

К. ВЕНКАТАРАМАН

ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Том I

Перевод с английского М. С. ДИНАБУРГА, Д. В. ИОФФЕ, К. Э. УЛЬМАН,
Л. С. ЭФРОСА

Под редакцией профессора Б. А. ПОРАЙ-КОШИЦА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ЛЕНИНГРАД • 1956

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

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

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

Книга выпускается в двух томах.

THE CHEMISTRY OF SYNTHETIC DYES

By

K. VENKATARAMAN

Director, Department of Chemical Technology
University of Bombay

VOLUME I

1952

ACADEMIC PRESS INC., PUBLISHERS, NEW YORK

Настоящая книга директора Отделения химической технологии Бомбейского университета, проф. К. Венкатарамана, выдающегося знатока химии и технологии красящих веществ, является современной монографией по этим вопросам. Использование огромного материала BIOS, CIOS, FIAT и патентной литературы, ставших доступными после войны, позволило автору не только нарисовать картину современного состояния химии и технологии красящих веществ и промежуточных продуктов, но и показать основные пути развития этой области химии во всем мире. Весьма интересны приведенные автором технико-экономические данные производства красителей за рубежом.

Обилие фактического материала, содержащегося в книге, несколько затрудняет ее чтение, но, с другой стороны, позволяет пользоваться ею как справочником, значение которого трудно переоценить, так как в настоящее время ни на русском, ни на иностранном языке нет ни одного сколько-нибудь удовлетворительного справочника по химии органических красителей. Хотя книга довольно объемиста, материал изложен очень сжато и стройно.

Проведя огромную работу по изучению и обобщению разнообразной литературы, автор уделил мало внимания работам русских ученых, видимо, вследствие затруднений с переводом этих работ на английский язык. Поэтому редактор перевода, желая несколько исправить это упущение, снабдил текст в некоторых местах соответствующими примечаниями.

Очень интересной является глава «Теория цветности». В ней приводятся последние достижения химиков и физиков в этой сложнейшей области и читатель реально ощущает грандиозную и кропотливую работу ученых, добившихся значительных успехов. Научная интерпретация фактического материала в этой главе сделана в рамках и терминологии теории резонанса. Редактор и переводчики сочли правильным, не меняя ничего по существу, заменить некоторые из использованных автором терминов этой теории другими, физический смысл которых, вероятно, будет яснее читателю и которые чаще встречаются в русской научной литературе.

Следует отметить, что обилие материала лишило возможности автора привести научное объяснение отдельных описываемых фактов, например с точки зрения кинетических соображений, механизмов

реакций, термодинамических данных и т. д. Хотя это и досадно, особенно для русского читателя, привыкшего на примере книги Н. Н. Ворожцова «Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей» (Госхимиздат, 1955) к глубоко-научному подходу и толкованию той или иной реакции, тем не менее это не звучит в книге диссонансом, особенно если учесть усилия автора, сделанные для систематики огромного числа отдельных вопросов.

Перевод иностранных фирменных названий красящих веществ осуществлен по правилам, принятым в русской технической литературе. В основу названия красящего вещества положено существительное «краситель», которое, однако, не пишется в названии, но с которым согласуются все определения, данные той или иной фирмой в качестве прилагательных. Таким образом, сохраняется дух русского языка, для которого характерна постановка определения перед определяемым. Порядок слов иностранного названия по возможности сохраняется без изменения. В заключение названия приводится буквенная марка красителя в иностранной транскрипции. Первое слово названия начинается с большой буквы, чтобы отличить его от остального текста. Таким образом, например, «Chlorantine Fast Green BLL» будет обозначаться как «Хлорантиновый прочно-зеленый BLL», «Dianil Yellow 3GW» — как «Дианиловый желтый 3GW» и т. д. Довольно редкие исключения составляют названия, в которые входят имена собственные, например «Конго», «Чикаго», «Бисмарк», или слова, превращение которых в прилагательные режет слух («Диазо», «Супра», «Бензо» и т. д.). Исключения составляют также названия азонидных пигментов.

Принятая система, которую удалось достаточно строго выдержать, позволяет без труда сделать обратный перевод названия красителя на иностранный язык, что важно при пользовании справочной литературой.

Указатель к книге будет приведен во II томе.

Мы надеемся, что русский перевод превосходной книги К. Венкатарамана, выполненный с большой тщательностью и с сохранением сжатого стиля изложения автора, принесет пользу советским ученым.

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

Б. А. Порай-Кошиц

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие автора	12
Список сокращений	14
Замечания к тексту	16
I. Введение	17
История синтетических красителей 18—26.	
Организация промышленности 26—35.	
Наименование технических красителей 35—36.	
Химические и технические основы анилинокрасочного производства 36—37.	
Вторая мировая война и послевоенный период 37—40.	
II. Сырье	41
Перегонка каменноугольной смолы 41—60.	
Низкотемпературная сухая перегонка 60.	
Ароматические углеводороды нефти 60—63.	
Испытания и стандарты чистоты 63—65.	
Бензол, толуол, нафталин, антрацен, фенол, крезолы, карбазол.	
Синтез исходных веществ 65—67.	
III. Промежуточные продукты	48
Сульфирование 69—81.	
Общие методы. Бензолсульфокислота. <i>m</i> -Дисульфокислота бензола. Толуолсульфокислоты. Сульфокислоты нафталина. Сульфирование антрахинона.	
Характеристика сульфокислот 81—83.	
Галондирование 83—89.	
Хлорбензол. Ди- и трихлорбензолы. Хлорирование толуола, ксилолов и других соединений.	
Нитрование 89—109.	
Общие методы. Нитробензол. Динитробензолы. Нитротолуолы. Хлорнитробензолы. Хлорнитротолуолы. Нитронафталины. Нитроантрахиноны.	
Аминирование 109—114.	
Общие методы. Анилин. Толуидины. Ксилидины. Фениледиаминны. Нафтиламины.	
Аминоантрахиноны 114—118.	
Токсичность ароматических аминов 118.	
Вторичные и третичные амины 119—128.	
Моно- и диметиланилины. Моно- и диэтиланилины. Бензиламин. Дифениламин. Метил- и этил-нафтиламины.	
Алкиламино- и ариламиноантрахиноны 128—129.	
Нитроанилины 129—133.	

Гидрокселирование	133—143.
Общие методы. Фенол. Крезолы. Алкилфенолы. Хлорфенолы. Пирокатехин. Резорцин. Гидрохинон. α - и β -Нафтолы. Оксиантрахиноны.	
Нитрофенолы	143—145.
Эфиры арилов и их производные	146—151.
Нитроанизола. Крезидин. Амниодифениловые эфиры.	
Бензидин и аналогичные ему диамины	151—160.
Процессы производства бензидина. Производные бензидина. Другие диамины, промежуточные как продукты для прямых красителей. Диамины, применяемые в синтезе красителей для шерсти.	
Дифенил и его производные	160—161.
Альдегиды и кетоны	161—166.
Карбоновые кислоты	166—183.
Бензойная кислота. Фталевый ангидрид. Изофталева и терефталева кислоты. Салициловая кислота. Антрациловая кислота. Нафталевая кислота. Оксинафтойная кислота и ее аналоги. Антрахинон-2-карбоновая кислота.	
Хиноны	183—196.
л-Бензохинон. Нафтохиноны. Антрахинон и его производные. Фенантренхинон. Аценафтенхинон.	
Нафтолсульфокислоты	196—202.
Моно-, ди- и три-сульфокислоты α - и β -нафтолов. Идентификация нафтолсульфокислот.	
Дноксинафталины и их сульфокислоты	202—204.
Нитробензол- и анилинсульфокислоты	204—209.
Сульфаниловая и метаниловая кислоты и их производные. Толуидинсульфокислоты.	
Аминофенолы и аминифенолсульфокислоты	209—216.
Аминофенолы, аминсалициловые кислоты.	
Нитронафтолы и аминонафтолы	216—218.
Нафтиламинсульфокислоты и аминонафтолсульфокислоты	218—235.
Сульфирование α - и β -нафтиламинов. Нафтионовая кислота. Н-, J- и γ -кислоты и их производные. Характеристика нафтиламин- и аминонафтолсульфокислот.	
Арилсульфохлориды и их производные	235—240.
Производные фурана и пирана	240—241.
Алифатические соединения	241—249.
IV. Диазотирование и соли диазония	250
Методы диазотирования	250—254.
Механизм диазотирования	254—256.
Строение и реакции солей диазония	256—264.
Строение. Типы реакций. Реакция Зандмейера и другие. Действие щелочей на соли диазония.	
Стойкие диазониевые соли	264—269.
Классификация. Солянокислые и сернокислые соли диазония. Двойные соли. Арилсульфонаты. Производство твердых солей диазония.	
Стабилизированные диазосоединения для печатных красок	270—275.
„Антидиазотаты“. Диазоаминсоединения. Диазосульфонаты.	
Фотохимия диазосоединений	276.
Диазофотография и печать	277—282.

V. Классификация красителей	283
VI. Применение красителей	292
Текстильные волокна	294—312.
Хлопок. Джут. Искусственное волокно. Шерсть. Шелк. Найлон. Синтетические волокна.	
Идентификация текстильных волокон	312—315.
Классификация красителей по их красящим свойствам	315—322.
Кислотные, кислотно-протравные, основные, прямые, азонные, протравные, кубовые, сульфированные кубовые, водорастворимые кубовые, сернистые красители; красители для крашения ацетицеллюлозы. Дисперсные красители. Минеральные красящие вещества.	
Подготовка к крашению	322—324.
Крашение хлопка	324—328.
Крашение вискозы и медноаммиачного искусственного волокна	318—329.
Крашение искусственных волокон из ацетицеллюлозы	330.
Крашение шерсти	330—331.
Крашение шелка	334—336.
Крашение найлона	336.
Крашение джута	336—337.
Крашение смешанных волокон	337—338.
Печать по текстильному материалу	338—343.
Пигментная печать	343—344.
Вспомогательные вещества, применяемые в крашении	344—345.
Удаление красителя с окрашенного материала	345—346.
Испытания прочности и стандарты	346—349.
Применение красителей для других целей	349—355.
VII. Цвет и его измерение	356
Излучение и поглощение света	357—359.
Стандартные источники освещения	359—360.
Избирательное поглощение света	360—367.
Измерение поглощения света. Человеческий глаз и восприятие цвета.	
Измерение цвета	367—373.
Цветовая диаграмма. Системы Мюнцеля и Ловибонда.	
VIII. Цвет и химическое строение	374
Ранние теории	374—379.
Хромофоры и ауксохромы. Хиноидная теория. Теория Дильтея и Вицингера. Теория Штиглица.	
Интерпретация спектров поглощения	379—382.
Уровень энергии и спектр поглощения молекул	382—385.
Сопряжение в органических молекулах	385—392.
Примеры сопряженных соединений. Индуктивный эффект и эффект сопряжения. Дипольные моменты и сопряжение.	
Хромофоры и ауксохромы	392—398.
Влияние алкильных групп на поглощение света.	
Электроны как квантовые осцилляторы	398—407.
Осцилляторы, близкие к линейным. Кислотно-основные индикаторы.	
Изолирующие группы	407—410.
Полосы „частичных осцилляций“.	
Поглощение света и геометрия молекул	410—419.

Полосы второго порядка 419—423.	
Стерические факторы, сопряжение и цвет 423—425.	
Методы расчета спектров поглощения 425—428.	
„Вырождение“ крайних структур в связи с поглощением 428—437.	
Винидиновое смещение. Стабилизация колец добавочной двойной связью. Связь глубины окраски с разностью энергии между крайними и переходной структурами.	
Квантово-механическая обработка 437—444.	
Спектры поглощения бензола и многоядерных ароматических соединений. Ароматические гетероциклы. Несимметричные цианины. Идеализированные системы.	
Интенсивность полос поглощения 444—448.	
IX. Нитрозокрасители 449	
Нитрозорезорцин. Нитрозоафтолы.	
X. Нитроокрасители 458	
XI. Азокрасители. Общая характеристика 458	
Реакция азосочетания 460—493.	
Механизм реакции азосочетания. Сочетание фенолов, аминов, аминамифенолов и их сульфокислот. Сочетание нафтолов и нафтиламинов. Сочетание в растворе прищипа. Сочетание по алифатическому или алициклическому углеродному атому. Сочетание углеводородов. Сочетание с гетероциклическими соединениями. Сочетание природных фенольных красящих веществ. Сочетание оксиделлюлозы, шерсти и шелка. Реакции вытеснения при азосочетании. Реакция азосочетания в количественном анализе.	
Строение азокрасителей 493—501.	
Цис-транс-изомерия. Оксизахинон-гидразонная таутомерия. Водородная связь в <i>o</i> -оксизахинон-гидразонных соединениях. Изменение цвета азокрасителей. Разрыв азосвязи.	
Цвет азокрасителей 501—517.	
Моноазокрасители. Красители, содержащие больше чем одну азогруппу. Влияние аукохромова.	
Классификация азокрасителей 517—522.	
Красящие свойства и прочность азокрасителей 522—531.	
Общие соображения. Азокрасители для шерсти, шелка, кожи, хлопка, вискозы. Азокрасители для различного применения.	
XII. Моноазо- и дисазокрасители 535	
Моноазокрасители 535—553.	
Производные бензола. Производные нафталина.	
Дисазокрасители 553.	
Первичные дисазокрасители 553—558.	
Производные аминазобензола и аминазонафталина 558—566.	
Производные бисдиазотированных диаминов 566—570.	
Структурные особенности диаминов как диазосоставляющих прямых красителей для хлопка.	
Прямые красители для хлопка из бензидина и его производных 570—576.	
Красители из других диаминов 576—579.	
Кислотные красители из бисдиазотированных диаминов 579—582.	
Производные <i>m</i> -фенилендиамина 582—584.	
Основные азокрасители 584—586.	
XIII. Протравные азокрасители 587	
Азосалициловые кислоты 588—593.	
Производные 8-оксихинолина.	

Красители из диазотированных <i>o</i> -аминофенолов 593—600.	
Производные <i>o</i> -аминофенола и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты.	
Растворимые хромовые комплексы протравных азокрасителей 601—607.	
Способы приготовления. Неолановые и палатиновые красители. Применение.	
Металлические комплексы для нейтрального крашения 607—608.	
Современные направления 609—610.	
Металлические комплексы для крашения кожи 611—612.	
Медные комплексы прямых красителей для хлопка 612—619.	
XIV. Строение металлических комплексов красителей 620	
Соединения с хелатовой связью 621—624.	
Комплексообразование азогруппы 624—626.	
<i>o</i> -Окси и <i>o</i> , <i>o'</i> -диоксиазокрасители 626—634.	
Медные комплексы. Хромовые комплексы.	
Окисляющиеся <i>o</i> -окси- и <i>o</i> , <i>o'</i> -диоксиазокрасители 634—636.	
Азосалициловые кислоты 636—638.	
Хромовые, медные, кобальтовые и железные комплексы.	
Комплексы металл — краситель — протравин 638.	
XV. Трисазо- и полиазокрасители 640	
Трисазокрасители 640—648.	
Производные бензидина, аминазобензола. Различные трисазокрасители.	
Тетракисазокрасители 648—651.	
Полиазокрасители 651—652.	
XVI. Производные мочевины и циануровой кислоты 653	
Производные мочевины 653—656.	
Производные 1, 3, 5-триазина 657—664.	
Получение хлористого цианура. Конденсации с хлористым циануром. Строение некоторых хлорпятичленных прочных красителей. Красители из хлористого цианура в патентах.	
XVII. Прямые красители для хлопка, упрочняемые на волокне 665	
Диазотирование и проявление 666—673.	
Проявляющиеся красители для вытравной печати.	
Сочетание с солями диазония 673—675.	
Обработка формальдегидом 675—678.	
Катионоактивные органические соединения 678—681.	
Обработка солями меди 681—685.	
Обработка двуххромовокислыми солями 685—687.	
XVIII. Пиразолоновые красители 688	
Производные фенилгидразина 689.	
Производные 1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновой кислоты 690—693.	
Производные 1-фенил-3-метил-5-пиразолона 694—704.	
Кислотные красители. Протравные красители. Прямые красители для хлопка.	
Различные производные пиразолона 704—705.	
XIX. Тиазоловые красители 706	
XX. Стильбеновые красители 713	
Красители из <i>p</i> -нитротолуол- <i>o</i> -сульфокислоты 713—717.	

Красители из продуктов конденсации аминов с *п*-нитрогаллуол-*о*-сульфокислотой (I), динитродибензил-дисульфокислотой (V) и динитростильбен-дисульфокислотой (VI) 717—721.

Красители из 4-нитро-4'-аминостильбен-2, 2'-дисульфокислоты 721—722.
Бланкофоры 722—723.

XXI. Азокрасители для ацетатного шелка 724

Ионамины 724—727.

Дисперсные красители 727—735.

Строение целлюлозных и целлюлозных красителей.

Солацетовые красители (ICI) 735—739.

Методы крашения 739.

XXII. Азодные красители 740

Химическое строение „нафтолов“ 742—743.

„Нафтолы“ для желтых тонов 743—746.

Получение „нафтолов“ 746—748.

Арилиды β-оксинафтойной кислоты. Арилиды ацетоуксусной кислоты.

Гидролитическое расщепление „нафтолов“ 748—751.

Определение „нафтолов“ 751—752.

«Основания» и стойкие диазосоли 752—760.

Строение. Соединения фтора. Сульфоны. Нитрилы. Основания для синих азодных красителей.

Цвет окрасок, получаемых при помощи азодных пигментов 761—762.

Крашение азодными красителями 762—768.

Нафтолирование. Проявление. Последующая обработка. Применение азодных красителей для крашения иных кроме хлопка волокон.

Субстантивность „нафтолов“ 769—776.

Прочность окрасок азодными красителями 777—784.

Прочность к трению, щелочам, свету и хлору.

Азодные красители для печати 784—792.

Печатные составы (краски). Прочные рапиды, Рапидогены и Рапидозолы.

Идентификация азодных красителей 793—794.

Современные направления 795—800.

Пигменты 800—803.

СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО ТОМА

Главы	XXIII. Дифенилметановые и трифенилметановые красители
	XXIV. Ксантоновые и акридиновые красители
	XXV. Азиновые, оксазиновые и тиазинные красители
	XXVI. Бензофеноновые, бензохиноновые и нафтохиноновые красители
	XXVII. Антрахиноновые красители для ацетилцеллюлозы
	XXVIII. Протравные антрахиноновые красители
	XXIX. Кислотные антрахиноновые красители
	XXX. Кубовые антрахиноновые красители. Общий обзор
	XXXI. Кубовые антрахиноновые красители — производные антрахинона
	XXXII. Кубовые антрахиноновые красители — производные антрацена
	XXXIII. Индигоиды и тиоиндигоиды
	XXXIV. Растворимые кубовые красители
	XXXV. Сернистые красители
	XXXVI. Фталоцианиновые красители
	XXXVII. Цианиновые красители
	XXXVIII. Различные красители
	XXXIX. Действие света на красители и окрашенные волокна
	XL. Зависимость субстантивности от химического строения красителей
	XLI. Идентификация, анализ и оценка красящих веществ
	Указатель авторов
	Предметный указатель
	Указатель красителей

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Интерес химиков к красителям вызвал в последние годы необходимость появления обширного обзора, написанного на уровне современной органической химии. Любезное предложение супругов Физер подготовить том для выходящей под их редакцией серии монографий непосредственно побудило меня собрать воедино заметки, сделанные за двадцатилетний период педагогической и исследовательской работы в области химии красящих и волокнистых веществ.

Мною широко использовалась доступная ныне обширная информация о немецкой анилинокрасочной промышленности. Но нельзя забывать, что данные, приведенные в отчетах BIOS, CIOS и FIAT, не всегда отражают последние методы, применявшиеся в Германии. Эти данные могут служить основным руководством, но их достоверность должна быть тщательно проверена в лаборатории и на производстве. Среди многочисленных ссылок, приведенных в тексте книги, я особенно хотел бы отметить работы Фирц-Давида, обширный (сто страниц) обзор Poy в книге *Development of the Chemistry of Commercial Synthetic Dyes* (две лекции, прочитанные в Лондонском Химическом Институте в 1938 г. в ознаменование столетия со дня рождения Вильяма Перкина), статьи о красителях в *Dictionary of Applied Chemistry* Торпа и в особенности прекрасные обзоры по химии промежуточных продуктов и красителей в «*Applied Reports of the Progress of Applied Chemistry*», публикуемые Лондонским Обществом химической промышленности.

Большую часть литературы по анилинокрасочной промышленности составляют патенты, но в пределах этой книги было возможно сослаться лишь на немногие из них. Приведенная патентная литература в основном относится к последнему времени, так как хотелось подчеркнуть направление работ за последние годы. Более ранняя литература цитируется по *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige*, т. I—XXV (Berlin, 1888—1942) Фридендера. Фридендер приводит все немецкие патенты за 1877—1938 гг. по синтетическим красителям (классифицированным по их химическому строению), промежуточным продуктам, фармацевтическим препаратам, пластмассам и другим продуктам, получаемым из каменноугольной смолы. Упомянуты также соответствующие негерманские патенты. Британское Патентное Бюро публикует

краткие иллюстрированные спецификации, в которых красители относятся к «классу 2» (1855—1908 г.), «классу 2 (iii)» (1909—1930) и «группе IV» (с 1931 года по настоящее время). Раздел 26 *Chemical Abstracts* посвящен химии красящих и волокнистых веществ, включая сюда и рефераты патентов.

Пользуюсь случаем принести благодарность за ту помощь, которой я пользовался при написании этой книги. Я глубоко обязан супругам Физер за прочтение ряда глав и за данные ими полезные советы и доктору Л. Г. С. Брукеру за ценную критику глав о цветности и химическом строении и о цианиновых красителях. Глава о цвете и его измерении в большой степени написана доктором Б. К. Вайда. Среди тех, кто прочел и сделал замечания к ряду глав и кому я приношу свою глубокую благодарность, назову профессора В. Бредли, доктора С. В. Анантакришнана, доктора Г. М. Набара и Н. Р. Камата. Доктор Б. Д. Тилак сделал ряд ценных замечаний по всей книге. Утомительная корректура была проделана докторами К. Г. Ша и Т. Б. Панс, которым я весьма обязан. Я весьма благодарен также С. В. Дашанкару и В. Д. Амбардекару за перепечатку рукописи.

Большая часть работы по изучению красителей в моей лаборатории проходила под руководством Совета научных и промышленных исследований. Без помощи научных сотрудников, работавших по плану, утвержденному Советом, — Л. Н. Пандита, С. А. Хандаваркара, П. Ярамана и особенно Н. Р. Рао и Б. С. Иоши эта книга не была бы написана. Кроме своей работы в лаборатории, они подыскивали литературу, проверяли формулы, составили указатели и оказывали всяческую помощь.

Ошибки и недочеты как фактического характера, так и в интерпретации отдельных явлений неизбежны при работе над такой обширной темой, как химия синтетических промежуточных продуктов и красителей, особенно в вопросах зависимости между цветом и строением, действия света на красители и средства красителя к волокну. Я буду благодарен за все указания и постараюсь исправить все допущенные ошибки, как только это будет возможно.

К. Венкатараман

Отделение Химической Технологии
Бомбейского Университета

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Производственные компании

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

Журналы, обзоры и книги

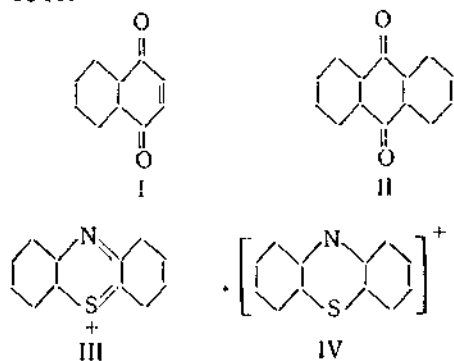
За исключением JACS (Journal of the American Chemical Society) и JCS (Journal of the Chemical Society, London), применены сокращения названий журналов, принятые в Chemical Abstracts. Используются также следующие сокращения:

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

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

ЗАМЕЧАНИЯ К ТЕКСТУ

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



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

В 1771 г. Вульф получил пикриновую кислоту при действии азотной кислоты на индиго и показал, что она окрашивает шелк в ярко-желтые тона. В 1842 г. Лоран получил пикриновую кислоту из фенола, а в 1856 г. Перкин открыл Мовеин, первый синтетический краситель, использованный для практического крашения. Это были первые примеры возникновения синтетической органической химии. Еще в 1847 г. Берцелиус выступал в поддержку того мнения, что для производства органических соединений необходима «жизненная сила». Фарадей открыл бензол в 1825 г., а в 1845 г. Гофманн выделил его из каменноугольной смолы. Но химия бензола и его производных только зарождалась ко времени синтеза Мовеина Перкинным, хотя этот синтез лишь на десятилетие предшествовал появлению идей Кекуле о структуре бензола.

Одновременный и взаимосвязанный прогресс химии красителей и органической химии за последние девяносто лет привел к синтезу поразительного количества разнообразных красителей, и дальнейшие возможности их синтеза неограничены. Красители, которые на первый взгляд, казалось, представляли практический интерес, подвергались тщательной оценке в лабораториях анилинокрасочных производств, и только наилучшие из них нашли постоянное применение в промышленности. На один практически используемый краситель приходится, по крайней мере, сто признанных негодными по той или иной причине. В настоящее время текстильная и другие использующие красители отрасли промышленности применяют 1500 красителей. Эта цифра позволяет легко представить масштабы исследовательской работы по синтезу красителей. Color Index, опубликованный в 1924 году, описывает 1230 красителей. Число торговых марок красителей возросло за истекший период, но наиболее важным изменением является то, что часть красителей, упомянутых в Color Index, устарела и появились новые красители с улучшенными свойствами.

Одновременно с прогрессом анилинокрасочной промышленности и в результате этого прогресса происходило непрерывное развитие химической технологии текстильной промышленности. Каждое анилинокрасочное производство заинтересовано иметь в своем распоряжении лаборатории, которые будут обеспечивать техническое обслуживание и информацию, относящиеся к использованию продукции

данного производства. Однако работа лабораторий обычно выходила за пределы этих требований. Именно благодаря работе в таких лабораториях были впервые внедрены в технологию много новых процессов крашения, печати и отделки тканей. Особенно это относится к обработке новых волокон, часть которых (например, нейлон) открыты и производятся анилинокрасочными организациями.

До последнего времени каменноугольная смола была основным сырьем для синтетических красителей. Развитие анилинокрасочного производства привело к выделению и изучению все большего числа фракций каменноугольной смолы, что сильно продвинуло химию карбоциклического и гетероциклического рядов. Синтез красителя из каменноугольной смолы включает ряд промежуточных соединений и реакций, и это, в свою очередь, привело к многочисленным открытиям в органической химии и технологии. Химия красителей стимулировала квантово-механические исследования вопроса о зависимости между электронной структурой простой и сложной молекулы и поглощением света. То доминирующее положение в производстве красителей, которое занимала Германия до первой мировой войны, было достигнуто благодаря поощрению исследовательской работы как в области химии красителей, так и всей органической химии. После 1916 г. Великобритания и США предприняли решительные меры для укрепления и развития своей анилинокрасочной промышленности. Английские и американские анилинокрасочные фирмы составили обширные программы исследований для своих лабораторий и для университетов. В эти исследования были включены не только потребности производства, но и фундаментальные проблемы цвета, строения волокна, сродства красителей к волокну, хемотерапии и других отраслей органической и биологической химии.

ИСТОРИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ¹⁻³

При попытке⁴ получить хиин действием кислорода на аллилтолуидин Перкин исследовал действие бихромата калия на серно-кислый анilin. При этом был получен черный продукт, из которого удалось выделить небольшое количество красящего вещества, непосредственно окрашивающего шелк в розовато-лиловый цвет (1856 г.). Перкин сумел предвидеть огромное промышленное значение своего открытия и, невзирая на все препятствия, стоящие на его пути, построил в июне 1857 г. завод для производства Тирийского пурпура (Анилиновый пурпур, Мовеин). Основная заслуга

Перкина — это внедрение случайного лабораторного наблюдения в производственную практику и успех в доказательстве ценности своего красителя для крашения и печати. Рунге еще в 1834 году отметил образование розоловой кислоты (Аурина) при окислении фенола, но до 1861 г. (Кольбе и Шмитт) процесс этот не был внедрен в практику. Перкин же организовал широкое промышленное производство нитробензола и анилина, хотя нитробензол был синтезирован ранее Мансфильдом (1847), а анilin — Гофманном.* Мовеин непосредственно окрашивает только шелк и шерсть, но не хлопок. Перкин предложил красить хлопок после протравливания таннином и станиатом натрия. При этом были получены яркие оттенки, и это важное нововведение в технику крашения, применяемое и поныне, лишь с заменой соли олова рвотным камнем, привело к синтезу и использованию других основных красителей. В 1859 г. французский химик Вергэн окислением сырого анилина четыреххлористым оловом получил Магенту — смесь солянокислых солей *n*-триаминотрифенилкарбинола и *n*-триаминодифенилтолилкарбинола. Для этого окисления применялась также мышьяковая кислота (Медлок, Никольсон, 1860) и нитробензол (Купье, 1868). Производные Магенты были получены несколько позднее. *N*-фенилирование позволило получить Анилиновый синий и Имперский фиолетовый (Жирар и де Леер, 1860), а последующее сульфирование привело к кислотным красителям: Растворимому синему и Щелочному голубому (Никольсон, 1862). В 1861 г. Лаут приготовил Альдегидный синий нагреванием Магенты с серной кислотой и ацетальдегидом, а в 1862 г. Черпин получил первый зеленый краситель, Альдегидный зеленый, обработкой Альдегидного синего тиосульфатом натрия. В том же году Никольсон выделил при обработке остатков Магенты первый акридиновый краситель — Фосфин. Метилирование Магенты дало Фиолетовый Гофманна (1863) и Иодный зеленый (Кайссер, 1866). В 1863 г. Перкин, окисляя Мовеин перекисью свинца, получил Сафранин. В 1866 г. Барди окислил смесь моно- и диметиланилинов в Метилловый фиолетовый, который вскоре вытеснил фиолетовый Гофманна. В год синтеза Мовеина Перкиным, Гревиль-Виллиямс открыл Цианиновый (или Хиолиновый) синий, который является малоценным красителем ввиду очень слабой прочности выкрасок. Но реакция Виллиямса — конденсации галоидных алкилов хинолина и лептидина — привела через пятьдесят лет к синтезу целого ряда фотосенсибилизаторов.

В 1858 г. Грисс открыл реакцию диазотирования, а в 1864 — азосочетания. Аминоазобензол был получен несколько ранее и превращен в Индулин (Дель и Каро, 1863). В том же году Марциус

¹ Caro, Über die Entwicklung der Teerfarben-Industrie, Deutsche chemische Gesellschaft, Berlin, 1893.

² Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Synthetic Dyes (1856—1938), Institute of Chemistry, London, 1938.

³ Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 54, 551 (1938).

⁴ William Perkin, Hoffmann Memorial Lecture, JCS, 69, 603 (1896).

* [Синтез анилина впервые был осуществлен Н. Н. Зинниным в 1842 г. (см. «Материалы по истории отечественной химии», стр. 40—46, Изд. АН СССР 1964). Значение его работ заключается в открытии реакции восстановления нитросоединений в амины, делавшей доступными ароматические амины вообще, и анилин в частности. — *Прим. редактора*].

получил Бисмарк коричневый при действии азотистой кислоты на *m*-фенилендиамин. Но суть этих реакций в то время не была еще ясна.

В 1863 г. Лайтфут открыл первый краситель, получающийся на волокне, пропитав хлопок анилином и окислив его до Черного анилина. Химия этого красителя и механизм протекающих при этом реакций были объяснены через пятьдесят лет (Вильштеттер, А. Г. Грин, 1913).

В 1863 г. на Баденских анилино-содовых заводах (Badische Anilin und Soda Fabrik, BASF) было начато производство красителей, и почти шестьдесят лет Германия была ведущей страной в химии и технологии красителей. Когда Германия начала осваивать анилинокрасочное производство, то в снабжении каменноугольной смолой она зависела от Англии, но вскоре в Германии было организовано получение смолы из имеющихся коксовых печей и были построены также новые коксовые заводы.

В 1868 г. Гребе и Либерманн провели первый синтез природного красящего вещества, превратив дибромантрахинон в Ализарин. В 1869 г. почти одновременно Каро, Гребе и Либерманн в Германии и Перкин в Англии взяли патенты на получение Ализарина щелочным плавлением сульфированного антрахинона. В 1867 г. Кекуле и Вюрц открыли получение фенолов при щелочном плавлении солей ароматических сульфокислот. Несколько позднее был получен и резорцин. В 1871 г. был синтезирован ряд фталениновых красителей: Флуоресцеин, Галлеин, Церулеин (Байер) и Эозин (Каро). Блестящее предвидение Кекуле, объясняющее строение бензола, привело к систематическому изучению ароматических углеводородов и их производных. В 1870 г. Кекуле провел сочетание диазотированного анилина с фенолом и наряду с получением первого оксиазокрасителя определил строение азосоединений. Простота и разнообразие реакций диазотирования и сочетания привели к синтезу большого числа азокрасителей, которые до сих пор составляют наиболее обширный класс красящих веществ. В 1875 г. Каро синтезировал Хризоидин; в 1876 г. Руссен получил Оранже II и IV, а Грисс — другие азокрасители из диазотированной сульфаниловой кислоты. Примерами азокрасителей, полученных в эти годы, могут служить Прочный желтый (Келер, 1877), Пунцовый (Баум, 1878), дисазокраситель Бибрихский алый (Нитцкий, 1879) и Метаниловый желтый (1880). Дальнейшие важные открытия в период 1876—1879 гг. включают синтез триазинового красителя Метиленового синего (Каро, 1876), остающегося до сих пор одним из важнейших основных красителей; получение Розенштилем в том же году Ализаринового оранжевого или 3-нитроализарина; синтез Ализаринового синего, пиридинового производного ализарина (Приюдом, 1877); получение Малахитового зеленого (О. Фишер, 1877), ценного основного красителя трифенилметанового ряда; и, наконец, получение первого оксазинового красителя, голубого Мельдола (1879). Хотя кислот-

ные красители трифенилметанового ряда могут быть получены сульфированием основных красителей, содержащих амино- или алкиламиногруппы, сульфирование проходит легче при наличии *N*-бензильной группы (Келер, 1879). Можно также проводить конденсацию с бензилэтиланилинсульфокислотой. Все эти и аналогичные им методы позволили получить ряд фиолетовых, синих и зеленых кислотных красителей для шерсти.

1880 год знаменателен двумя событиями. В этом году Байер синтезировал Индиго, а Рид, Голлидей и Сонс разработали процесс получения Пара-красного, т. е. получения нерастворимого азокрасителя на волокне, пропитанном щелочным β -нафтолом при сочетании с диазотированным *n*-нитроанилином. В 1883 г. Керн использовал фосген для получения Кристаллического фиолетового. Им же был получен Аурамин сплавлением 4,4'-бис-диметиламинобензофенона с хлоридами цинка и аммиака. В том же году (1883) Вальтер приготовил Солнечный желтый, первый стильбеновый краситель и первый растворимый краситель, окрашивающий хлопок без протравы. Хотя вслед за тем был получен ряд желтых, оранжевых и коричневых азо- и азоксикрасителей производных стильбена (например, Микадо оранжевый и некоторые прочные дифениловые красители), химия сложных реакций, происходящих при щелочной обработке 4-нитротолуол-2-сульфокислоты, была освещена лишь в 1897—1908 гг. Грином и Валем. Конго красный, первый прямой краситель для хлопка, получен Беттигером в 1884 г.

В настоящее время производство Конго красного ведется в огромных масштабах, несмотря на нестойкость этого красителя. Сотни прямых красителей получены сочетанием диазотированного бензидаина и аналогичных диаминов с различными азосоставляющими. Первый азокраситель пиразолонового ряда — Тартазин — получен Циглером в 1884 г. двумя методами, один из которых, конденсация производного фенилгидразина с β -кетоефиром, служит общей реакцией для синтеза пиразолонов. Хотя первый сернистый краситель Кашу Лавалья был получен Круассаном и Бретоньером в 1873 г. нагреванием различных органических отбросов со щелочью и серой, впервые процесс осернения, приведший к красителям определенного строения, был проведен Грином в 1887 г. Грин приготовил Примулиновое основание нагреванием *n*-толуидина с серой. После сульфирования был получен Примулин, прямой краситель для хлопка, не используемый в настоящее время, но применявшийся в течение многих лет для получения относительно прочных выкрасок путем диазотирования на волокне и сочетания с β -нафтолом, резорцином, *m*-фенилендиамином и другими азосоставляющими. В 1888 г. была открыта реакция Бона-Шмидта получения полиоксиантрахинонов действием олеума на ализарин и другие производные антрахинона, широко применяемая для синтеза промежуточных продуктов и красителей антрахинонового ряда. Важные хромировочные азокрасители для шерсти, такие как Бриллиантовый

черный и хромотропы, были синтезированы в 1889—1890 гг. Лаухом, Крекелером и Куцелем. Нафтоловый сине-черный, дисазокраситель из *N*-кислоты, наиболее распространенный черный краситель для шерсти, синтезирован М. Гофманном в 1891 г. В 1871 г. Гребе и Либерманн нашли, что сульфирование ализарина дает растворимый краситель для шерсти и в 1893—1897 гг. Шмидт получил ряд ценных синих и зеленых красителей для шерсти (например Ализарин сафирил и Ализариновый цианиновый зеленый), производных аминокантрахинонов и аминоксантрахинонов. Красители класса Ализарина небесно-голубого (Унгер, 1899) получают при сульфировании продуктов конденсации 2,4-дибром-1-аминокантрахинона с ариламинами. Период 1893—1899 гг. отмечен также открытием процесса осернения с помощью раствора полисульфида натрия. Сернистый Видала, Иммедиалевый черный FF (Калишер) и Сернистый черный Т (Прибс и Кальтвассер), получающийся осернением 2,4-динитрофенола, до сих пор остаются одними из трех-четырех наиболее многотоннажных продуктов анилинокрасочной промышленности.

Синтез индигоина Байером (1880) представлял большой научный интерес, но только в 1890 г. Гейманном был разработан технический способ плавления фенилглицина или его *o*-карбоновых кислот с едким кали, а через семь лет было налажено промышленное производство индиго. Получаемая из антрахиноновой кислоты фенилглицин-*o*-карбоновая кислота давала лучший выход, чем фенилглицин. Для ее получения необходим был фталевый ангидрид, что вызвало разработку получения последнего окислением нафталина. Случайная поломка термометра натолкнула на мысль использовать ртуть в качестве катализатора при окислении нафталина олеумом (Саппер, 1896). В 1899 г. Зандмейер разработал способ получения индигоина из анилина через изатин- α -анилид, что было невыгодно в синтезе Гейманна, но оказалось пригодным для производства других индигоидов и тиоиндигоидов. В 1902 г. Росслер показал, что индигоин получается с хорошим выходом при применении амида натрия для плавления фенилглицина и его *o*-карбоновых кислот.

XX век начался выдающимся открытием Индантренового синего (Бон, 1901), продукта щелочного плавления β -аминокантрахинона. В последующие годы были синтезированы различные антрахиноновые кубовые красители: Индантреновый желтый G или Флавантрон (Бон, 1901), Индантреновый темносиний BO или дибензантрон, Индантреновый зеленый V и Черный BV (Балли и Излер, 1904 г.), Индантреновый золотисто-оранжевый G (Шолль, 1905); ди- и триантримиды — Алголевый оранжевый R и Индантреновый красный G (Излер, 1905—1907), Индантреновый фиолетовый R или изодибензантрон (Балли, Вольф, 1906), Алголевый желтый R (Индантреновый желтый GK) или 1,5-добензамидоантрахинон (Нольтинг и Вортманн, 1906), Алголевый яркофиолетовый R (Индантреновый яркофиолетовый RK) или 1,5-диокси-4,8-дианизо-

амидоантрахинон (Томашевский, 1908); антрахинонкарбазолы — Индантреновый коричневый GR, Индантреновый оливковый R и Индантреновый хаки GG (Уленхут, Миг, MLB, 1908—1911); Антрахинонакридиноновые — Индантреновый фиолетовый RN, Индантреновый красный VN и Индантреновый красно-фиолетовый RRN (Ульманн, Балли, Люттрингхаус, 1909—1910). Эти красители оказались особенно пригодными для крашения хлопка и целлюлозных волокон. Выкраски большей частью обладали отличной прочностью. Часто забывают, что, несмотря на открытие и широкое производство различных искусственных и синтетических волокон, хлопок до сих пор остается основным волокнистым материалом и составляет более 70% всех применяемых тканей. Так как в то время еще не были известны прочные красители для хлопка, открытие кубовых антрахиноновых красителей явилось событием огромного промышленного значения. С другой стороны, открытие Индантренового синего вызвало интенсивные научные исследования в области химии антрахинона, которые привели к синтезу большого количества многоядерных систем карбоциклического и гетероциклического рядов и открытию многих новых конденсаций и методов циклизации, например, реакции Шолля с использованием хлористого алюминия. Бон отметил (1903 г.), что Индантреновый синий может быть галоидирован в серной кислоте. В дальнейшем были разработаны методы галоидирования с помощью сульфурилхлорида и пятихлористой сурьмы в таких растворителях, как нитробензол. Эти методы были, в частности, успешно применены при производстве прочных индигоидных и тиоиндигоидных красителей (Энги, 1907). Само Тиоиндиго было синтезировано Фридендером в 1906 г.

Период 1900—1910 гг. отмечен рядом успехов и в других областях химии красителей. В 1900 г. Вейнберг и Герц синтезировали первый синий сернистый краситель — Иммедиалевый чистосиний, а в 1904 г. Бёнигер получил зеленый сернистый краситель — Пирогеновый зеленый. Оба красителя были получены нагреванием определенных индофенолов с водным полисульфидом натрия. В те же годы (1900—1902) были получены прямые красители для хлопка, производные *J*-кислоты — Розантреновые и Бензо-прочный алый 4BS — Израэлем и Кольте, Бертшманном. Ряд цианиновых красителей — Этиловый красный, Пинавердол, Пинацианол — были запатентованы в качестве сенсibilизаторов для фотографии в 1903—1905 гг. Мите и Франке, Кенигом. Первый представитель сернистых кубовых красителей, Гидроновый синий R, получен Гаазом в 1908 г. осернением карбазолиндофенола. Он широко применяется для окраски хлопка в яркосиние тона.

Сульфирование производных антрахинона (например, 2-метилантрахинона и 4-метилбензантрона) с целью получения кубовых красителей (например, Цибанового желтого R, Оранжевого R и Синего 3G) — было произведено одновременно Майером, Фаннштайлем и Шааршмидтом.

В 1911 г. был взят патент на Индантреновый хаки GG (MLB), карбазоловый краситель ряда антримидового, и этот прочный кубовый краситель производился в больших количествах в годы второй мировой войны. В 1912 г. фирма Griesheim-Elektron внедрила в промышленность нафтол AS. Это соединение, анилид 2-окси-3-нафтойной кислоты, было получено Шопфом еще в 1892 г., но его преимущество в качестве азосоставляющей по сравнению с β -нафтолом не было отмечено до 1912 г. Ледяные красители, производные нафтола AS и его аналогов, ныне дающие прочные и яркие выкраски всех цветов от желтого до черного, после антрахиноновых кубовых красителей составляют вторую по значению группу красителей для целлюлозных волокон. Яркие краски для лакокрасочного производства, приготовляемые из трифенилметановых красителей осаждением основных красителей танина-сурьмяными, а кислотных — бариевыми солями, обладали малой прочностью к свету. В 1913 г. фирмой BASF было разработано приготовление гораздо более прочных лаков, получаемых осаждением трифенилметановых красителей фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислотами. В том же году Герцберг синтезировал кислотный краситель класса Ализарина прямого синего А путем конденсации 4-бром-1-аминоантрахинона-2-сульфокислоты с ариламинами.

Первая мировая война вызвала перерыв в развитии химии красителей, и следующий период ее развития относится к 1920—1938 гг. Однако за годы войны (1914—1918) были сделаны два заслуживающих внимания открытия. Продолжая начатые Боном и BASF исследования хромовых комплексов азосалициловой кислоты (эргановые красители), применяемых в ситцепечатании, Базельское Общество Химической промышленности (Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Ciba) запатентовало в 1915 г. первый неолановый краситель. Неолановые красители, насчитывающие сейчас свыше сорока наименований, представляют водорастворимые хромовые комплексы протравных азокрасителей, применяемые для прямого крашения шерсти и шелка и освобождающие производство от процесса протравливания. Вторым открытием, имевшим большое влияние на анилинокрасочную и близкие к ней отрасли промышленности, было окисление нафталина в паровой фазе во фталевый ангидрид воздухом над пятиокисью ванадия (Гиббс, 1917). При этом получался очень дешевый фталевый ангидрид, что не только снизило цену таких красителей, как индиго, но и позволило получать антрахинон и его производные через фталевый ангидрид. В результате этого красители антрахинонового ряда стали дешевле и число их беспрерывно возрастало.

Очень важным открытием, сделанным сразу же после войны, было метилирование диоксибензантрона в диметилловый эфир, Каледоновый нефритовый зеленый (Дэвис, Фрезер-Томсон и Томас, 1920). Этот яркий и прочный краситель заполнил брешь в цветном ряду кубовых антрахиноновых красителей. Индантреновый золо-

тисто-желтый GK, первый кубовый краситель дибензпиренхинонового ряда, был получен в 1922 году Кренцлейном, Кореллом и Седльмайером. В то время как желтый краситель Антантрон (Кальб, 1913) не представляет практической ценности, продукт его галоидирования является прочным и ярким кубовым красителем (Индантреновым яркооранжевым GK, Герц и Цервек, 1925 г.). В 1924—1926 гг. были запатентованы кубовые красители — производные нафталин- и перилентетракарбонных кислот, например Индантреновый красный GG и Индантреновый алый GG (Эккерт и Грюн). После 1920 г. были внедрены в промышленность новые производные Нафтола AS, а также соответствующие новые азоамины. Так, в 1921 г. Ласка и Цитшер предложили Нафтол AS—G (бис-ацетоацет-о-толидид). Среди новых азоаминов представляли особый интерес соединения, содержащие трифторметильную группу, поэтому IG и предприняла широкое изучение фторсодержащих соединений. Нитрозаминный красный (п-нитрофенил-анти-диазотат натрия) был запатентован как устойчивое диазосоединение для крашения и печатания еще в 1893 г.

В 1920—1930 гг. был предложен ряд смесей подобных антидиазотатов* с нафтолами как рапиды для печати. В это же время были внедрены различные формы устойчивых солей диазония. В 1921 г. Бадер и Сандер приготовили первый Индигозоль DH, что позволило получать водорастворимые кубовые красители в виде сернокислых эфиров лейкопроизводных и избежать стадию кубования. В 1924 г. были внедрены Соледоны (Гаррис и др., ICI), получаемые одновременным восстановлением и сульфированием. Для проявления Индигозоль и Соледонов необходимо проведение гидролиза и окисления их на волокне, и это является одной из причин их ограниченного применения по сравнению с кубовыми красителями. Второй причиной является их более высокая стоимость.

Начиная с 1920 г., широко изучались цианиновые красители, в том числе ряд новых типов. Особенно интенсивно велось это изучение химиками Компании Eastman Kodak. В 1922 г. Кениг нашел, что некоторые цианиновые красители (например Астрафлоксин FF; IG) пригодны для крашения и печати по хлопку. Крашение ацетатного шелка, сильно отличающегося по своему средству к красителям от хлопка и вискозы, долго представляло сложную проблему. Формальдегидно-бисульфитные производные нерастворимых азосоединений — так называемые Ионамины явились первыми красителями для этих волокон (Грин и Саундерс, 1922). Вскоре после этого было найдено (Бэддли и Шефердсон; Эллис, 1923), что ацетатная целлюлоза может быть непосредственно окрашена водной суспензией как нерастворимого азокрасителя, так и производного антрахинона. Хлорантиновый прочно-зеленый BLL, прямой краситель

* [См. примечание на стр. 263].

для хлопка с хорошей прочностью к свету был получен в 1924 году (Ciba). Интересен метод его синтеза, состоящий в соединении желтого и синего азокрасителей посредством цианур-хлорида. Синие прямые красители (оксазинового типа) для хлопка с высокой прочностью к свету были получены также конденсацией хлоранила с 3-амино-N-этилкарбазолом (Кренцлейн, Грюн и Тиле, 1928). В 1928 г. благодаря синтезу Индантреновых сине-бирюзовых GK и 3GK (Берлинер) вновь привлекли внимание антрахинон-акридоновые красители.

Развитие лежачего крашения с помощью рапидов привело в 1930 г. к получению рапидогенов (IG), в которых диазосоставляющая стабилизирована в виде диазоаминосоединения. Очевидно, что рапидогены со временем вытеснят рапиды.

В 1931 г. были запатентованы два ценных кубовых красителя. Первый из них, Индантреновый яркооранжевый GR, входит в состав упомянутого ранее Индантренового алого GG, который представляет собой смесь двух стереоизомеров. Второй, Индантреновый морской синий R (Уилки), является производным пиразолантрона. Карболоновые красители (ICI, 1933) относятся к классу антрахиноновых красителей или кислотных азокрасителей, иногда содержащих тяжелые алкильные группы, связанные с азотом или кислородом. Они обладают очень высокой прочностью к мокрым обработкам. Большой химический и технологический интерес представил синтез медного фталоцианина, Монастралевого прочно-синего BS в 1934 г. (ICI). Образование синего пигмента при производстве фтальимида в железном аппарате было отмечено Дэндриджем еще в 1928 году, а в дальнейшем химия фталоцианинов, являющихся синтетическими аналогами хлорофилла и гемина, была продолжена Линстедом. Медный фталоцианин и его пентадекахлорпроизводное — яркие синий и зеленый пигменты очень высокой прочности, но их существенным недостатком является высокая стоимость по сравнению с неорганическими пигментами. Поэтому в основном готовятся те фталоцианиновые производные, которые могут быть применены для крашения и печати. Примерами могут служить Сириусовый бирюзовый светлосиний GL (IG) и Альциановый синий 8G (ICI, 1947). За период 1934—1937 гг. фирмой IG был произведен также ряд кубовых красителей антрахинонового ряда. Солацетовые красители (ICI, 1936) являются растворимыми антрахиноновыми и азокрасителями для ацетатного шелка, в производстве которых применяется сульфирование N-β-оксэтильной группы, что придает им растворимость без ущерба для сродства к эфирам целлюлозы.

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Анилинокрасочная промышленность, начало которой было положено в Англии фирмой Perkin and Sons, после основания в Людвигсгафене в 1865 г. Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) стала

быстро развиваться в Германии. В последующие годы были основаны заводы Meister Lucius und Brüning (MLB) в Гёхсте, анилинокрасочные заводы Байера в Эльберфельде, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (AGFA) в Берлине, заводы Леопольда Касселла во Франкфурте, Калле в Бибрихе на Рейне, химические заводы Griesheim-Elektron в Грисгейме и ряд других, меньших предприятий. В 1904 г. произошло слияние AGFA и BASF и ими было заключено соглашение с фирмой Bayer об обмене патентов и разделении рынков сбыта.

Одновременно фирма MLB приобрела контрольный пакет акций заводов Cassella и Kalle. Будучи вынужденными на первых порах конкурировать с производствами других стран, шесть наиболее крупных анилинокрасочных фирм Германии (BASF, MLB, Bayer, Cassella, Kalle и Griesheim-Elektron) объединились в 1924 г. в трест Farbenindustrie AG (IG), который контролировал свыше 60% капитала немецкой химической промышленности. После поражения Германии во второй мировой войне этот огромный немецкий анилинокрасочный трест, способствовавший приходу нацистской партии к власти, был вновь разбит на отдельные объединения.

В Швейцарии издавна существовала высокоразвитая анилинокрасочная промышленность, специализировавшаяся на выпуске дорогих красителей и вносящая большой вклад в химию красителей. Свыше 95% производства экспортировалось из страны. В Швейцарии существуют четыре промышленных фирмы: Ciba, Geigy, Sandoz и Durand und Huguenin (последняя была до 1939 года объединена с IG). После первой мировой войны фирмы Ciba, Geigy и Sandoz объединились в Basler Interessen Gemeinschaft (Швейцарское IG). Сильной стороной швейцарской промышленности является производство готовых красителей, однако она зависит от Германии, поставляющей ей сырье и многотоннажные промежуточные продукты.

Начало войны 1914 г. заставило многие страны, в частности Соединенные Штаты Америки и Великобританию, почувствовать полноту немецкого превосходства в области анилинокрасочной промышленности и тесную связь анилинокрасочного производства с производствами других химикатов, включая взрывчатые вещества, синтетические лекарства и резину.⁵⁻⁸ В 1915 г. на базе старой фирмы Read Holliday and Sons в Хеддерсфильде была образована с помощью крупной правительственной субсидии Британская Анилинокрасочная Компания — British Dyes Ltd. В 1919 г. в результате слияния этой компании с фирмой Levinstein в Манчестере (старой фирмой, основанной в 1864 г. и выдержавшей немецкую

⁵ Report of the Dyestuff Industry Development Committee of the Board of Trade, London, 1930, 1932.

⁶ Morgan and Pratt, British Chemical Industry, London, 1938.

⁷ Hauney, American Chemical Industry, I—IV, New York, 1945—1948.

⁸ Dyes, War Changes in Industry Series Report № 19. U. S. Govt Printing Office, Washington, 1946.

конкуренцию), была образована крупная корпорация — British Dyestuffs Corporation. В нее были включены также завод Claus and Co. в Клейтоне и завод по производству синтетического индиго в Эллесмер-Порте. В том же году приказом правительства был запрещен импорт красителей и полупродуктов, кроме особо разрешенных министерством торговли. В 1920 г. этот приказ был заменен специальным актом по регулированию импорта красителей, который остается в силе по настоящее время. В 1926 г. путем слияния фирм Brunner Mond and Co. Ltd, Nobel Industries Ltd, United Alkali Co. Ltd и British Dyestuffs Corporation была образована Imperial Chemical Industries (ICI). Анилинокрасочные фирмы Шотландии (Solvay Dyes) вступили в ICI в это же время, а British Alizarin Co. — в 1931 г. После присоединения ряда других компаний (например British Copper Manufacturers and Mond Nickel Co.) ICI включило все главные производства красителей, взрывчатых и фармацевтических веществ, пластмасс, красок, искусственного шелка, синтетического бензина, металлов и вообще все отрасли химической промышленности.⁹ В 1946 г. ICI, обладающая капиталом более чем 140 000 000 фунтов стерлингов и чья деятельность была всеобъемлющей, выделила 9 000 000 фунтов стерлингов на научную работу в области красителей, синтетических лекарств и пластмасс.¹⁰ В 1938 г. Британское производство красителей удовлетворяло 90% внутреннего потребления. Помимо ICI, в Великобритании существуют и другие анилинокрасочные фирмы, из которых наиболее крупные L. B. Holliday and Co. и J. W. Leitch and Co. в Хеддерсфильде, а также принадлежащая Швейцарии фирма Clayton Anilin Co. в Манчестере.

В 1914 г. США⁷⁻⁸ производили менее 3% мирового выпуска красителей и лишь на 10% покрывали собственную потребность, которая была больше, чем в какой-либо другой стране. В 1915 г. в США было всего 7 небольших производств по синтезу красителей (крупнейшее из них Schollkopf Aniline and Chemical Co. в Буффало), но уже к началу 1918 года число их возросло более чем в десять раз. Правительство США конфисковало производства, принадлежащие немцам, и сделало немецкие патенты достоянием своей промышленности. В 1918 г. был запрещен ввоз красителей из вражеских стран, а в 1921 г. специальным законом (Dye and Chemical Control Act) был запрещен ввоз любых красителей и продуктов переработки каменноугольной смолы, за исключением тех, которые «невозможно получить во внутренней промышленности». Продукция 1923 г. составила 93 667 524 фунтов, что на 95% покрывало внутренние потребности страны и позволило организовать широкий экспорт. К 1938 году США стали второй, после Германии, страной по производству красителей. В 1946 г. продукция достигла 186 млн.,

⁹ Levy, Monopolies Cartels and Trusts in British Industry, Macmillan, 1927.

¹⁰ Financial Times, London, May 4, 1946.

^{7, 8} См. стр. 27.

а в 1947 — 212 млн. фунтов.¹¹ В справочнике AATCC* приведено сорок американских анилинокрасочных фирм и среди них такие, как National Anilin and Chemical Co. (входящая в состав Allied Chemical and Dye Corporation), du Pont de Nemours and Co., General Anilin and Film Corporation (GAFC), Calco Chemical Division of the American Cyanamide Co., Ciba, Geigy и Sandoz. Последние три фирмы являются американскими ответвлениями швейцарских фирм: наряду с продажей красителей, произведенных в Швейцарии, они обладают и собственными заводами в Цинциннати. В 1925 г. путем слияния торговых организаций MLB и производств Consolidated Color and Chemical Co. и Central Dyestuff and Chemical Co. была образована General Dyestuff Corporation (GDC). В нее позже вошли торговые агентства фирм Cassella, Bayer и BASF. В 1929 г. IG приобрела часть заводов General Anilin Works и организовала American IG Chemical Corporation. В 1939 г. все интересы IG были сосредоточены в корпорации GAFC, которая стала одним из наиболее сильных производителей красителей и других органических химикатов и в то же время являлась единственной торговой организацией для сбыта продукции IG в США; начиная с 1942 г., руководство GAFC осуществлялось специальной организацией, назначенной правительством (U. S. Alien Property Custodian). В настоящее время GDC имеет торговые представительства для General Anilin Works, являющиеся подразделением GAFC, и для Marietta Dyestuff Co. Свыше 60% всего производства красителей в США выпускается тремя фирмами: du Pont, NAC и Calco и около 20% — фирмами GAFC и Cincinnati Chemical Works.

Во Франции братья Рено и Франк основали анилинокрасочное производство в Лионе сразу же после возникновения его в Англии, но вскоре должны были уступить место немецким фирмам. К 1914 г. существовали только два французских производства: St. Denis и Etablissements Steiner. Их совместная продукция покрывала лишь 10% потребностей страны. Под покровительством правительства в годы войны были созданы Société Anonyme des Matières Colorantes de St. Denis и Compagnie Nationale des Matières Colorantes. В 1926 г. они объединились в Etablissements Kuhlmann. В период немецкой оккупации все французские анилинокрасочные заводы были слиты в организацию Francolor, контролируемую IG. После освобождения страны французское правительство решило поддержать объединение Francolor в целях создания сильной французской анилинокрасочной промышленности. Принадлежащие IG акции стали собственностью правительства Франции. Общий объем производства французских заводов — около 20 000 тонн в год.

¹¹ U. S. Tariff Commission Report, цитир. по Chem. Eng. News 26, 2943 (1948).

* [American Association of Textile Chemists and Colourists. — Прим. редактора].

В Италии ведущей химической корпорацией является фирма Montecatini, объединенная с IG, особенно в производстве красителей.

В Советском Союзе существует государственная анилинокрасочная промышленность. В Японии имеется ряд заводов, находящихся на государственной дотации. Около двух третей японского производства красителей (37 200 т в 1939 г.) составляют сернистые красители. В 1938 г. главными странами — производителями красителей — были Германия, США, Советский Союз, Япония, Великобритания, Италия, Швейцария и Франция. С 1927 г. до начала войны 1939 г. между IG, ICI, Kuhlmann и швейцарскими фирмами существовали торговые соглашения, так что национальные производства красителей и родственных химикатов имели международные ответвления. Продукция, экспорт и импорт восьми стран приведены в табл. I.

ТАБЛИЦА I⁸
Красители, краски и пигменты; производство, экспорт и импорт основными государствами и производителями в 1938 г.

Государство	Продукция, в миллионных фунтов	Экспорт				Импорт			
		количество, в миллионах фунтов	стоимость			Стоимость одного фунта, в долларах	количество, в миллионах фунтов	стоимость	
			объем, в миллионах долов	в % к общей стоимости продукции	в долларах			в миллионах долов	стоимость одного фунта, в долларах
Германия	135,0	60,6	43,8	52,4	0,72	6,2	5,0	0,81	
США	81,8	8,6	3,8	4,6	0,45	3,3	5,1	1,53	
СССР	77,8	0,3	0,1	0,1	0,20	0,4	1,1	3,10	
Япония	63,2	18,6	2,7	3,2	0,14	0,6	0,8	1,45	
Объединенное Королевство	45,5	8,9	5,5	6,6	0,62	4,8	6,7	1,40	
Италия	23,5	2,3	0,8	1,0	0,35	0,8	1,6	1,97	
Швейцария	16,2	14,6	19,0	22,7	1,29	1,5	1,8	1,22	
Франция	20,0	9,5	5,1	6,0	0,53	2,7	4,1	1,52	

В табл. II и III приведены количество и цена в долларах основных красителей и полупродуктов, производимых в США. Обзор состояния анилинокрасочной промышленности в 1946 г. сделан в «World Chemical Developments, 1940—1946», изданном Министерством торговли США. В настоящее время Соединенные Штаты являются первым производителем и экспортером красителей. Производство Объединенного Королевства в 1946 году было ограниченным из-за недостатка угля, но тем не менее достигло 67 млн. фунтов, общей стоимостью в 12 млн. фунтов стерлингов (т. е. на 50% больше, чем в 1938 г.). Франция произвела в 1946 г. 12000 т, как

⁸ См. стр. 27.

ТАБЛИЦА II^{12, 13}

Производство и стоимость некоторых красителей, выпущенных в США в 1941 и 1945 гг.

Краситель	1941		1945	
	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах
Оранжевый П	1 582	0,28	1 366	0,27
Хромовый сине-черный R	1 944	0,27	1 593	0,29
Кислотный черный Ю В	1 583	0,39	1 431	0,40
Прямой прочно-алый	1 129	1,02	990	1,04
Бисмарк коричневый G	149	0,36	86	0,38
Бисмарк коричневый R	974	0,40	839	0,43
Проявляемый черный ВН	3 217	0,32	2 531	0,33
Прямой синий 2В	1 548	0,21	994	0,23
Бензопурпурин 4В	988	0,55		
Прямой небесно-голубой FF	985	0,77	652	0,84
Прямой черный EW	9 394	0,26	8 237	0,25
Прямой черный RX	986	0,29	494	0,29
Прямой коричневый ЗГО	1 347	0,33	864	0,34
Аурамин	1 229	0,90	1 572	0,81
Метиловый фиолетовый В и основание	1 588	0,60	1 308	0,61
Нигрозин (спирторастворимый)	2 194	0,29	2 567	0,32
Нигрозин (водорастворимый)	1 468	0,36	1 164	0,37
Сернистый черный	17 414	0,17	11 652	0,18
Сернистый синий	3 644	0,49	1 741	0,48
Сернистый коричневый	2 885	0,27	1 747	0,28
Кислотный ализариновый синий В	772	1,48	523	1,67
Кубовый антрахиноновый желтый GC, 12,5%	679	0,98	1 165	1,03
Кубовый антрахиноновый золотисто-оранжевый G, 12%	443	1,36	493	1,21
Кубовый антрахиноновый темносиний ВО	368	1,15	519	1,29
Кубовый антрахиноновый зеленый В и черный В, 12,5%	711	0,42	677	0,41
Кубовый антрахиноновый фиолетовый 2R, 2,5%	240	1,66	—	1,84
Кубовый антрахиноновый синий RS, 10%			1 664	
Кубовый антрахиноновый синий GCD, 8 1/2%	1 146	0,61	695	0,62
Кубовый антрахиноновый синий BCS, 20%	1 835	1,05	1 193	—
Кубовый антрахиноновый желтый G, 12,5%	480	0,95	—	
Кубовый антрахиноновый оливковый R, 12,5%			3 386	1,12

¹² Synthetic Organic Chemicals, U. S. Production and Sales, 1941—1943. U. S. Govt. Printing Office, Washington, 1946.

¹³ Chemical Facts and Figures, Manufacturing Chemists Association of U. S. Washington D. C., 1946.

Продолжение

Краситель	1941		1945	
	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах
Кубовый антрахиноновый коричневый R, 12,5%			1 670	1,22
Синтетическое Индиго, 20%	20 404	0,16	13 390	0,16
Броминдигго синее 2BD, 16%	1 483	0,51	1 201	0,75
Кубовый красный 3B, 20%	346	0,97	198	1,05
Кубовый оранжевый R, 10%	459			
Индантреновый коричневый RRD	459	1,09	654	0,98
Индантреновый хаки 2G	2 092	1,15	6 571	1,21
Нафтол AS	886	0,93	806	0,96
Нафтол AS-D	68	1,92	91	1,98
Нафтол AS-SW	251			

ТАБЛИЦА III

Производство и стоимость некоторых промежуточных продуктов, выпущенных в США в 1941 и 1945 гг.¹³

Промежуточный продукт	1941		1945	
	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах
6-Амино-1, 3-нафталиндисульфокислота	1 581		1 106	
2-Амино-1-нафталиндисульфокислота (кислота Тобнаса)	2 346	0,53	1 834	0,52
8-Амино-1, 3, 6-нафталинтрисульфокислота	4 521		3 283	
8-Амино-1-нафтол-5, 7-дисульфокислота, моносодовая соль (Чикаго-кислота)	227		149	
8-Амино-1-нафтол-3, 6-дисульфокислота, моносодовая соль (Н-кислота)	4 226	0,36	3 923	
1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота	1 172		1 120	
6-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота, натриевая соль (J-кислота)	1 036	1,81	691	1,98
7-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота, натриевая соль (γ-кислота)	1 354		1 018	
Анилин (анилиновое масло)	70 009	0,11	87 195	0,10
Ацетанилид (технический)	2 376		6 861	
Бензантрон	639			
Бензидин (солянокислый и сернокислый)	1 889		1 878	
o-Бензолбензойная кислота	4 708		7 665	
1,5-Диаминоантрахинон	355			

¹³ См. стр. 31.

Продолжение

Промежуточный продукт	1941		1945	
	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах
	(1942 г.)			
Диаминоантрахинон	328			
4,4'-Диамино-2,2'-стильбендисульфокислота	284		230	
2, 2'-Диметил-1, 1'-диантрахинон	126		156	
N, N'-Диметиланилин	1 135		1 465	
Динитробензол	3 287			
o-Дихлорбензол	7 755	0,06	11 843	0,06
2, 5-Дихлоранилин	432	0,43	296	0,43
p-Дихлорбензол	18 468	0,08	26 545	0,10
1, 4-Дихлор-2-нитробензол	604		629	
Диэтиланилин	671	0,40		
Индифенол (синий и зеленый)	546			
Крезол (орто, мета, пара)	17 045	0,08	7 611	0,10
Крезоловая кислота (очищенная)	26 596	0,07	20 896	0,08
Метаниловая кислота	608		530	
α-Нафтол	548	0,52	661	0,51
β-Нафтол, технический	20 983			
2-Нафтол-3, 6-дисульфокислота	720	0,49	594	
2-Нафтол-6, 8-дисульфокислота	1 388	0,46	1 361	
1-Нафтол-4-сульфокислота (кислота Невиль-Винтера)	280			
2-Нафтол-6-сульфокислота (кислота Шеффера)	312	0,44	195	
m-Нитроанилин	452	0,61	265	
5-Нитро-o-анизидин	250	1,81	131	
Нитробензол	94 945	0,07	116 203	0,07
p-Нитрозофенол	520		194	
Нитронафталин	5 287		5 968	
5-Нитро-o-толуолсульфокислота	1 502	0,42	1 074	
2-Нитро-p-толуидин	959	0,97	744	1,02
3-Окси-2-нафтойная кислота	1 573	0,83		
Салициловая кислота (техническая)	9 894	0,23		
	(1942 г.)			
Сульфаниловая кислота и соль	2 347		2 225	
1, 4, 5, 8-Тетраakis-(1-антрахинониламином) антрахинон	259		922	
o-Толуидин и его соли	340		349	
4-(o-Толулазо)-o-толуидин (o-аминоазо-толуол)	588		437	
o-(p-Тоил)-бензойная кислота	590		649	
m-Толуилдиамин	1 701	0,65	591	
Трихлорбензол	4 092	0,07	3 106	
Фенол из каменноугольной смолы	22 125	0,08	23 472	0,08
Фенол синтетический	92 922	0,10	181 640	0,09
m-Фенилендиамин	1 164		1 010	
Фенилглицин, натриевая соль	7 416		4 412	
Фенилметилпиразолон	557	1,14	87	0,98
Фталевый ангидрид	81 309	0,14	125 033	0,13
Хинизарин (1,4-диоксиантрахинон)	395	1,39	1 092	1,18

Продолжение

Промежуточный продукт	1941		1945	
	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах	Производство, в 1000 фунтов	Стоимость одного фунта, в долларах
2-Хлорантрахинон	909		976	
Хлорбензол	128 854	0,04	237 667	
Хлорбензоилбензойная кислота	1 423		1 335	
1-Хлор-2, 4-динитробензол	12 908	0,12	14 123	
1-Хлор-2-метилантрахинон	244		275	
α -Хлортолуол (бензилхлорид)	3 367	0,17	5 054	0,18
N-Этиламинлин (моно и ди)	1 071	0,37	1 062	

и в 1938 г. Швейцарский экспорт красителей составил в 1946 г. 16 млн. фунтов общей стоимостью в 175 776 000 франков.

В настоящее время анилинокрасочная промышленность чрезвычайно разнообразна и не может быть ограничена какими-либо определенными пределами. По ряду экономических, технических и исторических причин анилинокрасочная промышленность тесно связана с промышленностью основного органического синтеза. Сырье и основная технология анилинокрасочной промышленности являются общими для большого числа органических химикатов. Побочные продукты коксования и перегонки каменноугольной смолы служат основой анилинокрасочной промышленности. В последние годы к ним прибавилась еще нефть, которая оказалась хорошим источником ароматических углеводородов. Более тысячи промежуточных продуктов получают из бензола, толуола и других первичных продуктов разгонки каменноугольной смолы. Из общего количества этих промежуточных продуктов только 15—20% используют для производства красителей, а остальные идут на получение других органических веществ. Производство синтетических лекарств, химикалий для фотографической и резиновой промышленности, «вспомогательных агентов» (то-есть веществ для смачивания, диспергирования, аппретуры и других целей, необходимых в текстильной и других использующих красители отраслях промышленности) является естественным дополнением к производству красителей.

Многие анилинокрасочные организации включили в сферу своего производства также выпуск синтетических полимеров резины, пластических масс и волокон. Далее, учитывая потребляемые количества серной, соляной и азотной кислот, олеума, каустической соды и поташа, аммиака, извести, кальцинированной соды, нитрита и сульфида натрия, хлористого алюминия, хлоридов фосфора и серы, натрия, амида натрия и водорода, анилинокрасочная организация должна производить основные неорганические химикаты, — непосредственно или через объединенные с ней фирмы. Контактный способ производства серной кислоты и олеума, электролитическое

получение натрия, хлора и каустической соды, синтез соляной кислоты из хлора и водорода, связывание азота воздуха и производство азотных удобрений, — все эти и многие другие процессы неорганического производства зародились, частично или полностью, в недрах анилинокрасочной промышленности. Производство красителей и промежуточных продуктов составляет «ключевую промышленность», благодаря которой возник ряд вспомогательных, родственных отраслей, часть которых превзошла анилинокрасочную промышленность по масштабам производства и стоимости своих продуктов.

НАИМЕНОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Один и тот же краситель продается под различными названиями каждой производящей организацией. В этой книге мы придерживались только одного наименования, являющегося или первым названием, под которым появился краситель, или наиболее известным, или, наконец, названием, определяющим строение красителя. При наименовании по последнему принципу в названиях будут преобладать термины, данные IG, так как британские и американские отчеты о немецкой анилинокрасочной промышленности раскрыли строение и методы получения большого числа красителей, выпускаемых IG. Кроме того, не следует оставлять без внимания и тот неоспоримый факт, что немцы были пионерами в производстве большинства красителей. Большое количество технических красителей вместе с известными данными о их строении, методах получения, красящих свойствах и прочности приведены в Color Index SDC и Farbstofftabellen Шульца, вместе с ссылками на патентную и научную литературу, которые доведены в CI до 1928 г., а у Шульца — до 1936 г. Если рассматриваемый краситель содержится в Color Index, то мы указывали его номер и при желании можно найти все необходимые сведения о нем, включая все его торговые названия. Для многих красителей приведена фамилия автора или названия фирмы — держателя патента и дата синтеза.

Трудность, с которой сталкивается изучающий химию красителей, состоит в хаосе торговых наименований, которыми обозначен один и тот же краситель. Происхождение и значение таких названий, как Магента, Конго красный и Чикаго синий может навести историка на интересные размышления. Применяются также названия мест, где был открыт и изготовлен краситель, имена цветов, и просто благозвучные названия, в то же время дающие некоторые указания на химический характер или цвет красителя. К счастью, некоторое уменьшение количества торговых названий произошло из-за слияния анилинокрасочных фирм после первой мировой войны в более крупные объединения типа IG и ICI, хотя многие из названий, данных одной из слившихся фирм, сохранились. Ныне большинство крупных анилинокрасочных фирм приняло такой порядок

обозначения красителя, при котором общее характерное название дается целой группе красителей, применяющихся для одних и тех же целей и обладающих сходным качеством выкрасок. Так, названия Дуразоловый (IC1), Сириусовый (IG) и Хлорантиновый прочный (Ciba) применяются только к прямым красителям для хлопка, обладающим высокой прочностью к свету, а наименования Индантеновый (IG) и Каледоновый (IC1) — к кубовым красителям с очень высокими оценками по всем видам испытаний. После группового названия следует наименование данного красителя и буквы, обозначающие оттенки цвета. Может быть обозначена также и концентрация красителя по сравнению со стандартом. Например, Понсолевый яркозеленый 4G, двойной в пасте. «Понсолевый» — это групповое название кубовых антрахиноновых красителей, выпускаемых фирмой du Pont; «яркозеленый» — цвет красителя; 4G — обозначает желтоватый (gelb) оттенок; наконец, «двойной в пасте» указывает концентрацию и физическое состояние красителя.¹⁴

ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНИЛИНОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Анилинокрасочное производство является очень сложным и включает большое количество разнообразных реакций, промежуточных и конечных продуктов. Существуют более 1500 индивидуальных красителей, в производстве которых используют свыше 1000 промежуточных продуктов. Среди других реакций применяются процессы сульфирования, нитрования, амнирования, каталитических окисления и восстановления, гидроксирования, алкилирования, карбоксилирования, диазотирования и сочетания, циклизации и конденсации. Некоторые из этих реакций требуют применения вызывающих коррозию кислот, едких щелочей и окислителей, так что употребляемая аппаратура должна быть изготовлена из устойчивого материала. Реакции, идущие под большим давлением, вызывают необходимость применения автоклавов. Среди сырья и промежуточных продуктов находится много ядовитых, взрыво- и огнеопасных веществ, и при работе с ними на анилинокрасочных заводах должны быть приняты строгие меры предосторожности.

Кроме котлов, баков и других емкостей для проведения химических реакций в производстве промежуточных продуктов и красителей требуется аппаратура для проведения общих операций химической технологии, таких как выпарка, перегонка, теплопередача, кристаллизация, фильтрация, сушка, дробление и смешение.¹⁵ Последней и наиболее существенной стадией производства красителей

¹⁴ Более подробный обзор наименований красителей и список торговых групповых названий приведен в гл. VI.

¹⁵ См. книги по химической технологии, а также Немскую Химическую Промышленность — специальный обзор заводских установок по производству полупродуктов и красителей, BIOS 1141.

является стандартизация оттенка, концентрации и физического состояния, от которых зависят свойства красителя. Учитывая количество и характер операций, с помощью которых ароматический углеводород превращается в краситель, следует ожидать некоторых колебаний в чистоте красителей различных партий. Кроме того, желаемый оттенок иногда не достигается применением гомогенного красителя, и для этого краситель «подвешивается» другим или даже рядом других красителей. При этом необходимо помнить, что смешиваемые красители должны обладать очень сходными красящими свойствами и прочностью. Наполнители, применяемые при постановке на тип, должны облегчать применение красителей или, по крайней мере, быть безвредными. Обычно применяют хлорид, сульфат, карбонат или бикарбонат натрия. В случае необходимости добавляют также диспергирующие агенты. С помощью специальных дробилок, смесителей и гомогенизаторов технические красители всегда выпускаются в виде порошков или паст определенных стандартов. При этом следует подчеркнуть, что приписываемая технической красителю формула относится к его главной, основной красящей компоненте. В ряде случаев дается просто наиболее вероятная формула. Только относительно строения небольшого числа технических марок красителей имеются работы, основанные на тщательных экспериментальных исследованиях. Исследовательские отделы крупных анилинокрасочных организаций безусловно располагают гораздо более точными сведениями о составе и химическом строении технических красителей (включая красители, изготовляемые конкурирующими фирмами), по сравнению с данными, известными вне промышленности. Но подобная информация обычно не публикуется.

ВТОРАЯ МИРОВАЯ ВОЙНА И ПОСЛЕВОЕННЫЙ ПЕРИОД

После поражения Германии Союзнический Контрольный Совет в Берлине конфисковал всю собственность, принадлежащую или контролируемую IG (ноябрь 1945 г.). Ряд производств был передан союзникам в качестве репараций. Производства, используемые в военных целях, подлежали демонтажу. Собственность на остальные производства и имущество была расчленена, так что IG перестала существовать как картель. Немецкое производство красителей было ограничено 36 000 т в год, т. е. 50—55% довоенного производства.

Начиная с июня 1945 года Союзные Державы стали направлять в Германию группы специалистов для изучения немецкой промышленности. Были опубликованы многие тысячи отчетов British Intelligence Objectives Sub-Committee (BIOS) и United States Field Intelligence Agency Technical (FIAT), дополненные рядом документов (копиями, фотографиями и микрофильмами). В настоящее время можно приобрести напечатанные отчеты, микрофильмы и фотокопии

документов, а с оригиналами можно ознакомиться в немецком отделе Министерства торговли (сектор документации) в Лондоне (Board of Trade, German Division, Document Unit, London) и в Департаменте торговли в Вашингтоне, в Ведомстве технической службы. (Department of Commerce, Office of Technical Services, Washington, D. C.).

Принимая во внимание размеры IG и ее влияние на немецкую экономику, ее производства были детально изучены. Если учесть, какую роль играла IG в мировой анилинокрасочной промышленности, то станет понятным, что отчеты и документы BIOS и FIAT, посвященные IG, содержат наиболее обширные и достоверные на сегодняшний день данные по химии и технологии красителей, промежуточных продуктов и близких органических и неорганических химикатов. Химия почти всего огромного числа красителей, производимых IG, детальные методы производства многих тысяч полупродуктов и красителей и масса информации об исследованиях в этой области стали теперь доступными.¹⁶

«Развитие процессов получения и применения новых красителей в Германии и Италии в период второй мировой войны» опубликовано в двадцатом номере Смешанных Отчетов BIOS. Заголовок не совсем точен, так как некоторые красители и методы их применения были внедрены раньше. Все эти нововведения рассмотрены ниже при описании отдельных групп красителей. Среди них следует отметить водорастворимые красители для ацетатного шелка типа Солацетовых красителей (ICI): металлсодержащие азокрасители, не имеющие сульфогрупп, окрашивающие синтетическое полиамидное волокно перлон (аналог нейлона); некоторые аналоги светопрочных прямых красителей для хлопка типа Бензопрочного медного и Сириусовых супра, например Сириусовый супра-зеленый ВТL, ряд новых бензопрочных хромовых красителей для крашения тканей из смешанных волокон — шерсти и целлюлозы; новую группу «Автазол-хромовых красителей» синих и черных тонов для крашения изделий из смеси шерсти и шелка; кислотные трифенилметановые красители, содержащие алкилсульфогруппы; Индантреновый морской синий RB (тетрахлордибензантрон) и ряд индантреновых красителей акридонового и карбазол-акридонового типов; индигозоли, полученные из азосодержащих антрахиноновых кубовых красителей; новые водорастворимые красители для ацетатного шелка, родственные в большинстве случаев цианиновым красителям — Астразоновые красители; наконец, ряд пигментов для печати, в которых вода является диспергирующей фазой, или которые, наоборот, представляют эмульсию воды в лаке.

В 1313 отчете FIAT, состоящем из трех томов, описаны многие процессы производства красителей и промежуточных продуктов, которые были внедрены в немецкой анилинокрасочной промышлен-

ности. Там же описаны аналитические методы и сделан обзор научных исследований красителей после 1938 года. В 1947 г. фирмами du Pont и GAFK была послана еще одна исследовательская группа. Задачей этой группы, состоящей из девяти опытных химиков и инженеров-производственников, был сбор информации о красителях и промежуточных продуктах, дополняющих то, что было собрано предыдущими группами и опубликовано в отчетах BIOS, CIOS и FIAT.

Интенсивные исследования в области красителей вне Германии, начатые в 1920 г., были прерваны второй мировой войной в 1939 г. В период войны анилинокрасочные фирмы были заняты в первую очередь производством красителей оливковых, синих и хаки и использованием существующих производственных и лабораторных ресурсов для нужд войны. Возвращение анилинокрасочной промышленности к нормальному производству произошло сразу же после окончания войны. С целью заполнения бреши, возникшей в снабжении красителями из-за расчленения IG, анилинокрасочными предприятиями были приняты расширенные программы производства. Послевоенный период еще слишком короток для появления новых открытий в области химии красителей, тем более, что все патенты и публикации находятся в ведении отдельных предприятий. Большинство работ по химии красителей уже многие годы выполняется в лабораториях крупных фирм, и, естественно, между открытием и его опубликованием проходит значительное время. Поэтому патенты, опубликованные после 1945 г., отражают исследования довоенных лет и в ряде случаев они не содержат ничего принципиально нового. Например, шведские фирмы взяли ряд патентов, описывающих превращение прямых красителей для хлопка в медные комплексы (непосредственно или на волокне), что является просто видоизменением общеизвестных способов. Большой новостью является получение красителей метинового или азометинового рядов из 2,4-диарилпирролов (ICI). Развитие химии антрахиновых красителей шло по пути улучшения методов получения уже известных полупродуктов и красителей и модификации строения красителей основных классов (ациламиноантрахинонов, полиантримидов, карбазолов, индантронов и дибензантронов), а не по пути открытия новых типов. Очень многообещающим является применение фталоцианинов для текстильной промышленности.

Химики, работающие в Eastman Kodak Co., занимаются в основном двумя вопросами: красителями для ацетатной целлюлозы и цианиновыми красителями. Их исследования цианиновых красителей внесли большой вклад в теорию цветности. Незадолго до войны для печатания были применены многофазные эмульсии пигментов, содержащие смолы в качестве связывающего вещества. В настоящее время эта область широко исследуется с целью внедрения подобных эмульсий в крашение и повышения прочности выкрасок к трению. В последнее время для аппретирования целлюлозных

¹⁶ Список микрофильмов см. Robitschek, FIAT, 764, 4 тома.

тканей применяют четвертичные соли аммония и другие соединения, содержащие длинные парафиновые цепи, хотя нет доказательств того, что подобные соединения реагируют с целлюлозой. Новый подход к получению прочных выкрасок на целлюлозных волокнах (что гораздо сложнее, чем получение прочных выкрасок на протеиновых волокнах) состоит в синтезе красителей, которые могли бы образовать прочное химическое соединение с макромолекулой целлюлозы.

Крашение нейлона и других новых волокон и смешанных тканей еще представляет трудности, но уже намечаются пути их разрешения. Требования к прочности красителей, включая прочность к новым обработкам текстильных материалов становятся все строже, и можно предвидеть, что поиски прочных и дешевых красителей будут продолжаться и в дальнейшем. Дешевизна была главной целью производства со времени зарождения анилинокрасочной промышленности. Другими техническими проблемами, требующими разрешения, является простая методика получения ровных выкрасок за минимально короткое время и применение при крашении более простой техники и процессов. Понятно, что при существующем большом количестве классов красителей открытие новых классов в будущем весьма затруднено и маловероятно, но существует обширное поле деятельности по изменению красителей с уже известными хромофорами и улучшению их свойств с точки зрения их применения. Что касается теоретической стороны, то, как это ни странно, химия цвета до сих пор остается открытым вопросом. Наши данные о зависимости между химическим строением и цветом красителей в большой мере эмпиричны. Физики не могут еще применить методы квантовой механики для расшифровки и предсказания спектров поглощения молекул более сложных, чем некоторые углеводороды. Немного известно и о действии света на красители, в результате чего происходит выцветание, и о какой-либо зависимости между цветом и химическим строением красителя, с одной стороны, и его прочностью к свету, — с другой. Много нерешенных проблем имеется и в отношении каталитической активации некоторыми красителями процесса фотохимического распада целлюлозы. Теории крашения также находятся в совершенно зачаточном состоянии, несмотря на изредка появляющиеся по этому вопросу работы. Даже разбирая простейший случай сродства азокрасителя бензидинового типа к целлюлозе, нельзя привести никаких точных зависимостей между строением молекулы красителя, кинетикой адсорбции и природой сил, связывающих краситель с волокном.

Глава II

СЫРЬЕ

Синтетические красители большей частью являются производными ароматических углеводородов — бензола, толуола, нафталина и антрацена, главным источником получения которых служит каменноугольная смола. Поэтому в свое время термин «синтетические красители» заменялся в обиходе названием «каменноугольные красители»; но это перестало быть верным, так как в настоящее время ароматические углеводороды получают во все возрастающих количествах из нефти.

ПЕРЕГОНКА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Смола, впервые полученная в 1814 г. в Англии как побочный продукт при производстве каменноугольного газа, использовалась только как топливо до тех пор, пока Гофманн в 1845 г. не выделил из нее бензол. Продуктами сухой или деструктивной перегонки каменного угля являются каменноугольный газ, жидкий конденсат, содержащий аммиак и смолу, и твердый остаток — кокс.¹ Несмотря на огромное значение каменноугольной смолы, как сырья для анилинокрасочной и других органических отраслей химической промышленности, она остается побочным продуктом сухой перегонки угля, которая в основном ведется для получения каменноугольного газа или кокса для металлургии. Выход и состав смолы зависит от характера угля и техники сухой перегонки, причем важнейшими факторами являются форма и размеры аппаратуры, скорость нагревания, температура и продолжительность процесса. В среднем уголь, идущий на производство газа, дает 5—6% смолы, в то время как коксующиеся угли — менее 4%. Из тонны угля в среднем получают 8—12 галлонов смолы. Более молодые угли — лигнит, бурый уголь — дают смолу с высоким содержанием парафиновых углеводородов, и поэтому их значение в производстве красителей ограничено. Битумные угли с минимальным содержанием серы дают смолы, которые ценятся из-за отсутствия в них трудноудаляемых соединений серы. Оптимальная температура в коксовой печи в процессе сухой перегонки 1000—1250°. При этом получается максимальный выход бензолных ароматических углеводородов и нафталина.

¹ Полное описание процессов сухой перегонки угля и разгонки смолы см. Lowry, Chemistry of Coal Utilization, I, II, New York 1945.

Общее мировое производство каменноугольной смолы превышает 10 млн. т, из которых две трети подвергается дистилляции.

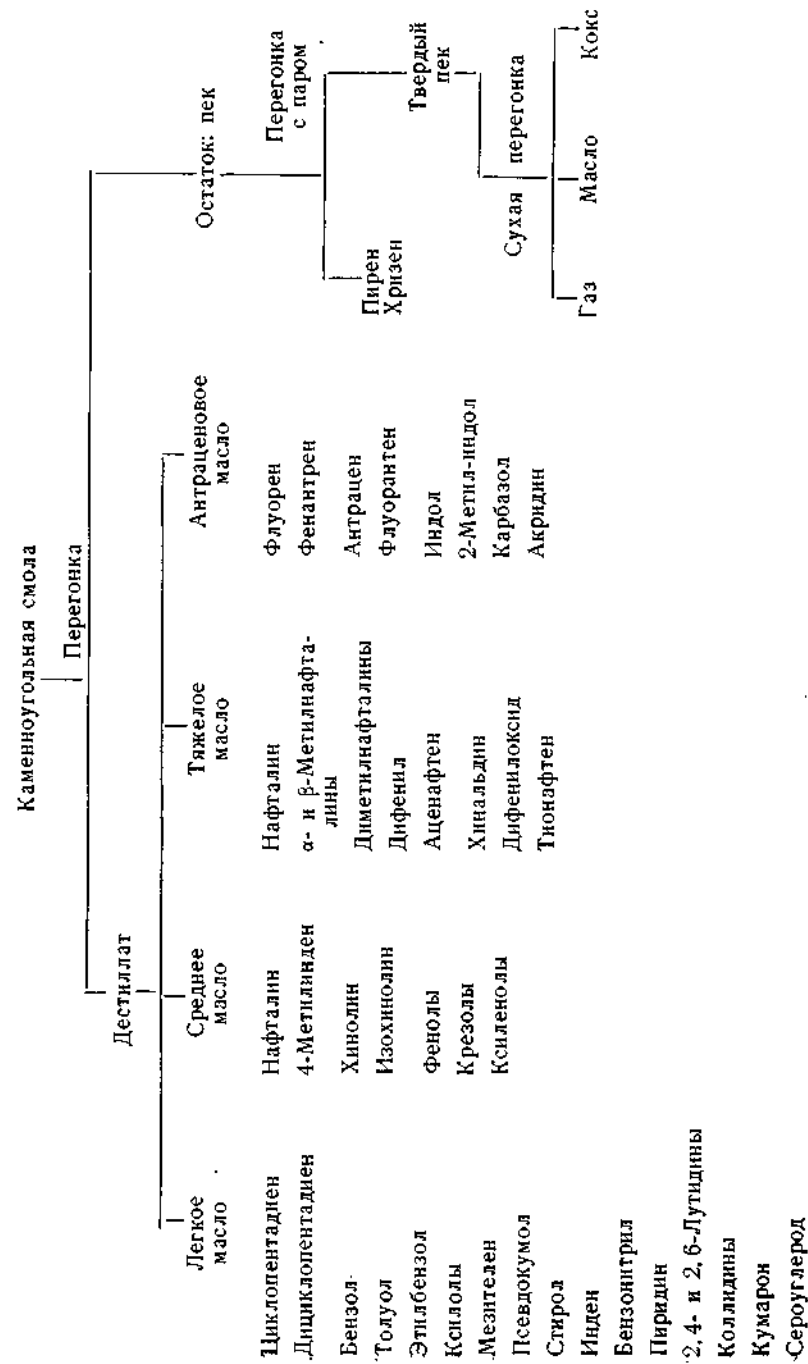
Каменноугольный газ пропускают через эффективную систему конденсаторов и скрубберов, для отделения всех конденсирующихся продуктов, входящих в его состав. Но и после этого газ содержит заметные количества бензола и толуола, которые извлекаются промывкой газа тяжелым маслом (фракция каменноугольной смолы, см. ниже). Из газа выделяют в два-три раза больше бензола и толуола, чем из смолы.

Каменноугольная смола представляет собой вязкую жидкость удельного веса 1,05—1,3, черного цвета из-за диспергированного в ней угля.² Жидкость эта содержит сотни веществ; кроме того, большое количество соединений образуется в процессе дистилляции смолы. Несколько сот из этих соединений были идентифицированы,³ а свыше трехсот были выделены в чистом виде и охарактеризованы (см. схемы 1 и 2 и табл. 1). Ароматические углеводороды, входящие в состав смолы, очень разнообразны и варьируют от бензола до хризена ($C_{18}H_{12}$) и пизена ($C_{22}H_{14}$). В смоле присутствуют также фенолы, кислоты, азотсодержащие (пиридин, хинолин) и серусодержащие соединения (тиофен). Для производства красителей наиболее важными соединениями являются: бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен, аценафтен, пирен, пиридин, карбазол, фенол и крезолы. Другие приведенные в схеме 2 соединения играют меньшую роль. В табл. II представлен состав двух смол, полученных в типовых установках в США, причем приведенные количества являются технически воспроизводимыми.⁴

Среди шестив, выделенных из каменноугольной смолы, имеются многие широко известные промежуточные продукты — анилин, α - и β -нафтолы (см. табл. I, стр. 45). Однако они присутствуют в столь небольших количествах, что их выделение из каменноугольной смолы технически нецелесообразно и их синтезируют из соответствующих углеводородов. С другой стороны, масштабы сухой перегонки угля на некоторых производствах, большая эффективность первой и последующих перегонки и чистота фракционирования в современной химико-технологической практике сделали возможным получение из каменноугольной смолы в производственных масштабах все возрастающего числа химикатов.

Малоизвестные составляющие каменноугольной смолы были выделены Крубером, Спилкером и другими химиками Gesellschaft

СХЕМА 1
Продукты, выделяемые из каменноугольной смолы



² Нерастворимое вещество каменноугольной смолы изучено Грином, Вардом и Такуром. J. Soc. Chem. Ind. 67, 422 (1948).

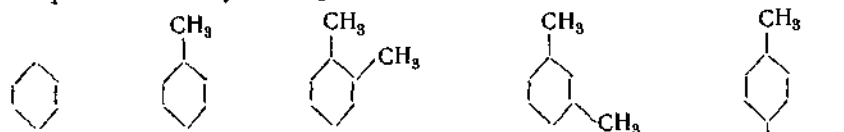
³ В книге Lowry «Chemistry of Coal Utilization», II, New York, 1945. Родес, О'Брохта и Вулдридж приводят 348 идентифицированных соединений, полученных в результате сухой перегонки угля; приведены также их физические свойства, наличие их в высоко- и низкотемпературных погонах смолы и литературные ссылки.

⁴ Lowry, Chemistry of Coal Utilization, II, стр. 1327, New York, 1945

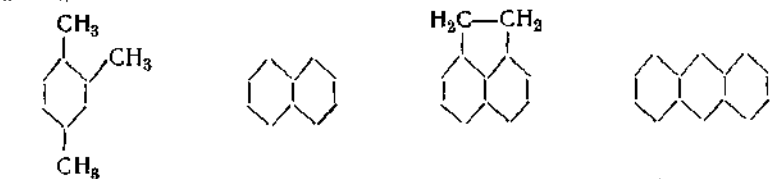
СХЕМА 2

Вещества каменноугольной смолы, используемые в анилиноокрасочной промышленности

1. Ароматические углеводороды



Бензол т. пл. 5,5° т. кип. 80,1°
Толуол т. пл. -95° т. кип. 110,8°
o-Ксилол т. кип. 144°
m-Ксилол т. кип. 139,3°
p-Ксилол т. кип. 139,4°

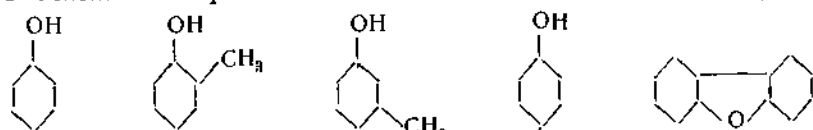


Псевдокумол т. кип. 169,2°
Нафталин т. пл. 80° т. кип. 218°
Аценафтен т. пл. 96° т. кип. 290,7°
Антрацен т. пл. 217° т. кип. 342,3°



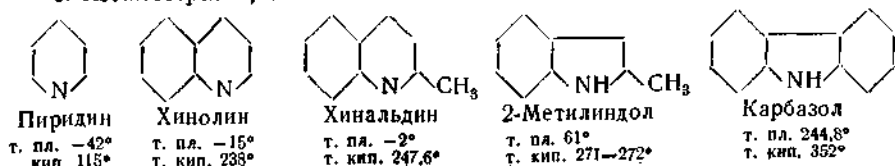
Пирен т. пл. 148°, т. кип. 399°

2. Фенолы и их производные



Фенол т. пл. 41° т. кип. 181°
o-Крезол т. пл. 31° т. кип. 191°
m-Крезол т. пл. 10,9° т. кип. 202°
p-Крезол т. пл. 36° т. кип. 201°
Дифениленоксид т. пл. 83° т. кип. 287°

3. Азотсодержащие соединения



Пиридин т. пл. -42° т. кип. 115°
Хинолин т. пл. -15° т. кип. 238°
Хинальдин т. пл. -2° т. кип. 247,6°
2-Метиллиндол т. пл. 61° т. кип. 271-272°
Карбазол т. пл. 244,8° т. кип. 352°

ТАБЛИЦА I

Ароматические соединения, находящиеся в каменноугольной смоле (расположены по температурам кипения)

№ по пор.	Название	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
1	Бензол	C_6H_6	80,1	5,51
2	Тиофен	C_4H_4S	84,0	
3	Толуол	C_7H_8	110,8	
4	2-Метилтиофен (тиотолен)	C_6H_6S	112—113	
5	3-Метилтиофен	C_6H_6S	114	
6	Пиридин	C_5H_6N	115	-42
7	α -Пиколин	C_8H_9N	129	-69,9
8	Азулен	$C_{15}H_{18}$	130/12 мм	
9	Пиррол	C_4H_5N	131	
10	Этилбензол	C_8H_{10}	136,15	
11	Диметилтиофен (тиоксен)	C_6H_8S	137	
12	m-Ксилол	C_8H_{10}	139,3	
13	n-Ксилол	C_8H_{10}	139,4	
14	o-Ксилол	C_8H_{10}	144	
15	β -Пиколин	C_8H_9N	144	-18,3
16	2, 6-Диметилпиридин (2, 6-лутидин)	C_7H_9N	144,4	-6
17	γ -Пиколин	C_8H_9N	144,6	3,8
18	Стирол	C_8H_8	146	
19	Кумол	C_9H_{12}	153	
20	2, 4-Диметилпиридин	C_7H_9N	157	
21	2, 5-Диметилпиридин	C_7H_9N	159,5	
22	n-Пропилбензол	C_9H_{12}	159,5	
23	2-Метил-6-этилпиридин	C_9H_{11N}	160—161	
24	m-Этилтолуол	C_9H_{12}	162	
25	n-Этилтолуол	C_9H_{12}	162	
26	2, 3-Диметилпиридин	C_7H_9N	162—163	
27	Триметилтиофен	$C_7H_{10}S$	163	
28	3, 4-Диметилпиридин	C_7H_9N	163,5—164,5	
29	Мезитилен (1, 3, 5-триметилбензол)	C_9H_{12}	164,6	
30	o-Этилтолуол	C_9H_{12}	164,9	
31	4-Этилпиридин	$C_8H_{11}N$	165	
32	2, 4, 5-Триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	167	
33	2, 3, 4-Триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	168	
34	Псевдокумол (1, 2, 4-триметилбензол)	C_9H_{12}	169,18	
35	Тиофенол	C_6H_4S	169,5	
36	3, 5-Диметилпиридин	C_7H_9N	169,5	
37	2, 4, 6-Триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	171	
38	2, 3, 6-Триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	173—174	
39	Кумарон	C_8H_8O	173—175	
40	1, 2, 3-Триметилбензол (геммелитол)	C_9H_{12}	176,1	
41	Цимол (n-метилизопропилбензол)	$C_{10}H_{14}$	177	
42	Гидринден	C_9H_{10}	178	
43	Фенол	C_6H_6O	181	41
44	Инден	C_9H_8	182	-2
45	Тетраметилтиофен	$C_8H_{12}S$	183	
46	Анилин	C_6H_7N	184	-6
47	2, 3, 5-Триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	186,75	
48	3, 4-Диметилэтилбензол	$C_{10}H_{14}$	189	

Продолжение

№ по пор.	Название	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
49	3, 5-Диметилэтилбензол	$C_{10}H_{14}$	~190	
50	6-Метилкумарон	C_9H_8O	190—191	
51	о-Крезол	C_7H_8O	191	31
52	Бензонитрил	C_7H_5N	191	-13
53	Толилмеркаптан	C_7H_7S	~195	
54	3- или 5-Метилкумарон	C_9H_8O	195—196	
55	Дурол (1, 2, 4, 5-тетраметилбензол)	$C_{10}H_{14}$	196	
56	4-Метилкумарон	C_9H_8O	197—199	
57	Изодурол (1, 2, 3, 5-тетраметилбензол)	$C_{10}H_{14}$	198	
58	1, 2-Диметил-4-изопропилбензол	$C_{11}H_{16}$	199	
59	п-Толуидин	C_7H_9N	200,4	45
60	о-Толуидин	C_7H_9N	200,7	-24,4
61	п-Крезол	C_7H_8O	201	36
62	Ацетофенон	C_8H_8O	202	20
63	м-Крезол	C_7H_8O	202	10,9
64	4-Метилгидринден	$C_{10}H_{12}$	203	
65	м-Толуидин	C_7H_9N	203,3	
66	1, 2, 3, 4-Тетраметилбензол (прегинитол)	$C_{10}H_{14}$	204,5	
67	4-Метиллиден	$C_{10}H_{10}$	205	
68	о-Этилфенол	$C_8H_{10}O$	206,5—207	
69	Тетрагидронафталин	$C_{10}H_{12}$	206,8	
70	м-4-Ксиленол	$C_8H_{10}O$	209	26
71	м-2-Ксиленол	$C_8H_{10}O$	211,2	49
72	п-2-Ксиленол	$C_8H_{10}O$	211,5	74,5
73	м-4-Ксилидин	$C_8H_{11}N$	212	
74	м-Этилфенол	$C_8H_{10}O$	214	52
75	п-2-Ксилидин	$C_8H_{11}N$	215	
76	п-Этилфенол	$C_8H_{10}O$	218	45
77	Нафталин	$C_{10}H_8$	218	80
78	о-3-Ксиленол	$C_8H_{10}O$	218	73—75
79	м-5-Ксиленол	$C_8H_{10}O$	219,5	68
80	Мезитол	$C_9H_{12}O$	219,5	68—69
81	м-5-Ксилидин	$C_8H_{11}N$	220—221	
82	3, 6-Диметилкумарон	$C_{10}H_{16}O$	220—222	
83	4, 5-Диметилкумарон	$C_{10}H_{16}O$	220—222	
84	4, 6-Диметилкумарон	$C_{10}H_{16}O$	220—222	
85	п-Метилтолилкетон	$C_9H_{10}O$	222	
86	Тионафтен	C_8H_6S	222	32
87	о-3-Ксилидин	$C_8H_{11}N$	223	
88	о-4-Ксиленол	$C_8H_{10}O$	225	65
89	Диметиллиден	$C_{11}H_{12}$	225—230	
90	4, 6-Диметилгидринден	$C_{11}H_{14}$	226—232	
91	Псевдокуменол (2, 4, 5-триметилфенол)	$C_9H_{12}O$	232	71
92	3-Метил-5-этилфенол	$C_9H_{12}O$	232,5—234,5	55
93	2, 3, 4, 5-Тетраметилпиридин	$C_9H_{13}N$	233	
94	Изопсевдокуменол (2, 3, 5-триметилфенол)	$C_9H_{12}O$	233	96
95	Хинолин	C_9H_7N	238	-15
96	Изогомокатехин (2, 3-диокситолуол)	$C_7H_8O_2$	разл. 239	47
97	7-Оксикумарон	$C_8H_6O_2$	240	43
98	Метилтионафтен	C_9H_8S	240—245	

Продолжение

№ по пор.	Название	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
99	2-Метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	241,14	34,44
100	Изохинолин	C_9H_7N	243,25	28
101	1-Метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	244,78	-30,9
102	4-Оксигидринден	$C_9H_{10}O$	245	50
103	Пирокатехин	$C_6H_6O_2$	245	105
104	2-Метилхинолин (хинальдин)	$C_{10}H_9N$	247,6	-2
105	8-Метилхинолин	$C_{10}H_9N$	247,75	
106	3, 4, 5-Триметилфенол	$C_9H_{12}O$	248	106
107	Дуренол (2, 3, 5, 6-тетраметилфенол)	$C_{10}H_{14}O$	248	119
108	Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	249	121
109	Гваякол	$C_7H_8O_2$	250	28
110	Гомокатехин (3, 4-диокситолуол)	$C_7H_8O_2$	251	65
111	5-Оксигидринден	$C_9H_{10}O$	251	
112	2-Этилнафталин	$C_{12}H_{12}$	252	-7,5
113	1-Этилнафталин	$C_{12}H_{12}$	252	-15
114	3-Метилизохинолин	$C_{10}H_9N$	252,25	64,7
115	Индол	C_8H_7N	253	52,5
116	Диметилпирокатехин	$C_8H_{10}O_2$	253	
117	Дифенил	$C_{12}H_{10}$	255,2	71
118	1-Метилизохинолин	$C_{10}H_9N$	255,25	10,1
119	2, 8-Диметилхинолин	$C_{11}H_{11}N$	255,25	23,2
120	7-Метилхинолин	$C_{10}H_9N$	257,6	39
121	6-Метилхинолин	$C_{10}H_9N$	258,6	~22
122	о-Толуиловая кислота	$C_8H_6O_2$	259,2	103,7
123	3-Метилхинолин	$C_{10}H_9N$	259,55	16—17
124	2, 6-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	260,5	110
125	2, 7-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	262	97
126	1, 7-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	262	
127	1, 3-Диметилизохинолин	$C_{11}H_{11}N$	262,4	29,8—30
128	1, 6-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	262,5	
129	5-Метилхинолин	$C_{10}H_9N$	262,7	19
130	4-Метилхинолин	$C_{10}H_9N$	264,2	9—10
131	5- или 7-Метилизохинолин (возможно)	$C_{10}H_9N$	264,9	76
132	Скатол (3-метилиндол)	C_9H_9N	265	95
133	1, 5-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	265—265,5	80—80,5
134	6-Метилизохинолин (вероятно)	$C_{10}H_9N$	265,5	85—86
135	7-Метилиндол	C_9H_9N	266	85
136	2, 3-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	266	104,5
137	1, 2-Диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	266—267	-3,5
138	4-Метилиндол	C_9H_9N	267	5
139	5-Метилиндол	C_9H_9N	267	60
140	3-Метилдифенил	$C_{13}H_{12}$	269	
141	5, 8-Диметилхинолин	$C_{11}H_{11}N$	> 270	
142	4-Метилдифенил	$C_{13}H_{12}$	271	48
143	2-Метилиндол	C_9H_9N	271—272	61
144	о-Фенилфенол	$C_{12}H_{10}O$	275	67,5
145	Резорцин	$C_6H_6O_2$	276,5	111,6
146	1, 3, 7-Триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	13,5
147	α-Нафтол	$C_{10}H_8O$	280	94
148	Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	280,7	96
149	α-Нафтофуран	$C_{12}H_8O$	282—284	

Продолжение

№ по пор.	Название	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
150	β-Нафтофуран	C ₁₂ H ₈ O	284—286	50—51
151	2,3,5-Триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	285	25,3
152	Гидрохинон	C ₆ H ₆ O ₂	285	172,3
153	2,3,6-Триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄	286	102,0
154	β-Нафтол	C ₁₀ H ₈ O	286	123
155	Дифениленоксид	C ₁₂ H ₈ O	287	83
156	2,4,6-Триметилхинолин	C ₁₂ H ₁₃ N	288	50
157	3,4-Диметилдифенил	C ₁₄ H ₁₄	289	14
158	4,4'-Диметилдифенил	C ₁₄ H ₁₄	292	122
159	4,5-Бензиндан	C ₁₆ H ₁₂	295	
160	1-Нафтонитрил	C ₁₁ H ₇ N	297	34
161	1-Метилдифениленоксид	C ₁₃ H ₁₀ O	298	45
162	Флуорен	C ₁₃ H ₁₀	298	115
163	9,10-Дигидроакридин	C ₁₃ H ₁₁ N	разл. 300	169
164	1-Нафтиламин	C ₁₀ H ₉ N	301	
165	2-Метилдифениленоксид	C ₁₅ H ₁₀ O	303—304	66
166	2-Нафтонитрил	C ₁₁ H ₇ N	304	67
167	2-Нафтиламин	C ₁₀ H ₉ N	306	
168	2-Метилфлуорен	C ₁₄ H ₁₂	318	104
169	3-Метилфлуорен	C ₁₄ H ₁₂	318	85
170	л-Фенилфенол	C ₁₂ H ₁₀ O	319	
171	Дифениленсульфид	C ₁₂ H ₈ S	332	97
172	Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	340	100
173	Тетраметилдифенол	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	341	
174	Антрацен	C ₁₄ H ₁₀	342,3	217
175	Акридин	C ₁₃ H ₉ N	346	110
176	2-Оксидифениленоксид	C ₁₂ H ₈ O ₂	348	143
177	Фенантридин	C ₁₅ H ₉ N	349	106
178	3-Метилфенантрен	C ₁₅ H ₁₂	350	65
179	Карбазол	C ₁₂ H ₉ N	352	244,8
180	2-Оксифлуорен	C ₁₃ H ₁₀ O	~ 352	
181	4,5-Фенантриленметан	C ₁₅ H ₁₀	353	116
182	9-Метилфенантрен	C ₁₃ H ₁₂	354—355	92
183	1-Метилфенантрен	C ₁₅ H ₁₂	354—355	119
184	2-Фенилнафталин	C ₁₆ H ₁₂	357—358	103
185	Оксиантрацен	C ₁₄ H ₁₀ O	разл. 360	
186	Нафтацен	C ₁₈ H ₁₂	~ 360	202
187	2-Метилантрацен	C ₁₅ H ₁₂	~ 360	241
188	2,7-Диметилантрацен	C ₁₆ H ₁₄	~ 360	250
189	2,6-Диметилантрацен	C ₁₆ H ₁₄	~ 360	245
190	2,3,6-Триметилантрацен	C ₁₇ H ₁₆	~ 360	
191	2,3,6,7-Тетраметилантрацен	C ₁₈ H ₁₈	~ 360	
192	2,6-Диметилнафтацен	C ₂₀ H ₁₆	~ 360	341
193	2-Метилкарбазол	C ₁₅ H ₁₁ N	363	259
194	1,2,3,4-Тетрагидрофлуорантен	C ₁₆ H ₁₄	363—365	76
195	3-Метилкарбазол	C ₁₃ H ₁₁ N	365	207
196	Флуорантен	C ₁₆ H ₁₀	382	109
197	2-Азафлуорантен	C ₁₅ H ₉ N	388	83
198	2,3,5,6-Дибензкумарон	C ₁₆ H ₁₀ O	392—397	205
199	Пирен	C ₁₆ H ₁₀	393	148
200	1,9-Бензксантен	C ₁₆ H ₁₀ O	395	

Продолжение

№ по пор.	Название	Формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
201	2-Оксифенантрен	C ₁₄ H ₁₀ O	396	168—169
202	Ретен (8-метил-2-изопропилфенантрен)	C ₁₈ H ₁₈	398,8	
203	1,2-Бензфлуорен	C ₁₇ H ₁₂	413	189—190
204	2,3-Бензфлуорен	C ₁₇ H ₁₂	415	208—209
205	Нафт-2',3',1,2-антрацен	C ₂₂ H ₁₄	424	
206	1,2-Бензнафтацен	C ₂₂ H ₁₄	425	
207	Фенантридон	C ₁₅ H ₉ NO	435	293
208	Дибензтионафтен	C ₁₆ H ₁₀ S	~ 440	
209	Хризен	C ₁₅ H ₁₃	448,5	255
210	Трифенилен	C ₁₈ H ₁₂	450	197
211	2,3-Бензкарбазол	C ₁₆ H ₁₁ N	~ 450	~ 330
212	Бензэритрен	C ₂₄ H ₁₈	> 500	317
213	1,2-Бензантрацен	C ₁₈ H ₁₂	500—510	160
214	Перилен	C ₂₀ H ₁₂	500—510	273—274
215	4,5-Бензпирен	C ₂₀ H ₁₂	500—510	179
216	1,2-Бензпирен	C ₂₀ H ₁₂	500—510	177
217	Пицен	C ₂₅ H ₁₄	519	364

ТАБЛИЦА II

Состав двух образцов типовых каменноугольных смол

	Образец I, %	Образец II, %
Бензол	0,293	0,079
Толуол	0,129	—
Сольвент-нафта	1,667	0,726
Кумароновая смола	0,047	0,071
Бензойная кислота	0,043	0,053
Фенол	0,861	0,469
Крезолы	1,822	0,735
Пиридин	0,128	0,050
Высококипящие основания	0,083	0,051
Нафталин	4,801	8,273
β-Метилнафталин	0,142	0,300
Хинолин (технический)	0,247	0,236
Аценафтен	1,129	1,510
Флуорен	0,902	0,847
Фенантрен	2,900	3,388
Антрацен	0,705	1,157
Карбазол	0,623	0,706
Итого	16,522	18,651
Из них		
В легком масле	2,179	0,929
Собственно в смоле	14,343	17,722

für Teerverwertung в Дунсберг-Мейдерихе в Германии.⁵ На схеме 1 перечислены соединения, выделенные из каменноугольной смолы технически пригодными методами, хотя многие из них обычно не получаются таким образом из-за высокой стоимости и ограниченного спроса. Среди продуктов каменноугольной смолы, ставших доступными в последние годы, следует отметить метил- и диметилнафталины, флуорен, флуорантен, инден, пирен, хризен, α -пиколин, коллидин, 2-метилиндол, акридин и ряд ксиленолов. Другим примером⁶ служит удобное получение бензойной кислоты омылением бензонитрила, встречающегося в сольвент-нафте в количестве до 0,6%. На схеме 2 (стр. 44) приведены структурные формулы тех выделяемых из каменноугольной смолы веществ, которые используются как сырье в анилинокрасочной промышленности.

Разделение смолы на желаемые составляющие производится⁷ с помощью ряда физических методов: фракционной перегонки, холодного и горячего отжима, кристаллизации и сублимации. Очистка включает также и химическую обработку, например извлечение щелочью и кислотой. До перегонки смолу необходимо хорошо обезводить во избежание вспенивания и перебросов. Перегонку проводят^{8,9} в сварном железном или стальном вертикальном перегонном кубе емкостью 15—20 т, снабженном (если можно) мешалкой с полым валом. На последней стадии процесса через эту мешалку пропускают пар для облегчения перегонки тяжелых масел. Размешивание особенно необходимо при перегонке смолы, содержащей много угля, который может спекаться на горячей внутренней поверхности. Отвод из перегонного куба соединен со змеевиком, где пары конденсируются и откуда дистиллат попадает в ряд приемников. Отбор фракций производится по точкам кипения или по удельному весу дистиллата. Количество фракций и пределы их кипения различны для различных перегонных установок. Типичные числа приведены в табл. III.

Разделение на легкое, среднее, тяжелое и антраценовые масла является произвольным и пределы их кипения могут меняться. Поэтому соединение, упомянутое в схеме 1, как находящееся в одной из фракций, может присутствовать также и в другой. Другой особенностью веществ, составляющих каменноугольную смолу, является способность образовывать молекулярные соединения, в результате чего вещество с определенной точкой кипения может быть выделено из фракции с более высокими пределами кипения.

⁵ BIOS 941.

⁶ BIOS 940.

⁷ Немецкие методы дистилляции смолы описаны в следующих отчетах BIOS: 331, 332, 450, 507, 560, 596, 834, 934, 936, 939, 940, 941, 942, 1117 и в отчете CIOS Item 30, File XXXII-93.

⁸ Краткое, но содержательное описание процессов перегонки смолы см. Thore, Dictionary of Applied Chemistry, 4 изд., т. III, стр. 209, London, 1939.

⁹ Детальный обзор истории и технологии перегонки смолы см. Adam, J. (jr) Inst. Engrs. London 55, 325 (1945).

ТАБЛИЦА III

Фракция	Температура кипения, °C	Удельный вес	Количество, %
Легкое масло:			
Первый погон . . .	90 до 110		
Сольвент-нафта . .	110—130	0,92—0,95	1—4
Среднее или карболовое масло	180—240	0,98—1,02	3—10
Тяжелое или креозотовое масло	240—270	1,03—1,04	6—12
Антраценовое масло . .	270—360	1,1	13—25
Пек			55—60

Наряду с периодическими процессами перегонки в вертикальных или горизонтальных кубах широко применяются и непрерывные процессы перегонки в трубчатых или змеевиковых котлах, аналогичные процессам, применяемым в нефтяной промышленности. В применявшемся в Германии процессе Копперса¹⁰ обезвоженную смолу пропускают через трубчатый куб, содержащий гнездо 80-миллиметровых трубок, в камеру, нагреваемую коксовым газом. Смолы из куба, находящегося под атмосферным давлением и нагревая до 320°, поступает в колонну, температура в которой 280°, а давление 80—100 мм рт. столба. В колонне происходит отгон легких фракций. Пек стекает на дно колонны, а остальные фракции собираются в порядке, обратном порядку обычной фракционной перегонки. Пары проходят через несколько колонн и конденсаторов. Фракции собираются в следующем порядке: антраценовое масло (применяемое для извлечения бензола и толуола из каменноугольного газа), нафталиновое масло, карболовое масло. Последними конденсируются легкие масла.

Каждую из пяти или шести фракций подвергают вторичной разгонке на соответствующей ректификационной колонне. В результате этой разгонки легкое масло, основная масса которого получается из газа, разделяется на 1) сырой бензол, 2) сырой толуол, 3) сырой ксилол (сольвент-нафта) и 4) кубовый остаток (тяжелое масло). Следующая стадия состоит из химической обработки. Сырые бензол и толуол¹¹ промываются 7—10% раствором каустической соды для удаления фенолов, а затем слабой серной кислотой для удаления пиридина и других оснований. Впоследствии фенолы, пиридин и хинолин регенерируются из этих растворов.

¹⁰ BIOS 596.

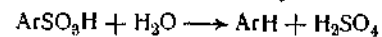
¹¹ Ароматические углеводороды, так же как их хлор- и другие производные, оказывают отравляющее действие при вдыхании их или при всасывании через кожу. При работе с ними необходимы меры предосторожности (см. Lehmann, Fluor, Toxicology and Hygiene of Industrial Solvents, Baltimore, 1943).

Ненасыщенные углеводороды и серусодержащие соединения (в основном тиофен) удаляют из бензольной фракции перемешиванием с концентрированной серной кислотой, которая их частью растворяет, а частью осмолает. Обработка сырого толуола крепкой серной кислотой не производится во избежание потерь от сульфирования толуола. Установлено, что сероуглерод лучше всего извлекается раствором полисульфида натрия. Методом удаления тиофена из бензола служит прибавление индена до обработки серной кислотой.¹² Наконец, углеводороды промываются разбавленной щелочью и водой и перегоняются в системе ректификационных колонн и дефлегматоров, позволяющей получить фракции с возможно узким интервалом кипения. От бензольной фракции сначала отгоняется сероуглерод, собираемый и используемый в производстве вискозы. Чистые бензол и толуол собираются в интервале 0,5°. Бензол и толуол как исходные материалы для производства красителей, взрывчатых веществ и других химикатов должны соответствовать строгим стандартам чистоты, которые приведены ниже.

Кроме чистых бензола и толуола, в больших количествах производится также «моторный бензол» с различными пределами кипения; он используется как топливо. В зависимости от количества веществ, отгоняющихся до 100° (шарик термометра в жидкости), эти бензолы обозначаются как 90, 50 и 0 бензолы. Например, состав бензола 90: 84% бензола, 13% толуола и 3% ксилолов.

Сырой ксилол или сольвент-нафта, содержащий 2—15% *o*-ксилола, 70—85% *m*-ксилола, 3—10% *n*-ксилола и 3—10% парафинов, употребляется как растворитель. Он широко применяется в резиновой промышленности, для которой готовится растворитель, кипящий в пределах 120—160°. Смесь трех изомерных ксилолов, кипящих в пределах 2—5°, служит специальным растворителем в лакокрасочной промышленности. Разделение *o*-, *m*- и *n*-ксилолов необходимо для использования их как сырья в анилинокрасочной промышленности. До последнего времени в основном использовался *m*-изомер, вторым по значимости был *n*-ксилол. Но в настоящее время положение изменилось ввиду разработки процесса производства фталевого ангидрида из *o*-ксилола. Так как *o*-, *m*- и *n*-изомеры кипят соответственно при 144, 139,3 и 139,4°, они не могут быть разделены фракционной разгонкой. Выделение одного лишь *m*-ксилола может быть достигнуто обработкой кипящей разбавленной азотной кислотой в условиях когда *m*-ксилол не изменяется, а *o*- и *n*-ксилолы окисляются до фталевой и терефталевой кислот. Каждый из трех изомеров может быть выделен сульфированием холодной концентрированной серной кислотой, причем *n*-ксилол не подвергается сульфированию. Кислый слой разбавляют, нейтрализуют едкой щелочью и натриевые соли сульфокислот *o*- и *m*-ксилолов разделяют дробной кристаллизацией. При пропускании пере-

грегого пара в раствор сульфатов в концентрированной серной кислоте сульфогруппа отщепляется, а углеводороды отгоняются¹³



m- и *n*-Изомеры могут быть выделены из смеси с помощью относительно летучих растворителей (метанол, ацетон), замерзающих ниже —58,5° (эвтектическая точка смеси *n*- и *m*-ксилолов). Разбавленную жидкость охлаждают до кристаллизации основной массы *n*-ксилола.¹⁴ Кипящая в пределах 160—190° фракция, получаемая частью из легкого, а частью из среднего масла после удаления нафталина и фенолов, содержит *n*-этилтолуол (т. кип. 162°), мезитилен (т. кип. 164,6°), 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол, т. кип. 169,2°), кумарон (т. кип. 173—175°) и инден (т. кип. 182°). Единственным веществом, применяемым — да и то в очень малых количествах — в анилинокрасочном производстве, является псевдокумол. Получаемую в результате перегонки фракцию (165—175°) обрабатывают концентрированной серной кислотой. При этом мезитилен остается неизменным, а кумарон полимеризуется в желтую смолу, дающую после перегонки светлое вещество (т. пл. 50—60°). Этот полимер используют в лакокрасочном производстве. Псевдокумол и *n*-этилтолуол сульфуруют и растворяют. Сульфокислоты разделяют путем растворения в 50% серной кислоте, в которой псевдокумол-сульфокислота растворима гораздо хуже. Исходные углеводороды регенерируют гидролизом сульфокислот.

Из фракции сольвент-нафты, кипящей выше 180°, можно выделить бензойную кислоту и инден. Бензонитрил (т. кип. 191°), присутствующий в этой фракции, может быть выделен в виде бензойной кислоты после омыления концентрированной щелочью. Если обработанную сольвент-нафту подвергнуть фракционированию и погон 181°—182° нагреть с 10% (по весу) количеством металлического натрия при 165°, то можно выделить инден в виде натриевого производного. Углеводород из последнего регенерируют гидролизом при помощи воды. Кроме использования индена как сырья для лаковых смол, он интересен тем, что при пиролизе дает хризен с 60% выходом.

Тяжелое масло содержит некоторое количество нафталина, значение которого непрерывно возрастает. Поэтому тяжелые масла тщательно собираются после отделения каждой фракции.

К счастью, нафталин является одной из наиболее распространенных составляющих смолы — некоторые смолы содержат 10—11% нафталина. При стоянии тяжелого масла нафталин выкристаллизовывается и отделяется на центрифуге. Основными источниками нафталина служат среднее (карболовое) и тяжелое масла, из которых он выкристаллизовывается при отстаивании

¹³ Clarke, Taylor, JACS 45, 830 (1923); Löfgren, Svensk. Kem. Tid. 60, 281 (1948).

¹⁴ Arnold, англ. пат. 585076.

в низких прямоугольных чанах. Масло затем сливают через отверстие в дне чана, а кристаллический осадок центрифугируют для полного удаления масла. Полученный нафталин, плавящийся на этой стадии при 75°, подвергают холодному и горячему прессованию под давлением в 350 атмосфер, после чего температура плавления возрастает до 79°. Дальнейшая очистка производится горячим прессованием, обработкой серной кислотой и щелочью и, наконец, перегонкой.

Потребность анилинокрасочной промышленности в нафталине велика. Он идет на получение нафтолов, нафтиламин и их сульфокислот — промежуточных продуктов в синтезе азокрасителей — и для превращения во фталевый ангидрид, используемый в синтезе производных антрахинона.¹⁵ Потребителями фталевого ангидрида являются производства пластмасс и лаков, которые и поглощают значительную часть вырабатываемого нафталина. Нафталин применяется также как средство от моли, однако значение его уменьшается из-за резкого запаха и вследствие открытия более эффективных антисептиков и инсектицидов. Значительные количества нафталина используются также для гидрирования до тетрагидро- и декагидронафталинов (тетралин и декалин), применяемых в качестве растворителей.

При подщелачивании кислых экстрактов легкого масла выделяется коричневое масло, содержащее анилин, пиридин, хиолин, изохиолин и другие основания. Пиридиновые основания могут быть получены и из карболового масла. В анилинокрасочной промышленности обычно не требуется чистого пиридина, так как для применения в качестве растворителя, основания и конденсирующего агента пригодны и смешанные пиридиновые основания. Однако все растущими потребителями чистого пиридина являются фармацевтическая промышленность и производство вспомогательных веществ для текстильной промышленности. Пиридин может быть выделен из смеси оснований фракционной перегонкой.

После удаления нафталина из карболового масла извлекают фенолы с помощью теплого слабого раствора каустической соды.¹⁶ Продувкой пара через щелочной экстракт удаляют летучие углеводороды и основания. Это «обезмасливание» может быть дополнено пропусканьем экстракта через насадочную колонну, нагретую до 100° глухим или острым паром.

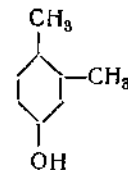
Выделенный в виде темного масла фенольный слой промывают и подвергают ряду фракционных перегонки под пониженным давлением. При этом получается кристаллический фенол, крезольная фракция и тяжелый фенольный дестиллат, состоящий в основном

¹⁵ Получение, очистка и химия нафталина см. Thorgre, Dictionary of Applied Chemistry VIII, стр. 263, London, 1947.

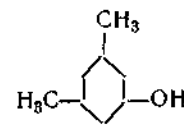
¹⁶ В «феносольван»-процессе фенол экстрагируют из аммиачной жидкости газового дегтя с помощью бутилацетата или другого аналогичного растворителя; см. Lowenstein-Lom и др. Petroleum 10, 82 (1947).

из ксиленолов. Один из способов выделения чистого фенола состоит в перегонке сырого фенола и отборе фракции 175—210°, содержащей свыше 40% фенола. При охлаждении до 10° выкристаллизовывается фенол с небольшим содержанием крезолов. Кристаллы отделяют центрифугированием, смешивают с 15% (вес.) количеством воды и охлаждают до -10°, когда выкристаллизовывается фенол-моногидрат (т. пл. 17,2°). Перегонка моногидрата и, если это необходимо, последующая вакуум-перегонка дают, наконец, чистый фенол. Сырой крезол содержит по 35—40% *o*-крезола (т. кип. 191°) и *m*-крезола (т. кип. 202°) и около 25% *n*-изомера (т. кип. 201°). Хотя *o*-крезол кипит лишь на 10° ниже двух других изомеров, развитие техники ректификационных колонн позволяет отделять чистый *o*-крезол с помощью фракционной перегонки. *m*- и *n*-Изомеры разделяют химическим методом по Рашигу: смесь сульфуруют концентрированной серной кислотой при 100°, а дальнейшее разделение основано на различии в температурах десульфирования при продувании перегретого пара через кислый раствор. При 120—130° выделяется *m*-крезол, а при 150—160° *n*-изомер. Другой метод состоит в разделении самих сульфокислот дробной кристаллизацией, до гидролиза, так как *n*-крезолсульфокислота обладает меньшей растворимостью. *m*-Крезол может быть отделен в виде соединения с мочевиной, которое затем омыляется водой. Другие методы разделения *m*- и *n*-крезолов основаны на образовании продуктов присоединения со щавелевой кислотой,¹⁷ на дробной кристаллизации эфиров фосфорной кислоты¹⁸ и на алкилировании с помощью олефинов.¹⁹

Из каменноугольной смолы в технике выделяют *o*-4-, *m*-4-, *n*-2- и *m*-5-ксиленолы. Методы разделения их основаны на различной растворимости в 25% растворе каустической соды и на процессах сульфирования — десульфирования.²⁰ Преобладающим изомером является *m*-5-ксиленол. Он же имеет наибольшее значение, так как *n*-положение и оба *o*-положения к гидроксильной группе свободны для конденсации с формальдегидом, что позволяет применять его для производства пластмасс. *o*-4-Ксиленол применяется для производства лаковых смол



o-4-Ксиленол



m-5-Ксиленол

¹⁷ Engel, ам. пат. 2095801; Gould, ам. пат. 2099109.

¹⁸ Kotake, япон. пат. 133250.

¹⁹ Stevens Ind. Eng. Chem. 35, 655 (1943).

²⁰ Brückner, Z. angew. Chem. 41, 1043, 1062 (1928). Kester, Ind. Eng. Chem. 24, 770 (1932); см. также Cislak and Otto, ам. пат. 2456581—2.

Крезолы и ксиленолы находят ограниченное применение в анилинокрасочной промышленности, а фенол легко синтезируется из бензола. Поэтому фенольное масло, наряду с тем, что из него получают отдельные индивидуальные вещества, используется как дезинфицирующее средство. Крезолы — более сильные антисептики и бактерициды, чем чистый фенол. Фракции сырого крезоло применяются в различном виде для дезинфицирующих целей: в виде раствора щелочных солей (тип сольвеола) или мыльной эмульсии свободных фенолов (тип лизола). Более сильные дезинфицирующие средства и антисептики получают при хлорировании крезолов, особенно *m*-крезола и *m*-5-ксиленола (3,5-ксиленол). Технический крезол (особенно с высоким содержанием ксиленола) служит смазывающим агентом при мерсеризации хлопка.

Освобожденные от нафталина тяжелые масла обычно разгоняют на три фракции: первая — небольшая фенольная фракция; вторая — основная фракция, содержащая метилнафталины и аценафтен, кристаллизующиеся при охлаждении, и остаток, присоединяемый к антраценовому маслу. Из погона с узкими температурными пределами легко кристаллизуется аценафтен, однако он загрязнен флуореном. Очистка достигается перекристаллизацией из таких растворителей, как спирт или лигрон. Из фракции 240—255° могут быть получены индол и α - и β -метилнафталины.²¹ Из фракции 260—270° были выделены семь из десяти возможных диметилнафталинов (см. табл. 1, стр. 45). При охлаждении фракции 280—290° выделяется большое количество смешанных кристаллов, содержащих в основном аценафтен, окись дифенила и флуорен. Чистая окись дифенила²² плавится при 82,8—83°; окись дифенила, получаемая из каменноугольной смолы, содержит аценафтан и флуорен (до 20% последнего), но ее точка плавления лишь немногим ниже 82,8°. Из остаточного масла были выделены 2,3,6- и 1,3,7-триметилнафталины. 3-Метилиндол (скатол) был выделен путем тщательной фракционной разгонки индолового масла, кипящего в основном между 267 и 270°.¹⁰ Скатола встречается вместе с 2-, 5- и 7-изомерами и отделение его основано на том, что из всех четырех соединений он один не образует карбоновой кислоты при обработке натриевого производного углекислым газом.

Тяжелое масло находит себе применение как таковое, так что его разгонка производится только из-за потребности в аценафтене и некоторых других составляющих. Тяжелое масло используется для извлечения ароматических углеводородов из каменноугольного газа, для пропитки лесоматериалов для предохранения от гниения, для производства ламповой сажи и в качестве топлива.

²¹ Выделение α - и β -метилнафталинов в больших масштабах, основанное на процессе сульфирования и десульфирования, см. Coullson, J. Soc. Chem. Ind. 60, 123 (1941); 62, 177 (1943).

²² Williams, Nature 162, 925 (1948).

¹⁰ См. стр. 51.

Антраценовое масло содержит фенолы, нафталин, дифенил, фенантрен, карбазол, акридин и только 2—4% антрацена. Выделение антрацена, достаточно чистого для окисления в антрахинон, является длительным процессом, практикуемым, однако, в Европе. В США антрахинон получается исключительно из фталевого ангидрида. Одной из причин переработки антраценового масла является растущая потребность в карбазоле. Последний служит сырьем для широко применяющегося красителя (Гидронового синего), синтетических смол с ценными электротехническими качествами (полимер N-винилкарбазола; Лувикан IG²³) и инсектицида — тетранитрокарбазола. Возможно, однако, и синтетическое получение карбазола. Если сырой антрацен не используют для очистки, то его применяют для производства газовой сажи. После охлаждения масло образует зеленую флуоресцирующую мазеобразную массу, и фильтрование через вакуумфильтр дает осадок с 15% содержанием антрацена. Холодное и горячее прессование под давлением 200—300 атмосфер повышает его содержание до 40%. Промывка сольвент-нафтой и пиридином (или другими подходящими растворителями, например ацетоном или высококипящими фенолами), в которых примеси растворяются лучше, чем антрацен, дает продукт, состоящий в основном из антрацена (около 80%) и карбазола. Старый метод отделения карбазола состоял в нагревании смеси с едким кали до 230°, когда калиевое производное карбазола отслаивается.²⁴ В настоящее время карбазол растворяют в пиridине. Сырой антрацен, содержащий 20—25% карбазола, может быть доведен до 94—95% чистоты двумя экстракциями горячими пиридиновыми основаниями (т. кип. 130—150°) при 90°, охлаждением до 20° и фильтрацией. Последующая кристаллизация из пиridина повышает чистоту до 97%.^{24a} Затем антрацен высушивают под вакуумом, причем перед открытием сушилки необходимо продуть ее азотом, так как в противном случае может произойти взрыв.²⁵ Возгонка полученного антрацена дает вещество 99,9% чистоты. В непрерывном процессе отделения карбазола от антрацена²⁶ бензол перколируют через слой сырого антрацена, затем раствор промывают 80—86% серной кислотой при 20—30°. Сульфат карбазола выделяют из кислоты разбавлением. Из бензола выделяется почти чистый антрацен, а бензол возвращается в производство. Антрацен 90—95% чистоты перегоняют с перегретым паром и получают вещество в виде очень мелкого порошка, идущего на окисление в антрахинон.

²³ Получение и полимеризацию N-винилкарбазола см. BIOS 746.

²⁴ Процесс плавления для отделения карбазола от спекшегося антрацена усовершенствован Koppers Co., ам. пат. 2419969. О процессе с использованием малеинового ангидрида см. Insinger and Koppers Co., ам. пат. 2440688.

^{24a} Hatton, May (англ. пат. 611554) предлагают использовать циклогексилламин.

²⁵ BIOS 939.

²⁶ Weinmayr and du Pont, ам. пат. 2242842.

В промывных жидкостях сырого антрацена находится фенантрен, так как он более растворим в органических растворителях, чем антрацен. Извлечение чистого фенантрена затруднено из-за его способности давать смешанные кристаллы с антраценом, флуореном, карбазолом и окисью дифенила. Были предложены различные лабораторные методы разделения, основанные на селективной растворимости, обработке металлическим натрием²⁷ и более легком окислении антрацена до хинона. Фенантренхинон используется в лабораторной практике для характеристики *o*-диаминов, с которыми он образует хорошо кристаллизующиеся азины. Но ни фенантрен, ни фенантренхинон не представляют большого интереса для анилино-красочной промышленности.

Из пиридиновых промывных растворов антрацена может быть выделен также карбазол, который очищают двукратной кристаллизацией из сольвент-нафты. Если полностью отогнать пиридин, применявшийся для промывки антрацена, с сухим паром под пониженным давлением, то можно получить 97—98% карбазол с выходом около 74% от всего содержащегося в остатках антрацена карбазола.²⁵ Сухой остаток нагревают с хлорбензолом при 140° с механическим размешиванием, охлаждают до 40° и прекращают перемешивание. Более тяжелый карбазол оседает на дно, а слой жидкости и суспендированные в ней примеси сифонируют. Обработку повторяют, и остатки растворителя отделяют от карбазола в вакуум-сушилке. Содержание карбазола во фракциях каменноугольной смолы определяют отделением *N*-нитрозокарбазола, разрушением последнего нагреванием с раствором сернистого железа и измерением объема выделившихся газов.²⁸ Карбазол может быть определен также в виде пикрата.

Пирен и хризен.²⁹ Хризен, флуорен и флуорантен наряду с пиреном, который применяется как сырье для красителей, подвергаются все более широким исследованиям как возможные источники получения кубовых красителей.³⁰ Как пирен, так и хризен были открыты в каменноугольной смоле Лораном (1837), причем хризен получил свое название из-за золотисто-желтой окраски. Либманн (1871) получил хризен в виде бесцветного вещества, отделив хроматографированием нафтацен — главную окрашивающую примесь.³¹ Технический хризен, получаемый из каменноугольной смолы, содержит также 1,4% серусодержащих соединений, которые

могут быть удалены обработкой металлическим натрием.³² Из фракции, кипящей в пределах 370—390°, могут быть выделены пирен и флуорантен.³³ Их разделение основано на образовании флуорантена при обработке металлическим натрием натриевого производного. Последнее после гидролиза и перегонки образует тетрагидрофлуорантен, дегидрируемый селеном до флуорантена. Изучая хроматографическую адсорбцию ароматических соединений на специальном сорбенте, Юкава³⁴ выделил из антраценового масла антрацен, карбазол, нафтацен, 1,2,5,6-дибензантрацен, хризен, флуорен и фенантрен.

Пек, остающийся в кубе после первичной перегонки смолы, до последнего времени использовался для дорожного строительства и аналогичных целей. Однако пек (схема 1, стр. 43) является источником пирена и хризена,³⁵ которые могут быть выделены перегонкой с паром, сопровождаемой фракционной перегонкой и кристаллизацией из сольвент-нафты.³⁶ Оставшийся твердый пек может быть подвергнут сухой перегонке в специальных печах, в результате чего получается газ, топливные масла и кокс.

Пирен может быть выделен перегонкой фракции гидрированного каменного угля или смолы.³⁷ Смесь трихлор- и тетрахлорпиренов может быть получена при хлорировании содержащих пирен фракций смолы или гидрированного угля в таком растворителе, как нитробензол.³⁸

Случаи кожного рака у работающих на заводах, производящих каменноугольную смолу, указывали на присутствие в смоле полициклических углеводородов.

Используя флуоресцентную спектроскопию для наблюдения за процессом увеличения концентрации, Кук³⁹ выделил 7 г чистого 2,3-бензпирена (I), весьма сильного канцерогенного вещества, из двух тонн пека. Применяя хроматографию, Винтерштейн и Феттер⁴⁰ смогли выделить 2,5 г этого углеводорода из 3,5 кг фракций каменноугольной смолы, кипящей выше 450°. 1,2-Бензантрацен (II), также присутствующий в каменноугольной смоле, не проявляет канцерогенных свойств или проявляет их очень слабо, хотя он и

³² von Braun, Irmisch, Ber. 65, 883 (1932).

³³ Kruber, Ber. 64, 84 (1931); см. также Coulson, Chemistry and Industry 60, 699 (1941).

³⁴ J. Chem. Soc. Japan 63, 150 (1942).

³⁵ IG., герм. пат. 654082, 654791.

³⁶ См. также Curtis, ам. пат. 2419011.

³⁷ IG., герм. пат. 435254.

³⁸ Carter and ICI, англ. пат. 584770.

³⁹ Cook, Hewett, Hieger, JCS 395 (1933); см. также Berenblum, Nature 156, 601 (1945).

⁴⁰ Z. physiol. Chem. 230, 169 (1934).

²⁷ Jeanes, Adams, JACS 59, 2608 (1937).

²⁸ См. стр. 57.

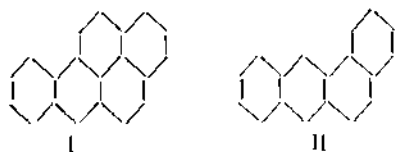
²⁹ BIOS 1363; см. также Coulson, Biddiscombe, Analyst 74, 46 (1949).

³⁰ См. также гл. XXXII.

³¹ Немецкая практика по получению и использованию углеводородов из высококипящих фракций каменноугольной смолы приведена в BIOS 1783.

³² Winterstein, Schon, Vettez, Z. physiol. Chem. 230, 158 (1934); см. также Wieland, Müller, Ann. 564, 199 (1949).

является исходным углеводородом, большинство производных которого — сильные канцерогенные вещества



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ⁴¹

Различие в составе каменноугольной смолы, получаемой из разных углей, постепенно сглаживается с ростом температуры сухой перегонки, так как происходящий при высокой температуре пиролиз приводит к образованию одинаковых продуктов. При низких температурах образуется меньше пека. Выход смолы выше (18—20 галлонов вместо 8—12 из одной тонны угля при высокотемпературной сухой перегонке). Состав смолы в этом случае больше зависит от качества угля и температуры процесса, чем при обычной сухой перегонке. Сухая перегонка, проводимая при 600°, дает смолу высокого качества и бездымное бытовое топливо. Этот процесс особенно пригоден для мелких углей, богатых летучими. Важным продуктом низкотемпературной сухой перегонки является авиационный бензин с высоким октановым числом, получаемый извлечением из газа, аналогично процессу извлечения бензола и толуола из коксового газа тяжелыми маслами. Низкотемпературная смола (удельный вес около 1) содержит очень мало бензола, толуола, нафталина или антрацена, но в ее состав входят 15—20% фенолов ⁴² и 85—80% алканов, алкенов, нафтенных и резиноидов. Характерной реакцией, происходящей во время низкотемпературного процесса, является алкилирование ароматических систем; в то время как смола содержит мало фенола, пиридина и антрацена, С-метилпроизводные являются главной составной частью ароматических соединений. ⁴³ Низкотемпературная смола не представляет интереса как сырье для анилинокрасочной промышленности. Она используется в основном как топливо и для дезинфекционных целей.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

Получение ароматических углеводородов из нефти стало возможно в последние годы. Большинство нефтей содержат ароматические вещества. Сырая борнейская нефть, содержащая до 30—40%

⁴¹ Обзор продуктов, выделенных при низкотемпературной сухой перегонке, см. Bristow, J. Inst. Fuel 20, 109 (1947).

⁴² Низкотемпературная сухая перегонка, применявшаяся в Германии, и получение фенолов описаны в BIOS 938.

⁴³ Morgan, Pratt, British Chemical Industry, стр. 224, London, 1938.

ароматических соединений, использовалась для производства толуола в период первой мировой войны. ⁴⁴ Когда высококипящие фракции нефти подвергаются воздействию высоких температур и давлений, происходит расщепление на меньшие молекулы, а при определенных условиях — дегидрирование и образование углеводородов бензольного ряда. Продукты обладают тем преимуществом, что среди них не присутствуют фенолы, основания и серусодержащие соединения. Главной целью крекинга нефти, применяемого в огромных масштабах, обычно является получение высококачественных бензинов, но могут быть выделены также бензол и толуол. Возможность получения бензола и толуола из каменноугольной смолы зависит от количества побочных продуктов коксования, и поэтому понятна большая ценность независимого источника этих важных первичных материалов органической химической промышленности. Особенно это важно в военное время, когда потребность в химикатах — производных ароматических углеводородов — резко возрастает. В течение второй мировой войны США получали основную массу толуола для нитрования от нефтяной промышленности. Еще в 1925 году производные нефти составляли менее 0,1% всех органических веществ, производимых в США, и состояли из изопропилового спирта и нескольких хлорированных углеводородов. В настоящее время 28% общего производства органических веществ получается из нефти или природного газа. Ряд получаемых из нефти углеводородов начинается с метана. Крекинг-процесс, гидрирование, алкилирование и реакции полимеризации позволяют приготовить много новых органических производных. В сырой нефти находятся также азот-, серу- и кислородсодержащие соединения и фенолы, которые могут быть выделены. Производство крезолов из нефти превысило в 1945 г. 10 млн. фунтов, что составляет 35% общего производства крезолов в США. ⁴⁵

Производство ароматических углеводородов из лигроиновой и нафтенной (циклопарафиновой) фракций нефти включает сложную систему реакций расщепления на меньшие молекулы, полимеризации и дегидрогенизации. В технике используют много процессов, а также различное сырье, температуру, давление и катализаторы. В крекинг-процессе применяют высокое давление и очень непродолжительное время обработки (несколько секунд). Для повышения образования ароматических углеводородов применяют такие катализаторы, как окиси кремния, алюминия и марганца (катализатор Гудри) и окись хрома. При обработке тяжелых лигроиновых и нафтенных фракций водородом при температуре порядка 300° и

⁴⁴ Обзор химической очистки ароматических углеводородов нефти см. Brandt, Lee, Wadsworth, Ind. Eng. Chem. 39, 1011 (1947). Получение ароматических углеводородов для авиационного горючего экстракцией нефтяных фракций см. Moy, Ind. Chemist 24, 433 (1948); см. также Weiss, Chem. Eng. News 27, 972 (1949).

⁴⁵ Eglhoff, Ind. Chemist 23, 616 (1947).

определенных условиях октановое число возрастает и происходит ароматизация с образованием бензола, толуола и ксилолов в различных отношениях. Толуол получается с хорошим выходом из нафтеновых фракций, кипящих при 65—130°, или из других углеводородных масел, кипящих в пределах 65—290° при обработке последних водородом. Процесс при 260° ведут в присутствии дегидрирующих катализаторов (глинозема, содержащего 1—20% окиси молибдена, хрома, кобальта, никеля, титана или ванадия). Ароматические соединения извлекаются жидкой двуокисью серы при температуре от —34 до —55°. ⁴⁶ Этот процесс каталитического гидрирования нефтепродуктов был разработан в США во время войны ввиду возросшего спроса на толуол. Другие фракции нефти при этом отделяли и из них получали высококачественный керосин. На заводах в Лейне для каталитического дегидрирования нафтен в ароматические углеводороды применяли так называемый DHD-процесс (Dehydrogenation-Hoch-Druck — дегидрирование при высоком давлении), идущий в присутствии 10% окиси молибдена или глинозема в качестве катализатора. ⁴⁷ В процессе Catagole применяются катализаторы, позволяющие получать почти все ароматические продукты. ⁴⁸ На заводах Petrochemicals в Англии ожидается получение по 3000—5500 т чистых бензола и толуола, 1000—1500 т нафталина и ряда других ароматических углеводородов.

Методы ароматизации природного и крекинг-газа успешно разрабатываются, и последним нововведением является использование индивидуальных углеводородов. Так, *n*-гептан превращается с 90% выходом в толуол при дегидрировании над окисями алюминия, хрома и молибдена. Толуол с выходом 51—57% получается в так называемом «Британском процессе» при использовании *n*-гептана (выделенного из масла Фишер-Тропша) и хромового кислотного катализатора, нанесенного на активный глинозем. ⁴⁹ При применении любого процесса ароматизации превращение никогда не проходит нацело, и ароматические углеводороды должны быть отделены от неароматических. Лишь затем производят выделение индивидуальных веществ. Обычно применяют фракционную перегонку, азеотропную перегонку ⁵⁰ с использованием метанола, метилэтилкетона ⁵¹ или фенола в качестве переносчика и химическую очистку. ⁴⁴ Применяется также комбинация фракционной и азеотропной разгонки и кислотной обработки. ⁵² Ароматические соединения могут быть отделены в виде комплекса с жидким фтороводородом, содер-

⁴⁶ Standard Oil Co. англ. пат. 577171, 577282.

⁴⁷ CIOS Item 30, File XXXII-107.

⁴⁸ Madaras, Dyer 100, 361 (1948).

⁴⁹ Sawley et al., J. Inst. Petroleum 32, 660 (1946).

⁵⁰ Reed, Holt, ам. пат. 2413245.

⁵¹ Lake, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 41, 327 (1945).

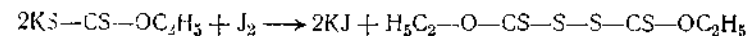
⁴⁴ См. стр. 61.

⁵² Waldron, ам. пат. 2419521.

жащим трифторид бора. ⁵³ Для отделения толуола от парафиновых углеводородов хорошим растворителем является жидкая двуокись серы. ⁵⁴

ИСПЫТАНИЯ И СТАНДАРТЫ ЧИСТОТЫ ⁵⁵

Бензол и толуол одинаковой чистоты как исходные материалы для производства красителей обычно описываются как «чистые для нитрования», так как именно этот процесс требует применения наиболее чистых веществ. «Чистый бензол» по Британским стандартам ⁵⁶ должен обладать следующими свойствами: иметь цвет не более темный, чем цвет раствора 0,8 мл 0,1 н. бихромата калия и 12 мл 0,1 н. сульфата кобальта в 1 л дистиллированной воды и удельный вес при 15,5° от 0,880 до 0,885; не содержать нерастворимой воды и других примесей; перегоняться в пределах 79,5°—80,5°; не темнеть и не мутнеть при встряхивании с 95% серной кислотой; содержать не более 0,2% серы, из них не более 0,1% серы в виде сероуглерода; содержать коррозионную серу в количествах не более чем нужно для слабого обесцвечивания медной пластинки; давать отрицательную реакцию на сероводород и меркаптаны; быть нейтральным по смешанному индикатору — Бромкрезоловому зеленому и Ализариновому красному S и, наконец, давать не более 10 мг твердого осадка при выпаривании 100 мл. Общее содержание серы определяют разбавлением навески спиртом и сжиганием ее на горелке. Затем продукты горения обрабатывают нейтральным раствором перекиси водорода и титруют общую кислотность раствором соды. Сероуглерод определяют обработкой образца спиртовым едким кали и нитрованием ксантогената калия иодом с образованием иодистого калия и диксантогената



Определение тиофена основано на образовании продукта присоединения с основным сульфатом ртути. Но этот метод дает хорошие результаты лишь при полном отсутствии ненасыщенных углеводородов. Известная индофениловая реакция (интенсивное синее окрашивание с изатином и серной кислотой) служит чувствительной качественной реакцией на тиофен.

Соответствующая спецификация ⁵⁷ для «чистого толуола для нитрования» аналогична бензолу с учетом изменения физических свойств. Общее содержание серы — не более 0,1%.

Определение *m*-ксилола в ксилоле производят ⁵⁸ обработкой азотной кислотой при определенных условиях, кристаллизацией

⁵³ Burk and Standard Oil Co., ам. пат. 2313744

⁵⁴ Kimball, ам. пат. 2410166.

⁵⁵ Standard Methods for Testing Tar and its Products, Standardization of Tar Products Test Committee, London, 1938.

⁵⁶ British Standard Specification № 135 (1939).

⁵⁷ British Standard Specification № 805 (1939).

⁵⁸ Reichel, Chem. Ztg. 55, 744 (1931).

тринитро-*m*-ксилола из ацетона и его весовым определением. При этом вносят поправку на оставшееся в растворе вещество.

Нафталин летуч уже при комнатной температуре и поэтому простейшая проба на чистоту состоит в испарении взвешенного количества на воздухе: вещество должно быть все время бесцветным и не должно оставаться никакого осадка. Продажный нафталин практически чист. Главным испытанием служит точка кристаллизации. Для этого расплавленный нафталин охлаждают в стандартном аппарате и отмечают температуру через каждые полминуты. Температура кристаллизации отвечает тем первым пяти последовательным значениям, которые не различаются более чем на 0,05°. Важно также отсутствие парафинов и олефинов, что определяется пробой с концентрированной или 98—99% серной кислотой. Качественные пробы на пиридиновые основания и фенолы должны быть отрицательными.

Антрацен — блестящие листочки с сине-фиолетовой флуоресценцией как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии. Для производства антрахинона не требуется химически чистого антрацена — достаточен продукт 90% чистоты, хотя чем чище окисляемый антрацен, тем легче выделение получаемого антрахинона. Однако продажные образцы могут содержать лишь до 30% антрацена, и поэтому необходим метод определения. Стандартный процесс⁵⁹ состоит в окислении образца хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте и разбавлении водой. Выделяющийся при этом осадок сырого антрахинона отфильтровывают, отделяют от примеси многократными обработками кипящим 1% раствором каустической соды и десятикратным весовым количеством 10% олеума при 100°, промывают, сушат и взвешивают продукт. Наконец осадок возгоняют нагреванием на слабом пламени и остаток взвешивают. Разность весов показывает количество чистого антрахинона. Определение антрацена может быть проведено конденсацией с малеиновым ангидридом и титрованием избытка реагента. Антрацен, применяемый для производства красителей, должен быть свободен от карбазола. Содержание карбазола (более 6%) может быть определено колориметрически, так как продукт конденсации карбазола с салициловым альдегидом в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии серной кислоты окрашен в синий цвет.⁶⁰

Фенол быстро розовеет на воздухе. Главной физической пробой служит определение температуры плавления. При 16° фенол растворяется в 15 весовых частях воды, причем растворимость быстро растет, и при 84° фенол смешивается с водой во всех отношениях. При комнатной температуре фенол растворяет небольшое количество воды, достаточное для расплавления кристаллов, так что твердый кристаллический вид продукта служит хорошей гарантией чистоты. Метод количественного определения фенола заключается в раство-

⁵⁹ Rhodes, Nichols, Morse, Ind. Eng. Chem. 17, 839 (1925).

⁶⁰ Strafford, Stubbings, Rec. trav. chim. 67, 918 (1948).

рении в водной каустической соде, добавлении стандартного раствора иода для образования триодфенола и титровании избытка иода тиосульфатом. Растворимость в водной каустической соде и отсутствие запаха нафталина или других ароматических углеводородов при нагревании раствора служит хорошей, часто применяемой на практике пробой на чистоту.

Определение количества фенола в фенол-крезольных смесях, содержащих 20% фенола, проводится по точке застывания смеси и сравнению ее с таблицами точек застывания стандартных смесей.

Определение *m*-крезола в смеси крезолов производят обработкой 62% азотной кислотой и концентрированной серной кислотой при 100° (Рашиг, 1900). При этом *m*-крезол образует тринитросоединение, которое взвешивают. Остальные изомеры окисляются до щавелевой кислоты. *o*-Крезол, присутствующий в фенол-крезольной смеси в количестве более, чем 40%, может быть определен путем установления точки застывания смеси образца с цинеолом и сравнения ее со стандартной кривой температур застывания.⁶¹ Определение фенолов и крезолов в смеси может быть произведено с помощью изучения ультрафиолетовых спектров поглощения паров.⁶²

Карбазол (бесцветные листочки) может быть количественно определен бромированием до тетрабромпроизводного в уксусной кислоте. Характерной цветной реакцией на карбазол служит взаимодействие с изатином в серной кислоте, ведущее к темносинему окрашиванию, а также реакция с щавелевой кислотой при 200°, дающая «карбазоловую смесь».

СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ряд веществ, встречающихся в каменноугольной смоле, чаще синтезируют из простых углеводородов: бензола, толуола и нафталина. Термин «исходные вещества каменноугольной смолы» должен быть ограничен лишь теми веществами, которые получают непосредственно из каменноугольной смолы как промышленного источника.

Фенол — это и исходное вещество и полупродукт, так как и фенол из каменноугольной смолы и фенол, синтезированный из бензола, являются продажными техническими продуктами. Ряд других исходных веществ из каменноугольной смолы может быть синтезирован технически доступными способами, исходя из более простых веществ, из каменноугольной смолы или из ароматических углеводородов, полученных ароматизацией нефтяных фракций. Эти взаимные превращения в некоторых случаях представляют интерес, так как

⁶¹ Potter, Williams, J. Soc. Chem. Ind. 51, 59T (1932). Обзор методов анализов крезолов; см. Mille Sansin, Ann. chim. anal. (III), 21, 89 (1939).

⁶² Robertson, Ginsburg, Matsen, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 746 (1946).

они проливают свет на реакции, происходящие в процессе сухой перегонки угля и разгонки образующейся смолы. С коммерческой точки зрения они также важны, так как потребность в отдельных исходных продуктах подвержена колебаниям из-за замены одних исходных веществ другими. Особые требования предъявляет военная промышленность. Ряд примеров приведен ниже.

Дибензил получается с 90—100% выходом при взаимодействии бензола с дихлорэтиленом в присутствии алюминия и хлористого алюминия.⁶³ Дибензил же может быть превращен⁶⁴ в смесь толуола и этилбензола при действии водорода в присутствии катализатора (хлористого цинка и глинозема) при 400° и давлении в 100 атмосфер. При пропускании смеси бензола и 8% диметилового эфира над фосфатным катализатором при 400° и 200 атмосферах давления получается смесь углеводородов, содержащая 18% толуола, 4% ксилола и 4% полиметилбензолов.⁶⁵ Толуол может быть получен пиролизом ксилола или богатых ксилолом фракций при 600—1000° в присутствии водорода или водородсодержащих газов.⁶⁶ Интересен процесс производства толуола из фталевой кислоты или ее ангидрида каталитическим гидрированием при 400° и 200 атмосферах давления над окисью ванадия или молибдена.⁶⁷ При взаимодействии нафталина с водородом при 200 атмосферах давления в присутствии основного ацетата олова образуются бензол, толуол и *o*-ксилол.⁶⁸ Мезитилен может быть получен действием серной кислоты на ацетон⁶⁹ или конденсацией ацетона в присутствии силикагеля или глинозема,⁷⁰ или, наконец, метилированием бензола, толуола и *m*-ксилола.⁷¹ Метильные группы ксилолов мигрируют под влиянием хлористого алюминия.⁷²

Антрацен может быть получен с 35% выходом при пропускании толуола над катализатором (окиси алюминия и хрома) при 550° с последующей рециркуляцией.⁷³

В годы войны IG пыталась наладить синтетическое производство карбазола, ввиду ограничения запасов антраценового масла, идущего также и на получение газовой сажи.⁷⁴ Среди других изученных реакций Таубером был предложен синтез из *o*-нитрохлорбензола, который признан наиболее удовлетворительным. Автоконденсация *o*-нитрохлорбензола в присутствии меди дает *o,o'*-динитро-

дифенил, восстанавливаемый до диамина и циклизуемый в карбазол нагреванием с 63% фосфорной кислотой. Промышленное применение нашел и метод Моргана и Уоллса,⁷⁵ заключающийся в пиролизе *o*-фениланилина при 500—600° в присутствии пятиоксида ванадия или другого окислительного катализатора. *o*-Фениланилин получают с хорошим выходом из дифенила, а последний легко готовят пиролизом бензола.

Хризен получается с хорошим выходом при пиролизе индена при 700° в присутствии окиси цинка или магния.⁷⁶

⁷⁵ Morgan, Walls, J. Soc. Chem. Ind. 57, 358 (1938); Conover and Monsanto Chemical Co., ам. пат. 2479211, 2481292.

⁷⁶ Spilker, Ber. 26, 1538 (1893); Wulff, Treppenhauser, ам. пат. 2056915.

⁶³ van Schaack, ор., ам. пат. 2344188.

⁶⁴ Schmerling and Universal Oil Products Co., ам. пат. 2338973.

⁶⁵ Gas Light and Coke Co., англ. пат. 577314.

⁶⁶ Stanier, Davis and South Metropolitan Gas Co., англ. пат. 569035.

⁶⁷ Griffith and Gas Light and Coke Co., англ. пат. 577816.

⁶⁸ Griffith, Plant and Gas Light and Coke Co., англ. пат. 577818.

⁶⁹ Kane (1838), Синтезы органических препаратов, I, стр. 242, ИЛ 1949.

⁷⁰ Mitchell, Reid, JACS 53, 330 (1931). IG, герм. пат. 597059.

⁷¹ Norris и др., JACS 62, 874 (1940) и предыдущие работы.

⁷² Norris, Vaala, JACS 61, 2131 (1939).

⁷³ Mattox, Grosse and Universal Oil Products Co., ам. пат. 2180814.

⁷⁴ CIOS Item № 22, File № XXVI—II.

Глава III

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Бензол, толуол, нафталин, антрацен и другие исходные вещества, получаемые из каменноугольной смолы, превращаются в красители через стадию различных промежуточных продуктов.^{1-13а} Последние получают рядом реакций, таких как сульфирование, щелочное плавление, нитрование и восстановление, хлорирование, окисление, конденсация. Эти процессы могут быть названы общими процессами органического синтеза.^{4, 14} С помощью этих методов в первичные углеводороды вводятся сульфо-, окси-, алкокси-, амино- и другие группы. В ряде случаев, например, при получении антрахинона и его производных из нафталина через фталевый ангидрид, происходит синтез новых кольцевых систем. Химия промежуточных продуктов для красителей включает почти всю химию ароматического ряда и многие из промежуточных продуктов широко используются вне производства красителей.¹⁵

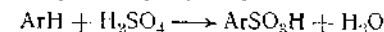
Из-за большого разнообразия промежуточных продуктов и процессов их получения и относительно широких масштабов даже небольшого отдельного предприятия производство промежуточных продуктов часто представляет большие трудности, чем их превращение в красители. Поэтому предприятия, обладающие ограниченными материальными возможностями, обычно используют для синтеза кра-

сителей промежуточные продукты, получающиеся в другом месте. В то же время понятно, что отечественное производство красителей должно основываться на дешевых полупродуктах, доступных внутри страны. Поэтому главные страны по производству красителей в большей или меньшей степени сами обеспечивают себя полупродуктами. Накопленный как следствие этого опыт привел к развитию других отраслей органической химической промышленности. Имеются в виду процессы каталитического восстановления и окисления, реакции, идущие под высоким давлением, проектирование, строительство и эксплуатация специальных заводов.

В этой главе описаны промежуточные продукты, широко применяемые в производстве красителей. Те же промежуточные продукты, применение которых ограничено одним индивидуальным красителем (например, фенилглицин в производстве индиго) или рядом красителей одного типа (например, фенилгидразин и его производные в производстве пиразолонов, бензантрон в производстве дибензантрона и аналогичных ему кубовых красителей), разобраны более подробно вместе с соответствующими красителями.

СУЛЬФИРОВАНИЕ

Ароматические соединения обладают характерным свойством: они вступают в реакцию с концентрированной или дымящей серной кислотой, выделяя воду и образуя сульфокислоты¹⁶



Однако легкость протекания сульфирования весьма различна. Бензол и толуол сульфируются на холоду, в то время как сульфирование антрахинона требует применения олеума и высоких температур. В ряде случаев сульфирование может быть проведено с помощью серной кислоты¹⁷ при нагревании или с помощью олеума при более низких температурах, поэтому в случаях разлагающихся веществ удобнее применение олеума. Но при необходимости применения олеума при высоких температурах трудно остановить реакцию на стадии образования моносulfокислоты. При сульфировании полиалкилбензолов, полигалогидропроизводных бензола или галогидропроизводных полналкилбензола может происходить миграция алкильной группы или атома галоида.¹⁸ Сульфирование ароматических

¹ Cain, The Manufacture of Intermediate Products for Dyes, 2nd ed., London, 1919.

² Davidson, Intermediates for Dyestuffs, London, 1926.

³ Fierz-David, Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5th ed., Wien, 1943.

⁴ Groggin's, Unit Processes in Organic Synthesis, 3rd ed., New York, 1947. Современный обзор см. Ind. Eng. Chem., 41, 1821 (1949).

⁵ Обширный материал по химии промежуточных продуктов нафталинового ряда см. Thorpe, Dictionary of Applied Chemistry VIII, London, стр. 263—468.

⁶⁻¹² BIOS: (6) 986; (7) 987; (8) 1149; (9) 1152; (10) 1153; (11) 1434; (12) 1493.

¹³ В BIOS 1157 приведен ряд промежуточных продуктов, но подробно они описаны лишь в материалах, перечисленных в Приложениях и в BIOS Information Section.

^{13а} [См. также монографию Н. Н. Ворожцова «Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей», 4-е изд., Госхимиздат, Москва, 1955—Прим. редактора].

¹⁴ Современный обзор в Ind. Eng. Chem., 40, 1556—1684 (1948).

¹⁵ См. поэтому кроме цитируемой нами специальной литературы монографии по органической химии.

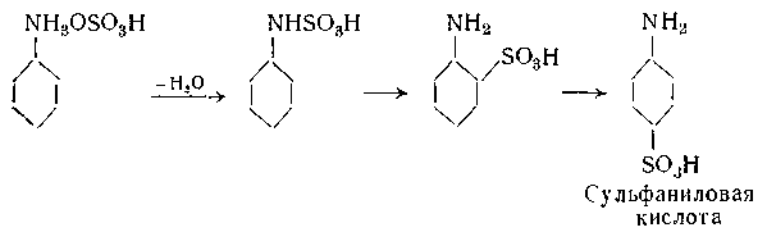
¹⁶ Прямому сульфированию ароматических соединений и их галогидропроизводных посвящен обзор Сьютера и Вестона. Органические реакции, т. 3, стр. 140—182, ИЛ, 1951. Сульфирование ароматических соединений в растворе нитробензола с помощью серной кислоты и трехокиси серы и кинетика этих реакций изучены Гнищель вудом [J. Chem. Soc. 1065 (1948)] и более ранние работы]. Факторы, влияющие на течение реакции и выход продуктов реакции и методы для количественного контроля процесса сульфирования рассмотрены Симпсом и Олсеном [Simpson, Olsen, Ind. Eng. Chem., 29, 1350 (1937)].

¹⁷ В этой главе под термином «серная кислота» понимается кислота концентрации порядка 98%.

¹⁸ Реакция Якобсона рассмотрена и проверена Смитом. Органические реакции I, стр. 492—508, ИЛ, 1948.

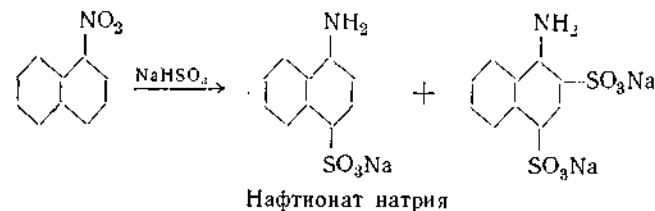
углеводородов может быть произведено с почти количественными выходами с помощью эквивалентного количества трехоксида серы^{19, 20} и двуокиси серы как растворителя, катализатора и охлаждающего агента. Катализаторами реакции сульфирования служат иод и пятиокись ванадия; трифторид бора является промотором сульфирования и нитрования.²¹ Сульфирование антрахинона олеумом обычно ведет к получению β -производного, но в присутствии окиси ртути сульфогруппа вступает в α -положение.* Другими применяемыми сульфлирующими агентами являются смесь серной кислоты и бисульфата натрия, хлорсульфоновая кислота, чаще применяемая для производства сульфохлоридов, и сульфаминовая кислота. Кристаллический аддукт, образующийся из диоксана и трехоксида серы, может служить сульфлирующим агентом для сульфирования ароматических соединений и для получения алкилсульфоэфиров.²²

Группа SO_3Na может быть введена замещением атома хлора при нагревании с водным сульфитом натрия под давлением (*n*-хлорбензальдегид \rightarrow бензальдегид-*n*-сульфонат натрия; 1,4-дихлорантрахинон \rightarrow динатриевая соль 1,4-дисульфокислоты антрахинона).²³ Важные промежуточные продукты, сульфаниловая и нафтионовая кислоты, получают путем процесса запекания, состоящего из нагревания кислого сульфата амина до 180°. При этом происходит внутримолекулярная перегруппировка и образуются аминокислоты с почти количественным выходом



Доказательства подобного механизма (Бамбергер, 1897) отнюдь не убедительны. Действие бисульфита натрия на α -нитронафталин

приводит к образованию нафтионата натрия наряду с меньшими количествами α -нафтиламина и натриевой соли 2,4-дисульфокислоты (Пириа, 1851)



Реакция протекает через стадию образования α -нитрозоафталина, α -нафтилгидроксиламина и α -нафтилсульфамата натрия.²⁴ Взаимодействие *m*-динитробензола и сульфита натрия дает натриевую соль 3-нитроанилин-4-сульфокислоты. Аналогичной реакцией в ряду антрахинона, имеющей техническое значение, является превращение 1,5-динитро-4,8-диоксиантрахинона под действием кипящего раствора бисульфита натрия в динатриевую соль 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон-3,7-дисульфокислоты (Ализарин Сафирол В).²⁵ Хинизарин (1,4-диоксиантрахинон) дает натриевую соль 2-сульфокислоты при обработке кипящим раствором сульфита натрия.

Техническое сульфирование обычно проводят при перемешивании вещества с серной кислотой в сульфураторе из чугуна или мягкой стали, снабженного рубашкой для нагрева и охлаждения, мешалкой, люком, гильзой для термометра, нижним спуском или трубой для выдавливания массы по окончании процесса. Ход процесса контролируют по растворимости реакционной массы в воде и водной щелочи. Общим методом выделения продуктов является нейтрализация известью; затем отделяют сульфат кальция, добавляют к фильтрату рассчитанное количество карбоната натрия и отфильтровывают от карбоната кальция. Наконец, фильтрат упаривают до кристаллизации сульфоната натрия или прямо используют раствор для дальнейших процессов. В ряде случаев сульфокислота может быть высолена из раствора в виде натриевой соли путем прибавления поваренной соли.

Бензолсульфокислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Бесцветные листочки, т. пл. 43—44°; $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, т. пл. 65—66°). Сульфирование бензола обычно проводят моногидратом или слабым олеумом (2 моля серной кислоты на один моль бензола). Для доведения реакции до

¹⁹ Leiserson, Vost, LeBaron, Ind. Eng. Chem. 40, 508 (1948); du Pont, англ. пат. 439056; 439093.

²⁰ Устойчивая трехокись серы («Сульфан»; General Chemical Co.) является ныне доступной в Соединенных Штатах.

²¹ Thomas, Anzilotti, Henning, Ind. Eng. Chem. 32, 408 (1940).

* [Открытие это сделано М. А. Ильинским в 1891 г. (см. М. А. Ильинский, Жизнь, труды и изобретения, стр. 41—46, М. 1938). — Прим. редактора].

²² Suter, Evans, Kiefer, JACS 60, 538 (1938).

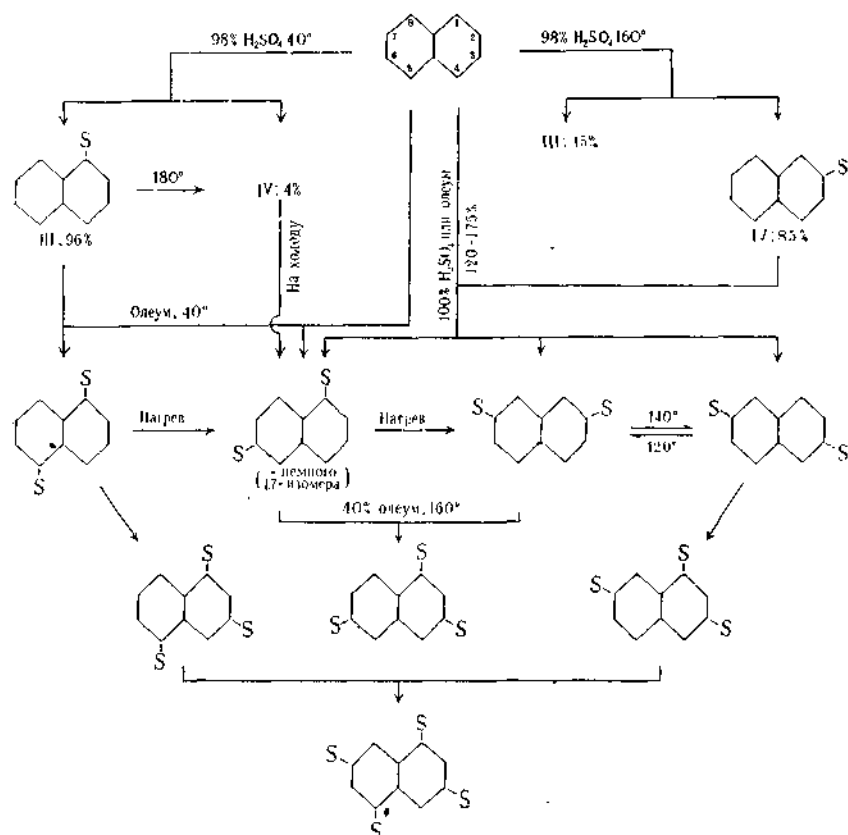
²³ Козлов, ЖОХ 17, 289 (1947)

²⁴ Sprung и др., JACS 53, 1432, 1443 (1931); 58, 225 (1936); Goldblum, Montonna, J. Org. Chem. 13, 179 (1948).

²⁵ См. гл. XXIX.

СХЕМА I

Сульфирование нафталина*

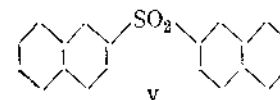


При нагревании α -сульфо кислоты с серной кислотой она медленно изомеризуется в β -производное.** Используя для моносulfирования потребное количество 98% серной кислоты и проводя реакцию при 40°, можно получить 96% α - и 4% β -изомеров. По окончании реакции сульфомассу разбавляют водой, добавляют к ней

* Во всех схемах этой главы S обозначает SO₂H.

** [Эта изомеризация является результатом реакции десulfирования. Обратимость реакции sulfирования была детально изучена И. С. Иоффе (ЖОХ 3, 437, 505 (1933); «Сульфирование органических веществ», Л. 1944). А. А. Спрысковым (ЖОХ 17, 1309 (1947), Ланцем (Вул. [5], 2, 21006 (1935) и др. Подробнее об этом см. Н. Н. Ворожцов, «Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей», стр. 82 и сл., Госхимиздат, 1950. — Прим. редактора).

известь и фильтруют. Фильтрат содержит в основном чистую кальциевую соль α -кислоты, которая лучше растворима, чем кальциевая соль β -кислоты. Обычно нет необходимости в дальнейшей очистке.³¹ β -Кислота может быть удалена в виде малорастворимой соли железа.³² Сульфирование нафталина эквивалентным количеством 96% серной кислоты при 165° дает 85% β -изомера, но при столь высокой температуре образуется небольшое количество 2,2'-динафтилсульфона (V)



К реакционной массе добавляют раствор сернокислого натрия, непросulfированный нафталин отгоняют с паром и высаливают β -соль. Она достаточно чиста для получения β -нафтола, но все же содержит некоторое количество α -изомера. Для полной очистки от α -кислоты всю массу продувают сухим паром при 160—165°. При этом происходит десulfирование α -кислоты; образующийся нафталин отгоняется с паром.³³ После охлаждения выкристаллизовывается β -кислота. α - и β -Изомеры нафталинсульфо кислоты могут быть количественно определены в смеси бромированием в определенных условиях. β -Кислота бромится и дает растворимый продукт, в то время как сульфогруппа α -изомера замещается бромом, образуя нерастворимое соединение.³⁴ Для определения используют также различную растворимость свинцовых солей обеих сульфокислот.³⁵

Четыре дисульфокислоты (1,5-, 1,6-, 2,6- и 2,7-) образуются при sulfировании нафталина моногидратом или олеумом, причем количества образующихся изомеров варьируют в зависимости от температуры. При этом вторая сульфогруппа вступает в незамещенное кольцо, но не в пери-положение. Так, дальнейшее sulfирование α -сульфо кислоты приводит к 1,5-, 1,6- и 1,7-дисульфокислотам, а β -сульфо кислоты — к 2,5-(1,6-), 2,6-, 2,7- и 2,8-(1,7-)дисульфокислотам. 1,2-, 1,4- и 1,8-Дисульфокислоты нафталина не являются продуктами прямого sulfирования нафталина, но могут быть получены из соответствующих нафталинсульфо кислоты через соль диазония и сульфоновую кислоту.³⁶ 1,3-Дисульфокислота нафталина встречается среди продуктов sulfирования нафталина при 130°.³⁷ Она была получена также из β -нафталин-6,8-дисульфокислоты и

³¹ Получение чистой нафталин- α -сульфо кислоты см. Fierz-David, Weissenbach, Helv. Chim. Acta 3, 314 (1920).

³² Geigy, англ. пат. 414573.

³³ National Aniline Co., ам. пат. 1922813.

³⁴ Lantz, Bull. soc. chim. France (5) 2, 1913 (1935).

³⁵ Ewies, Rec. trav. chim. 28, 304 (1909); Witt, Ber. 48, 754 (1915).

³⁶ Gattermann, Ber. 32, 1156 (1899).

³⁷ Чуксанова, ДАН 26, 445 (1940).

β -нафтиламин-5,7-дисульфокислоты обработкой соответствующего гидразина раствором кипящего сульфата меди.³⁸

При сульфировании ниже 40° главными продуктами сульфирования являются 1,5- (77%) и 1,6-дисульфокислоты (23%), наряду со следами 1,7-изомера. 1,5-Кислота отделяется в виде слаборастворимой в кипящей воде бариевой соли (бариевые соли 1,7- и 1,6-дисульфокислот растворимы в воде). 1,5-Дисульфокислота — технически наиболее ценная дисульфокислота нафталина. Ее обычно готовят сульфированием нафталина четырех-пятикратным избытком 30—23% олеума при 40°. По окончании реакции массу разбавляют водой в четыре раза; выкристаллизовавшаяся 1,5-дисульфокислота может применяться без дальнейшей очистки.³⁹ 1,5-Дисульфохлорид нафталина количественно получается при обработке нафталина четырьмя молями хлорсульфоновой кислоты.⁴⁰ Одним из применений 1,5-нафталилдисульфокислоты является производство стабилизированных солей диазония.⁴¹ 1,6-Изомер, получаемый из фильтрата после отделения 1,5-кислоты, также применяется в этих целях.

При повышении температуры сульфирования 1,5-кислота переходит в 1,6-кислоту.* При сульфировании 20% олеумом при 100° получается 75—80% 1,6-дисульфокислоты и 25—20% 1,7-дисульфокислоты; при 120—130° главные продукты сульфирования — 1,6- и 2,7-дисульфокислоты со следами 1,5-изомера. При 140° 1,5-дисульфокислота отсутствует совершенно и продуктами реакции являются 2,6- и 2,7-дисульфокислоты, наряду с небольшими количествами 1,6-кислоты. 2,6-Дисульфокислота может быть отделена в виде бариевой или кальциевой соли, плохо растворимых в солевом растворе. При 165° главным продуктом (65%) является 2,7-кислота, в смеси с 2,6- (25%) и 1,6- (10%) кислотами. 2,6- и 2,7-Кислоты переходят друг в друга при нагревании в серной кислоте; ⁴² 2,6- медленно превращается в 2,7- при нагревании до 120°, а обратный переход имеет место выше 140°. При 170° получается равновесная смесь, состоящая из равных количеств обеих кислот. При нагревании 2,7-кислоты с 95% серной кислотой при 160° она переходит в 2,6-кислоту, причем максимальный переход (42%) достигается при 19-часовом нагревании.⁴² Технически более важная 2,7-кислота, служащая полупродуктом для Нафталинового зеленого V, может быть получена с 42% выходом при нагревании нафталина с тройным по весу количеством моногидрата. Нагревание ведут 5 часов при 170—175°, а затем 12 часов при 120°. ⁹ Побочным продуктом

реакции является 2,6-кислота, образующаяся с выходом 22%. Другой способ получения 2,7-кислоты состоит в сульфировании нафталина 8-кратным количеством 98% серной кислоты при 160°. Время реакции — 5 часов, выход — 50%.⁴³ Разделение 2,6- и 2,7-дисульфокислот нафталина основано на разбавлении и высаливании. При этом первой выпадает соль 2,6-кислоты.⁹ 2,7-Кислота может быть получена с 75—85% выходом при парофазном сульфировании нафталина при 200—230°. Условия реакции таковы, что короткий период контакта исключает превращение в 2,6-кислоту.⁴⁴

Дальнейшее сульфирование нафталина приводит к трисульфокислотам, из которых наиболее важная — 1,3,6-трисульфокислота — промежуточный продукт в производстве Н-кислоты (1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты). Она получается действием 20—30% олеума при 180° или 40% олеума при 160° на 1,6- и 2,7-дисульфокислоты, или на β -сульфокислоту нафталина. Но обычно, как это отмечено далее, проводят сульфирование нафталина, не выделяя промежуточных сульфокислот. 1,3,5- и 1,3,7-Трисульфокислоты получают соответственно из 1,5- и 2,6-дисульфокислот. Эти сульфокислоты служат промежуточными продуктами в синтезе нафтол-, нафтиламино- и аминонафтолсульфокислот. Конечным продуктом сульфирования нафталина является 1,3,5,7-тетрасульфокислота, не имеющая технического применения. В три- и тетрасульфокислотах нафталина две сульфогруппы никогда не занимают соседние (1,2- или 2,3), 1,4- или 1,8 (пери)-положения.

Механизм сульфирования нафталина широко изучен.⁴⁵ Было показано, что первичным продуктом является α -кислота и что образование β -кислоты при высоких температурах происходит в результате гидролиза α -сульфокислоты на нафталин и серную кислоту, сопровождаемого вторичным сульфированием. Поэтому ход процесса сульфирования определяется: а) относительными скоростями образования α - и β -кислот и б) относительными скоростями их десульфирования. Превращение 1,6-дисульфокислоты в 2,7- и 2,6-кислоты проходит через промежуточное образование 1,7-кислоты. Последняя образуется в результате десульфирования 1,6-кислоты до β -моносульфонафталина и сульфирования его до 1,7-дисульфокислоты. Повторный гидролиз α -сульфогруппы и вторичное сульфирование приводит к 2,7-дисульфокислоте. На равновесие между α - и β -изомерами влияет также равновесие между серной кислотой и ее гидратами. Скорость вторичного сульфирования α - и β -кислот быстро

⁴³ Simpson, Olsen, Ind. Eng. Chem. 29, 1350 (1937).

⁹ См. стр. 68.

⁴⁴ Ambler, Lynch, Haller, Ind. Eng. Chem. 16, 1264 (1924).

⁴⁵ Euwens, Rec. trav. chim. 28, 298 (1909); Ambler, Lynch, Scanlan, Ind. Eng. Chem. 19, 417, 1010 (1927). Иоффе ЖОХ 3, 437, 565 (1933); Федоров и Спрысков, ПОХ 2, 100 (1936). Спрысков, ЖОХ 18, 98, 749, 941 (1948); Lantz, Bull. soc. chim. France (5) 12, 253, 262 (1945); ibid. 95 (1947); Fierz-David, Richter, Helv. Chim. Acta 28, 257 (1945); Hodgson, J. Soc. Dyers Colourists 63, 46 (1947).

³⁸ Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc. 6, 13, 129 (1890).

³⁹ Получение чистой кислоты см. Fierz-David, Hasler, Helv. Chim. Acta 6, 1135 (1923).

⁴⁰ IG, герм. пат. 466441.

⁴¹ См. гл. IV.

* См. прим. ред. на стр. 74.

⁴² Heid, JACS 49, 844 (1927).

⁹ См. стр. 68.

растет с повышением концентрации серной кислоты, причем при увеличении температуры β -изомер сульфировается быстрее, чем α -. Моно- и дисульфирование — экзотермические, а три- и тетрасульфирование — эндотермические процессы.

Моносульфокислоты алкил- и диалкилнафталинов широко применяются в качестве смачивающих веществ. Некаль ВХ (IG) является натриевой солью дибутилнафталинсульфокислоты (возможно 1,4-*бис*-втор. бутилнафталин-6-сульфокислота).^{45а} Аналогичные продукты запатентованы другими производствами: Инвандин В (Ciba), Перминаль ВХ и WA (ICI). Общий метод их получения заключается в обработке смеси нафталина и требуемого количества соответствующего спирта олеумом. Так, Некаль ВХ получают⁴⁶ прибавлением при перемешивании 96% серной кислоты (1,81 вес. ч.) и 24% олеума (2,4) к смеси безводного *n*-бутанола (1) и нафталина (0,865) при 25°. По прибавлении кислоты повышают температуру до 50° и продолжают размешивание 6 часов. После отстаивания образуются два слоя: слой кислоты Некаль ВХ и слой серной кислоты. Слой Некаля отделяют, разбавляют водой, нейтрализуют каустической содой и обесцвечивают добавлением гипохлорита натрия (12,5% активного хлора; 0,35 вес. ч.). Затем добавляют сернокислый натрий и продукт высушивают досуха в вальцовой сушилке. Некаль А получают аналогично из изопропилового спирта, а Некаль АЕМ, используемый как эмульгатор, является смесью Некаля А и животного клея. Продукты конденсации сульфокислот нафталина и алкилнафталина с формальдегидом служат ценными диспергирующими агентами (например Тамол NNO; IG), широко используемыми для диспергирования кубовых красителей.¹²

Сульфокислоты антрахинона. Сульфирование антрахинона имеет большое техническое значение, так как много других полупродуктов антрахинонового ряда получают из антрахинонсульфокислот. Сульфогруппы в антрахинонсульфокислотах могут быть непосредственно замещены гидроксидом, хлором и аминогруппой (см. ниже) и даже метоксигруппой, хотя и с низким выходом.⁴⁷ 1-Амино-4-*n*-толуолсульфонимидоантрахинон-2-сульфокислота может быть количественно превращена в соответствующее 2-алкоксипроизводное, а последнее в результате гидролиза — в 1,4-диамино-2-алкоксиантрахинон.⁴⁸ В отличие от антрацена, который легко сульфировается концентрированной серной кислотой на холоду, антрахинон не изменяется при действии 96% серной кислоты при 100°. Реакция начинается лишь при температуре порядка 200°. При действии на антрахинон трехоксида серы при 150—170° получается 2-антрахинонсульфокислота с хорошим выходом. При 130° выход невелик, а при 200°

^{45а} FIAT 528.

⁴⁶ BIOS 421.

¹² См. стр. 68.

⁴⁷ Герм. пат. 156762; Barnett, Goodway, Ber. 63, 3048 (1930).

⁴⁸ IG герм. пат. 359397.

образуется большое количество оксиантрахинонсульфокислоты.⁴⁹ 2-Сульфокислота антрахинона образуется при сульфировании антрахинона 20—25% олеумом при 140° в течение 8 часов. Но при этих условиях невозможно провести моноссульфирование, если пытаться довести реакцию до конца. Поэтому, чтобы избежать дисульфирования, приходится проводить реакцию в таких условиях, когда 50% или более взятого антрахинона остаются неизменными. Типичные условия, применяемые на практике,¹¹ следующие: нагревают смесь антрахинона с эквивалентным количеством 20% олеума при 100—110° в течение 3 часов, затем повышают температуру до 145° и дают 6-часовую выдержку. Реакционную массу разбавляют водой (вдвое большим по весу количеством по отношению к антрахинону) и при 70° отделяют неизменившийся антрахинон. Иногда последний выделяется в виде слизистого, плохо фильтрующегося осадка. Но в этом случае он может быть переведен в кристаллическое состояние растворением в серной кислоте и повторным медленным высаливанием водой.⁵⁰ Натриевая соль («серебристая соль»), выделяемая путем высаливания рассолом, кристаллизуется в виде серебристых листочков. Если процесс высаливания производить осторожно, то можно добиться 90% выхода серебристой соли высокой степени чистоты. При этом более растворимые натриевые соли 2,6- и 2,7-дисульфокислот антрахинона остаются в растворе. Серебристая соль — важный промежуточный продукт в производстве Ализарина и β -аминоантрахинона.

α -Сульфокислота антрахинона впервые была получена в 1903 г. Ильинским,⁵¹ который показал, что сульфирование антрахинона в присутствии солей ртути ведет к образованию α -сульфокислот и 1,5- и 1,8-дисульфокислот. Очевидно, присутствие ртути приводит к образованию α -меркуропроизводного, меркурогруппа которого в дальнейшем замещается сульфогруппой.⁵² Была отмечена также необычная ориентация, вызываемая ртутью при сульфировании других соединений, например нитробензола и фталевой кислоты.⁵² α -Моносульфокислоту (т. пл. 218°) получают нагреванием антрахинона с полуторным количеством 18% олеума и небольшим количеством окиси ртути. Образование β -изомера может быть предотвращено энергичным перемешиванием, необходимым для возможно полного распространения весьма слабо растворимого в серной кислоте сульфата ртути. Температуру повышают в течение двух часов до 120°, прибавляют 60% олеум и продолжают нагрев до 150° в течение еще двух часов. Путем подбора соответствующих условий удается избежать дисульфирования. По окончании реакции плав

⁴⁹ Schwenk, Angew. Chem. 44, 912 (1931).

¹¹ См. стр. 68.

⁵⁰ Barnard, ам. пат. 1474507.

⁵¹ Ильинский, Ber. 36, 4194 (1903). Schmidt, Ber. 37, 66 (1904).

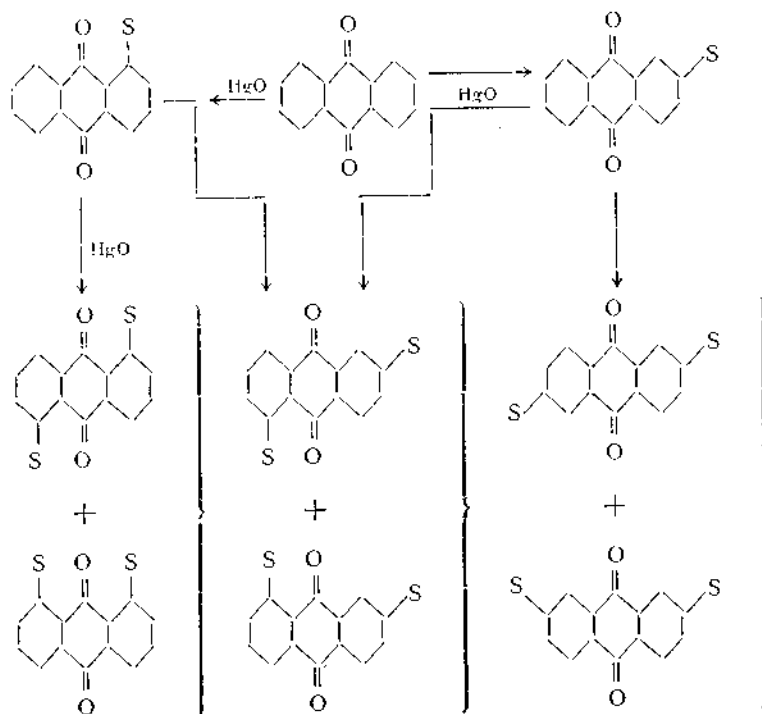
⁵² Lauer, J. prakt. chem. (2) 130, 185 (1931); ibid. 135, 164 (1932); см. также Козлов, ЖОХ 18, 2094 (1948).

выливают в ледяную воду, отделяют выпавший антрахинон, обрабатывают фильтрат хлористым калием до начала кристаллизации калиевой соли.^{52, 53, 54}

2,6- и 2,7-Дисульфокислоты антрахинона получают при дальнейшем сульфировании 2-сульфокислоты. 2,6-Дисульфокислота является главным продуктом, получаемым при нагревании антрахинона с 48% олеумом (2—4 части) и безводным сульфатом натрия (0,25 части) в течение 4—5 часов при 150°. Сульфирование же 2-сульфокислоты антрахинона в присутствии окиси ртути ведет к 2,5(1,6)- и 2,8(1,7)-дисульфокислотам. Сульфирование же 1-сульфокислоты в присутствии ртути дает 1,5- и 1,8-дисульфокислоты (схема 2).

СХЕМА 2

Сульфирование антрахинона



Обе эти дисульфокислоты могут быть приготовлены¹¹ непосредственно из антрахинона путем прибавления антрахинона (16 ча-

⁵² См. стр. 79.

⁵³ Fierz-David, *Helv. Chim. Acta* **10**, 197 (1927).

⁵⁴ Скотт, Аллен. *Синтезы органических препаратов*, **2**, стр. 58, ИЛ, 1949.

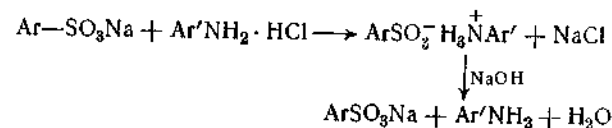
¹¹ См. стр. 68.

стей) и 65% олеума (18 частей) к раствору ртути (0,16 частей) в смеси 13,7 частей 96% серной кислоты или 5% олеума и 5,6 частей 65% олеума и четырехчасового нагревания реакционной массы при 125°. После окончания реакции массу выливают в 84% серную кислоту (29 частей) и охлаждают до 45°. При этом выпадает 1,5-дисульфокислота. Последнюю отфильтровывают, промывают 78% серной кислотой, растворяют в воде, обесцвечивают и осаждают в виде натриевой соли, добавляя поваренную соль. Из маточника осаждают 1,8-сульфокислоту в виде калиевой соли путем добавления раствора хлористого калия. Выход 1,5- и 1,8-дисульфокислот в виде динатриевой и дикалиевой солей — соответственно 39 и 26%. Эти же кислоты могут быть получены при более мягких условиях, если сульфомасса будет содержать сульфат аммония, щелочного или щелочноземельного металла или магния.⁵⁵ Характерное свойство антрахинондисульфокислота заключается в полной дезактивации всей антрахиноновой системы. Дисульфокислоты не подвергаются нитрованию и дальнейшему сульфированию. Обработка их олеумом при высоких температурах приводит к гидроксигированию в ядро (реакция Бонна-Шмидта).⁵⁶

Хлорантрахиноны сульфировались сначала в незамещенное ядро. Так, α -хлорантрахинон дает смесь почти равных количеств 6- и 7-кислот, легко разделяемых ввиду гораздо большей растворимости натриевой соли последней. Дисульфирование дает 2,6-, 4,6- и 2,7-дисульфокислоты. В присутствии ртути образуются 5-моносульфокислоты и 2,5- и 4,5-дисульфокислоты. Сульфирование β -хлорантрахинона дает 6- и 7-моносульфокислоты и 3,6- и 3,7-дисульфокислоты.

ХАРАКТЕРИСТИКА СУЛЬФОКИСЛОТ

Ароматические сульфокислоты образуют соли с ариламинами и эти соли, хорошо кристаллизующиеся и имеющие четкие точки плавления или разложения, могут служить для характеристики как сульфокислот, так и аминов.⁵⁷ Соли эти готовят смешением горячих концентрированных растворов арилсульфоната натрия и хлористоводородной соли ариламина (например *n*-хлоранилина, α - и β -нафтиламина, бензидина). По охлаждению раствора выкристаллизовывается образовавшаяся соль. Соли могут быть перекристаллизованы из воды или очень слабой соляной кислоты и оттитрованы раствором едкого натра, так как при таком титровании они количественно разлагаются на арилсульфонат натрия и ариламин



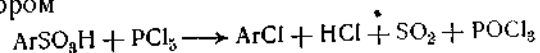
⁵⁵ National Anilin Co., ам. пат. 1963383.

⁵⁶ См. гл. XXVIII.

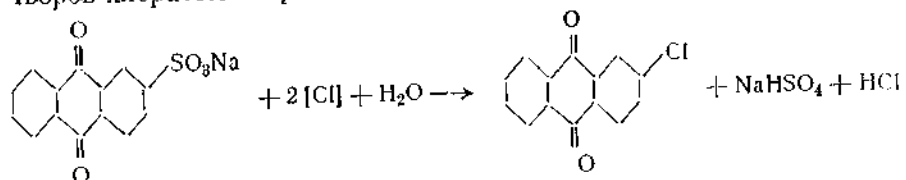
⁵⁷ Forster, Keyworth, *J. Soc. Chem. Ind.* **43**, 165T (1924) и сл.

S-Бензилтиурониевые соли сульфокислот являются хорошо идентифицируемыми кристаллическими соединениями с характерными четкими точками плавления.⁵⁸

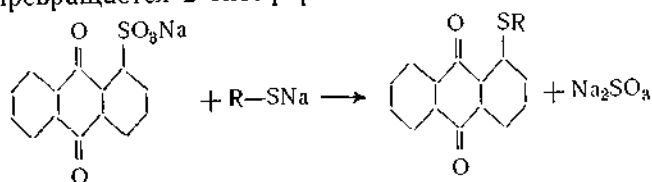
При взаимодействии сульфокислот с пятихлористым фосфором образуются обладающие характерными температурами плавления сульфохлориды, которые конденсируются с первичными и вторичными аминами, давая сульфонамиды (Гинзберг, 1890). Более сильная обработка пятихлористым фосфором ведет к замещению сульфогруппы хлором



В антрахиноновом ряду сульфокислоты и их натриевые соли лучше всего идентифицируются в виде соответствующих хлорпроизводных, в которые они гладко переходят при обработке водных растворов хлоратом натрия и соляной кислотой



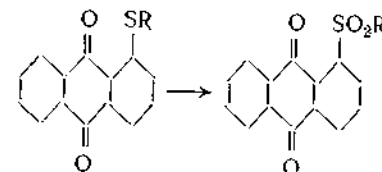
Моно- и дихлорантрахиноны легко кристаллизуются и имеют четкие точки плавления. При обработке динатриевой соли 2,6- и 2,7-дисульфокислот антрахинона хлором *in statu nascendi* замещается только одна сульфогруппа, и нерастворимые 2-хлорантрахинон-6- и 7-сульфокислоты отделяются. Последние могут быть охарактеризованы в виде солей ариламинов (например *п*-хлоранилина) или путем перевода в соответствующие сульфохлориды, которые, однако, имеют близкие точки плавления (203 и 201°). Различие между α - и β -сульфокислотами антрахинона проявляется в реакции с алкилмеркаптанами в кипящем щелочном растворе: α -сульфонат количественно превращается в тиоэфир



который отделяется через несколько минут нагревания, а β -сульфонат не вступает в реакцию. Этим методом количественно определяют присутствующую в «серебристой соли» примесь натриевой соли α -сульфоантрахинона. Антрахинон-1,8-дисульфокислота легко образует дитиоэфир, а 1,5-кислота образует плохо растворимый

⁵⁸ Chambers, Watt, J. Org. Chem. 6, 376 (1941). Характеристику сульфо- и сульфиновокислот в виде солей таллия см. Gilman, Abbott мл., JACS 71, 659 (1949).

5-тиоэфир антрахинон-1-сульфоната натрия, который выпадает в осадок. Подобно другим тиоэфирам, антрахинонил-алкилсульфиды склонны к окислению до сульфонов под действием азотной кислоты

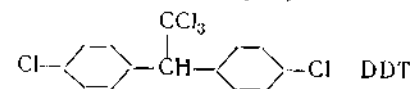


Другой полезной реакцией сульфокислот, отмеченной во многих ссылках, является гидролиз ($\text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArH} + \text{H}_2\text{SO}_4$) под действием различных реагентов, например кипящей разбавленной серной кислоты или амальгамы натрия. Особенности поведения α - и β -сульфокислот нафталина, нафтолов и нафтиламинов отмечены в соответствующих разделах этой главы. В антрахиноновом ряду α -сульфогруппа более подвижна, чем β -. Так, при нагревании с концентрированной серной кислотой при 200° в течение нескольких часов десульфируется α -, но не β -группа, несмотря на то, что окисли аминогруппы расположены по соседству с β -сульфогруппой. Как α -, так и β -сульфогруппы могут быть удалены при нагревании с 80% серной кислотой в присутствии ртути или борной кислоты, причем α -группа удаляется быстрее.⁵⁹

ГАЛОИДИРОВАНИЕ

Бензол, толуол и ксилолы реагируют с хлором непосредственно или при прибавлении переносчика. При хлорировании алкилбензолов хлор может вступать как в ядро, так и в боковую цепь в зависимости от условий реакции, которые поэтому должны строго контролироваться. Фенолы хлорируются гораздо легче, чем углеводороды. Так, их можно хлорировать раствором гипохлорита натрия при его подкислении. Некоторые амины также могут быть прохлорированы этим методом, но обычно для галогирования применяют *N*-ацилпроизводные. Для замещения аминогруппы хлором через соль диазония в ряде случаев, например при превращении *H*-кислоты в 1-хлор-8-нафтол-3,6-дисульфокислоту, используется реакция Зандмейера. В антрахиноновом ряду хлорпроизводные получают действием хлора на натриевые соли сульфокислот.

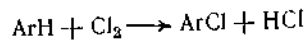
Хлорбензол (т. кип. 132°) — важный промежуточный продукт, из которого получают хлорнитробензолы, анилин и фенол. Хлорбензол служит также распространенным растворителем, и изготовляется в больших масштабах для превращения в ДДТ



⁵⁹ Fierz-David, Helv. Chim. Acta 10, 225 (1927).

который является инсектицидом, в настоящее время наиболее широко применяемым в сельском хозяйстве и садоводстве.

Хлорирование бензола проводят при температуре кипения в присутствии небольших количеств (1% от веса бензола) порошка железа или хлорида железа. В качестве катализаторов можно применять также иод или хлориды алюминия, сурьмы и молибдена. Применяют как периодические, так и непрерывные процессы. Основной проблемой промышленного хлорирования является абсорбция и применение выделяющейся соляной кислоты



Абсорберы лучше всего делать из тантала. Выделяющаяся соляная кислота используется на других установках того же производства, но обычно она получается в количествах, превышающих потребность завода. При хлорировании бензола монохлорирование невозможно, и продукты реакции содержат бензол, *n*-дихлорбензол (т. пл. 53°, т. кип. 174°) и *o*-дихлорбензол (т. кип. 180,3°) в количествах, зависящих от условий хлорирования. После отмывки от растворенного хлористого водорода получают чистый хлорбензол фракционной разгонкой, отделяя *o*- и *n*-дихлорбензолы. *n*-Дихлорбензол, который применяют как инсектицид, является более ценным промежуточным продуктом по сравнению с *o*-изомером. Он может быть выделен из смеси путем обработки хлорсульфоновой кислотой при 15°. В этих условиях только *o*-соединение образует сульфохлорид.⁶⁰ Можно отделить *n*-хлорбензол от эвтектической смеси двух изомеров⁶¹ при 20—25°. Так как *n*-изомер — твердое вещество, а *o*-изомер — масло, то обычным процессом разделения служит «вытапливание», сопровождающееся затем перегонкой (для очистки). «Вытапливание» сводится к медленному нагреванию замороженной смеси до расплавления одного или нескольких ее компонентов, которые и сливают.

m-Дихлорбензол (т. кип. 172°) может быть получен путем обычной реакции.⁶ Его получают с 80% выходом при пропускании сухого хлора в расплавленный динитробензол при 220° в стеклянном сосуде. При конденсации паров получается смесь *m*-дихлорбензола (68%), *m*-хлорнитробензола (25%), трихлорбензола (2%) и неизмененного динитробензола (5%). Продукт промывают раствором соды и подвергают фракционной вакуум-разгонке, причем *m*-хлорнитробензол и динитробензол вновь возвращают в цикл. Другим методом получения *m*-дихлорбензола служит дальнейшее хлорирование хлорбензола при 500—600° в присутствии пемзы. Продукт реакции содержит 50—60% *m*-дихлорбензола.⁶²

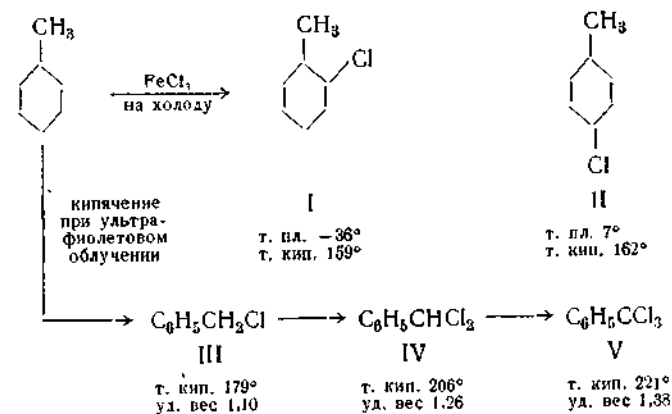
1,2,3-Трихлорбензол (т. пл. 53—54°; т. кип. 218—219°) и 1,2,4-трихлорбензол (т. пл. 17°; т. кип. 213°) получают при дальнейшем хлорировании *o*-дихлорбензола при 30° в присутствии возогнанного хлорида железа. Процесс ведут до тех пор, пока удельный вес массы при 15° не достигнет 1,40. Полученные изомеры разделяют фракционированием и вытапливанием.⁶ 1,2,4-Трихлорбензол может быть получен также хлорированием бензола в присутствии железной насадки. Процесс ведут сначала при 20—30°, а затем при 55—65° до достижения удельного веса массы 1,335 при 50°. В качестве исходного материала может быть также использован и *n*-дихлорбензол.¹⁰

Действие хлора на бензол на прямом солнечном свете и в отсутствии катализаторов и кислорода ведет к гексахлориду бензола, смеси пяти изомеров, в которой 65—70% составляет α -изомер и 10—12% γ -изомер. Именно последний и является главным действующим началом Гаммексана (ICI), который служит важной добавкой к целому ряду инсектицидов.⁶³

Фторбензол, получаемый действием нитрита натрия и фтористого водорода на солянокислый анилин при 10—40°, используется для производства фтористого аналога DDT — инсектицида Гикс (ICI).

СХЕМА 3

Хлорирование толуола



Хлорирование толуола⁶⁴ в присутствии возогнанного хлорида железа или других приведенных ранее катализаторов при температуре около 30° ведет к замещению* в ядро, причем *o*- и *n*-хлортолуолы (I и II, схема 3) образуются приблизительно в одинаковых количествах. Хлорирование считают законченным при достижении

^{6, 10} См. стр. 68.

⁶³ Ramsey, Patterson, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 29, 337 (1946).
Kauer и др., Ind. Eng. Chem. 39, 1335 (1947).

⁶⁴ BIOS 1145.

⁶⁰ Bennett and ICI, англ. пат. 440205.

⁶¹ Monsanto Chemical Co., ам. пат. 1993722.

⁶ См. стр. 68.

⁶² Wibaut и др., Rec. trav. chim. 56, 65 (1937).

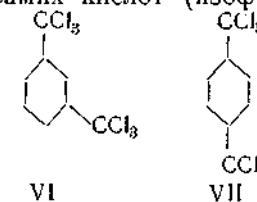
удельного веса 1,06 при 20°. Изомеры, точки кипения которых различаются лишь на 3°, могут быть разделены с помощью сульфирования при определенных условиях (сульфируется лишь *o*-соединение). Сульфокислоту отделяют и десульфуют перегретым паром. Однако в широких масштабах применяется и другой способ разделения. После обработки смеси 35% водным раствором каустической соды (5% от веса реакционной массы) при 120° в течение 24 часов для удаления хлористого бензила смесь подвергают осторожной фракционной разгонке.⁶⁴ Получаются две главные фракции, содержащие соответственно 90% *орто*- и 90% *пара*-изомера. После повторной разгонки из первой получается по существу чистый *o*-изомер, в то время как чистый *n*-изомер получают из второй фракции вытапливанием при -5°. *o*-Хлортолуол находит применение в производстве *o*-хлорбензальдегида — промежуточного продукта для некоторых трифенилметановых красителей. *m*-Хлортолуол (т. кип. 162°) получается из *m*-толуидина по реакции Зандмейера. Лабораторный метод получения *m*-хлортолуола состоит в монохлорировании *n*-толуидина и удалении аминогруппы из полученного 3-хлор-*n*-толуидина путем диазотирования и восстановления в спирте.⁶⁵ Дальнейшее хлорирование *n*-хлортолуола дает смесь 2,4- и 3,4-дихлортолуолов, разделение которых осуществляется фракционной разгонкой.⁶

Замещение толуола в боковую цепь достигается проведением хлорирования при кипении, на свету и при добавлении около 2% треххлористого фосфора в качестве переносчика. Так как необходимо избежать контакта с железом, реакционный сосуд футеруют стеклом, эмалируют или изготавливают из никеля. Реактор снабжен обратным холодильником той же конструкции или из стекла; в крышку монтируют стеклянный колокол, в котором находится одна или несколько 300—500-ваттных электроламп, дающих свет, богатый ультрафиолетовыми лучами. За ходом реакции следят по удельному весу продукта и заканчивают реакцию на стадии максимального образования хлористого бензила (III) или смеси бензилхлорида (IV) и бензотрихлорида (V). В любом случае присутствуют все три продукта, а также небольшие количества толуола и замещенных в ядро хлорпроизводных. Достичь полного образования бензотрихлорида не удастся, так как реакция сильно замедляется к концу и, кроме того, происходит хлорирование в ядро. Все три хлорида очищают фракционной разгонкой. Бензилхлорид используют как бензилирующий агент для аминов, а (IV) и (V) (см. схему 3) превращают соответственно в бензальдегид и бензойную кислоту; (V) служит также для получения бензоилхлорида. Бензилхлорид широко применяется для производства четвертичных

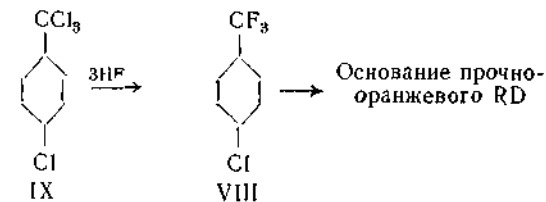
аммониевых солей из третичных аминов, таких, как диметилдодециламин. Эти соли, например Роккал ($C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5HCl^-$), являются сильными дезинфицирующими средствами. Хлорированием в боковую цепь *o*- и *n*-хлортолуолов и 2,4-дихлортолуола получают соответствующие хлорзамещенные бензальхлорид и бензотрихлориды, используемые для превращения в соответствующие бензальдегиды, бензойные кислоты и бензоилхлориды.⁶⁴

Интересным методом хлорирования толуола в боковую цепь в отсутствие света является действие сульфурилхлорида⁶⁶ на кипящий толуол в присутствии 0,005 перекиси бензоила.⁶⁷ Почти теоретическое количество бензилхлорида получается уже через 15 минут, а дальнейшее хлорирование приводит к образованию не бензотрихлорида, а бензилиденхлорида. Хлорирование в ядро не происходит ни с толуолом, ни с *m*-ксилолом.⁶⁷

Гексахлорксиллолы. Хлорирование в боковую цепь *m*- и *n*-ксилолов приводит к соответствующим гексахлоридам (VI и VII), которые, подобно бензотрихлориду, используются для получения хлорангидридов кислот и самих кислот (изофталевой и терефталевой)



Промежуточные продукты, содержащие трифторметильную группу (VIII), нашли себе применение в настоящее время^{68, 69, 70}. Фтор вводится путем действия 98% фтористоводородной кислоты на соответствующее хлорпроизводное под давлением (IX)



⁶⁴ См. стр. 85.

⁶⁵ Обзор свойств сульфурилхлорида, включая галондирование, см. Brown, Ind. Eng. Chem. 36, 785 (1944).

⁶⁷ Kharasch, Brown, JACS 61, 2142 (1939).

⁶⁸ См. гл. XXII и XXXI.

⁶⁹ Современный интерес к соединениям фтора, возникший впервые из-за ценных качеств охладителя дифтордихлорметана (фреона), отражен в ряде статей в Ind. Eng. Chem. 39, 290 (1947). Обзор органических производных фтора сделан Смитом (см. Annual Repts. Chem. Soc. London 44, 86 (1947)).

⁷⁰ Kuhlmann, англ. пат. 540597; IG, англ. пат. 452436, 459881, 459890; 479774; 480105.

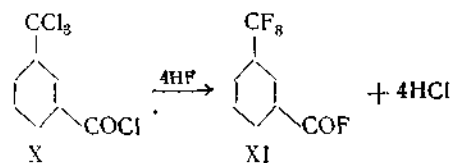
⁶⁴ См. стр. 85.

⁶⁵ Получение этим методом *m*-бромтолуола см. Бигелов, Джонсон, Сэндборн, Синтезы органических препаратов I, стр. 134, ИЛ, 1949.

⁶ См. стр. 68.

Смесь нагревают в стальном автоклаве под давлением 25 атмосфер и образующийся хлористый водород выпускают через клапан с таким расчетом, чтобы реакция продолжалась 8—10 часов. Пары фтористоводородной кислоты конденсируются и возвращаются в автоклав. Железные и стальные аппараты и трубы годятся для работы с фтористоводородной кислотой, но для трифторметилбензоилфторида (XI) применяются никелированные куб и колонка, а в ряде случаев трубы коммуникации выполняются из пластических масс.⁶

При действии 1 моля воды на *m*-гексахлорксилол (VI) получается хлористый *m*-трихлорметилбензоил (X), который при нагревании с безводной фтористоводородной кислотой при давлении 30 атмосфер сначала при 30°, а затем при 80° дает фтористый *m*-трифторметилбензоил (XI), применяемый в производстве некоторых кубовых антрахиновых красителей



При хлорировании *o*-ксилола в боковую цепь удается ввести только пять атомов хлора, но после замены хлора фтором дальнейшее хлорирование приводит к $CF_3-C_6H_4-CF_2Cl$. Замена хлора фтором осуществляется нагреванием хлорпроизводного с двойным фторидом сурьмы в высококипящем растворителе.⁷¹

Главным продуктом при монохлорировании нафталина является α -хлорнафталин. β -Изомер образуется в количестве 8—10%. Изомеры могут быть разделены вымораживанием α -производного и кристаллизацией β -изомера из эвтектической смеси.⁷² α -Алкил и α -галоидонафталины легко изомеризуются в β -соединения при пропускании над катализатором при умеренно высоких температурах.⁷³ α - и β -Хлорнафталины не интересны с технической точки зрения, но полихлорнафталины являются воскообразными веществами, благодаря чему они нашли применение в промышленности. α -Бромнафталин (т. кип. 281°) получается с 75% выходом при бромировании нафталина в кипящем четыреххлористом углероде, сопровождаемом фракционной разгонкой.⁷⁴

Галоидирование других соединений, кроме углеводов, и получение галоидопроизводных другими методами, чем прямое

⁶ См. стр. 68.

⁷¹ IG, англ. пат. 465885.

⁷² Britton, Reed, ам. пат. 1917822.

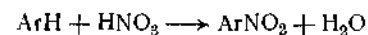
⁷³ Mayer, Schiffner, Бер. 67, 67 (1934).

⁷⁴ Кларк, Брезен, Синтезы органических препаратов 1, стр. 127. ИЛ, 1949.

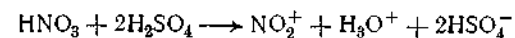
галоидирование, рассмотрено ниже. Примерами служат получение дихлор- и тетрахлорфталевого ангидрида, хлорфенолов, хлоранилинов, 2-хлор-3-аминоантрахинона, 4-бром-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты и 2,4-дибром-1-аминоантрахинона. Антрахинон галоидируется с таким трудом, что практически хлорирование его почти невозможно. Хлорантрахиноны получают или через сульфокислоты или синтетами через фталевый ангидрид. Прямое галоидирование возможно лишь в случае аминокантрахинонов. Хлорирование и бромирование красителей (и иодирование некоторых фталевых красителей) являются важными методами для получения ярких тонов и увеличения прочности, особенно к свету и хлору.

НИТРОВАНИЕ

При действии концентрированной азотной кислоты на ароматическое соединение происходит вступление нитрогруппы в ядро и выделение воды



Так как разбавленная азотная кислота является окислителем, то нитрование обычно проводят с помощью смеси азотной и серной кислот (нитрующая смесь).⁷⁵ Активным нитрующим агентом служит ион нитрония



так что роль серной кислоты сводится не только к поглощению воды.⁷⁶ Скорость нитрования изменяется в зависимости от природы соединения. Ди- и тринитрация протекает значительно труднее, чем мононитрация, и требует применения более концентрированных смесей и более высоких температур. Описан непрерывный процесс нитрования бензола 61% азотной кислотой без применения серной кислоты: образующаяся вода отгоняется в виде азеотропной смеси с бензолом. Этот процесс применим и для нитрования толуола, но в этом случае отгонка производится при пониженном давлении.⁷⁷ При пропускании смеси паров бензола и азотной кислоты над фосфатом кальция при 175° достигается превращение 25% бензола в нитробензол.⁷⁸ 45-% выход *p*-нитротолуола достигается при нитровании этилнитратом ($C_2H_5-O-NO_2$) в присутствии 98% серной кислоты.⁷⁹ Хотя нормальная роль серной кислоты при нитровании

⁷⁵ Обзор ароматического нитрования см. Gillespie, Millen, Quart. Revs. 2, 277 (1948).

⁷⁶ Bennett, JCS 869 (1946); Chemistry and Industry 235 (1949); Westheimer, Kharasch, JACS 68, 1871 (1946); см. также Melander, Nature 163, 599 (1949); Ingold и др., *ibid.*

⁷⁷ Othmer и др., Ind. Eng. Chem. 34, 286 (1942); Kokatnur, ам. пат. 2435314.

⁷⁸ Rout and ICI, англ. пат. 586732.

⁷⁹ ICI, ам. пат. 2416974.

сводится к поглощению образующейся воды, в ряде случаев она принимает участие в реакции; так, было отмечено, что в нафталиновом и антраценовом рядах нитрованию предшествует сульфирование. В производстве пикриновой кислоты фенол сначала превращают в 2,4-дисульфокислоту, которую затем уже обрабатывают нитрующей смесью. Таким образом удается предотвратить окисление фенола. В лабораторных методах нитрования в качестве растворителя применяют ледяную уксусную кислоту и уксусный ангидрид. Примерами особых методов нитрования могут служить применение бензоилнитрата, реакция Зандмейера, т. е. обработка нитрата диазония азотистой кислотой в присутствии солей меди, и действие окиси азота на углеводороды в присутствии треххлористого алюминия.^{79a}

В технике ход процесса нитрования регулируется порядком прибавления реагентов, размешиванием и интенсивным охлаждением. Так, возможно прибавление нитрующей смеси к нитруемому соединению (бензол); тонкоизмельченного вещества к нитрующей смеси (нафталин); азотной кислоты или нитрующей смеси к раствору вещества в серной кислоте (ацетанилид; фенолсульфокислоты); наконец, нитрата калия к раствору вещества в серной кислоте, если вещество легко окисляется (бензальдегид).

Нитробензол.^{6, 80} О чистоте бензола или толуола, идущих на нитрование, сказано ранее.⁸¹ Приблизительный состав нитрующей смеси для нитрования бензола следующий: 30% азотной кислоты, 60% серной кислоты и 10% воды. Ее можно готовить из кислот любых концентраций. На одну весовую часть бензола расходуются 2,5—3 части нитрующей смеси. Нитрование производится в закрытом чугунном котле, снабженном пропеллерной мешалкой, делающей около 60 оборотов в минуту, патрубком для спуска нитрующей смеси, чугунной термометрической гильзой, нижним спуском, рубашкой и внутренним свинцовым змеевиком для охлаждения. В аппарат заливают бензол, включают мешалку и систему охлаждения и начинают подавать охлажденную нитрующую смесь с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25—30°. К концу процесса температуру повышают до 70—80°. Ход реакции контролируют следующим образом: отбирают пробу смеси, разделяют слой нитробензола и кислоты и определяют удельный вес нитробензола или содержание азотной кислоты в кислом слое, пользуясь нитрометром Лунге. Количество применяемой азотной кислоты должно быть таким, чтобы отработанная нитрующая смесь содержала около 1% азотной кислоты. Обычно практикуется оставлять немного непронитрованного бензола, чтобы избежать динитрации.

^{79a} См. также Hodgson, Heyworth, Ward, J. Soc. Dyers Colourists 66, 229 (1950).

⁶ См. стр. 68.

⁸⁰ BIOS 1144.

⁸¹ Гл. II.

Бензол затем легко отделяется фракционной отгонкой с паром. По окончании реакции останавливают мешалку, дают смеси отстояться в течение нескольких часов и отработанную кислоту сливают через нижний спуск. Ее экстрагируют бензолом для извлечения содержащегося в ней нитробензола. Рециркуляция серной кислоты путем денитрации и упарки отработанной нитрующей смеси является экономически выгодной. Сырой нитробензол сначала отмывают от кислоты. Затем от него отгоняют с паром непрореагировавший бензол. Оставшийся нитробензол может быть непосредственно пущен на восстановление или подвергнут очистке путем перегонки с паром, а затем и вакуум-перегонки. Выход — около 98%. Ввиду большой важности нитробензола как промежуточного продукта, растворителя и окислителя было обращено много внимания на конструкции нитрующих установок и на различные детали производственных условий.⁸² Но в основе всех их лежит простейший тип чугунного нитратора периодического действия.

Нитробензол представляет бесцветную гигроскопическую жидкость т. кип. 210°, т. пл. 5,7°, $d_{4}^{25} = 1,197$, летучую с паром, не смешивающуюся с водой, обладающую характерным запахом, благодаря которому нитробензол применяется как дешевое парфюмерное средство (мирбановое масло), например в мылах. Он широко используется как растворитель, особенно в производстве ациламиноантрахинонов и в получении антримидов по Ульманну. Но при работе с ним необходимо принимать меры предосторожности ввиду высокой токсичности, приводящей к цианозу. Ядовиты как пары нитробензола, проникающие через органы дыхания, так и сама жидкость, всасывающаяся через кожу. Все нитропроизводные бензола и толуола весьма ядовиты. Они легко проникают через кожу, и следует тщательно избегать контакта с жидкими или твердыми нитросоединениями, равно как и пребывания в атмосфере их паров. На производстве должны быть приняты различные меры предосторожности, в частности обеспечение рабочих специальной одеждой.

Количественное определение нитросоединений производится путем восстановления их до соответствующих аминов избытком хлористого титана в кислом растворе. Реакцию ведут в токе углекислого газа при температуре кипения. Затем избыток восстановителя оттитровывают железными квасцами (индикатор сульфоцианид калия).⁸³ Нитробензол и другие нерастворимые нитросоединения до восстановления подвергаются сульфированию. Восстановление нитросоединений (например динитротолуола) хлористым титаном легко проходит при комнатной температуре, если пользоваться ацетатным или цитратным буфером.⁸⁴

⁸² BIOS 1246.

⁸³ Knecht, Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis, 2nd ed., London, 1925.

⁸⁴ Butts и др. Anal. Chem. 20, 947 (1948).

м-Динитробензол (желтые иглы, т. пл. 91°, т. кип. 302,8°). Хотя динитрация бензола может быть проведена в одну стадию,⁸⁵ обычно применяется двустадийный процесс.⁸⁶ Нитрование нитробензола начинается около 40° при использовании более крепкой нитрующей смеси, чем применяемая для мононитрования. В конце реакции температуру повышают до 90° и поддерживают ее до исчезновения запаха нитробензола. Сырой продукт содержит 85—90% *м*-динитробензола и 15—10% *о*- и *п*-соединения, большей частью *орто*. Очистка состоит в нагревании с раствором сульфита и бисульфита натрия до 70°. По охлаждении выкристаллизовывается чистый *м*-динитробензол.⁸⁷ Другой метод очистки состоит в использовании превращения *о*- и *п*-соединений в 10% растворе каустической соды при 100° в нитрофенолы, которые остаются в растворе. Эти оба изомера также лучше растворимы в спирте и бензоле и могут быть удалены обработкой сырого продукта определенным количеством горячего растворителя. *м*-Динитробензол используется для получения *м*-нитроанилина и *м*-фенилендиамина. Он служит также полупродуктом в производстве взрывчатых веществ. Количественное определение его производится восстановлением до *м*-фенилендиамина с помощью хлористого олова в соляной кислоте, добавлением цинковой пыли для удаления олова и титрованием диазотированным анилином.

о-Динитробензол (т. пл. 118°, т. кип. 319°) может быть выделен при получении *м*-изомера, если последний очищается кристаллизацией.

1,3,5-Тринитробензол лучше всего готовится⁸⁸ декарбоксилированием тринитробензойной кислоты, получаемой окислением тринитротолуола. Декарбоксилирование проходит при простом кипячении с водой, содержащей немного уксусной кислоты.

Нитротолуолы.⁸⁹ Тoluол нитруют подобно бензолу, но поддерживают температуру реакции ниже 20° во избежание окисления метильной группы. Продукт реакции содержит 63% *орто*-, 35% *пара*- и 2% *мета*-нитротолуола. При охлаждении до -10° часть *п*-нитротолуола выкристаллизовывается и отделяется центрифугированием. Оставшееся масло подвергают фракционной разгонке при пониженном давлении до тех пор, пока не отгоняется 40% всей массы. Повторная перегонка дает почти чистый *о*-нитротолуол. При охлаждении кубового остатка выделяется еще неко-

⁸⁵ Hough и др., Chem. and Met. Eng. 23, 668 (1920).

⁸⁶ Rhodes, Nelson, Ind. Eng. Chem. 30, 648 (1938). Исследование нитрования нитробензола, включая технику термического анализа, см. Mason и др., JCS 105 (1933); 1352, 1357 (1934).

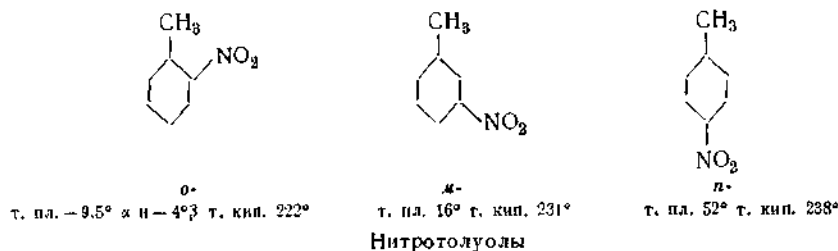
⁸⁷ См. стр. 68.

⁸⁸ Coward and National Aniline Co., ам. пат. 2040123.

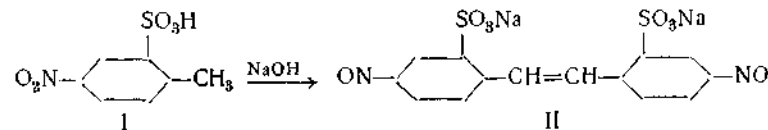
⁸⁹ Герм. пат. 77353; Кларк, Хартман, Синтезы органических препаратов 1, стр. 418, ИЛ, 1949.

⁹⁰ Полный обзор химии и приготовления нитротолуолов см. De Beule, Bull. soc. chim. Belg. 42, 27 (1933).

торое количество *п*-изомера. При мононитровании толуола всегда образуется 2—5% *м*-нитротолуола, причем количество это линейно⁹⁰ изменяется в зависимости от температуры реакций от -30 до 60°. В настоящее время *м*-изомер тщательно выделяется из реакционной массы путем сложного процесса фракционной разгонки, так как *м*-толуидин является ценным промежуточным продуктом



Удобным лабораторным способом⁹¹ получения *м*-нитротолуола является восстановление диазотированного 3-нитро-*п*-толуидина (Основание прочно-красного GL) спиртом. Нитротолуолы используются для восстановления в толуидины. Кроме того, *о*-соединение превращают в *о*-толуидин и *о*-нитробензальдегид, а *п*-соединение в 4-нитротолуол-2-сульфокислоту (I), промежуточный продукт в синтезе стильбеновых красителей



Метод (Ревердин и де ля Гарп, 1888) определения *п*-нитротолуола в техническом *о*-нитротолуоле основан на сульфировании олеумом с последующей обработкой кипящим раствором едкого натра. Красная окраска раствора появляется вследствие образования (II) нестойкого продукта, определяемого колориметрически. *о*-Нитротолуолсульфокислота не образует стильбенового красителя при щелочной обработке. Потребности в *п*-нитротолуоле больше, чем в *орто*-изомере, и IG⁹² использовала избыток последнего для дальнейшего нитрования до смеси 2,4- и 2,6-динитротолуолов, которые затем восстанавливали до смеси аминов и конденсировали с

⁹⁰ Jones, Russell, JCS 921 (1947); см. также Ingold и др., *ibid.*, 1969 (1931).

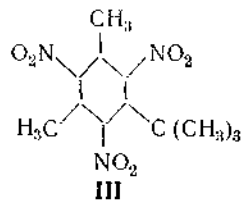
⁹¹ Buchka (1889); Кларк, Тэйлор, Синтезы органических препаратов 1, стр. 310, ИЛ, 1949.

⁹² См. стр. 91.

фосгеном для образования диазацианатов. Полимеризация этой смеси дает Десмодур Т.⁹²

Основным продуктом динитрации толуола является 2,4-динитротолуол (т. пл. 71°). Вместе с ним образуется небольшое количество 2,6-изомера, который может быть отделен в виде масла по охлаждению продукта. Метод выделения 2,6-динитротолуола (т. пл. 66°) состоит в восстановлении смеси сероводородом в диоксане в присутствии следов аммиака, когда только 2,4-соединение восстанавливается в 2-нитро-*n*-толуидин.⁹³ Дальнейшее нитрование динитротолуолов приводит к хорошо известному взрывчатому веществу, тринитротолуолу. Нитрование *n*-ксилола дает только один продукт, а из *m*-ксилола получается смесь 75% 4-нитро- и 25% 2-нитро-*m*-ксилола, которую перегоняют для удаления 2-нитропроизводного. При нитровании *o*-ксилола образуется смесь, содержащая в основном 3-нитро- и 4-нитро-*o*-ксилол (55 : 45), разделяемая фракционированием с последующим вытапливанием.⁹⁴

Тринитро-четв.-бутил-*m*-ксилол (III), применяемый в парфюмерии под названием «ксилольный мускус», получают действием изобутилена на *m*-ксилол при высокой температуре в присутствии хлористого алюминия и тринитрацией полученного продукта



Хлорнитробензолы. Нитрование хлорбензола нитрующей смесью (30% HNO₃ и 56% H₂SO₄) при 40—80° дает смесь *o*- и *p*-соединений (34 и 66%). Количество *орто*-изомера медленно растет с повышением температуры реакции, но не зависит от отношения количеств HNO₃ и H₂SO₄.⁹⁵ Изомеры разделяют почти аналогично разделению нитротолуолов. Первая кристаллизация дает около 40% *p*-соединения; эвтектическое масло перегоняют, причем дистиллат содержит до 92% *o*-соединения. Конечная очистка достигается медленной кристаллизацией при соблюдении строгого температурного режима. *o*-Нитрохлорбензол плавится при 32,5°, а пара —

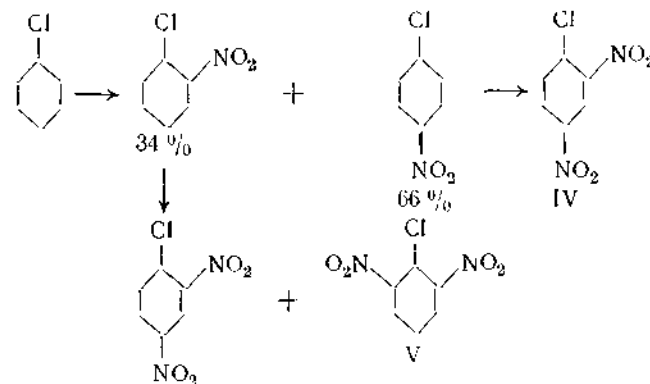
⁹² Новейшее использование различных ароматических аминов (4-хлор-*m*-фенилендиамина, бензидина, 1,5-диаминонафталина, триаминотрифенилметана) заключается в превращении их в изоцианаты (Десмодуры) путем реакции с фосгеном. Эти изоцианаты находят применение для дубления кожи, окончательной отделки целлюлозы и полимеризации клеев и пластмасс.

⁹³ Parkes, Farthing, JCS 1275 (1948).

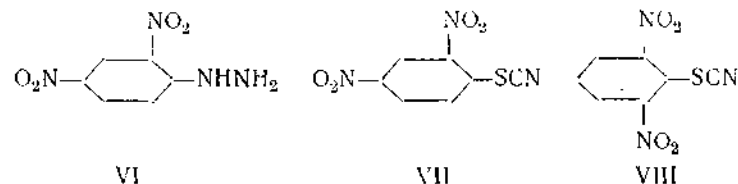
⁹⁴ BIOS 1146.

⁹⁵ Dey, Govindarajan, Govindachari, J. Sci. Ind. Research (India) 3, 95 (1944).

при 83°. Они используются для производства нитрофенолов, нитроанизолов, нитрофенетолов и нитроанилинов, а также служат полупродуктами для сернистых красителей. Динитрация хлорбензола обычно проводится без выделения продуктов мононитрования. 1-Хлор-2,6-динитробензол (V; т. пл. 88°) получается таким же способом, а чистый 1-хлор-2,4-динитробензол может быть выделен при нитровании *n*-нитрохлорбензола нитрующей смесью (35% HNO₃, 65% H₂SO₄). Реакция начинается при 95°, а затем температуру снижают до 45—55°. 1-Хлор-2,4-динитробензол (IV; желтые ромбические кристаллы, т. пл. 51°, т. кип. 315°) производится в широких масштабах для превращения его в Сернистый черный



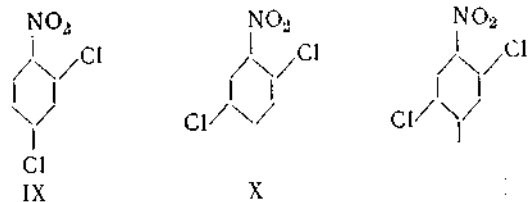
Соединение выкристалливается из эфира в двух лабильных формах (β и γ), плавящихся соответственно при 43° и 27°.⁹⁶ Следует избегать соприкосновения с ним, так как оно раздражающе действует на кожу. Подвижность атома хлора в динитрохлорбензоле дает возможность проведения различных конденсаций, например получения 2,4-динитроанилина, 2,4-динитродифениламина и 2,4-динитрофенилгидразина. Так, непродолжительное нагревание с обратным холодильником раствора динитрохлорбензола и гидразина в спирте дает с 85% выходом 2,4-динитрофенилгидразин (VI; т. пл. 197° с разл.) — важный реагент для характеристики карбонильных соединений.⁹⁷



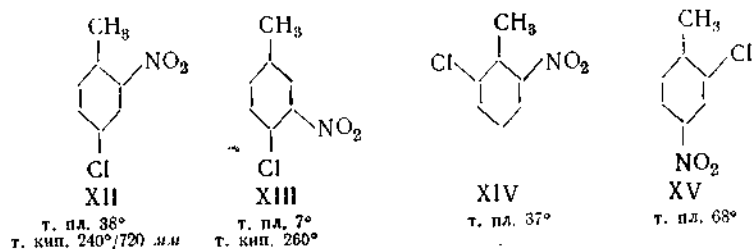
⁹⁶ Hoffman, Dame, JACS 41, 1015 (1919).

⁹⁷ Purgotti (1894); Аллен, Синтезы органических препаратов 2, стр. 229, ИЛ, 1949; Brady, JCS 759 (1931).

Конденсация сырого динитрохлорбензола с тиоцианатом аммония в водном растворе при 80—85° дает смесь динитрофенилроданатов (VII и VIII), используемых в качестве инсектицидов.⁶ *m*-Нитрохлорбензол (т. пл. 47,9°, т. кип. 236°) получается хлорированием⁶ нитробензола в присутствии возогнанного хлорида железа при 35—40°. Реакцию заканчивают при достижении массой удельного веса 1,35 при 15°. При этом получается смесь требуемого продукта, нитробензола, *o*-нитрохлорбензола и полихлорнитробензолов, которую подвергают фракционной разгонке и кристаллизации (вытапливанию). При мононитровании хлорбензола получают незначительные количества *m*-производного (0,1—0,2%), которое может быть отделено от *n*-изомера в процессе очистки путем нагревания фракции, обогащенной *m*-изомером, с водным раствором едкого натра до 160° под давлением. При этом только *n*-соединение гидролизуется до *n*-нитрофенола. Нитрование *m*- и *n*-дихлорбензолов дает соответственно 2,4-дихлорнитробензол (IX; т. пл. 34°, т. кип. 258—259°) и 2,5-дихлорнитробензол (X; т. пл. 56°, т. кип. 267°). Нитрование 1,2,4-трихлорбензола приводит к 2,4,5-трихлорнитробензолу (XI; т. пл. 57°, т. кип. 288°)



Хлорнитротолуолы. Нитрование *n*-хлортолуола дает смесь 2- и 3-нитросоединений (XII и XIII), разделяемую фракционной разгонкой и вытапливанием.^{6, 64} Аналогичное разделение продуктов хлорирования *o*-нитротолуола в присутствии хлорида железа дает 4-хлор- и 6-хлор-2-нитротолуолы (XII и XIV).⁶ Чистый 2-хлор-4-нитротолуол (XV; т. пл. 68°) получается при хлорировании *n*-нитротолуола и вытапливании продукта реакции, содержащего немного 3-хлор-4-нитротолуола (т. пл. 24°, т. кип. 146/19 мм).



⁶ См. стр. 68.

⁶⁴ См. стр. 85.

m-Бромнитробензол (т. пл. 56°) получается с 60—75% выходом⁹⁸ при добавлении брома к смеси нитробензола и порошка железа при 135—145°.

α -Нитронафталины. Нитрование нафталина проходит столь легко, что во избежание динитрации и для лучшего наблюдения за ходом процесса применяют нитрующую смесь слабее, чем при нитровании бензола. Тонкоизмельченный нафталин (I часть) прибавляют вперемешку с нитрующей смесью (1,5 части состава 33% HNO₃, 47,5% H₂SO₄ и 19,5% H₂O) в отработанную кислоту при 45—55°. Время цикла — около 12 часов. Отработанную кислоту сливают, куски нитронафталина отмывают от кислоты и гранулируют путем вливания расплавленного вещества в воду при размешивании.⁹⁹ Нитросоединение может быть без дальнейшей очистки восстановлено в амин (выход 98%). α -Нитронафталин кристаллизуется в виде длинных бледножелтых игл (т. пл. 57,8°, т. кип. 304°) и растворяется в серной кислоте с красным окрашиванием. Нитрование нафталина всегда происходит в α -положение, хотя в определенных условиях удается получить до 4—5% β -соединения наряду со следами динитронафталинов и 2,4-динитро-1-нафтаола.¹⁰⁰ Нитрование тетрагидронафталина дает равные количества 5- и 6-нитросоединений, которые фракционируются и дегидрогенируются нагреванием с бромом при 100°, давая α - и β -нитронафталины.¹⁰¹ β -Нитронафталин (листочка, т. пл. 79°), не используемый в качестве промежуточного продукта, может быть приготовлен также из 2-нитро-1-нафтиламина.¹⁰²

При нитровании нафталина или α -нитронафталина при 40—80° нитрующей смесью в количествах, необходимых для динитрации, или с помощью четырехоксида азота¹⁰³ получается смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов в соотношении 1:2. Смесь используют непосредственно для превращения в нафтазарин,¹⁰⁴ но она должна быть отделена от смолистых веществ, которые образуются в количестве 25%.

Разделение, необходимое для получения чистых нитронафталинов и диаминафталинов, достигается различными путями, например, охлаждением продуктов нитрования без разбавления или с разбавлением горячим дихлорэтиленом и охлаждением до 50°, когда начинает отделяться 1,5-изомер.⁹ Можно применять пири-

⁹⁸ Джонсон, Гауэрке, Синтезы органических препаратов 1, стр. 131, ИЛ, 1949.

⁹⁹ BIOS 1143.

¹⁰⁰ Fierz-David, Sponagel, Helv. Chim. Acta 26, 98 (1943).

¹⁰¹ Браун и др., Ber. 55, 1678 (1922); Schroeter и др. Ann., 426, 39 (1922); англ. пат. 148923.

¹⁰² Hodgson, Leigh, Turner, JCS 744 (1942).

¹⁰³ Шорыгин и др., ЖОХ 8, 981 (1938).

¹⁰⁴ См. гл. XXVI.

⁹ См. стр. 68.

дин, ¹⁰⁵ концентрированную серную кислоту, анилин ¹⁰⁶ или кипящий раствор сульфита натрия, который растворяет только 1,8-производное. ¹⁰⁷ 1,5-Динитронафталин (желтые иглы, т. пл. 216°) и 1,8-изомер (желтые листочки, т. пл. 173°) в отношении 22:78 образуют смешанные кристаллы, плавящиеся при 145°. Остальные восемь изомерных динитронафталинов, полученных косвенными методами, не представляют технического интереса.

Нитроантрахиноны. Антрацен нитруется в *мезо*-положение, и эта реакция не имеет технического значения. Нитрование антрахинона требует более жестких условий, чем нитрование углеводов. Необходимо нагревание с нитрующей смесью до 50—75°. Так как активность обоих бензольных колец антрахиноновой молекулы не зависит друг от друга, невозможно провести только мононитрование, и при реакции образуются значительные количества 1,5- и 1,8-динитроантрахинонов. Поэтому приготовление чистого α -нитроантрахинона (т. пл. 232,5°, т. кип. 270°/7 мм) очень сложно и достигается многократной перекристаллизацией (например из толуола) или вакуум-перегонкой. Кипячение сырого нитроантрахинона с 1—2% раствором сульфита натрия помогает очистке. ¹⁰⁸ Сырой нитроантрахинон может быть использован для восстановления в амин, но когда требуется амин высокой чистоты, его лучше получать через сульфокислоту.

Дальнейшее нитрование α -нитроантрахинона дает смесь 1,5-динитроантрахинона (т. пл. 384—385°, 422°) ⁵ и 1,8-динитроантрахинона (т. пл. 312°); первый из них, используемый для восстановления в 1,5-диаминопроизводное и для получения Антраценового синего WR, может быть относительно легко выделен, учитывая его незначительную растворимость в спирте. Другой метод разделения основан на растворимости 1,8-динитроантрахинона в моногидрате. ¹⁰⁹ Однако сомнительно, получен ли в настоящее время абсолютно чистый 1,8-динитроантрахинон. Динитрация антрахинона в моногидрате дает смесь 40% 1,5-; 37% 1,8-; 12,5% 1,6- и некоторое количество 1,7-изомеров. ¹¹⁰

β -Нитроантрахинон (т. пл. 185°), который не образуется при нитровании антрахинона и не используется как промежуточный продукт, может быть получен из β -аминоантрахинона, во-первых, через соль диазония, во-вторых, нитрованием до 2-нитро-3-аминоантрахинона и дезаминированием этого продукта опять-таки через диазо-

¹⁰⁵ Finzi, Ann. chim. applicata 13, 55 (1925).

¹⁰⁶ Ворожцов и Кулев, Бюллетень Иваново-Вознесенского Политехнического Института 9, 87 (1928).

¹⁰⁷ Hodgson, Walker, JCS 1346 (1933); см. так же Hodgson, Ward, ibid. 1109 (1947).

¹⁰⁸ Whelen and du Pont, ам. пат. 2302729.

⁵ См. стр. 68.

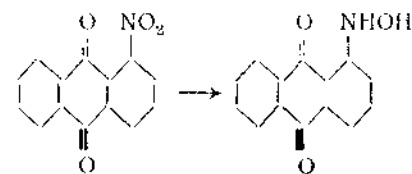
¹⁰⁹ BIOS 126.

¹¹⁰ Hefti, Helv. Chim. Acta 14, 1404 (1931).

ниевую соль, или, наконец, действием нитрозных газов на антрахинон- β -сульфокислоту в водном растворе серной кислоты. ¹¹¹

Нитрование 2-метилантрахинона дает 1-нитросоединение, которое очищают нагреванием в водном растворе сульфита натрия и едкого натра при 90—100°, фильтрованием и отмывкой от образующегося сульфата натрия. ¹¹² 1-Нитро-2-метилантрахинон (светло-желтые иглы, т. пл. 269—270°) — широко используемый промежуточный продукт в производстве кубовых антрахиноновых красителей акридонового типа. В основном его превращают в 1-нитро- и 1-аминоантрахинон-2-карбоновую кислоту. Динитрация приводит к смеси 1,5-динитро-2-метилантрахинона (т. пл. 346—347°) и 1,8-динитро-2-метилантрахинона (т. пл. 293—294°), с преобладанием первого.

Нитроантрахиноны могут быть восстановлены в амины с помощью различных реагентов. Обычно применяют сульфид натрия. Осторожным восстановлением станнитом натрия, глюкозой или сульфидом натрия при низкой температуре удастся выделить промежуточные гидросиламины



которые при нагревании с серной кислотой претерпевают обычную арилгидросиламинную перегруппировку, образуя 1,4-аминооксиантрахиноны. Реакция может быть проведена в одну стадию нагреванием с серой в концентрированной серной кислоте. Таким образом можно приготовить 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон из 1,5-динитроантрахинона. ¹¹³ Нитрогруппы в α -положениях антрахинона могут претерпевать ряд характерных превращений. Они могут быть замещены сульфогруппой при кипячении с раствором сульфита натрия; хлором при пропускании последнего в раствор нитросоединения в серной кислоте; гидроксилем при нагревании с водным пиридином, алкиламино- и ариламиногруппой при нагревании с первичными и вторичными алкиламинами и первичными ариламинами; наконец, в ряде случаев тиольной группой путем восстановления сульфидом натрия в щелочных или слабокислых растворах. Реакция, в которой β -нитрогруппа является более подвижной, чем α -, состоит в замещении нитрогруппы алкоксигруппой при нагревании со спиртовой щелочью. Некоторые из этих реакций имеют техническое значение (примеры будут приведены далее). Они

¹¹¹ Datta, Varma, JACS 41, 2048 (1919).

¹¹² du Pont, ам. пат. 2293782.

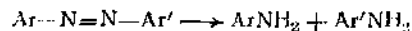
¹¹³ См. гл. XXIX.

имеют также важное значение в лабораторных синтезах производных антрахинона, содержащих гетероядра, которые трудно приготовить иными методами. Нитрованием антрахинонсульфокислот и сульфированием нитроантрахинонов можно получить ряд нитроантрахинонсульфокислот, образующих кристаллические и хорошо разделяемые натриевые соли. Замещением сульфо- или нитрогрупп из них можно получить ряд производных антрахинона. При нитровании антрахинонсульфокислот нитрогруппа занимает α -положение пезамещенного кольца.

Действие олеума на нитроантрахиноны, обычно в присутствии серы и борной кислоты, ведет к образованию полиоксиантрахинонов и их сульфокислот.¹¹³ При нитровании α -хлор-, 1,5-дихлор- и 1,8-дихлорантрахинонов происходит замещение α -положений, так что соответствующими продуктами являются 1-хлор-4-нитро-, 1,5-дихлор-4-нитро-, 1,5-дихлор-4,8-динитро-, 1,8-дихлор-4-нитро- и 1,8-дихлор-4,5-динитроантрахиноны.

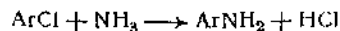
АМИНИРОВАНИЕ

Основным лабораторным и производственным методом введения аминогруппы в ароматическое соединение является нитрование и восстановление. Обычно восстановителем служит железо в присутствии небольших количеств соляной кислоты; сотни тонн чугуновых стружек, собираемых как отходы металлообрабатывающей промышленности, используются для этой цели в производстве промежуточных продуктов. В лаборатории часто применяют также цинк, олово и хлористое олово. Восстановление водородом на медном или никелевом катализаторе успешно применяется, например, при восстановлении нитробензола и α -нитронафталина; восстановление нитрофенолов, нитроантрахинонов и частичное восстановление *m*-динитробензола производят сульфидом натрия. В ряде случаев восстановление ведется раствором бисульфита натрия под давлением, причем одновременно происходит сульфирование (например α -нитронафталин \rightarrow 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислота). Изучено также и электролитическое восстановление, но оно не имеет значения для превращения нитросоединений в амины. Восстановление азосоединений



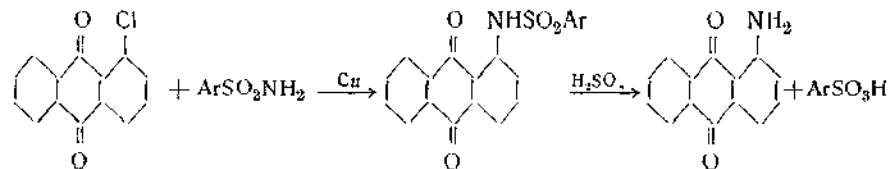
например посредством щелочи и гидросульфита натрия, удобно для приготовления некоторых сложных моноаминов или простых диаминов. Примером первичного амина, получаемого восстановлением нитросоединения, может служить *n*-аминодиметиланилин, который готовят действием цинковой пыли на *n*-нитрозодиметиланилин.

Важным методом аминирования является замещение атома хлора аминогруппой

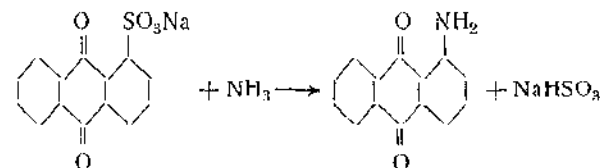


¹¹³ См. стр. 99.

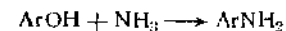
Аминирование хлорбензола идет лишь при высокой температуре, давлении и в присутствии медного катализатора. Нитрозамещенные хлорбензола аминируются легче благодаря влиянию нитрогрупп на подвижность атома галогена. Так, аминирование *n*-хлорнитробензола проходит уже при невысоком, а 1-хлор-2,4-динитробензола — при нормальном давлении в отсутствие катализатора. Хлор, стоящий в α -положении антрахинона и его производных, может быть замещен действием *n*-толуолсульфамида в растворе нитробензола в присутствии поташа и солей меди. Затем полученное соединение гидролизует действием концентрированной серной кислоты



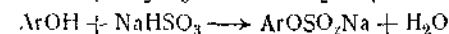
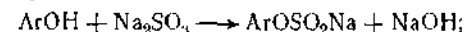
В антрахиноновом ряду удобно готовить амины действием аммиака под давлением на натриевые соли сульфокислот



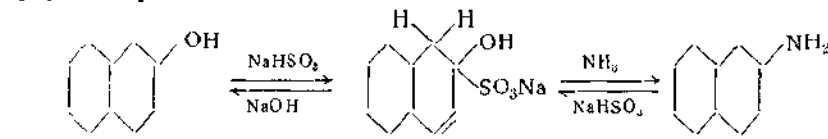
Реакция Бухерера,^{114, 115} используемая в основном в нафталиновом ряду, заключается в нагревании окисоединения с сульфитом аммония и аммиаком под давлением. Если брать избыток реагентов, то реакция протекает в одну стадию



Можно применять также сульфит или бисульфит натрия и аммиак, и в этом случае первая стадия состоит в образовании арилсульфита натрия



или продукта присоединения бисульфита к таутомерной кетонной форме нафтола



¹¹⁴ J. prakt. Chem. (2), 69, 43; 70, 345 (1904).

¹¹⁵ Обзор реакции Бухерера см. Дрейк, Органические реакции 1, стр. 133—161, ИЛ, 1943.

Обе стадии реакции обратимы и для проведения реакции полностью в желаемом направлении необходимо присутствие избытка аммиака. Обратная реакция, также носящая имя Бухерера, применяется для получения нафтолов из нафтиламинов. Синтез аминов по Бухереру неприменим к фенолу, но резорцин может быть с прекрасным выходом превращен в *m*-аминофенол. В то время как трудно переоценить значение реакции Бухерера для получения β -нафтиламина и производных нафтиламина вообще, 2- и 8-сульфо-производные α -нафтола и 4-сульфопроизводные β -нафтола не вступают в эту реакцию. Весьма ценная особенность реакции Бухерера заключается в возможности замены аммиака алифатическим или ароматическим амином, так что в результате реакции получается вторичный амин, например, *N*-метил- или *N*-фенилнафтиламин. При нагревании диоксида нафталена, имеющего один гидроксил в α -, а другой в β -положении с аммиаком или первичным амином, замещается преимущественно β -гидроксил. Так, 1,7-диоксидафталин дает 7-амино-1-нафтол. Модификация синтеза аминов по Бухереру состоит в нагревании фенола с аммиаком в присутствии хлоридов цинка, железа или аммония или окиси алюминия.¹¹⁶ *m*-Крезол, нагретый с хлористым аммонием при 350° под давлением, дает 35% выход *m*-толуидина и ди-*m*-толиламина.¹¹⁷

Механизм реакции Бухерера* явился предметом недавних кинетических исследований Коудри и Гиншельвуда.¹¹⁸ Реакция нафтионовой кислоты и кислоты Лорана с HSO_3^- — бимолекулярна. Предполагаемый механизм включает 1,2-присоединение HSO_3^- к двойной связи, соседней с аминогруппой. Эта стадия определяет скорость реакции. Конечными продуктами гидролиза являются соответствующие нафтолы. Влияние изменения pH на скорость реакции указывает на наличие двух отрицательных ионов — HSO_3^- и $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{SO}_3^-$. Были выделены также промежуточные продукты реакции присоединения HSO_3^- к нафтионовой кислоте. Главным продуктом является, по всей вероятности, димер дибисульфита. Реакция между 1-нафтол-4- или 5-сульфонатами и HSO_3^- , ведущая к образованию соответствующего бисульфитного комплекса, обратима. Прямая реакция — бимолекулярная, а диссоциация комплекса — мономолекулярная реакция. На основании всех результатов исследований (включая изучение кинетики превращения нафтолов в нафтиламины) можно считать, что механизм реакции состоит из обратимого присоединения HSO_3^- к двойной связи, соседней к OH или

¹¹⁶ICI, англ. пат. 355715, IG, англ. пат. 368373; Birch и др., англ. пат. 619 877.

¹¹⁷Morgan, Pratt, J. Soc. Chem. Ind. 51, 283T (1932).

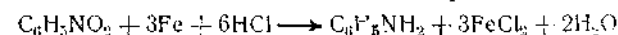
* [Вопрос этот тщательно изучен Н. Н. Ворожцовым (см. «О реакции между кислотным сернистокислым натрием и азокрасящими веществами», стр. 13, М. 1916; Bull. [4] 35, 996 (1924); Ber. 62, 57 (1929). — Прим. редактора].

¹¹⁸Cowdrey, Hinshelwood, JCS 1036 (1946) см. также Уфимцев. ДАН. 60, 239 (1948).

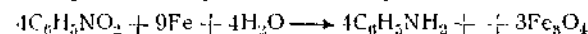
NH_2 . Эта реакция сопровождается обратимым взаимным замещением групп OH и NH_2 . Скорость всей реакции определяется обратимым присоединением HSO_3^- по месту двойной связи.

Гетероциклические соединения, пиридин и хинолин, аминуются в α -положение действием амида натрия.^{119, 120} β -Нафтол может быть превращен в 5-амино-2-нафтол при нагревании с амидом натрия в нафталине при 200°.¹²¹ Нитросоединения (например, α -нитронафталин) образуют парааминопроизводные (например, 4-нитро-1-нафтиламин) при нагревании с гидросиламином и спиртовым раствором едкого кали.¹²²

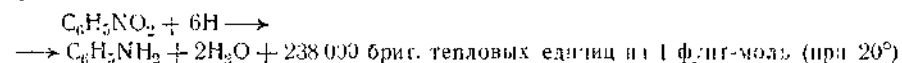
Анилин. При восстановлении нитробензола железом в соляной кислоте применяется такое количество кислоты, что лишь очень малая часть анилина восстанавливается по реакции



В основном реакция протекает по уравнению



Восстановление нитробензола в анилин — экзотермическая реакция



Смесь нитробензола, воды и небольшого количества соляной кислоты (или хлористого железа) нагревают острым паром в чугунном аппарате, снабженном сильной массивной мешалкой, обратным холодильником и патрубком для автоматической подачи железных стружек. Прекращают подачу пара и прибавляют железные стружки в течение нескольких часов с такой скоростью, чтобы поддерживать кипение жидкости, но не допустить слишком бурного течения реакции и избежать превращения анилина в бензол. Затем реакционную массу нейтрализуют мелом и анилин отделяют от воды и осадка окиси железа отгонкой с паром или вакуум-перегонкой смеси. Можно также отфильтровать окись железа, отделить анилиновый слой и перегнать его в вакууме. Растворимость анилина в воде — около 3% и поэтому водный слой вновь возвращают в процесс или экстрагируют нитробензолом. Общий выход — около 97%.

¹¹⁹Чирибабин и Зейде, ЖРФХО 46, 1216 (1914). Обзор аминирования гетероциклических оснований амидами щелочных металлов см. Лефлер, Органические реакции, I, стр. 115—131, ИЛ, 1949.

¹²⁰Получение и измельчение амида натрия, который требует очень осторожного обращения ввиду легкой взрываемости на воздухе, и получение 2-амино- и 2,6-диаминопиридина описаны Shreve и др., Ind. Eng. Chem. 32, 173 (1940); см. Бергстром, Синтезы органических препаратов 3, стр. 31, ИЛ, 1952.

¹²¹Sachs, герм. пат. 173522; 181333; Ber. 39, 3014 (1906).

¹²²Goldbahn, J. prakt. Chem. 156, 315 (1940) Прайс, Воонг Синг-Ту, Синтезы органических препаратов 4, стр. 376, ИЛ, 1953; см. также Tutski, англ. пат. 626661.

При изменении условий восстановления (например, при добавлении хлорида алюминия или других металлов, повышении концентрации соляной кислоты, использовании хлористого железа и небольших количеств серной кислоты) окись железа получается в форме, удобной для превращения в желтые, красные, фиолетовые и черные пигменты для лакокрасочной промышленности. Это превращение осуществляется путем обжига при специально подобранных температурах.^{76, 123}

Анилин может быть получен с 99% выходом при восстановлении нитробензола водородом на хромате меди.¹²⁴ Существует много патентов по восстановлению нитробензола в парах водородом в присутствии меди, никеля, платины и других катализаторов.¹²⁵ Применение медного катализатора позволяет достигать 98% выхода, и заводы IG в Людвигсхафене производили этим способом по 300 т анилина в месяц.^{6, 126} Катализатор состоит из основного карбоната меди и силиката Na на пемзе. Восстановление происходит в двух конверторах. Реакция начинается при 170° в первом конверторе, а во втором температура возрастает до 350° за счет теплоты реакции. При старении катализатора эти температуры соответственно повышают до 280—460°.

При производстве анилина по способу Доу (Dow process) хлорбензол нагревают с четырех-пятикратным (по сравнению с теоретическим) количеством 25—30% водного аммиака в присутствии меди до 240° при 2000 фунтах давления. Преимущество этого метода в возможности повторного использования осадка окиси меди, который остается после реакции в очень активной форме.¹²⁷ Можно применять как периодический, так и непрерывный способ. Побочным продуктом процесса является фенол, который извлекают промывкой щелочью. Если вести процесс при слишком высоких параметрах, то образуется также дифениламин.

Пары анилина токсичны. Чистый анилин — это бесцветное масло, с т. кип. 184° и т. пл. —6,2°, $d_4^{15} = 1,026$. Анилин быстро темнеет при хранении, особенно при наличии аминотиофенов. Пробы на чистоту анилина включают определение влажности, точки застывания и наличия нитробензола и производных серы. Для количественного определения существуют два метода. При добавлении бромид-бромата калия и кислоты анилин образует трибромпроизводное;

⁷⁶ См. стр. 89.

¹²³ Механизм образования окислов железа различного состава и цвета в процессе восстановления нитробензола железом изучен Рискинским. ЖПХ, 19, 569 (1946).

¹²⁴ Doual, Brown, J. Phys. Chem. 36, 1549 (1932).

¹²⁵ Например, MLB, герм. пат. 282492.

⁶ См. стр. 68.

¹²⁶ FIAT 649.

¹²⁷ Hale, Britton, Williams, ам пат. 1607824; 1726170—3; 1775360; 1764869; 1804466; 1840760; 1932518; 2028065.

избыток брома определяют обычными методами. Легкость образования трихлор- и трибромпроизводных представляет удобный метод для получения симметричных трихлор- и трибромбензолов диазотированием и восстановлением в спирте.¹²⁸ Общим методом определения легко диазотирующихся первичных аминов служит и титрование в кислом растворе нитритом натрия по иодокрахмальной бумажке.

Анилин столь широко применяется в качестве промежуточного продукта, что синтетические красители получили общее название анилиновых красителей. Солянокислый анилин (соль анилина) применяется в больших количествах для окисления в черный анилин на волокне. Анилин используется для получения трифенилметановых, азиновых, азокрасителей и индиго, а также как реагент для фенилирования аминов.

Хлор- и дихлоранилины широко применяют в синтезе азокрасителей. Они готовятся восстановлением соответствующих нитросоединений железом и водой в присутствии соляной или муравьиной кислот. *o*- и *m*-Хлоранилин (т. кип. 209° и 236°) и 2,5-дихлоранилин (т. пл. 50°, т. кип. 251°) используют в азокрашении в качестве азоаминов (Основания прочно-желтого G, прочно-оранжевого G и прочно-алого GG, соответственно).¹²⁹ *n*-Хлоранилин (т. пл. 70°, т. кип. 231°) также является продуктом массового производства, в то время как 2,4-дихлоранилин (т. пл. 63°, т. кип. 245°), 3,4-дихлоранилин (т. пл. 71,5°, т. кип. 272°) и 2,4,5-трихлоранилин (т. пл. 96,5°) играют меньшую роль.

Толуидины готовят восстановлением соответствующих нитросоединений железом в кислой среде. Все три толуидина — промежуточные продукты в производстве азокрасителей. *o*-Толуидин (бесцветное масло, т. кип. 199°) и *n*-толуидин (бесцветные листочки, т. пл. 45°, т. кип. 200,4°) используются для синтеза трифенилметановых красителей, а *n*-соединение — также для примулина и кислотных красителей антрахинонового ряда.

Технический продажный *n*-толуидин обычно свободен от изомеров, но *o*-толуидин может содержать до 1% *n*-изомера. Если в *o*-толуидине присутствует меньше 10% *n*-изомера, то последний может быть определен колориметрически (Шен). Метод основан на том, что окисление бихроматом в кислой среде дает красный раствор, интенсивность которого зависит от количества *n*-толуидина, участвующего в образовании трифенилметанового красителя.¹³⁰ Колориметрический метод Шена — приблизителен и применим только к смесям с высоким содержанием *n*-изомера. Если смесь содержит мало *n*-изомера, то можно прибавить определенное коли-

¹²⁸ Jackson, Moore (1890); Колеман, Талбот, Синтезы органических препаратов 2, стр. 467, ИЛ, 1949.

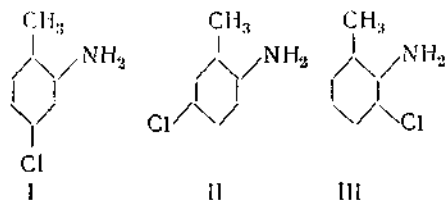
¹²⁹ См. гл. XXII.

¹³⁰ См. гл. XXIII.

чество *n*-толуидина и сравнить точку застывания этой смеси с диаграммой.¹³¹ *n*-Толуидин в смеси трех изомеров может быть определен по объему азота при разложении диазониевых солей при определенных условиях, так как хлористый *n*-толуолдиазоний гораздо устойчивее двух других изомеров.¹³²

m-Толуидин (т. кип. 203°) ценен как полупродукт в приготовлении дисазо- и полиазокрасителей. Интересно его использование для получения чистого *m*-крезола через соль диазония. Определение *m*-толуидина в смеси изомеров может производиться бромированием бромид-броматным раствором и определением избытка бромид-бромата. *m*-Толуидин реагирует с тремя атомами брома, а *o*- и *p*-соединения — только с двумя.¹³¹

4-Хлор-*o*-толуидин (I; т. пл. 21—22°, т. кип. 237°/722 мм) и 5-хлор-*o*-толуидин (II; т. пл. 29—30°, т. кип. 236—238°/720 мм), особенно последний, являются важными полупродуктами ледяного крашения.¹²⁹ Их хлористоводородные соли известны под названиями Основание прочно-красного КВ и Основание прочно-красного ТР. Основание (I) готовится восстановлением соответствующего нитросоединения железом и водной муравьиной кислотой. 5-Хлор-*o*-толуидин (II) получают при хлорировании ацет-*o*-толуидина в хлорбензоле при 50°. Хлористый водород отгоняют нагреванием до 130°, остаток нейтрализуют раствором едкого натра и хлорбензол отгоняют с водяным паром. Затем восьмичасовым нагреванием в автоклаве при 175° с 33% раствором едкого натра проводят отщепление ацетильной группы. После разбавления отделяют нижний слой, содержащий (II) и 3-хлор-*o*-толуидин (III), образующийся в качестве побочного продукта



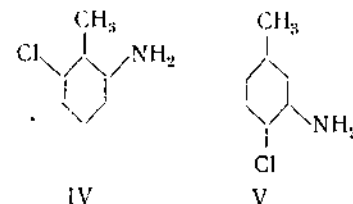
Продукт подвергают предварительной вакуум отгонке для отделения от нелетучих смол, а затем разделяют фракционированием. 5- и 3-Хлорпроизводные образуются соответственно в количествах 68 и 9%. Весь процесс должен проводиться в специально сконструированной установке, ввиду высокой токсичности 5-хлор-*o*-толуидина, пары которого вызывают острые геморрагические циститы. Основание превращают в солянокислую соль пропусканием хлористого водорода в раствор амина в метилхлориде или хлороформе.

¹³¹ Evers, Strafford, J. Soc. Chem. Ind. 46, 114T (1927).

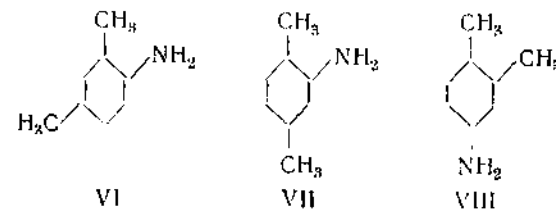
¹³² Benbrook, Kientz, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 427 (1942).

¹²⁹ См. стр. 105.

6-Хлор-*o*-толуидин (IV; т. кип. 245°) и 4-хлор-*m*-толуидин (V; т. пл. 29—30°, т. кип. 230°) получают при восстановлении соответствующих нитросоединений железом



Ксилидины получают при нитровании и восстановлении смеси трех ксилолов. Смесь ксилидинов широко применяют в качестве добавки к авиационному бензину для улучшения его антидетонационных качеств. Недавно описан метод их получения,¹³³ основанный на каталитическом гидрировании нитроксилолов при высоком давлении. Нитроксилолы для этой цели получают при мононитровании ксилолов, образующихся в результате побочной реакции при каталитическом гидрировании нефтепродуктов до толуола. В подвергающихся гидрированию мононитропродуктах нежелательно присутствие динитропроизводных, так как они взрывоопасны. Метод отделения состоит в обработке динитропроизводных сульфидом натрия и извлечении образующихся нитроаминов кислотой.¹³⁴ Два ксилидина используются как промежуточные продукты: *m*-4-ксилидин (VI; т. кип. 215,8—216,0°) для производства алых азокрасителей и *n*-2-ксилидин (VII; т. пл. 15,5°, т. кип. 213,5°) для производства аминоазосоединений. *o*-4-Ксилидин (VIII; т. пл. 51°, т. кип. 226°) — важный промежуточный продукт при синтезе рибофлавина (лактофлавин, витамин В₂)

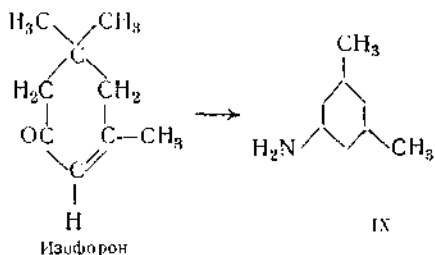


При прибавлении ледяной уксусной кислоты к смеси ксилидинов (VI) выкристаллизовывается в виде уксуснокислой соли, ее отделяют и к фильтрату добавляют соляную кислоту для выделения

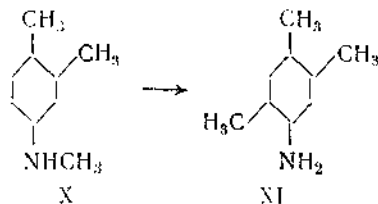
¹³³ Kunc Jr., Brown, Voorhies Jr. и др., Ind. Eng. Chem. 40, 1530, 1538, 1543 (1948).

¹³⁴ Gage, ам. пат. 2430421.

солянокислого *n*-ксилидина. ^{134a} Ксилидины могут быть также получены при восстановлении описанных ранее чистых нитрокислородов. При пропускании диметиланилина через кислотно-активный катализатор, например через смесь силиката алюминия и 10% фосфорновольфрамовой кислоты при 200°, получается *m*-4-ксилидин. ¹³⁵ *m*-5-Ксилидин (IX; т. кип. 220—221°) получен с 60% выходом при обработке изофорона избытком аммиака при 400—650° в присутствии дегидрирующего катализатора (хром, кобальт, никель на квасцах). ¹³⁶

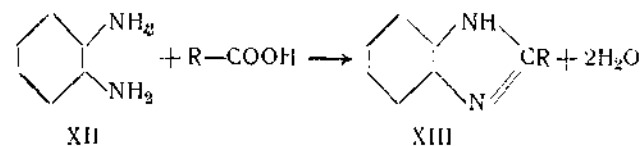


Изокумидин (XI; т. пл. 62°) готовят оригинальным путем. При нагревании ксилидина (например, VIII) с метанолом и соляной кислотой под давлением, сначала образуется *N*-метильное производное (X), изомеризирующееся в (XI), которое выделяется в виде малорастворимого нитрата. Смесь ксилидинов, получаемая после отделения (VI) и (VII), может служить исходным материалом для этой реакции



***o*-Фенилендиамин** (XII; т. пл. 103°, т. кип. 257°) готовится нагреванием *o*-нитроанилина с 12-кратным весовым количеством 17% раствора сернистого натрия. Нагревание ведут несколько часов в автоклаве при 105°. Выход диамина — 84%, чистота 97—99%. ¹⁰ В лабораторных условиях восстановление проводят цинковой пылью в спиртовом растворе едкого натра. ¹³⁷ *o*-Диамины

претерпевают различные характерные реакции циклизации: так, они конденсируются с 1,2-дикетонами (например, фенантренхиноном) с образованием хиноксалинов. *o*-Фенилендиамин используется как реагент для характеристики алифатических кислот, с которыми он образует 2-алкил-бензимидазолы (XIII). ¹³⁸



***m*-Фенилендиамин** (т. пл. 63°, т. кип. 287°) получают из *m*-динитробензола таким же восстановлением, как и анилин из нитробензола. Реакция идет очень бурно и регулируется скоростью прибавления нитросоединения к железу и горячей воде. Окончание реакции определяют по пятну на фильтровальной бумаге, которое должно быть бесцветным, но не желтым. Смесь подщелачивают кальцинированной содой, кипятят, фильтруют и осадок окиси железа дважды экстрагируют кипящей водой. Раствор диамина может быть непосредственно использован для приготовления азокрасителей. Диамин может быть также выделен в виде солянокислой соли. Очистка основания в случае необходимости достигается вакуум-перегонкой. Бесцветные кристаллы диамина быстро темнеют и появляется запах аммиака. *m*-Фенилендиамин количественно титруется диазотированным анилином с образованием хризоидина, а характерной качественной реакцией служит образование Бисмарка коричневого при обработке азотистой кислотой.

***m*-Толуилендиамин** (т. пл. 99°) готовится ¹³⁹ восстановлением 2,4-динитротолуола и подобно *m*-фенилендиамину используется для производства азокрасителей.

***p*-Фенилендиамин** (бесцветные иглы, т. пл. 147°, т. кип. 267°). Этот амин получают на производстве восстановлением *p*-нитроанилина. Возможными методами является также восстановление *p*-аминоазобензола и аминирование *p*-дихлорбензола. *p*-Диамин, более стойкий, чем *m*-изомер, очищают вакуум-перегонкой. Характерной особенностью *p*-фенилендиамина является легкость его окисления в хинон. Интенсивно окрашенные промежуточные продукты реакции окисления *p*-фенилендиамина и его производных, так называемые соли Вурстера, присутствуют как свободные радикалы (*семихиноны*) в разбавленных растворах и как димеры и более высокие полимеры в концентрированных. Семихиноны (напри-

^{134a} См. Anglo-Iranian Oil Co., англ. пат. 619873.

¹³⁵ IG, англ. пат. 421791.

¹³⁶ Shell Development Co., англ. пат. 586518.

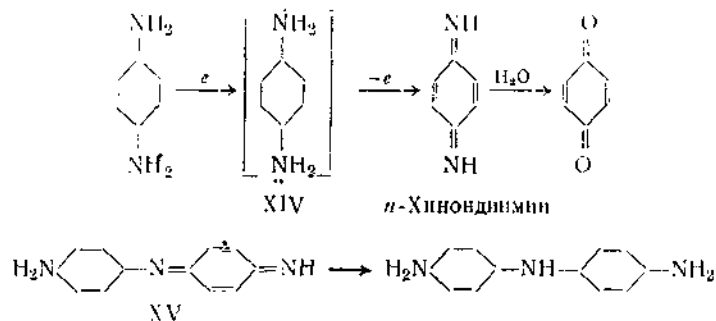
¹⁰ См. стр. 68.

¹³⁷ Hipsberg Koenig (1895); Мартин. Синтезы органических препаратов 2, стр. 509, ИЛ, 1949.

¹³⁸ Seka, Mueller, Monatsh. 57, 97 (1931); Вагнер, Миллет, Синтезы органических препаратов 2, стр. 85, ИЛ, 1949.

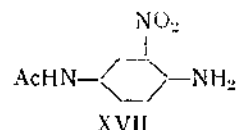
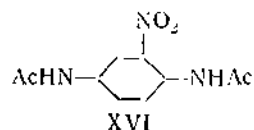
¹³⁹ Hofmann (1861); Мэхуд, Шаффиер, Синтезы органических препаратов 2, стр. 176, ИЛ, 1949.

мер XIV) более устойчивы, чем соответствующие полностью окисленные.



хинондимины и хинонимины, которые легко гидролизуются до хинонов.¹⁴⁰ При совместном окислении *p*-фенилендиамин и первичного амина, незамещенного в *p*-положении, образуется синий индамин (XV). Индамины служат промежуточными продуктами для сафраниновых красителей.¹⁴¹ Восстановление индамина (XV) дает 4,4'-диаминодифениламин, полупродукт для дисазокрасителей. *p*-Фенилендиамин используется также для окраски волос и меха и для производства сернистых красителей.

n-Аминоацетанилид (т. пл. 162°) получают восстановлением *n*-нитроацетанилида железом в соляной кислоте или цинковой пылью в уксусной (*n*-нитроацетанилид готовится нитрованием ацетанилида). Ацетилирование *n*-аминоацетанилида до NN-диацетил-*n*-фенилендиамин и последующее нитрование приводят к (XVI). Гидролиз же (XVI) 2% едким натром при 100° в течение полу-часа приводит к частичному деацетилированию и образованию 3-нитро-4-аминоацетанилида (XVII; красные иглы, т. пл. 189°)



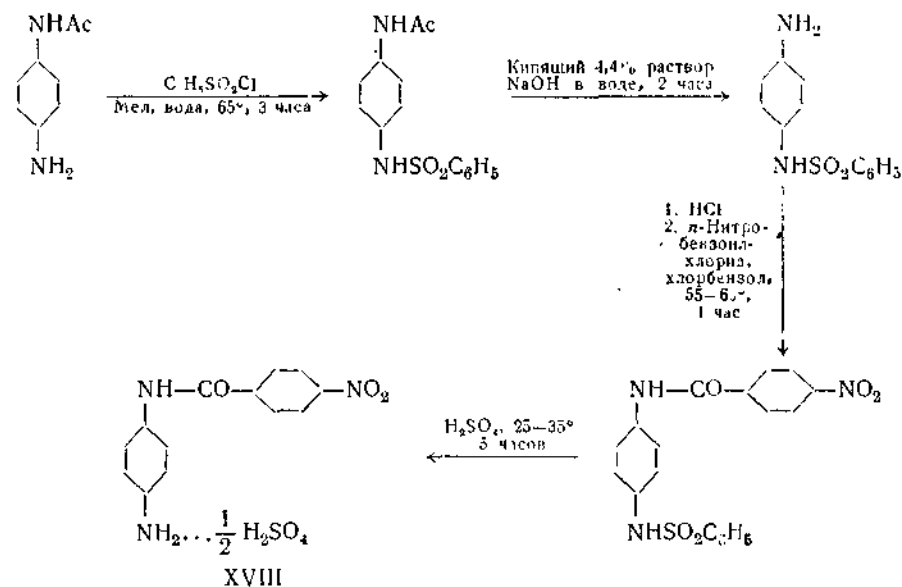
Моно-*n*-нитробензоил-*n*-фенилендиамин (XVIII) получается¹⁰ рядом интересных реакций (схема 4), основанных на относительной легкости гидролиза N-ацетильной, N-сульфонильной и N-бензоильной групп.

¹⁴⁰ Weissberger и др., JACS 70, 2223 (1948) и предыдущие работы; Michaelis и др., ibid. 65, 1747 (1943) и предыдущие работы.

¹⁴¹ См. гл. XXV.

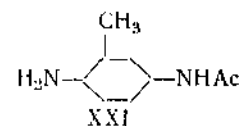
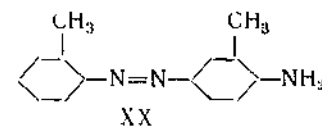
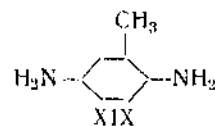
¹⁰ См. стр. 68.

СХЕМА 4



p-Толуилендиамин (XIX; т. пл. 64°, т. кип. 274°) получают восстановлением аминоазотолуола (XX). По своим свойствам и применению он аналогичен *p*-фенилендиамину.

6-Амино-ацет-*m*-толуидид (XXI) — промежуточный продукт, не имеющий большого значения в производстве азокрасителей — получают из ацет-*m*-толуидида нитрованием и восстановлением. При нитровании образуется до 8% 4-нитроизомера, но последний не отделяется.¹⁰



α -Нафтиламин (бесцветные иглы или призмы, т. пл. 49,3°, т. кип. 301°) производится⁹⁹ восстановлением нитросоединения железом и кислотой (или хлористым железом). Успешно применяется также восстановление водородом на никелевом или медном катализаторе.¹⁴² Любой метод позволяет достигнуть 98% выхода. Описано также аминирование α -хлорнафталина аммиаком на медном катализаторе.¹⁴³ После восстановления нитронафталина железом

¹⁰ См. стр. 68.

⁹⁹ См. стр. 97.

¹⁴² Parrett, Lowy, JACS 48, 778 (1926).

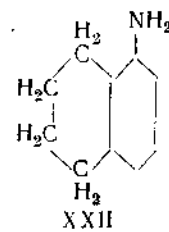
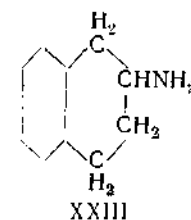
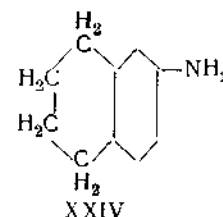
¹⁴³ Groggins, Stirton, Ind. Eng. Chem. 28, 1051 (1936).

и кислотой амин экстрагируют бензолом. Продукт содержит немного β -нафтиламина и очищается вакуум-перегонкой или вытапливанием с небольшим (10% от веса продукта) количеством лигронна. Смесь затем охлаждают до кристаллизации α -нафтиламина, который отделяют центрифугированием. Нафтиламины, особенно β -изомер, канцерогенны, и производство должно быть сконструировано и рассчитано так, чтобы не было непосредственного соприкосновения с этими продуктами. Хотя точка застывания чистого α -нафтиламина 48,61—48,63°, технический продукт застывает при 45,3—45,5° и содержит только 95,5% чистого α -нафтиламина. Постоянной примесью является β -соединение.¹⁴⁴ На воздухе цвет продукта переходит в серо-фиолетовый, возможно вследствие присутствия 1,8-диаминонафталина. В основном α -нафтиламин применяют для производства азокрасителей. Под названием Основания прочно-гранатового В он применялся одно время для лебяжьего крашения. α -Нафтилтиомочевина («ANTU») является родентицидом.

β -Нафтиламин получают с почти количественным выходом по реакции Бухерера при восьмичасовом нагревании в автоклаве при 105° 114 весовых частей β -нафтола, 600 частей 22% раствора сульфата аммония и 125 частей 20% аммиака.^{145, 5} При другом методе¹⁴⁶ 1 часть β -нафтола, 16 частей 28% аммиака и 0,15 части двуокиси серы нагревают 18 часов при 185°. После охлаждения амин собирают в закрытом фильтре, промывают водным раствором едкого натра для отделения β -нафтола и очищают вакуум-перегонкой. Кубовый остаток содержит значительно более высококипящий 2,2'-динафтиламин, неизбежно образующийся при реакции. 95% выход β -нафтиламина достигают при пропускании β -нафтола и аммиака над квасцами при 430—450°.¹⁴⁷ β -Нафтиламин кристаллизуется в виде бесцветных пластинок, плавящихся при 112 и кипящих при 306°. При хранении они розовеют. Чистота (около 98—99%) технического β -нафтиламина определяется титрованием нитритом натрия.¹⁴⁸ В отличие от неприятно пахнущего α -изомера, β -нафтиламин не обладает запахом. Он применяется в анилинокрашной промышленности для превращения в γ - и δ -кислоты. *N*-Фенил- β -нафтиламин используют как антиоксидант в резиновой, нефтяной и мыловаренной промышленности.

При восстановлении натрием в амиловом спирте или при каталитическом гидрировании нафтиламины ведут себя различно. α -Нафтиламин дает *ar*-тетрагидро- α -нафтиламин (XXII) в качестве главного или даже единственного продукта во всех случаях. Про-

дукт же восстановления β -нафтиламина зависит от восстановителя. Натрий и спирт образуют в основном *ac*-соединение (XXIII)¹⁴⁹

XXII
т. кип. 275°/712 ммXXIII
т. кип. 240°/710 ммXXIV
т. пла. 38°
т. кип. 275—7°/713 мм

Каталитическое восстановление в определенных условиях дает 75% *ar*-амина (XXIV), а в иных условиях — (XXIII).¹⁵⁰ *ar*-Амины (XXII) и (XXIV) могут быть получены восстановлением продуктов нитрования тетралина, как указано ранее. Азокрасители¹⁵¹ получают обычным путем из (XXII), в то время как при сочетании (XXIV) с солями диазония образуются диазоаминосоединения, а не азокрасители.¹⁵²

Получены все десять возможных диаминонафталинов, но они не применяются как промежуточные продукты. Интерес к ним в анилинокрашной промышленности связан с идентификацией азокрасителей. Так, при восстановлении 1-амино-2-азо (или 2-амино-1-азо)- и 1-амино-4-азокрасителей получают 1,2- и 1,4-диаминонафталины. 1,2-Диаминонафталин (т. пл. 98°) может быть легко приготовлен гидрированием 1-бензолазо-2-нафтиламина в спирте на никеле Ренея при комнатной температуре и давлении 40 фунтов. 1,5-Диаминонафталин (т. пл. 190°), легко получаемый из 1,5-динитронафталина, одно время применялся как полупродукт для дисазокрасителей. Так, 1,8-диаминонафталин (т. пл. 66,5°), получаемый аналогично, интересен как *peri*-соединение, способное к различным конденсациям, ведущим к окрашенным или бесцветным гетероциклическим соединениям, в зависимости от присутствия или отсутствия двойной связи в гетероцикле.¹⁵³ Примерами служат (XXV), (XXVI) и (XXVII); (XXVI), получаемый с 83% выходом при обработке водного раствора солянокислого 1,8-диаминонафталина уксусным ангидридом при 30—40°, применяется как промежуточный продукт.⁹

¹⁴⁹ Вазер, Меллеринг, Синтезы органических препаратов 1, стр. 372, ИЛ, 1949.

¹⁵⁰ IG, англ. пат. 290175; ICI, англ. пат. 506928; Wulff and IG, герм. пат. 581831; Adkins, Gramér, JACS 52, 4349 (1930).

¹⁵¹ Свойства азокрасителей см. Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 35, 128 (1919); 41, 53 (1925).

¹⁵² Smith, JCS 81, 900 (1902).

¹⁵³ Sachs, Ann. 365, 53 (1909).

...9 См. стр. 68.

¹⁴⁴ Gubelmann, Weiland, ibid. 21, 1239 (1929).

¹⁴⁵ BASF, герм. пат. 117471; Bucherer, J. prakt. Chem. (2), 69, 88 (1904).

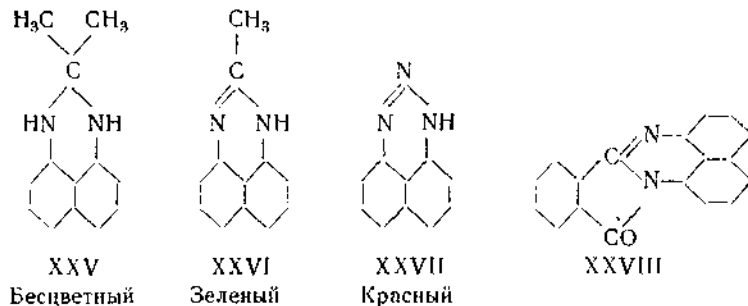
⁵ См. стр. 68.

¹⁴⁶ CIOS, item 22, File XXIX—14.

¹⁴⁷ Howald, Lowy, ам. пат. 1449423; Ind. Eng. Chem. 15, 397 (1923).

¹⁴⁸ Lee, Jones, Ind. Eng. Chem. 14, 961 (1922).

«Фталоперинон» (XXVIII), получающийся при реакции диамина с фталевым ангидридом при 240°, использовался немцами во время войны для получения оранжевых дымов. 1,8-Диаминонафталин применяется как стабилизатор резины¹⁵⁴

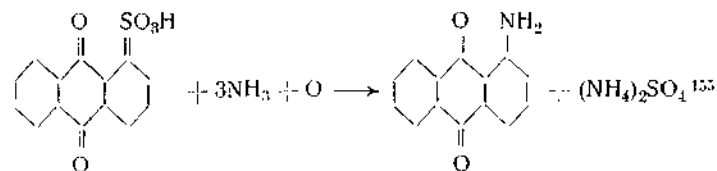


АМИНОАНТРАХИНОНЫ

Большая подвижность заместителей в антрахинонах по сравнению с их подвижностью в ряду бензола и нафталина позволяет получать аминоантрахиноны и их производные рядом методов.

1. α -Аминоантрахиноны могут быть получены восстановлением нитросоединений кипящим раствором сернистого натрия. Этот метод более удобен для получения не самого 1-аминоантрахинона, а его производных (1-амино-2-метилантрахинона и 1-амино-4-метоксантрахинона).

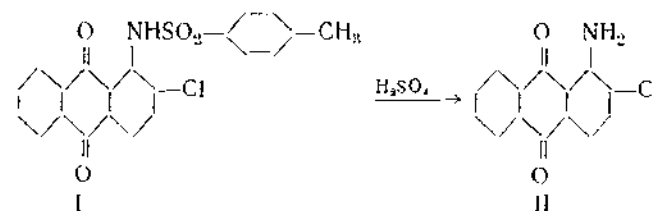
2. Нагревание сульфокислот с аммиаком в присутствии окислительных агентов дает амины



3. Нагревание хлорантрахинонов с аммиаком при 200° позволяет получить аминоантрахиноны, причем присутствие солей меди или окислительных агентов благоприятствует реакции. Хлор, стоящий в α -положении, более подвижен, чем в β -положении. 1-Хлорантрахинон, содержащий сульфогруппу в 5-, 6-, 7- или 8-положении, гладко переходит при 100° в соответствующую 1-аминоантрахинон-сульфокислоту.

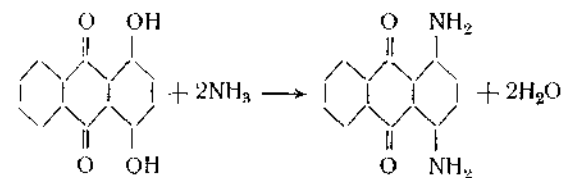
4. Общий метод получения 1-аминоантрахинонов, особенно удобный при получении хлорпроизводных, состоит в обработке 1-хлор-

антрахинона *n*-толуолсульфамидом в условиях обычной реакции Ульманна и гидролизе продукта реакции концентрированной кислотой. Так, 2-хлор-1-аминоантрахинон (II) может быть получен¹⁵⁶ из



1,2-дихлорантрахинона через *n*-толуолсульфамидопроизводное (I). Аминобензамидоантрахиноны (например 1-амино-4-бензамидоантрахинон) могут быть получены из соответствующего хлорбензамидоантрахинона,¹⁵⁷ так как только арилсульфогруппа удаляется из 1-бензамидо-4-, 5- или 8-арилсульфамидоантрахинона при обработке серной кислотой при 28°. Атомы хлора, расположенные в β -положении антрахинона, также могут быть замещены аминогруппами, но при более жестких условиях.

5. 1,4-Производные аминоантрахинонов и аминоксиантрахинонов получают аминированием хинизарина. В отличие от реакции Бухерера, здесь нет необходимости в присутствии сульфита, бисульфита или конденсирующего агента, и аминирование проходит в одну стадию, просто при действии водного аммиака под давлением и при высокой температуре.



Метод особенно ценен для получения алкиламино- или арил-аминоантрахинонов из соответствующих алкиламинов и ариламинов. Ряд простых аминоантрахинонов и их производных применяется как красители для ацетатной целлюлозы.

α -Аминоантрахинон (III; иглы, т. пл. 253°) получается в основном двумя методами: восстановлением нитросоединения и аминированием сульфокислоты. Ввиду трудности очистки α -нитроантрахинона от динитропроизводных α -аминоантрахинон также содержит примесь диаминов. Поэтому более предпочтительным является второй метод, который позволяет гораздо легче получать чистый амин.

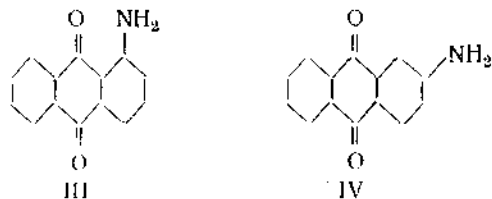
¹⁵⁴ Geer, Jones, ам. пат. 1532398.

¹⁵⁵ Lauer, J. prakt. Chem. (2), 135, 7 (1932); герм. пат. 480848; ам. пат. 1933236. Вambarger and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2443885.

¹⁵⁶ ICI, англ. пат. 391209.

¹⁵⁷ ICI, англ. пат. 375848.

Реакция сводится к 60-часовому нагреванию в автоклаве при 180° смеси антрахинон- α -сульфоната калия, аммиака, *m*-нитробензол-сульфокислоты или пятиоксида мышьяка¹⁵⁸



β -Аминоантрахинон (IV; красные иглы, т. пл. 302°) получается с 92—94% выходом при аминировании антрахинон-2-сульфокислоты в присутствии арсената натрия.¹⁵⁸ Второй, также используемый в технике метод состоит в 24-часовом нагревании в автоклаве при 200—215° β -хлорантрахинона (14 вес. частей), 25% аммиака (44), воды (10) и 80% мышьяковой кислоты (0,64).⁷ После фильтрации и отмывки получают до 87% β -аминоантрахинона с чистотой 88%. Так как β -хлорантрахинон, получаемый из фталевого ангидрида, не дороже антрахинона, второй процесс дешевле; первый же имеет то преимущество, что протекает при более низких температуре и давлении.

Оба аминоантрахинона — важные промежуточные продукты в производстве кубовых красителей. α -Соединение применяется также для получения красителей для ацетатной целлюлозы и кислотных красителей для шерсти и шелка. Далее, α -аминоантрахинон (Основание прочно-красного AL) применяется в ограниченных количествах для ледяного крашения.

2-Хлор-3-аминоантрахинон (т. пл. 310—311°), важный промежуточный продукт,¹⁵⁹ и 2,3-диаминоантрахинон (красные кристаллы, т. пл. 353°) лучше всего готовятся аминированием 2,3-дихлорантрахинона, получаемого, в свою очередь, конденсацией фталевого ангидрида с *o*-дихлорбензолом.¹⁶⁰

1,2-Диаминоантрахинон (фиолетовые иглы, т. пл. 303—304°). При сульфировании α -аминоантрахинона бисульфатом калия при

¹⁵⁸ Ильинский и Николаева, *Анилинокрасочная промышленность* 4, 564 (1934); см. также *Wambberger and Allied Chemical and Dyestuffs*, ам. пат. 2443885. α -Аминоантрахинон может быть очищен кипячением с хлористым тиониллом в четыреххлористом углероде. После охлаждения выделяется Γ -сульфинил-амидопроизводное $C_{14}H_7O_2-N=S=O$. В процессе отгонки растворителя с паром происходит гидролиз и получается чистый α -аминоантрахинон (*Lecher, Eberhart and American Cyanamid*, ам. пат. 2479943).

⁷ См. стр. 68.

¹⁵⁹ См. гл. XXXIV, где упомянут также другой путь; см. также IG, англ. пат. 425456; 425854; ICI and Beckett, англ. пат. 427251; 427257.

¹⁶⁰ *Groggins, Newton, Ind. Eng. Chem.* 25, 1030 (1933).

210—240° с непрерывной отгонкой паров воды¹⁶¹ или при сульфировании 20% олеумом (10 частей), 98% серной кислотой (2) и безводным сульфатом натрия (3) при 80—120° в течение нескольких часов¹⁶² получается 1-аминоантрахинон-2-сульфокислота с выходом 95%. Аминирование этой кислоты 13-кратным весовым количеством 25% аммиака в присутствии нитробензола, мышьяковой кислоты и сульфата меди дает 1,2-диаминоантрахинон. Реакция идет 30 часов в автоклаве при температуре 197° и давлении 45 атмосфер.⁷ 1,2-Диаминоантрахинон может быть также получен из 1,2-дихлор-, 1-хлор-2-амино- или 1-нитро-2-аминоантрахинона. 1,3-Диаминоантрахинон (красные кристаллы, т. пл. 290°), получаемый из 1,3-дибромантрахинона с помощью *n*-толуолсульфамида, не применяется для производства красителей.

1,4-Диаминоантрахинон (темнофиолетовые иглы с металлическим блеском, т. пл. 268°) является ценным промежуточным продуктом, а также непосредственно используется как краситель для ацетатной целлюлозы. Его получают из 1,4-дихлорантрахинона с помощью *n*-толуолсульфамида или из α -аминоантрахинона ацилированием аминогруппы, нитрованием в положение 4, омылением и восстановлением. Однако в производстве пользуются нагреванием лейкохинизарина с аммиаком и окислением полученного продукта двуокисью марганца и серной кислотой или нитробензолом.¹¹³

1,5-Диаминоантрахинон (темнокрасные иглы, т. пл. 319°) получается при реакции между динатриевой солью антрахинон-1,5-дисульфокислоты (15 частей), пятиокисью мышьяка (10) и 25% аммиаком (53). Реакцию проводят в течение 48 часов в автоклаве при 175° и 30 атмосферах. Продукт отфильтровывают, отмывают и сушат. При замене пятиоксида мышьяка *m*-нитробензолсульфокислотой (11 частей) выход падает.¹⁶³ Другим способом получения является реакция между *n*-толуолсульфамидом и 1,5-дихлорантрахиноном.¹⁶⁴

1,6-Диаминоантрахинон (красные иглы, т. пл. 292°) и 1,7-диаминоантрахинон (красные иглы, т. пл. 290°), получаемые¹⁶⁵ взаимодействием 5-нитро- и 8-нитроантрахинон-2-сульфокислот с 25% аммиаком и хлористым барием при 230°, не представляют технического интереса. Это же относится и к 1,8-диаминоантрахинону (т. пл. 262°), получаемому восстановлением динитросоединения.

2,6-Диаминоантрахинон (краснокоричневые призмы, т. пл. 310—320°) готовится аминированием антрахинон-2,6-дисульфокислоты при 200° и давлении 45 атмосфер. Аналогично получается и

¹⁶¹ *Sandoz*, англ. пат. 358852.

¹⁶² *Seymour* и др., ам. пат. 2413790.

⁷ См. стр. 68.

¹¹³ См. стр. 99.

¹⁶³ *FIAT 1016*.

¹⁶⁴ *Scholl* и др., *Ber.* 62, 107 (1929).

¹⁶⁵ *Battegay, Claudin, Bull. soc. chim. France* (4) 29, 1027 (1921).

2,7-диаминоантрахинон (желто-оранжевые иглы, т. пл. $> 330^\circ$), не имеющий значения как промежуточный продукт. Он может быть также получен восстановлением 2,7-динитроантрахинона (Нольтинг, 1906), который образуется наряду с антрахиноном при действии разбавленной азотной кислоты на антрацен.¹⁶⁶ Сомнительно, получены ли эти диаминоантрахиноны в абсолютно чистом состоянии.

1,2,4-Триаминоантрахинон (синева-красный порошок, т. пл. $> 300^\circ$). α -Аминоантрахинон нитруется до 2,4-динитро-1-нитроаминоантрахинона, омыление которого серной кислотой в феноле дает 2,4-динитро-1-аминоантрахинон (т. пл. $270-272^\circ$). Восстановление последнего водным сернистым аммонием приводит к триамину.¹⁶⁷ При нитровании 1,4-, 1,5- или 1,8-добензамидоантрахинонов нитрогруппа вступает в свободное α -положение. После восстановления и омыления бензоильных групп получается 1,4,5-триаминоантрахинон.

1,4,5,8-Тетрааминоантрахинон (красно-коричневые иглы, т. пл. 332°), используемый как синий краситель для ацетилцеллюлозы, готовится рядом методов: аминированием¹⁶⁸ соответствующего тетрахлорпроизводного, которое получается при хлорировании антрахинона при ультрафиолетовом облучении; аминированием соответствующего тетраоксипроизводного; нагреванием 2-сульфокислоты (Ализарин Сафирила SE) или 2,6-дисульфокислоты (Ализарин Сафирила B) или 4,8-диамино-1,5-диоксиантрахинона с аммиаком и бисульфитом натрия при 120° и под давлением (выход количественный) или, наконец, нитрованием и восстановлением 1,5-добензоил-амидоантрахинона с последующим гидролизом бензоильных групп.

Токсичность ароматических аминов

Опасность, возникающая при массовом производстве и использовании некоторых ароматических аминов, заслуживает специального рассмотрения. В недавнем обзоре¹⁶⁹ химического канцерогенеза отмечено, что химические реагенты, которые, как считают, вызывают опухоли мочевого пузыря, в основном встречаются в производстве органических промежуточных продуктов. Среди веществ, считающихся канцерогенными, находятся анилин, толуидины, хлортолуидины, бензидины, α - и β -нафтиламины, ряд азосоединений, например 4-аминоазобензол, 4-диметиламиноазобензол (Жировой желтый) и аминоксололулы. Наибольшая заболеваемость раком среди рабочих анилинокрасочной промышленности наблюдается у работающих с β -нафтиламином. Общая черта всех канцерогенных соединений в том, что все они — свободные ароматические амины. Их соли и сульфокислоты безвредны. Поэтому при хранении и продаже аминов, используемых для diaзотирования и ледяного крашения,

¹⁶⁶ Cp. Börnstein и др., Ber. 59, 2812 (1926).

¹⁶⁷ Terres, Monatsh. 41, 603 (1921).

¹⁶⁸ ICI, angl. pat. 364141; 396976; 391859.

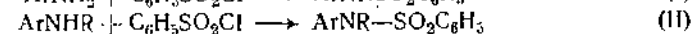
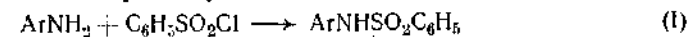
¹⁶⁹ Brit. Med. Bulletin 4, 309—426 (1947); см. Goldblatt, «Occupational cancer of the bladder», ibid. стр. 405.

лучше всего иметь их в виде солянокислых или сернокислых солей. Хотя β -нафтиламин весьма канцерогенен, не наблюдалось ни одного случая рака у работающих с фенол- α - и β -нафтиламины. Канцерогенность дифениламина подозревается. Алкиланилины, очевидно, не канцерогенны, но вызывают симптомы метгемоглобинемии. Среди профилактических мер, уменьшающих и уничтожающих опасность опухоли или раздражения мочевого пузыря у работающих в анилинокрасочной промышленности, следует отметить употребление больших количеств молока и безалкогольных напитков, полную смену одежды и душ после работы.

ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ АМИНЫ

Многие вторичные и третичные амины бензольного и нафталинового рядов служат важными промежуточными продуктами в производстве трифенилметановых и других основных красителей. Производные анилина получают из первичного амина, в то время как для производных нафтиламина и аминоантрахинонов возможны иные методы получения, аналогичные методам получения самих первичных аминов.

Обычно первичный амин (например анилин) алкилируют с помощью алкилхлоридов или алкилсульфатов, часто получающихся *in situ* взаимодействием между соответствующими спиртом и кислотой. В этих условиях невозможно провести строгое и точное моноили диалкилирование, и продукт реакции обычно представляет смесь вторичных и третичных аминов вместе с небольшим количеством первичного амина. Это особенно относится к моноалкилированию, при котором обязательно образуется некоторое количество третичного амина. Однако выбор подходящих условий, при которых главным продуктом реакции является вторичный или третичный амин, и эффективность современных ректификационных установок позволяют производить моноэтил-, моноэтил-, диметил- и диэтиланилины удовлетворительной чистоты с прекрасными выходами. В лаборатории смесь трех аминов легко разделяют с помощью реакции Гинсберга (используя бензол- или *n*-толуолсульфохлорид) или конденсацией с этиловым эфиром хлоругольной кислоты. Третичные амины не реагируют с арилсульфохлоридами и извлекаются кислотой; первичные амины образуют не растворимое в щелочи соединение (II), а первичные — растворимое в щелочи соединение (I)

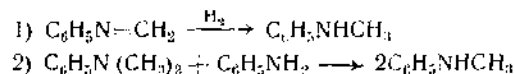


Описан также метод определения и последовательного выделения первичных, вторичных и третичных аминов из смеси метилированных в ядро и N-метилированных ароматических аминов с помощью измененной реакции Гинсберга с использованием в качестве растворителя пиридин-бензольной смеси.¹⁷⁰ Другой метод разделения

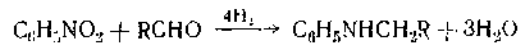
¹⁷⁰ Seaman и др., JACS 67, 1571 (1945).

вторичных и третичных аминов заключается в обработке смеси фталевым или малеиновым ангидридом. При этом вторичный амин образует растворимое в водной щелочи соединение — аминную кислоту.¹⁷¹ Был предложен также процесс, использующий хлорсульфоновую кислоту.¹⁷² Продажные моноалкиланилины, *m*-толуидин и *m*-2-ксилидин легко очищаются через комплексные соли с закисной хлористой медью и через сульфокислые соли.¹⁷³ Первичные, вторичные и третичные амины могут быть охарактеризованы в виде 2,4- или 3,5-динитробензоатов,¹⁷⁴ а третичные амины также в виде продуктов присоединения к метил-*p*-толуолсульфонату.¹⁷⁵ Определение анилина, монометиланилина и диметиланилина в смеси этих веществ производится колориметрически, путем диазотирования и сочетания анилина с Чикаго-кислотой и превращения диметиланилина в интенсивно желтое *p*-нитрозосоединение.¹⁷⁶ * Состав других подобных смесей определяется аналогично.

Моноалкиланилины получают в технике в основном нагреванием солянокислого анилина со спиртом под давлением, хотя были предложены также различные другие методы. Примерами таких методов в случае монометиланилина могут служить: 1) восстановление метилениланилина водородом на катализаторе или цинковой пылью в уксусной кислоте; 2) демитилирование диметиланилина нагреванием с солянокислым анилином.



В обоих случаях максимальный выход не превышает 55%. Применяется также каталитическое гидрирование азометинов (оснований Шиффа), которое дает с высшими альдегидами гораздо лучшие выходы (80—90%). Видоизменение этого метода состоит в том, что раствор нитросоединения и альдегида в спирте гидрируется в присутствии никеля Ренея и ацетата натрия при 40 фунтах давления. При этом достигается восстановление первичного амина, образование азометина и восстановление его во вторичный амин с выходами от 31 до 96%.¹⁷⁷



¹⁷¹ du Pont, ам. пат. 1991787 [см. также Б. А. Порай-Кошиц, АКП 4, 295 (1934); авт. свид. № 33148, 34549, 42079].

¹⁷² Britton, Holmes and Dow Chem. Co., ам. пат. 1890246; 1908951.

¹⁷³ Jones, Kenner, JCS 711 (1932).

¹⁷⁴ Buehler и др., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 277 (1933); 6, 351 (1934).

¹⁷⁵ Marvel и др., JACS 51, 3638 (1929).

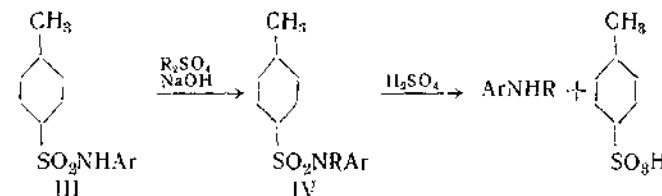
¹⁷⁶ English, Anal. Chem. 19, 457 (1947).

* [См. также А. Нелюбина, АКП 3, 355 (1933). — Прим. редактора.]

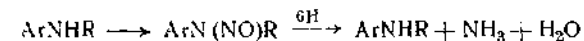
¹⁷⁷ Emerson, Mohrman, JACS 62, 69 (1940); Major, ibid. 53, 1901, 2803, 4373 (1931); ам. пат. 1978433; Эмерсон, Органические реакции V, стр. 347, ИЛ, 1951.

Вторичные и третичные амины могут быть получены восстановительным алкилированием нитробензола альдегидами в присутствии ледяной уксусной кислоты и катализатора Адамса (окись платины).¹⁷⁸ Алкилирование ароматических аминов происходит при пропускании смеси паров амина и соответствующего спирта над окисью алюминия при 250—400°. Этот метод¹⁷⁹ успешно применялся в течение войны и только недавно был подвергнут экспериментальному исследованию.¹⁸⁰ Для получения диметиланилина из анилина и метанола в паровой фазе при 200—230° применяется твердый дегидрирующий катализатор,¹⁸¹ например окись алюминия, осажденная на боксите. В дальнейшем будут приведены примеры каталитических методов алкилирования с использованием эфиров.¹⁸² Хлорбензол может быть превращен во вторичный амин при использовании алкиламинов вместо аммиака.^{181а}

Удобным лабораторным методом получения вторичных аминов служит алкилирование арилсульфопроизводного III (обычно *p*-толуолсульфопроизводного), соответствующего первичного амина в щелочной среде, и омыление продукта реакции (IV) серной кислотой



Удобной очисткой вторичных аминов (Дипольдер, 1899) является взаимодействие с нитритом натрия в солянокислой среде. При этом образуется *N*-нитрозосоединение, которое выделяют и денитрозируют восстановлением хлористым оловом в соляной кислоте



Так, получаемый из *m*-толуидина и бромистого этила *N*-этил-*m*-толуидин может быть очищен этим способом.¹⁸³ Восстановление *N*-нитрозопроизводных моноалкиланилинов цинковой пылью в уксусной кислоте приводит к α -замещенным фенилгидразинам. Так, *N*-нитрозо-*N*-метиланилин (метилфенилнитрозамин)¹⁸⁴ дает

¹⁷⁸ Emerson, ам. пат. 2414031.

¹⁷⁹ Röhm and Haas Co., франц. пат. 734404.

¹⁸⁰ Earl, Hills, JCS 973 (1947).

¹⁸¹ Maxted, англ. пат. 577901; см. также Hughes и др., Ind. Eng. Chem. 42, 787 (1950).

¹⁸² См. также Markert, англ. пат. 275377; Roy, J. Indian. Chem. Soc. 5, 383 (1928).

^{181а} Hughes, ам. пат. 2455931—2.

¹⁸³ Бек, Ферри, Синтезы органических препаратов 2, стр. 605, ИЛ, 1949.

¹⁸⁴ Нерр (1877). Хартман, Ролд, Синтезы органических препаратов 2, стр. 372, ИЛ, 1949.

α -метил- α -фенилгидразин ($C_6H_5N(CH_3)NH_2$)¹⁸⁵, который, подобно фенилгидразину, является ценным реактивом для характеристики сахаров.

Монометиланилин (бесцветное масло, т. кип. 194°) производится обработкой анилина метанолом и соляной кислотой при 190° в автоклаве при условиях минимального образования диметиланилина. В то время как последний имеет точку кипения, близкую к точке кипения монометиланилина, сам анилин кипит ниже (184°) и этого достаточно для его отделения фракционной перегонкой.

Диметиланилин (бесцветное масло, т. пл. 2,5°, т. кип. 192°) — один из наиболее распространенных продуктов. Его получают с 95% выходом при шестичасовом нагревании анилина (100 вес. частей), метанола (110) и серной кислоты (10) при температуре порядка 200°. ^{185а} Так как при этом образуется активный метилирующий агент — диметилсульфат, то в качестве побочного продукта образуется диметиловый эфир, что ведет к резкому увеличению давления. Поэтому применяют автоклавы из литой стали. Необходимо пользоваться чистым безводным анилином и свободным от ацетона метанолом. В конце реакции спускают избыточное давление, пропуская пары через конденсатор для рециркуляции метанола. После реакции массу подщелачивают и продукт отгоняют с паром. Масло отделяют и очищают фракционной перегонкой. Диметиланилин может быть получен также с 99,5—99,7% выходом при нагревании анилина и метанола (1:2,5 молей) с треххлористым фосфором (0,9% от веса смеси) при 270—280° и 70—110 атмосферах давления. Мометилирование длится 7 часов. После охлаждения до 180° и отгонки метанола и воды добавляют еще некоторое количество треххлористого фосфора и метанола и смесь нагревают 3 часа при 250—260° и 70—90 атмосферах давления. Интересен метод ⁶ производства диметил-*o*-толуидина (V; т. кип. 184,8°) пропусканием смеси *o*-толуидина и диметилового эфира над алюминиевым катализатором. Выход превышает 90%.

Моноэтиланилин (бесцветное масло, т. кип. 204°) в отличие от метиланилинов является более важным промежуточным продуктом, чем диэтиланилин. Он получается при реакции между солянокислым анилином и небольшим избытком этанола под давлением и при температуре 180° или при катализируемом треххлористым фосфором взаимодействии анилина с этанолом.

Диэтиланилин (т. кип. 215,5°). В то время как в производстве диметиланилина применяют серную кислоту, диэтиланилин готовят из солянокислого анилина и этилового спирта. Серную кислоту не используют, так как она способствует алкилированию ядра. Дру-

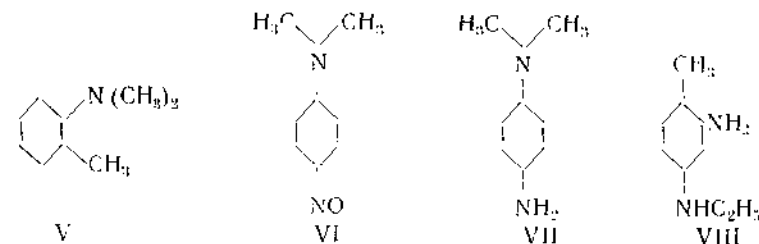
¹⁸⁵ Fischer (1878); Хартман, Ролл, Синтезы органических препаратов 2, стр. 337, ИЛ, 1949.

^{185а} См. также Shreve и др., Ind. Eng. Chem. 42, 791 (1950).

⁶ См. стр. 68.

гой метод получения состоит в нагревании смеси анилина, этанола, водной соляной кислоты и треххлористого фосфора до 280° при 100 атмосферах давления. Наличие анилина в диэтиланилине определяют с помощью прибавления нескольких капель концентрированной серной кислоты к эфирному раствору амина, — при этом выпадает сернокислый анилин. Монометиланилин может быть открыт и количественно определен по повышению температуры при прибавлении уксусного ангидрида в определенных условиях. Быстрый колориметрический метод определения диметиланилина в смеси с анилином и монометиланилином основан на ацетилировании и последующем нитрозировании двух последних соединений.¹⁸⁶

Диэтиланилин и диметиланилин гладко нитрозируются нитритом натрия в солянокислом растворе при 0—5°. Реакция проходит количественно. *n*-Нитрозодиметиланилин (VI; длинные зеленые листочки, т. пл. 92°) служит полупродуктом в производстве Метиленового голубого и других основных красителей, а также важным ускорителем в процессе вулканизации каучука. Восстановление его солянокислой соли железом в 1% соляной кислоте при 40° дает *n*-аминодиметиланилин (VII, бесцветные иглы, т. пл. 41°), промежуточный продукт в производстве основных (Метиленовый голубой), серпистых и азокрасителей. Аналогично производится *n*-аминодиэтиланилин (т. кип. 260—2°). При нитровании диметиланилина в большом избытке серной кислоты главным продуктом (свыше 80%) является *m*-нитросоединение (т. пл. 60—61°, т. кип. 280—5°) наряду с *n*-изомером (т. пл. 163°). При выливании реакционной массы в воду *n*-изомер выпадает в осадок, который отфильтровывают. Путем нейтрализации фильтрата может быть выделено *m*-производное. Восстановление его в кислой среде дает *m*-аминодиметиланилин (т. кип. 268—270° при 740 мм). Нитрование *N*-моноэтил-*o*-толуидина и восстановление полученного продукта дает 4-этиламино-*o*-толуидин (VIII)



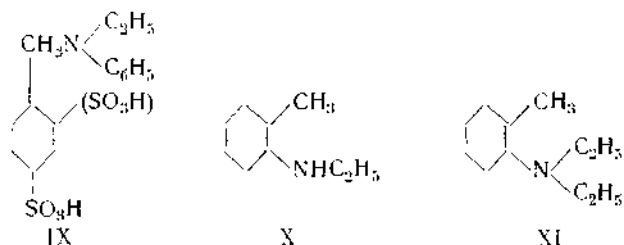
Единственными алкиланилинами, применявшимися до последнего времени, были метил- и этиланилины, но в настоящее время нашли применение высшие гомологи, включая додецил-, цетил- и октадециланилины, благодаря их способности изменять оттенок и улучшать прочность к мокрым обработкам. В подобных третичных

¹⁸⁶ Haslam, Hearn, Analyst 69, 141 (1944); см. также Blumrich, Bandel, Angew. Chem. 54, 374 (1941).

аминных одной из алкильных групп обычно являются этил или метил. Эти вторичные и третичные амины могут быть получены нагреванием анилина, монометил- или моноэтилаанилина с галогидным алкилом. Другой способ заключается в замещении одной из метильных групп диметилаанилина алкилом, например додецилом.¹⁸⁷ *n*-Бутилаанилин (т. кип. 240°/756 мм) получается с 58% выходом при нагревании анилина с эквивалентным количеством бутанола и 12% треххлористого фосфора в течение 3 часов при 270° в автоклаве. Непрореагировавший анилин может быть снова использован для реакции.

N-Бензилаанилин (бесцветные иглы или призмы, т. пл. 38°, т. кип. 310°) получают при взаимодействии анилина с бензилхлоридом в присутствии водного бикарбоната натрия. Реакция проходит за несколько часов при 90—95°.¹⁸⁸ Бензилметилаанилин (т. кип. 305—386°) и бензилэтилаанилин (т. кип. 285—286°/710 мм) служат важными полупродуктами в производстве фиолетовых и зеленых кислотных красителей трифенилметанового ряда, в которых бензильная группа служит носителем сульфогрупп. Они производятся нагреванием моноалкилаанилинов с бензилхлоридом, а при их сульфировании получают моно- и дисульфокислоты (например IX).

N-Этил-*o*-толуидин (X; т. кип. 214—214,5°) и **N,N-диэтил-*o*-толуидин** (XI; т. кип. 209—210°) образуются^{10, 189} при пропускании смеси паров *o*-толуидина и диэтилового эфира над окисью алюминия при 250—255°. Продукт реакции представляет собой смесь 60% (X), 30% (XI) и 10% не вступившего в реакцию *o*-толуидина, которую разделяют фракционной разгонкой



N-Бензоил-N-этил-*n*-фенилендиамин (XII) получается при нитровании и восстановлении N-бензоилмоноэтилаанилина. N-Этил-*n*-толуидин (т. кип. 217°) используют для получения 2-амино-N-этилацет-*n*-толуидина (XIII) последовательным ацетилированием, нитрованием и восстановлением. Бензонлирование моноэтил-*m*-толуидина,

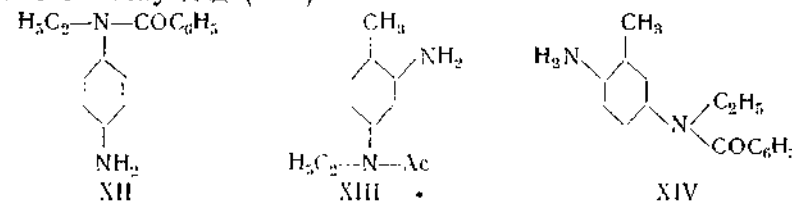
¹⁸⁷ Willischmidt, Albrecht and IG, герм. пат. 611283.

¹⁸⁸ Вильсон, Уилер, Синтезы органических препаратов 1, стр. 85, ИЛ, 1949.

¹⁰ См. стр. 68.

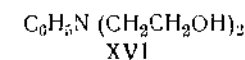
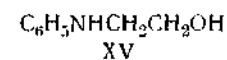
¹⁸⁹ IG, англ. пат. 421596.

сопровожаемое нитрованием и восстановлением, дает 6-амино-N-этилбенз-*m*-толуидид (XIV)

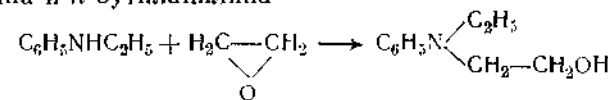


Ароматические амины, имеющие тяжелые алкильные группы в ядре, применяются как полупродукты в производстве азокрасителей для шерсти, обладающих высокой прочностью к мокрой обработке. Низшие гомологи (например *n*-втор.- и *n*-трет.-бутилаанилин) получают действием соответствующего спирта на ацетанилид или ацет-*o*-толуидид в растворе в присутствии хлористого алюминия и последующим омылением ацетильных групп.¹⁹⁰ Высшие гомологи могут быть приготовлены нагреванием амина (анилина, *o*-толуидина и т. д.) и его солянокислой соли со спиртом (например додециловым спиртом) и хлоридами цинка или кобальта.¹⁹¹ При этом образуется *n*-додецилаанилин высокой чистоты.

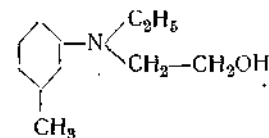
Ряд производных этаноламина применяют для получения азокрасителей для ацетатной целлюлозы. Одно из них N-β-оксэтилаанилин (XV) образуется при реакции между анилином и пятикратным весовым количеством окиси этилена при 60—65° в автоклаве. После фракционирования продуктов реакции получают N-β-оксэтилаанилин с 85% выходом, учитывая регенерированный анилин. При взаимодействии 0,95 частей окиси этилена с одной частью анилина при температуре 95—110° получается N,N-бис-β-оксиэтилаанилин (XVI) с 88% выходом



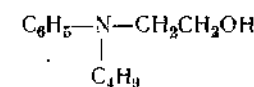
Другими примерами подобных соединений могут служить соединения (XVII), (XVIII) и (XIX), получаемые соответственно из N-этил-*m*-толуидина и *n*-бутилаанилина



XVII



XVIII



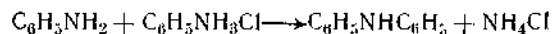
XIX

¹⁹⁰ U. S. Industrial Alcohol Co., англ. пат. 465650.

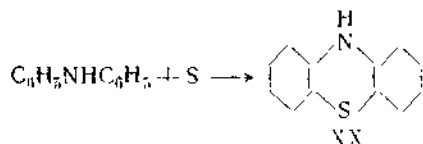
¹⁹¹ Coffey, Haddock and ICI, англ. пат. 468226.

Они образуются с почти количественными выходами при нагревании в автоклаве соответствующего моноалкиланилина с окисью этилена при 150° в течение нескольких часов.¹⁰

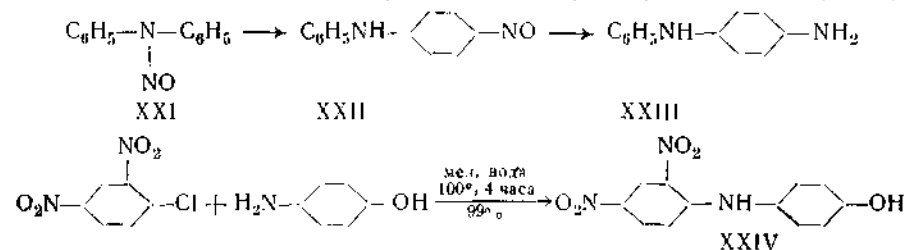
Дифениламин (бесцветные листочки, т. пл. 54°, т. кип. 302°) производится нагреванием анилина и его солянокислой соли под давлением при 230°. После удаления непрореагировавшего анилина с помощью разбавленной соляной кислоты, дифениламин очищают вакуум-перегонкой.



Кроме применения в качестве промежуточного продукта (в основном для производства Метанилового желтого) дифениламин превращается при взаимодействии с серой в широко используемый инсектицид и противоглистное средство — тиодифениламин или феноксиазин (XX; желтые листочки, т. пл. 182°)



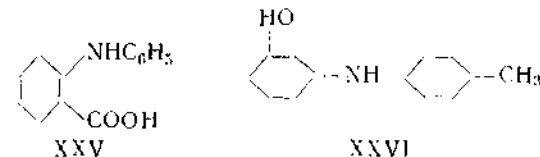
Сульфирование дифениламина концентрированной серной кислотой и сульфатом натрия при 130° дает сульфокислоту. При длительном нагревании водного раствора дисульфокислоты при 130° происходит частичное десульфирование и образуется 4-моносульфокислота.⁶ Темносиние окрашивания, возникающие при прибавлении раствора нитрата натрия к раствору дифениламина в концентрированной серной кислоте, является чувствительной пробой на азотистую кислоту. N-метил-дифениламин (т. кип. 296°) образуется при нагревании дифениламина с метанолом и соляной кислотой под давлением. *n*-Аминодифениламин (XXIII; Основание дифенилового черного), применяемый для крашения Черным анилином, готовят⁶ следующим образом: обработкой раствора дифениламина в хлороформе нитритом натрия и серной кислотой получают N-нитрозосоединение (XXI), которое под действием соляной кислоты изомеризуется в солянокислую соль 4-нитрозопроизводного (XXII)



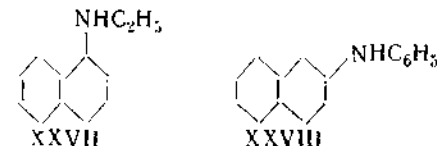
¹⁰ См. стр. 68.

⁶ См. стр. 68.

При восстановлении свободного основания полисульфидом аммония получается (XXIII). Производные дифениламина (например XXIV), получаемые конденсацией производных хлорбензола с подвижным хлором (например 1-хлор-2,4-динитробензола), с *n*-аминофенолом, *n*-фенилендиамином или 5-аминосалициловой кислотой, служат промежуточными продуктами для получения сернистых красителей.¹⁹² *o*-Нитродифениламин представляет интерес как соединение, способное превращаться в фенозины, бензоцинолины, карбазолы, оксазины и бензимидазолы.¹⁹³ Другим путем получения производных дифениламина является восстановление индофенолов.¹⁴¹ Дифенил-2-карбоновая кислота (XXV; иглы, т. пл. 184°) готовится обработкой анилина *o*-хлорбензойной кислотой и едким кали в присутствии меди при 125° в течение нескольких часов. *m*-Оксидифениламин и *m*-оксифенил-*n*-толиламин (XXVI) получают соответственно взаимодействием резорцина с анилином и *n*-толидином в присутствии сульфаниловой кислоты. Реакцию ведут при 190—230° с непрерывной отгонкой образующейся воды⁶



N-Этил- α -нафтиламин (XXVII; т. кип. 191°/16 мм) и N-фенил- α -нафтиламин (т. пл. 62°) являются полупродуктами в синтезе Виктория голубого. Первый из них получается при нагревании α -нафтиламина с хлористым этилом, мелом и водой при 170° и 10 атмосферах давления. При охлаждении реакционной массы выделяется кристаллическая солянокислая соль этил- α -нафтиламина, из которой действием соды выделяют свободное основание; его очищают вакуум-перегонкой. N-Фенил- α -нафтиламин, используемый как антиоксидант в резиновой промышленности, производится нагреванием α -нафтола или α -нафтиламина и анилина в присутствии катализатора¹⁹⁴ в автоклаве при 220—230° в течение 24 часов. В качестве катализатора применяют *n*-толуол-сульфокислоту,⁶ сульфаниловую кислоту и иодистый аммоний.¹⁹⁴ Продукт очищают вакуум-перегонкой



¹⁹² См. гл. XXXV.

¹⁹³ См., например, Slack and Slack, Nature 160, 437 (1947).

¹⁴¹ См. стр. 110.

⁶ См. стр. 68.

¹⁹⁴ Hodgson, Marsden, JCS 1181 (1938).

N-Метил и N-этил-β-нафтиламины (т. кип. 317°/766 мм и 316—317° соответственно) могут быть приготовлены нагреванием β-нафтола с алкиламином при 220° под давлением или β-нафтиламина с бромистым алкилом или алкил-*n*-толуолсульфонатом в присутствии щелочи.¹⁹⁵ Арил-β-нафтиламины получают нагреванием β-нафтола с ариламином или его солянокислой солью до 200° под давлением. Так, N-фенил-β-нафтиламин (XXVIII; т. пл. 108°), важный антиоксидант в резиновой промышленности, получается с почти количественным выходом при реакции β-нафтола с анилином (1,2 части) и иодом (0,01 части) при 190° в течение 7 часов. На заводах IG применялся процесс^{6, 194}, состоящий в нагревании β-нафтола, анилина и серной кислоты (около 1% от веса β-нафтола) в таких условиях, когда вода непрерывно отгонялась, а анилин возвращался в реактор. Азокрасители, получаемые из N-арил-β-нафтиламинов, используют для крашения ацетатного шелка.

АЛКИЛАМИНО- И АРИЛАМИНОАНТРАХИНОНЫ

α-Алкиламиноантрахиноны служат важными красителями для ацетатного шелка, а ариламиноантрахиноны являются полупродуктами для производства кислотных и кубовых красителей. Методы N-алкилирования и N-арилирования в антрахиноновом ряду подобны методам, применяемым в бензольном и нафталиновом рядах, но чаще применяют замещение сульфо-, нитро-, окси- и алкокси- групп или галонда алкиламино- или ариламиногруппой. При многочасовом нагревании в автоклаве при 130° калиевой соли α-антрахинонсульфокислоты с 10-кратным весовым количеством 25% водного метиламина, натриевой солью *m*-нитробензолсульфокислоты (0,17 части) и сульфатом меди (0,25 части) получается 1-метилантрахинон (желтовато-красные иглы, т. пл. 170°).^{11, 196} Галонд, стоящий в α-положении, более подвижен, чем в β-положении. Так, 2-бром-1-амино-4-*n*-толуидино-антрахинон получается с прекрасным выходом при нагревании 2,4-дибром-1-аминоантрахинона с *n*-толуидином в присутствии солей меди и связывающего кислоту реагента (углекислого калия). В качестве растворителя используют сам *n*-толуидин или амиловый спирт. Замещение оксигруппы применяется в практике при работе с лейкоантрахиноном и борной кислотой. При

¹⁹⁵ Morgan, Evan, JCS 115, 1141 (1919); Slotta, Franke, Ber. 63, 678 (1930).

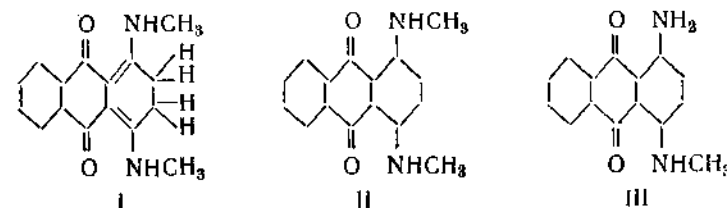
⁶ См. стр. 68.

¹⁹⁴ См. стр. 127.

¹¹ См. стр. 68.

¹⁹⁶ См. также Вильсон, Дикки, Аллен, Синтезы органических препаратов 4, стр. 298, ИЛ, 1953. N-Метилирование в антрахиноновом ряду может быть достигнуто нагреванием первичного амина с формальдегидом и щавелевой кислотой. См. Erkkila, Hoare and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2443899.

этом образуется борный эфир, который легко конденсируется с аминами



Для этой реакции особенно часто применяют хинizarин и его производные, последовательно замещая одну или несколько групп.¹¹³ 1,4-Бис-метиламиноантрахинон (II), ценный синий краситель для ацетатной целлюлозы, получают нагреванием лейкохинизарина с метиламином под давлением. Продукт реакции, вероятно (I), легко окисляется воздухом или перекисью водорода до (II). При нагревании (II) с серной кислотой происходит частичное деметилирование и образуется 1-амино-4-метиламиноантрахинон (III; т. пл. 195°) — сине-фиолетовый краситель для ацетатной целлюлозы. Он получается также при нагревании 1-амино-4-метоксиантрахинона с метиламином при определенных условиях.¹⁹⁷

N-β-оксэтильные производные антрахинона являются ценными красителями для ацетатного шелка. Их готовят конденсацией соответствующего аминоантрахинона с окисью этилена или с этиленхлоргидрином.

НИТРОАНИЛИНЫ

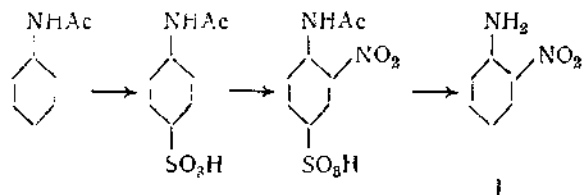
Нитроанилины являются очень важными промежуточными продуктами. При нитровании ацетанилида нитрующей смесью в концентрированной серной кислоте ниже 20° получается смесь, содержащая свыше 75% *n*-нитросоединения и 20% *o*-изомера. Другой способ состоит в растворении ацетанилида в 78% азотной кислоте, охлаждении смеси до 0—5° и прибавлении к избытку охлажденной до —1° 97,6% серной кислоты. После прибавления 20% ацетанилида температуру понижают до —10°. По окончании реакции смесь выливают в горячую воду и отфильтровывают выпавший *n*-нитроацетанилид. *o*-Соединение может быть выделено из фильтра высаливанием. Нагревание полученных продуктов с раствором каустической соды приводит к соответствующим нитроанилинам. Нитрование бензилиденанилина дает *n*-нитросоединение с почти теоретическим выходом. *o*-Нитроанилин (I) может быть получен сульфированием ацетанилида олеумом до *n*-сульфокислоты, нитрованием

¹¹³ См. стр. 99.

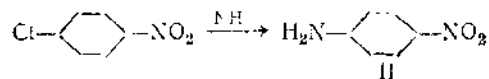
¹⁹⁷ Ciba, англ. пат. 296662.

¹⁹⁸ Bast and American Cyanamid, ам. пат. 2406578.

этой кислоты и десульфированием полученного продукта разбавленной серной кислотой, кипящей при 120°. ¹⁹⁹ Основной технический



способ получения *o*- и *p*-нитроанилинов состоит в восьмичасовом нагревании соответствующего нитрохлорбензола с пятикратным весовым количеством 27% аммиака в автоклаве (40—45 атмосфер) при 175—200°. Необходим тщательный контроль температуры и давления, так как реакция экзотермична и при повышении параметров выше 200° и 45 атмосфер необходимо снизить давление, выпустив часть аммиака в абсорбер. В противном случае может произойти взрыв. При охлаждении выделяются нитроанилины (выход почти количественный), которые очищают перекристаллизацией из воды. Очистка *p*-нитроанилина сводится к нагреванию с водой до 130° под давлением



Ввиду взрывоопасности аминирования нитрохлорбензолов на заводе IG периодическое аминирование в больших масштабах было заменено непрерывным процессом. Он состоит в пропускании смеси нитрохлорбензола и 40% аммиака через трубки из нержавеющей стали при 200 атмосферах и 230—250°. При этом превращение достигает 96—99%. При получении 4-хлор-2-нитроанилина и 2-хлор-4-нитроанилина применяют более активные дихлорбензолы (2,5- и 3,4-), так что достаточен более разбавленный аммиак (25—27%). ²⁰⁰

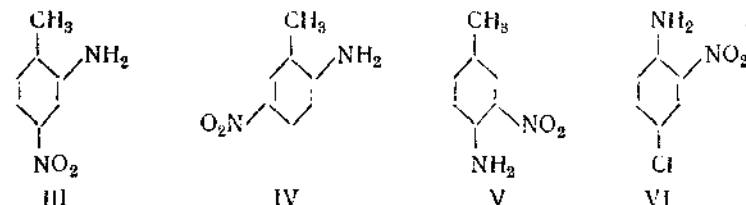
***p*-Нитроанилин** (II; желтые иглы, т. пл. 148°) применяют для получения азокрасителей и пигментов, а в большом количестве и для пара-красного крашения. Он применяется также для ледяного крашения как Основание прочно красного GG и в виде стойкой соли диазония, Нитразола С (IG). Хлорирование *p*-нитроанилина хлоратом натрия в водной соляной кислоте при 20—25° дает 2,6-дихлор-*p*-нитроанилин (желтые иглы, т. пл. 195°).

***o*-Нитроанилин** (золотисто-желтые иглы или листочки, т. пл. 71,5°) применяется в ледяном крашении как Основание прочно оранжевого GR.

¹⁹⁹ См. также Эренфельд, Путербоф, Синтезы органических препаратов I, стр. 291, ИЛ, 1949.

²⁰⁰ BIOS 1147.

***m*-Нитроанилин** (желтые иглы, т. пл. 114°; Основание прочно-оранжевого R) готовят восстановлением *m*-динитробензола с помощью сернистого или кислого сернистого натрия в присутствии небольших количеств сульфата магния. Очень важный 4-нитро-*o*-толуидин (III; т. пл. 107°; Основание прочно алого G) готовится нитрованием *o*-толуидина. Нитрование проводят при —10° путем прибавления 2 частей 98% азотной кислоты к раствору *o*-толуидина (3 части) в 98% серной кислоте (15 частей)



При вылинии реакционной массы в воду и охлаждении до 25° выпадает сульфат 4-нитро-*o*-толуидина, а более растворимый сульфат 6-нитро-*o*-толуидина остается в растворе. Происходит, однако, неполное разделение, и техническое Основание прочно-алого G содержит 4—5% 6-нитроизомера. ⁶

5-Нитро-*o*-толуидин (IV; желтые иглы, т. пл. 129°, Основание прочно-красного RL) получается с общим выходом свыше 80% при нитровании бензолсульфо-*o*-толуидида 62% азотной кислотой в хлорбензольном растворе при 40—50° и омылении бензолсульфогруппы в полученном продукте 95% серной кислотой (1 час, 60°). ²⁰¹

Нитрование ацет-*m*-толуидида и последующее омыление ацетильной группы приводит к 6-нитро-*o*-толуидину (оранжево-лиловые листочки, т. пл. 117°, Основание прочно-красного GL).

2-Хлор-5-нитро- и **4-хлор-3-нитроанилины** (оранжевые иглы, т. пл. 95—96° и желтые иглы, т. пл. 103°, соответственно) образуются в почти одинаковых количествах при моновосстановлении 1-хлор-2,4-динитробензола хлористым оловом в ледяной уксусной кислоте. ²⁰²

При нагревании 2,5-дихлорнитробензола с 27% аммиаком при 165° под давлением образуется 4-хлор-2-нитроанилин (VI; т. пл. 116—117°, Основание прочно-красного 3GL) с 99% выходом. ⁶

2,4-Динитроацетанилид (т. пл. 121°) может быть приготовлен динитрацией ацетанилида или ацетилированием динитроанилина уксусным ангидридом при 115° в присутствии небольшого

⁶ См. стр. 68.

²⁰¹ Изучение нитрования ацеттолуидидов и спектры адсорбции мононитро-толуидинов см. McGookin и др., J. Soc. Chem. Ind. 58, 152 (1939); 60, 297 (1941); JCS 901 (1934).

²⁰² Hodgson, Dodgson, JCS 870 (1948).

⁶ См. стр. 68.

количества моногидрата. При восстановлении 2,4-динитроацетанилида железом в водной серной кислоте при 90—95° образуется 2,4-диаминоацетанилид (т. пл. 159°), полупродукт для коричневых сернистых красителей.

2,4-Динитроанилин (желтые иглы, т. пл. 180°) получают омылением динитроацетанилида или аминированием 2,4-динитрохлорбензола. Аминирование проводят водным аммиаком при 100° под давлением или ацетатом аммония при 170° в токе аммиака.^{203, 204}

2,4-Динитро-N-метиланилин образуется при прибавлении водного метиламина и едкого натра к динитрохлорбензолу в кипящей воде. 4-Нитро-*m*-фенилендиамин (VII; желтовато-красные приемы, т. пл. 161°) является красителем для меха и полупродуктом для азокрасителей. Существуют два метода его получения: взаимодействие 4-нитроанилин-3-сульфокислоты с аммиаком при 180° под давлением или нитрование диформил-*m*-фенилендиамина и последующее омыление формильных групп.²⁰⁵

Нитронафтиламины.²⁰⁶ При нитровании α -нафтиламина при температуре ниже 1° образуются 5- и 8-нитропроизводные (красные иглы, т. пл. 118,8° и 96—97°). Их разделение основано на плохой^{207, 208} растворимости 5-нитро- α -нафтиламина в водной серной кислоте. Нитрование ацет- α -нафтиламида приводит к смеси 2- и 4-нитропроизводных (т. пл. аминов 144 и 195°), которые разделяются деацетилированием и осаждением 4-нитро-1-нафтиламина в виде солянокислой соли из нитробензольного раствора.²⁰⁹

3-Нитро-1-нафтиламин (т. пл. 136—137°) готовят восстановлением 1,3-динитронафталина сульфидами натрия или аммония в спирте.²¹⁰

5- и 8-Нитро-2-нафтиламины (т. пл. 143,5° и 104—105°) получают нитрованием β -нафтиламина, а нитрование ацет- β -нафталида дает смесь 1- (60%), 6- и 8-нитросоединений.²¹¹

Нитропроизводные 2-нафтиламина, за исключением α -производного, сочетаются с солями диазония, образуя 1-азокрасители. Эти последние могут быть окислены до триазолов, а после восстановле-

²⁰³ Уэллс, Аллен, Синтезы органических препаратов 2, стр. 223, ИЛ, 1949.

²⁰⁴ Получение динитроанилинов см. Welsh, JACS 63, 3276 (1941).

²⁰⁵ AGFA, герм. пат. 130438. Гордонов, Анилинокрасочная промышленность 4, 277 (1934).

²⁰⁶ Обзор получения различных нитронафталинов см. Hodgson, Hathaway, J. Soc. Dyers Colourists 63, 231 (1947).

²⁰⁷ Morgan, Jones, J. Soc. Chem. Ind. 42, 341T (1923).

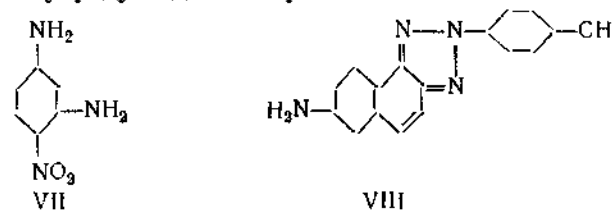
²⁰⁸ 5- и 8-Нитро-1-нафтиламины могут быть получены частичным восстановлением динитронафталинов; Ruggli, Кларр, Helv. Chim. Acta 13, 763 (1930); ICI and Hodgson, англ. пат. 392414.

²⁰⁹ Hodgson, Walker, JCS 1205 (1933).

²¹⁰ Hodgson, Birtwell, JCS 75 (1944).

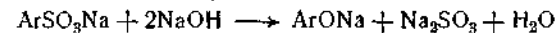
²¹¹ Vesely, Jakes, Bull. soc. chim. 33, 942 (1923); Bell, JCS 2784 (1929); Хартман, Смит, Синтезы органических препаратов 2, стр. 359, ИЛ, 1949.

ния нитрогруппы получают аминафтотриазолы, например (VIII) — полупродукт для азокрасителей²¹²



ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

Главным общим методом гидроксилирования служит щелочное плавление сульфокислот

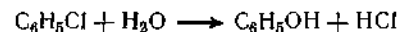


В полисульфокислотах этим способом могут быть последовательно замещены несколько сульфогрупп. Обычно применяют едкий натр, но в ряде случаев полезно прибавление едкого кали. Патенты²¹³ указывают также на использование щелочных карбонатов при 350—380° в атмосфере пара и на действие одного только пара на сульфонат натрия при 450°.

Второй общей реакцией гидроксилирования является гидролиз хлорпроизводных



Как и в процессе аминирования, легкость замещения зависит от наличия других заместителей. Процесс производства фенола по Рашигу состоит в гидролизе хлорбензола паром в присутствии катализатора — двуокиси кремния



Бензол может быть окислен до фенола с выходами 0,3—1,9% при пропускании смеси бензола с воздухом при 400°—800° через реакционную зону без какого-либо катализатора²¹⁴ или с окисью бора²¹⁵ и пятиокисью ванадия^{215а}.

Амины могут быть превращены в фенолы различными способами. Замена через соли диазония



является удобным лабораторным методом, иногда применяемым и в технике (например в производстве *m*- и *p*-крезолов).

²¹² Morgan и др., англ. пат. 191797; J. Soc. Chem. Ind. 41, 1T, 61T (1922).

²¹³ Иллюкевич, Авт. свид. № 65853; 66491.

²¹⁴ Solvay Process Co., ам. пат. 2223383; см. также Krieble, Denton, ам. пат. 2439812; 2440233; Denton и др., Ind. Eng. Chem. 42, 777 (1950).

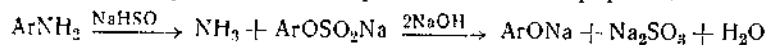
²¹⁵ Solvay Process Co., ам. пат. 2328920; см. также ам. пат. 2415101.

^{215а} Schlesman, Denton, Bishop, ам. пат. 2456597; см. также Bremner, ICI, англ. пат. 628503.

В нафталиновом ряду гидролиз аминогруппы достигается прямым нагреванием аминафталинов с кислотой или щелочью под давлением



Так, α -нафтол может быть приготовлен из γ -нафтиламина, а кислота Невиль—Винтера (1-нафтол-4-сульфокислота) — из нафтионовой кислоты. Реакция Бухерера, упоминаемая ранее как способ аминирования нафтолов, находит применение и для получения нафтолов нагреванием аминов с избытком раствора бисульфита натрия и омылением получающегося сернистокислового эфира щелочью



Аминогруппа, расположенная рядом или в *пара*-положении к нитрогруппе, легко замещается гидроксилом при кипячении с раствором едкого натра: например 1-нитро-2-нафтиламин дает при такой обработке 1-нитро-2-нафтол с почти количественным выходом.²¹⁷ В бензольном ряду также возможно омыление нитроаминов (*n*-нитроанилины), диаминов, аминофенолов и особенно *n*-нитрозодиалкиланилинов в соответствующие фенолы, но существуют и лучшие методы. При реакции Бона-Шмидта, применимой только к оксидантрахинонам, гидроксильные группы вводятся при помощи дымящей серной кислоты. Этим способом ализарин гидроксилируется до 1,2,5,8-тетраоксидантрахинона (Ализаринового бордо В).⁵⁶

Щелочное плавление сульфокислот проводится при температуре порядка 300° в чугунном котле, снабженном мощной мешалкой скребущего типа. К смеси расплавленной каустической соды и небольшого количества воды добавляют натриевую соль арилсульфокислоты. Количество воды, время и температура плавки зависят от свойств самой сульфокислоты. Эти условия особенно важны в случае полисульфокислот нафталина, так как они определяют число и положение замещаемых сульфогрупп. Иногда удобнее применять значительные количества воды и проводить гидролиз в автоклаве под давлением. Реакционную массу разбавляют и отфильтровывают выпадающий иногда сульфит натрия. Подкислением выделяют фенол. Образующуюся при этом двуокись серы подвергают сжатию и используют. Фенол отделяют фильтрацией, перегонкой с паром или экстракцией растворителями. Подобно плавлению сульфокислот нафталина проводят плавление сульфокислот нафтола.

Фенол.²¹⁸ Оптимальные условия²¹⁹ превращения бензолсульфоната натрия в фенол следующие: 3 моля едкого натра и один моль

²¹⁶ См. также Cross and ICI, ам. пат. 2438694.

²¹⁷ Andreoni, Biedermann (1873), Хартман, Байерс, Дикки, Синтез органических препаратов 2, стр. 379, ИЛ, 1949.

⁵⁶ См. стр. 81.

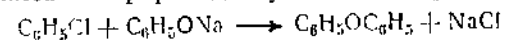
²¹⁸ Производство фенола в Германии с помощью различных процессов описано Krieble, Holmes, Wilcoxon, Washington D. C., 1947.

²¹⁹ См. также Rhodes, Jayne, Bivins, Ind. Eng. Chem. 19, 804 (1927); Tugger, ам. пат. 2451996.

бензолсульфоната натрия загружают постепенно в течение нескольких часов; температура плавления 300°; необходимо эффективное размешивание во избежание местных перегревов. Реакция протекает лучше без доступа воздуха. При этом достигается выход в 90 или более процентов. Среди побочных продуктов, образующихся в неблагоприятных условиях, присутствуют диоксидифенилы, дифениловый эфир, тиофенол и углекислый газ.²¹⁹ Сырой фенол очищают вакуум-перегонкой. В процессе, применявшемся IG в Леверкузене, на 1 моль бензолсульфоната натрия брали 3,5 моля каустика (в виде 78% водного раствора) и поддерживали температуру 320—340°. При этом получалось 89—91% фенола (т. пл. 40,6°), считая на бензол, подвергавшийся сульфированию. Оксидифенилы не возникали, но около 5% фенола распалось с образованием ацетата натрия.¹⁴⁶

Имеются указания на значительные преимущества сульфирования бензола в высококипящих погонах сольвент-нафты и плавления полученного бензолсульфоната натрия в 50% водном каустике под керосином.²²⁰

В процессе, разработанном Химической Компанией Доу (Dow Chemical Co. of Midland, Michigan), эмульсия хлорбензола и 10—20% раствора едкого натра пропускалась под давлением в 5000—6000 фунтов через стальные трубки (диаметром около 1 дюйма), нагреваемые до 350—400° отходящим раствором фенолята натрия, протекающим через внешнюю трубчатую систему. Оптимальная температура 374°. Из этой теплообменной системы эмульсия попадала в стальные трубки другого размера, которые и являются реактором. Реакция экзотермична, так что дальнейшее подогревание не требуется.²²¹ Не требуется также и катализатора. Скорость потока и длина змеевика таковы, что реакция заканчивается в 30 минут. Охлажденный раствор фенолята натрия извлекается затем бензолом или диизопропиловым эфиром для удаления дифенилового эфира



который может присутствовать в количестве до 15%. Добавление 12% дифенилового эфира от веса хлорбензола до начала реакции предотвращает образование этого побочного продукта.²²² Фенол выделяют с помощью соляной кислоты и фракционируют (никелевый конденсатор и никелированные приемники) для отделения чистого фенола от *o*- и *n*-оксидифенолов, которые образуются в количестве до 10%. Весь процесс — непрерывный. Все производство в целом может служить примером высокого уровня развития химической технологии.*

²¹⁹ См. стр. 134.

¹⁴⁶ См. стр. 112.

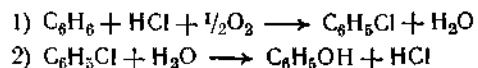
²²⁰ Othmer, Leyes, Ind. Eng. Chem. 33, 158 (1941).

²²¹ Putnam, ам. пат. 1921373.

²²² Hale, Britton, ам. пат. 1607618.

* [См. также Н. Н. Ворожцов (мл.), Труды Совещания по циклическому сырью, стр. 153, 1936. — Прим. редактора].

IG производила фенол в Лверкузене по методу Доу^{223, 146} и в Людвигсхафене по методу Рашига.^{224, 225, 226} По последнему методу, применяемому также фирмой Durez Plastics (Нью-Йорк), фенол производится в две стадии



Смесь бензола, воздуха и хлористого водорода пропускают через каталитическую печь, наполненную окисями алюминия, меди и железа, причем, для поддержания требуемой температуры (200°) необходимо некоторое охлаждение, так как реакция экзотермична. Продукт, содержащий 5—20% хлорбензола, 0,25—4% дихлорбензолов и 95—76% бензола, фракционируется и полученный бензол рециркулируется. Пары хлорбензола и перегретый пар пропускают при 450—500° через вторую каталитическую камеру, содержащую средний фосфорнокислый кальций. При этом 8—15% хлорбензола гидролизуются, образуя фенол с 85—95% выходом. Пары промывают, наконец, хлорбензолом и водой, в результате чего образуются: (а) водная соляная кислота, содержащая следы фенола; (б) постояннокипящая смесь хлорбензола с водой и (в) водный раствор фенола. Фракция (б) рециркулируется, а фенол из (в) экстрагируется бензолом. Завод IG в Людвигсхафене был под угрозой закрытия из-за большой коррозии аппаратуры; однако завод еще больших размеров, построенный в Тонаванда (Нью-Йорк), работает удовлетворительно.²²⁷

Фенол применяется в больших количествах для производства фенол-формальдегидных смол (бакелита), чем для производства красителей. Значительное количество фенола идет на производство адипиновой кислоты, которая применяется для изготовления нейлона. Для этого фенол каталитически гидрируют до циклогексанола, который и окисляют до адипиновой кислоты.²²⁸ Циклогексанол служит также ценным растворителем.

Получение чистых *m*- и *p*-крезолов из каменноугольной смолы затруднительно, и их производят диазотированием и гидролизом соответствующих толуидинов.⁶ *m*-Толуидин диазотируют при -7°

²²³ BIOS 664.

¹⁴⁶ См. стр. 112.

²²⁴ Mathes, Angew. Chem. 52, 591 (1939); ам. пат. 1964768.

²²⁵ BIOS 507.

²²⁶ Непрерывный процесс производства фенола из хлорбензола описан Lee, Chem. Eng. 54, № 9, 122, 140 (1947). Обзор развития каталитического гидролиза хлорбензола в фенол и получения хлорбензола взаимодействием образующейся побочно соляной кислоты с бензолом в присутствии воздуха см. Crawford, Chem. Eng. News 25, 235 (1947).

²²⁷ BIOS 937.

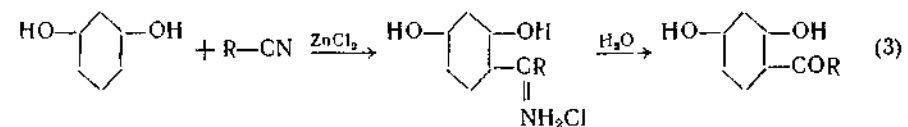
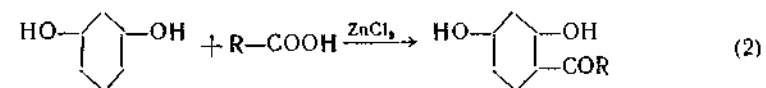
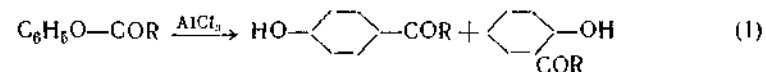
²²⁸ Лабораторное получение адипиновой кислоты см. Эллис, Синтезы органических препаратов 1, стр. 15, ИЛ, 1949.

⁶ См. стр. 68.

34% серной кислотой и 40% раствором нитрита натрия; диазораствор вливают в кипящую смесь 30% серной кислоты и бензола. Поддерживают кипение в течение часа, охлаждают смесь и насыщают водный слой солью. Разделяют слои и из бензольного слоя получают *m*-крезол, очищаемый вакуум-перегонкой. *m*-Крезол используется для производства синтетических тимола и ментола. *o*- и *p*-Крезолы могут быть приготовлены щелочным плавлением соответствующих сульфокислот, но температура плавления полученного таким образом *m*-крезола²²⁹ не превышает 31,4°. Присутствующие в *m*-крезоле изомеры могут быть удалены²³⁰ обработкой 2,6-дихлорхинон-4-хлоримидом, так как только фенолы со свободным *p*-положением образуют индофенолы (Гирш, 1880).

С-Алкилфенолы находят большее применение в производстве бактерицидных препаратов, смачивателей и пластиков, чем в качестве промежуточных продуктов для красителей, но методы С-алкилирования фенолов, описанные в сотнях патентов, должны быть коротко упомянуты. Основной реакцией является конденсация фенола со спиртом, галоидным алкилом или олефином, а возможными конденсирующими агентами служат хлористый алюминий, хлористый цинк, серная кислота и трехфтористый бор. При этом образуются *o*- и *p*-алкилфенолы со вторичной или третичной алкильной группой. *n*-Алкильные соединения не могут быть получены этим способом, так как всегда происходит изомеризация во вторичное соединение. *n*-Алкилфенол может быть получен восстановлением соответствующего арилалкилкетона, образующегося: (1) по реакции Фриса,²³¹ (2) по реакции Ненцкого и (3) по реакции Гоша. Реакции Ненцкого и Гоша применимы и к *m*-диоксибензолам, а первая даже и к α -нафтолу. Кетоны могут быть восстановлены по Клемменсену амальгамой.

Важное антисептическое и противоглистное средство, 4-*n*-гексилрезорцин, получают из резорцина и уксусной кислоты конденсацией по Ненцкому с последующим восстановлением



²²⁹ Хартман, Синтезы органических препаратов 1, стр. 232, ИЛ, 1949.

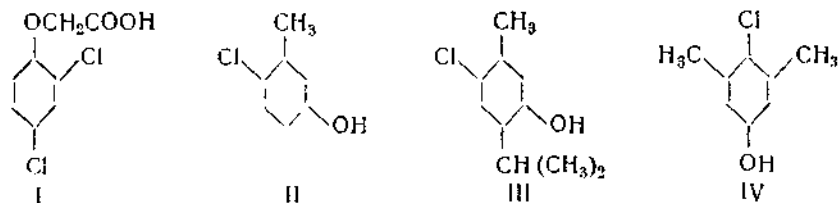
²³⁰ Gibbs, JACS 49, 839 (1927).

²³¹ Обзор реакции Фриса см. Блатт, Органические реакции 1, стр. 455, ИЛ, 1948.

Хлорфенолы. *o*- и *p*-Хлорфенолы обычно готовят хлорированием фенола при определенных условиях и разделением полученных изомеров фракционной перегонкой (*орто* — т. пл. 8,8°, т. кип. 175,6°; *пара* — т. пл. 43°, т. кип. 217°). *p*-Хлорфенол может быть получен с 85% выходом²³² при нагревании *p*-дихлорбензола с медью и едким натром в метаноле при 225°. *p*-Хлорфенол служит важным промежуточным продуктом в производстве хинизарина.

2,4-Дихлорфенол (т. пл. 45°, т. кип. 210°) получается с 95% выходом при хлорировании фенола ниже 90°. Реакцию заканчивают при достижении продуктом хлорирования точки застывания не ниже 34°, что соответствует 2,0—2,25 атомам хлора. Продукт очищают фракционной перегонкой.^{233, 234} Хлорированные феноксиуксусные кислоты, особенно 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (I), нашли в настоящее время применение как гербициды и поэтому хлорирование фенолов и крезолов широко изучается.²³³

Пентахлорфенол (т. пл. 174°, т. кип. 309—310°/754,3 мм) является широко применяемым фунгицидом, но неприятен в обращении из-за его раздражающего действия на носоглотку. Он готовится непрерывным хлорированием фенола с постепенным повышением температуры до тех пор, пока точка застывания образующихся полихлорфенолов не достигнет определенной величины. Хлорфенолы, особенно их *S*-алкильные производные, являются важными дезинфицирующими средствами и антисептиками. 6-Хлор-*m*-крезол (II) производится в технике хлорированием смеси *m*- и *p*-крезолов (60 : 40) хлористым сульфурилом. При этом предпочтительно хлорируется *m*-изомер и продукт хлорирования отделяется от *p*-крезола фракционной перегонкой. Конденсация (II) с хлористым изопропилом в присутствии хлористого алюминия приводит к сильному бактерициду — *хлортимолу* (III). Другим важным антисептиком служит 2-хлор-*m*-5-ксиленол (IV), получаемый хлорированием соответствующей ксиленольной фракции и перекристаллизацией полученного продукта



Пирокатехин (т. пл. 105°, т. кип. 240°) образуется с 91—93% выходом при взаимодействии *o*-хлорфенола с водным раствором едкого натра, гидроокисью бария и хлористой медью при 200—210°

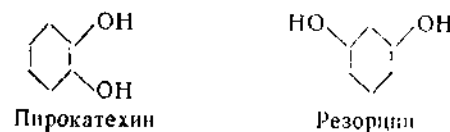
²³² Киприянов и др., Украинск. Хим. Журн. 7 (техн.), 78 (1932).

²³³ ICI, англ. пат. 573475—9; 573510.

²³⁴ См. также Walker, Hayes, J. Soc. Chem. Ind. 66, 215 (1947).

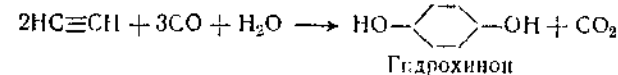
и 18 атмосферах давления в течение 12 часов.²³⁵ Применяется также омыление *o*-дихлорбензола водной гидроокисью бария в присутствии медного катализатора и восстановителя при 275—285°.²³⁶

Окисление салицилового альдегида щелочным раствором перекиси водорода по Дэкину дает пирокатехин с 70% выходом.²³⁷



Резорцин (т. пл. 110°, т. кип. 281°) получается щелочным плавлением динатриевой соли бензол-*m*-дисульфокислоты. Плавление ведут в течение 8 часов при 320—330° с 5—6 молями едкого натра в условиях, исключающих доступ влаги. Продукт плавки растворяют в воде и отфильтровывают сульфит натрия. После подкисления фильтрата его кипятят для удаления двуокиси серы. Затем экстрагируют хорошо растворимый резорцин эфиром или амиловым спиртом в экстракторе непрерывного типа. После отгонки растворителя резорцин перегоняют в вакууме. Общий выход, считая на исходный бензол, около 80%. Характерной реакцией на резорцин служит образование флуоресценна при нагревании с фталевым ангидридом и серной кислотой. Резорцин, подобно фенолу, образует тринодпроизводное и может быть количественно определен иодометрическим титрованием.

Гидрохинон (т. пл. 170°), важный проявитель в фотографии и не менее полезный полупродукт для красителей, готовится восстановлением хинона сернистой кислотой или железом в водном растворе при 70—80° или водородом на никелевом катализаторе. После отделения от железного шлама гидрохинон может быть выделен упаркой бесцветного раствора и затем высушен на вальцевой сушилке.²³⁸ Выход 98—99,9%. Интересный синтез гидрохинона, разработанный IG, заключается во взаимодействии окиси углерода и ацетилена в присутствии гидрида карбонила кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$.²³⁹



Флороглуцин (дигидрат, т. пл. 117°) применяют как азосоставляющую в производстве диазобумаг.⁴¹ При его получении исходят

²³⁵ BIOS 1154.

²³⁶ du Pont, англ. пат. 425230; 432276.

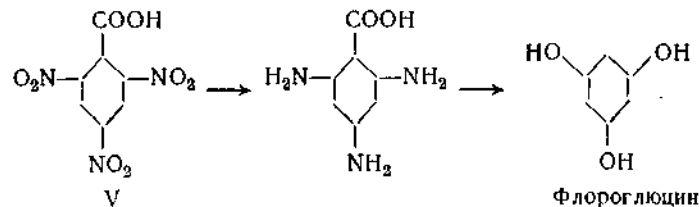
²³⁷ Дэкин, Синтезы органических препаратов 1, стр. 346, ИЛ, 1949.

²³⁸ Soc. des usines chimique Rhône-Poulenc, англ. пат. 595514; BIOS 773.

²³⁹ BIOS 355.

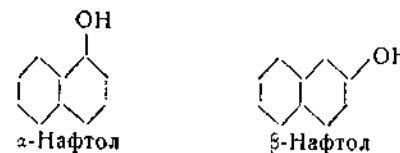
⁴¹ См. стр. 76.

из тринитротолуола. Последний сначала окисляют с помощью бихромата натрия в концентрированной серной кислоте при 45—55° до 2,4,6-тринитробензойной кислоты. Полученную кислоту восстанавливают железом или оловом в соляной кислоте до соответствующей триаминобензойной кислоты, а последняя при кипячении в разбавленной соляной кислоте в атмосфере азота или светильного газа одновременно гидролизуеться и декарбоксилируется, образуя фтороглюцин²⁴⁰



α -Нафтол готовят гидролизом α -нафтиламина 22% серной кислоты (1,85 части) при 180—200° и 10 атмосферах давления в освинцованном автоклаве. Продолжительность гидролиза 8 часов. Полученный нафтол отмывают от кислоты и сульфата аммония и в случае необходимости очищают вакуум-перегонкой. Выход 85—95%.²⁴¹ Чистый α -нафтол получается также при 24-часовом нагревании 1-нафтиламин-5-сульфокислоты (кислоты Лорана) с 19% серной кислотой (одна часть) при 20 атмосферах.⁹⁹ α -Нафтол, получаемый щелочным плавлением сульфокислоты, дешевле, но скорее может содержать примеси β -изомера.²⁴² Запатентовано также производство чистого α -нафтола с 90—92% выходом из α -хлор- и α -бромнафталина гидролизом раствором щелочи под давлением в присутствии медного катализатора.²⁴³ Присутствующий в α -нафтоле β -изомер может быть удален в виде нерастворимого кальциевого производного.²⁴⁴ α -Нафтол кристаллизуется в виде бесцветных призм (т. пл. 95,8—96,0°, т. кип. 288—301°),²⁴⁵ приобретающих на воздухе фиолетовый оттенок вследствие окисления. Его натриевая соль плавится при 44—45°.²⁴⁶ α -Нафтол летуч с паром. С такими нитросоединениями, как хлординитробензол,

α -нафтол образует желтооранжевые кристаллические молекулярные соединения, обладающие фунгицидным действием²⁴⁷



β -Нафтол является очень важным промежуточным продуктом, наиболее важным и значительным производным нафталина и одним из наиболее многотоннажных продуктов анилинокраочной промышленности. В основном он применяется для производства β -нафтиламина и его производных, 2-окси-3-нафтойной кислоты и азокрасителей, образующихся при сочетании с солями диазония. Он обладает антисептическими и противоглистными свойствами, но неудобен в обращении из-за своего токсического и раздражающего действия. Производство β -нафтола состоит в прибавлении^{6,9} натриевой соли β -сульфокислоты нафталина (28 частей) в течение 6—8 часов к 50% раствору едкого натра (21,4 части). Раствор едкого натра предварительно упаривают до тех пор, пока его температура не достигнет 300°. Затем повышают температуру до 320° и ведут реакцию еще два часа. Плав выливают в воду, отделяют сульфит натрия и осаждают нафтол пропусканием двуокиси серы. Продукт очищают вакуум-перегонкой, а кубовый остаток («нафтоловый пек») используют в качестве изолирующего и прокладочного материала. β -Нафтол кристаллизуется в виде бесцветных листочков (т. пл. 122,0—122,2°, т. кип. 294,85°).²⁴⁵ Он не летуч с паром. Натриевая соль β -нафтола плавится при 120°.²⁴⁶ β -Нафтол легко окисляется хлорным железом, образуя ди- β -нафтол (2,2-диокси-1,1'-динафтил).²⁴⁸ Подобно α -нафтолу он образует молекулярные соединения с нитропроизводными.²⁴⁴ Простой, но важной качественной пробой на чистоту β -нафтола служит прозрачность его водного щелочного раствора. Как полупродукт для азо- и азонидных красителей β -нафтол должен быть свободен от примесей α -изомера, наличие которого приводит к появлению тусклых оттенков. Присутствие α -нафтола определяется по синему окрашиванию с хлорным железом, а количественное определение производится сочетанием щелочного раствора нафтола с диазотированным

²⁴⁰ Кларк, Хартман, Синтезы органических препаратов 1, стр. 446, ИЛ, 1949; Cassella, герм. пат. 102358; см. также Kastels, Carlan, Ind. Eng. Chem., 42, 402 (1950).

²⁴¹ MLB герм. пат. 74879; Ворожцов, Гуторко, ЖОХ 5, 1518 (1935).

⁹⁹ См. стр. 97.

²⁴² См. National Aniline Co., ам. пат. 1949243; 1962137; 2025197.

²⁴³ Dow Chemical Co., ам. пат. 1992154; 1996744; Meyer, Bergius, Ber. 47, 3159 (1914). Chem. Werke Ichendorf, герм. пат. 281175.

²⁴⁴ Penn and Coal Prod. Co., ам. пат. 1817009.

²⁴⁵ Berliner, Lynch, May, JACS 49, 1012 (1927).

²⁴⁶ Meldrum, Patel, J. Indian Chem. Soc. 5, 91 (1928); König, герм пат. 216596.

²⁴⁷ IG, герм. пат. 462151; Buehler, Hisey, Wood, JACS 52, 1939 (1930).

^{6,9} См. стр. 68.

²⁴⁵ См. стр. 140.

²⁴⁶ См. стр. 140.

²⁴⁸ И. С. Иоффе, ЖОХ 7, 2710 (1937).

²⁴⁴ См. стр. 140.

n-нитроанилином и извлечением образовавшихся красителей раствором едкого натра. Краситель, образующийся из β -нафтола, нерастворим, в то время как краситель, полученный из α -нафтола, растворяется в щелочном растворе с темнофиолетовым окрашиванием.²⁴⁹ Методом определения β -нафтола в отсутствие других фенолов служит обработка смеси избытком иода. При этом образуется триодпроизводное β -нафтола, а избыток иода определяют обычным способом.

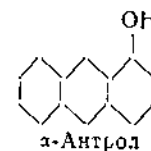
Подобно другим фенолам, нафтолы дают характерные цветные реакции с хлорной известью и другими реагентами. Гидроксильная группа в нафтолах более реакционноспособна, чем в феноле. Так, нафтолы могут быть *O*-алкилированы при нагревании со спиртом и серной кислотой, подобно тому, как этерифицируются карбоновые кислоты. Нафтолы вступают в реакцию Бухерера, превращаясь в амины при нагревании с аммиаком и сульфитом аммония под давлением.

ar-Тетрагидронафтолы, в которых восстановлено незамещенное кольцо, по своим свойствам очень близки фенолам.

Подобно нафтаминам, нафтолы ведут себя различно при восстановлении. α -Нафтол при восстановлении натрием в амилловом спирте дает только *ar*-тетрагидро- α -нафтол (арил- α -тетралол; т. пл. 68,5—69°). Гидрирование на никелевом катализаторе приводит к образованию *ar*-соединения и тетралина^{250, 251} в различных соотношениях. При восстановлении натрием в амилловом спирте β -нафтола получается в основном *ac*-тетрагидро-нафтол (алициклический, -тетралол; бесцветное масло, т. кип. 264/716 мм). При каталитическом восстановлении получается смесь различных количеств двух β -тетралолов. В качестве полупродукта для красителей интересен только арил- β -тетралол (т. пл. 61,5—62,5°). Он может быть получен гидрированием щелочного раствора β -нафтола на никелевом катализаторе²⁵² или щелочным плавлением *ar*-тетрагидронафталин-2-сульфонокислоты, получающейся при сульфировании тетралина.²⁵³ Арил- β -тетралол и его эфиры обладают антисептическими и терапевтическими свойствами; *ac*- β -тетралол служит очень важным отпугивающим комаров средством (репелентом).²⁵⁴

α - и β -Оксиантрацены (антролы) готовят восстановлением соответствующих антрахинон-сульфонокислот цинковой пылью и аммиаком до антраценсульфонокислот, которые затем уже переводятся в антролы с помощью щелочного плавления. α -Антрол — промежуточный продукт в производстве индигоидных красителей. 9-Окси-

антрацен (антранол) упоминается дальше как продукт восстановления антрахинона



α -Оксиантрахинон (эритроксиантрахинон, сранжевые иглы, т. пл. 193°) и β -оксиантрахинон (желтые листочки, т. пл. 302°) получаются щелочным плавлением соответствующих натриевых или калиевых солей антрахинонсульфонокислот, проводимой в мягких условиях (известковое молоко и температура порядка 180°.* При обычном щелочном плавлении антрахинон- α -сульфонокислота распадается на производные бензола, а β -кислота образует Ализарин.⁵⁶ При окислении олеумом α -оксиантрахинон дает полиоксиантрахиноны. β -Оксиантрахинон встречается в корнях некоторых растений. Несколько необычная миграция гидроксильной группы в β -оксиантрахиноне имеет место при обработке его нитритом натрия и борной кислотой. При этом получается хинизарин (1,4-диоксиантрахинон). Ди- и полиоксиантрахиноны рассмотрены далее.⁵⁶

НИТРОФЕНОЛЫ

При нитровании фенола разбавленной азотной кислотой такой концентрации, чтобы весь фенол был в растворе, образуются *o*- и *n*-нитрофенолы в отношении 2:3. Соблюдение точных условий позволяет избежать окисления и смолообразования. Необходимо присутствие небольших количеств азотистой кислоты, но реакция не протекает через стадию нитрозирования, так как *o*-нитрофенол образуется почти в таком же количестве, как и *n*-изомер. Очевидно, азотистая кислота и фенол образуют два комплекса, скорости окислительного разложения которых различны.²⁵⁵ Фенол нитруется также четырехокисью азота в концентрированном растворе.²⁵⁶ Получающиеся изомеры легко разделяются, так как только *o*-соединение летуче с паром. Лучшим методом получения, однако, является гидролиз *o*- и *n*-нитрохлорбензолов. *n*-Нитрохлорбензол образует *n*-нитрофенол¹ с 99,5% выходом при шестичасовом нагревании с 15% раствором едкого натра (4 моля NaOH) при 160°. Можно также нагревать *n*-нитрохлорбензол с 30% раствором едкого натра

²⁴⁹ Callan, J. Soc. Chem. Ind. 44, 126T (1925).

²⁵⁰ Schroeter, Ann. 426, 1 (1922).

²⁵¹ Musser, Adkins, JACS 60, 664 (1938).

²⁵² IG, англ. пат. 468375.

²⁵³ Schroeter, Ann. 426, 119 (1922).

²⁵⁴ McKusick, JACS 70, 2196 (1948).

* [Этот метод был предложен М. А. Ильинским; см. Бер. 36, 4198 (1903). — Прим. редактора].

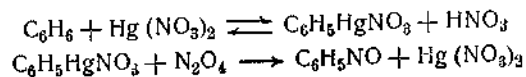
⁵⁶ См. стр. 81.

²⁵⁵ Veibel, Ber. 63, 1577, 1582, 2074 (1930).

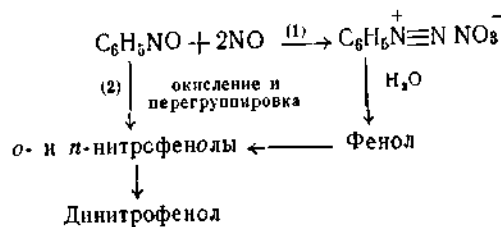
²⁵⁶ Staud, Fuess and Eastman Kodak, ам. пат. 1917400.

¹ См. стр. 68.

(1,9 части) при 95—100° в течение 12 часов. Примесь *o*-нитрофенола в *n*-соединении может быть определена флуоресцентным анализом после восстановления и взаимодействия с бензойной кислотой.²⁵⁷ *o*-Нитрофенол кристаллизуется в виде желтых (т. пл. 45°), а *n*-нитрофенол — в виде бесцветных игл (т. пл. 114°). Они раньше применялись для получения нитроанизолов и нитрофенолов, но в настоящее время эти вещества готовятся прямо из нитрохлорбензолов. *n*-Нитрофенол находит ограниченное применение в производстве сернистых красителей. *m*-Нитрофенол (т. пл. 97°) получают из *m*-нитроанилина гидролизом соли диазона.²⁵⁸ Наиболее важным соединением этой группы является 2,4-динитрофенол (желтые иглы, т. пл. 114°), основной полупродукт в производстве черных сернистых красителей. Он образуется с 97% выходом при 4—5-часовом нагревании 2,4-динитрохлорбензола с восьмикратным весом количеством 5% раствора едкого натра при 100°. В 1908 г. был описан процесс окисления и нитрования бензола до 2,4-динитрофенола или до пикриновой кислоты раствором нитрата ртути в азотной кислоте.²⁵⁹ В настоящее время общий выход динитрофенола, получаемого по этому методу, достигает 85%, считая на исходный бензол.²⁶⁰ Механизм этой реакции, называемой реакцией «оксинитрования», включает следующие стадии:



Получающийся нитрозобензол может реагировать двояким образом



Превращение нитрозобензола в нитрат фенилдиазония, происходящее при прибавлении водного раствора нитрата натрия к основному нитрату фенилртути в 20% азотной кислоте, является интересным способом получения солей диазона.

²⁵⁷ Seaman, Norton, Sundberg, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 403 (1940).

²⁵⁸ Манске, Синтезы органических препаратов 1, стр. 313, ИЛ, 1949.

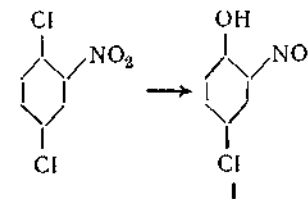
²⁵⁹ Wolfenstein, Boeters, Chem. Abstracts 2, 489, 1861 (1908); Ber. 46, 586 (1913).

²⁶⁰ Weistheimer, Segel, Schramm, JACS 69, 773 (1947); Carmack и др., ibid. 785; Bachmann и др., J. Org. Chem. 13, 390 (1948); Teeters, Mueller and Allied. Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2455322.

Пикриновая кислота (яркожелтые иглы из воды, т. пл. 122°), применяемая в качестве взрывчатого вещества и промежуточного продукта, может быть получена дальнейшим нитрованием динитрофенола или нитрованием дисульфокислоты, образующейся при сульфировании фенола. Разработан также практический способ получения пикриновой кислоты оксинитрованием бензола в присутствии солей ртути.²⁶¹ Из одной части бензола и 1,4—1,6 части азотной кислоты получается до 1,5 частей пикриновой кислоты.²⁶²

Пикриновая кислота была первым синтетическим красителем (1799), так как она непосредственно окрашивает шелк и шерсть, но ее значение как красителя ничтожно из-за ее токсичности и взрывчатости.

В результате 20-часового нагревания 2,5-дихлорнитробензола с шестикратным количеством 8% раствора едкого натра при 120—130° и подкислении продукта реакции получается 4-хлор-2-нитрофенол (I), желтые призмы, т. пл. 87°



В литературе описаны различные нитрокрезолы²⁶³ и нитроксиле-нолы,²⁶⁴ но все они, за небольшим исключением (например 3-нитро-*m*-крезол), не применяются в качестве промежуточных продуктов. Мононитрование резорцина приводит к 4-нитрорезорцину (т. пл. 122°) наряду с небольшими количествами 2-нитрорезорцина (т. пл. 85°).²⁶⁵ Диметиловый эфир 4-нитрорезорцина применяется как полупродукт, но он готовится из 2,4-дихлорнитробензола. 2,4,6-Тринитрорезорцин (стифниновая кислота, желтые иглы, т. пл. 179—180°) — взрывчатое вещество, применяемое в лабораториях для характеристики ароматических углеводородов и алкалоидов, с которыми образует молекулярные комплексы. Получается стифниновая кислота нитрованием резорцина нитрующей смесью в одну стадию или с выделением динитрорезорцина.²⁶⁶

2,4-Динитро-1-нафтол является средством от моли, а его 7-сульфо-кислота — кислотным красителем (Нафтоловый желтый S²⁶⁷).

²⁶¹ Wolfenstein, Boeters, герм. пат. 194883 (1906); ам. пат. 923761.

²⁶² Aristoff и др. Ind. Eng. Chem. 40, 1281 (1948).

²⁶³ Clemence, Raiziss, J. Am. Pharm. Assoc. 23, 236 (1934).

²⁶⁴ Rowe и др., J. Soc. Chem. Ind. 49, 469T (1930); 50, 79T (1931).

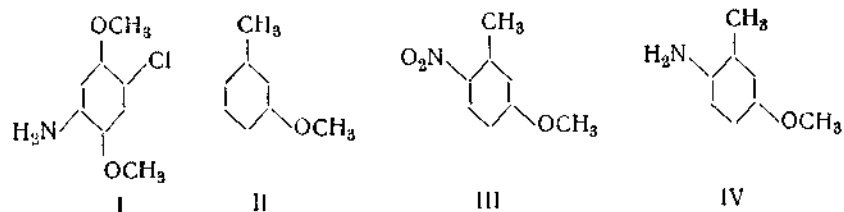
²⁶⁵ IG, герм. пат. 633982; Hodgson, Dyson, JCS 916 (1935).

²⁶⁶ Wilkinson, ам. пат. 2246363; Jones, Roberts, ам. пат. 2301912.

²⁶⁷ См. главу X.

ЭФИРЫ АРИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Введение в молекулу метоксильной и этоксильной групп служит простейшим методом изменения окраски красителя в синий цвет, и поэтому производные анизола, фенетола, толиловых эфиров и диметилового эфира гидрохинона являются важными промежуточными продуктами. Общий метод получения этих эфиров заключается в нагревании щелочного раствора фенола с хлористым алкилом или диалкилсульфатом. Так, анизол (т. кип. 154°) получается с 94% выходом в результате пятичасового нагревания фенола (5 частей), 17,5% раствора едкого натра (15 частей) и хлористого метила (3,6 части) в автоклаве при 125°. 6. 268 Нейтральное масло отделяют, промывают раствором щелочи и очищают вакуум-перегонкой. Диметилловый и диэтиловый эфиры гидрохинона (т. пл. 56° и 71,2°, соответственно) получают из гидрохинона аналогичным способом. Их нитрование 34% азотной кислотой при 35—85° и восстановление приводит к диметилловому и диэтиловому эфирам 2-аминогидрохинона, которые служат промежуточными продуктами для оснований прочно-синих RR и BB. 129



Действие хлористого сульфурила на диметилловый эфир гидрохинона при 50—55° приводит к 2-хлорпроизводному, нитрование которого 25% азотной кислотой при 70° дает диметилловый эфир 2-хлор-5-нитрогидрохинона. Наконец, при восстановлении последнего железом в присутствии поваренной соли в растворе сольвента нефти образуется диметилловый эфир 2-хлор-5-аминогидрохинона (I). Метил-*m*-толиловый эфир (II), получаемый из *m*-крезола, нитруется 48% азотной кислотой в четыреххлористом углероде до (III), а последний восстанавливается в (IV) железом в кипящей воде в присутствии небольшого количества муравьиной кислоты. 6 Этот метод восстановления, позволяющий избежать гидролиза *O*-алкильной группы, широко применяется в случае эфиров нитроариллов.

⁶ См. стр. 68.

²⁶⁸ См. также Хайерс, Хеджер, Синтезы органических препаратов I, стр. 43, ИЛ, 1949.

¹²⁹ См. стр. 105.

o- и *n*-Нитрохлорбензолы очень хорошо превращаются в нитроанисолы, нитрофенетолы и другие эфиры нитроариллов в результате реакции с соответствующим спиртом в присутствии щелочи. Ввиду большого значения эфиров нитроариллов в производстве были тщательно изучены оптимальные температуры реакции и концентрации щелочи, а также добавки, уменьшающие образование побочных продуктов (например азоксибензолов). Тщательный контроль температуры и щелочности, ²⁶⁹ достигаемый постепенным добавлением едкого натра, позволяет получать эфиры нитроариллов с высокими выходами. ^{270, 271} Так, установлено, ⁴ что для получения количественного выхода при взаимодействии нитрохлорбензола со спиртовым поташом реакцию надо начинать при 50°, постепенно повышать температуру до 80° в течение 5 часов и через определенные промежутки времени добавлять сульфит калия. Затем дают 25—30-часовую выдержку при 80°. В качестве катализаторов применяют также двуокись марганца ²⁷¹ или его смесь с окисью кобальта. ²⁷² Пропускание в реакционную массу воздуха предотвращает образование азоксисоединений. ^{10, 13, 273}

o- и *n*-Нитроанисолы (т. пл. 10 и 54°, соответственно) производят в промышленности нагреванием нитрохлорбензола (1 часть) с метиловым спиртом (0,3—0,4 части) и 13,5% метанольным раствором едкого натра (1,8 части) при 70—95°. Реакцию заканчивают при достижении нужной температуры плавления взятого образца. Выход превышает 90%. При восстановлении *o*-соединения железом и водной муравьиной кислотой, а *n*-соединения — 23% раствором сернистого натрия при 115° получают соответствующие анизидины. Аналогичным способом готовят нитрофенетолы и фенетидины.

Нитрование ацет-*o*-анизидида нитрующей смесью при 25—40° дает смесь 4- и 5-нитросоединений. ²⁷⁴ Реакцию инициируют добавкой нитрита натрия и ход ее контролируют прибавлением бисульфита натрия. Продукт гидролизуют 25% серной кислотой при 95°, нейтрализуют часть кислоты и разбавляют массу водой. При этом отделяется менее основной 5-нитро-*o*-анизидин (Основание прочно-красного В). Выход — 65%. Из фильтрата может быть получено 4-нитропроизводное (Основание прочно-алого R) с 23% выходом.

²⁶⁹ du Pont, ам. пат. 2038620; 2056260—1.

²⁷⁰ Richardson, JCS 522 (1926); J. Soc. Chem. Ind. 45, 200T (1926); McCormack, Stockmann, Ind. Eng. Chem. 31, 278 (1939).

²⁷¹ Dey, Govindachari, Udupa, J. Sci. Ind. Res. (India) 4, 369 (1945); 5, 25, 37 (1946).

⁴ См. стр. 68.

²⁷² Aoyama, Nanaï, J. Pharm. Soc. Japan 53, 613 (1933).

¹⁰ См. стр. 68.

¹³ См. стр. 68.

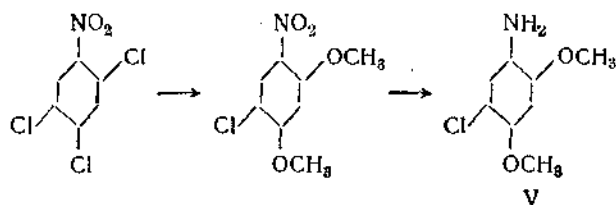
²⁷³ BIOS 116.

²⁷⁴ Изучение реакции нитрования *o*-алкоксанилина и *o*-алкоксанацетанилида см. Verkaide и др., Rec. trav. chim. 66, 374 (1947).

Последний может быть также приготовлен с 82% выходом обработкой *o*-анизида при 35—40° разбавленной азотной кислотой. Образуется нитрат, который превращают в 4-нитросоединение добавлением 95% серной кислоты при 0—5°.⁶ Нитрование ацетил-анизида в растворе хлорбензола 62% азотной кислотой и последующий гидролиз ацетильной группы 5% раствором каустика при 75° дает с почти количественным выходом 3-нитро-*l*-анизидин или Основание прочно-бордо GP (т. пл. 129°).²⁷⁵ 3-Нитро-*l*-фенетидин (Основание прочно-сине-красного O, т. пл. 113°) получается аналогичными реакциями



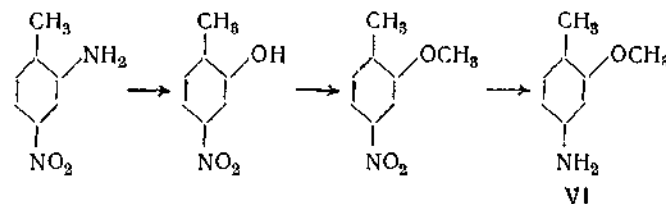
Диметилловый эфир 4-нитрорезорцина (т. пл. 76—77°) может быть приготовлен из 2,4-дихлорнитробензола тем же способом, что и нитроанизолы из нитрохлорбензолов. Восстановление нитросоединения железом и водной муравьиной кислотой в бензольном растворе дает диметилловый эфир 4-аминорезорцина (т. пл. 32,5—33,5°). Действие метанольной щелочи на 2,5-дихлорнитробензол при 90° приводит к 4-хлор-2-нитроанизолу (желтые иглы, т. пл. 98°), который восстанавливается до 4-хлор-*o*-анизида (т. пл. 84°). При нагревании 2,4,5-трихлорнитробензола с трехкратным количеством 10% метанольной щелочи сначала с обратным холодильником, а затем при 90° под давлением образуется диметилловый эфир 4-хлор-6-нитрорезорцина (т. пл. 125,5°). Его восстанавливают кипящим раствором сульфида натрия до диметилового эфира 4-хлор-аминорезорцина (V)⁶



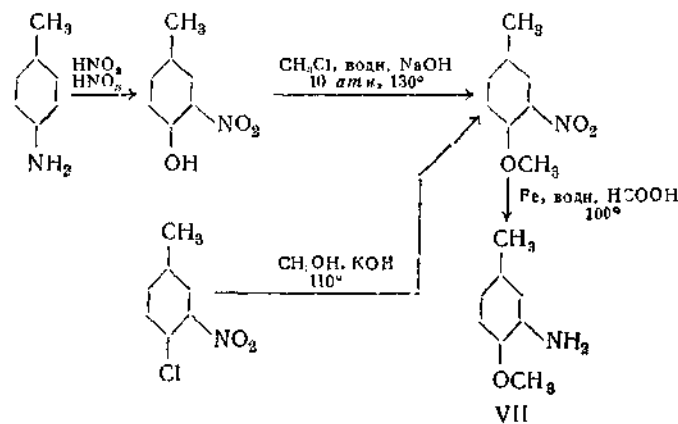
⁶ См. стр. 68.

²⁷⁵ Фанта, Тарбелл, Синтезы органических препаратов 3, стр. 358. ИЛ, 1952.

4-Амино-2-метокситолуол (VI) применяется⁸ для производства Основания прочно-коричневого V



3-Амино-4-метокситолуол (VII; *крезидин*, т. пл. 51,5°; т. кип. 235°, летуч с паром) является важным полупродуктом для производства фиолетовых и синих азокрасителей. Его обычно получают из *l*-толуидина рядом приведенных ниже реакций, но IG использовала как исходный продукт 4-хлор-3-нитротолуол



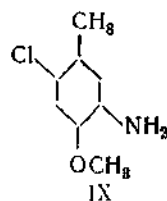
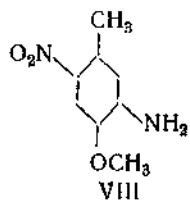
3-Амино-4-этокситолуол, менее важный полупродукт, готовится⁸ из *l*-крезола или *l*-толуидина так же, как и (VII), и применяется для производства стойкой диазосоли Основания прочно-черного G для азойдного крашения.¹²⁹

Последовательным ацетилированием аминогруппы *крезидина* (VII), нитрованием и омылением получают 6-нитропроизводное (VIII),⁸ которое употребляется для производства красителя для печати Рапидогена красно-фиолетового RR.¹²⁹ Хлорирование (VII) с помощью хлористого сульфурила или его ацетильного

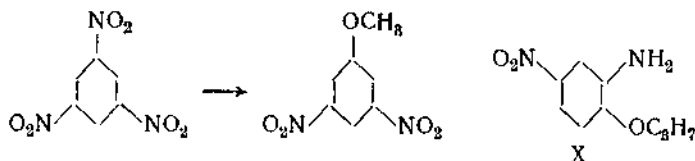
⁸ См. стр. 68.

¹²⁹ См. стр. 105.

производного хлором в хлорбензольном растворе и деацетилирование дает (IX), применяемый в производстве нафталя AS-L3G

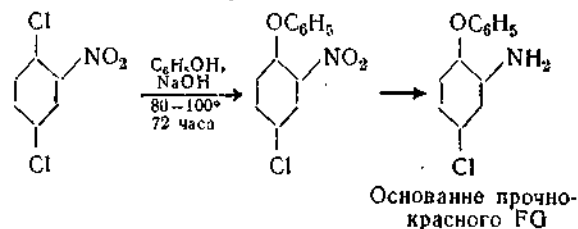


Интересным примером замены нитрогруппы алкоксигруппой является получение 3,5-динитроанизола (т. пл. 105—106°) при нагревании 1,3,5-тринитробензола с метилатом натрия в метаноле. Выход достигает 70%²⁷⁶



2-Пропокси-5-нитроанилин (X) является сладким веществом (в 4000 раз слаще сахара). Он получается вместе с изомерным 4-пропокси-3-нитроанилином при восстановлении пропилового эфира 2,4-динитрофенола.²⁷⁷

Аминопроизводные дифенильного эфира применяются в производстве ярких красных азодных и азокрасителей. Примерами служат *o*-амино-дифениловый эфир и его 4-хлор и 4,4'-дихлорпроизводные (Основания прочно-красных FG и FR). При конденсации фенола с дихлорнитробензолом необходим тщательный контроль температуры во избежание взрыва^{8, 10, 278}



Метилевый, этиловый и бутиловый эфиры β -нафталя применяются под названием «неролина» в парфюмерной промышленности

²⁷⁶ De Bruyn (1890); Реверден, Синтезы органических препаратов 1, стр. 199, ИЛ, 1949.

²⁷⁷ Polak and Schwarz's Essencfabrieken, датск. пат. 52980, 57133, 59306, 59313.

⁸ См. стр. 68.

¹⁰ См. стр. 68.

²⁷⁸ Получение *p*-нитродифенилового эфира описано Брюстером и Гренигом в Синтезах органических препаратов 2, стр. 370, ИЛ, 1949.

для производства духов. Их готовят, подобно эфирам карбоновых кислот, нагреванием β -нафталя и соответствующего спирта в присутствии серной или соляной кислоты. Из производных эфиров β -нафталя промежуточным продуктом для красителей является 2-этокси-1-нафтиламин-6-сульфокислота, упоминаемая ниже среди сульфокислот аминафтаолов.

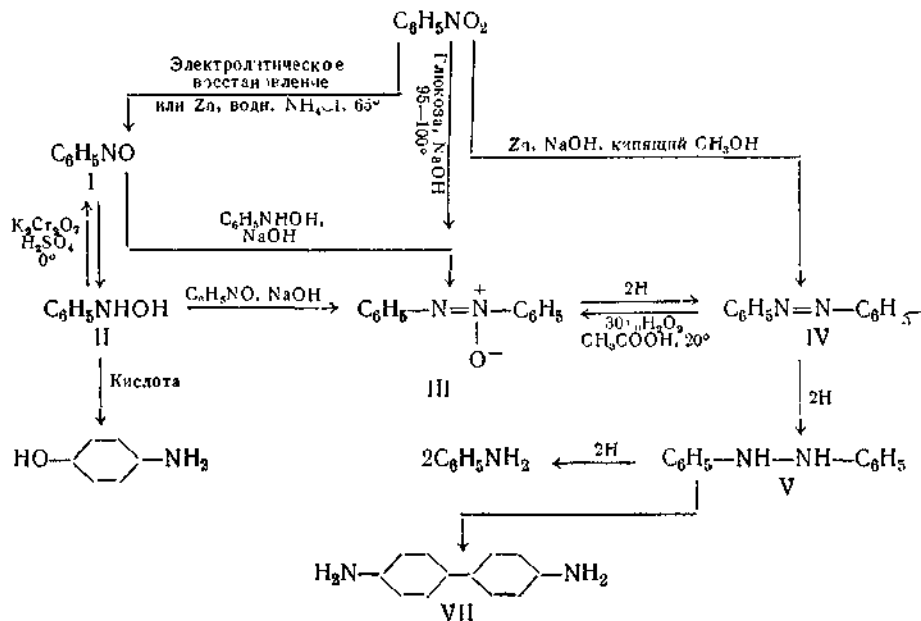
Алкокси- и арилоксиантрахиноны могут быть получены по реакции между сульфо-, нитро-, хлор- или бром-производными антрахинона и алкоксидами или арилоксидами калия при 200°. В случае галондопроизводного в качестве катализатора обычно применяется медь. Так, 1,5-дифеноксидантрахинон, полупродукт в производстве 4,8-диамино-1,5-диоксидантрахинона, готовят нагреванием динатриевой соли 1,5-дисульфокислоты антрахинона с фенолятом натрия. Арилоксиальная группа в α -положении может быть замещена на алкоксигруппу²⁷⁹ взаимодействием со спиртовым едким кали при 80°.

БЕНЗИДИН И АНАЛОГИЧНЫЕ ЕМУ ДИАМИНЫ

В то время как восстановление нитробензола металлом в кислой среде дает анилин, электролитическое, нейтральное и щелочное восстановление приводит к разнообразным продуктам (схема 5).

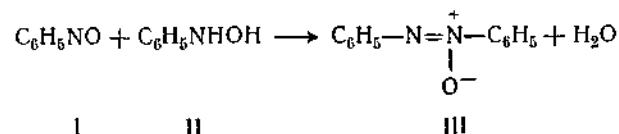
СХЕМА 5

Превращения продуктов восстановления нитробензола

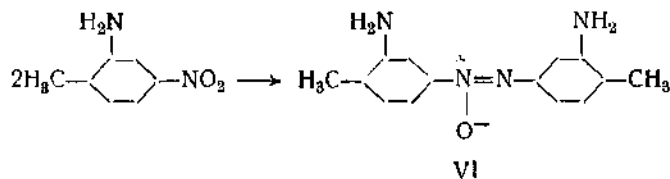


²⁷⁹ IG, герм. пат. 538014.

Тщательное изучение процесса электролитического восстановления (Габер, 1900)^{280, 281} показало, что первой стадией реакции является образование нитрозобензола (I),²⁸² который благодаря своим сильным деполаризующим свойствам сразу восстанавливается дальше, до фенилгидроксиламина (II).²⁸³ В щелочной среде (I) и (II) конденсируются с образованием азоксибензола (III)



Дальнейшее восстановление, которое достигается или продолжением электролитического процесса или обработкой (III) железом и водой, ведет к азобензолу (IV) и гидразобензолу (V). Азоксибензол (желтый продукт, т. пл. 36°),²⁸⁴ азобензол (красно-оранжевое вещество, т. пл. 68°)²⁸⁵ и гидразобензол (бесцветное соединение, т. пл. 126°) могут быть приготовлены непосредственно из нитробензола с выходом 70—90% в условиях, указанных на схеме. Так, диаминоазокситолуол (VI; желтые иглы, т. пл. 168°), используемый для производства дисазокрасителя Розофенина, получается с хорошим выходом при восстановлении 4-нитро-*o*-толуидина станинитом натрия в щелочной среде при 95°



²⁸⁰ Более подробно см. Glasstone, Hickling, *Electrolytic Oxidation and Reduction*, London, 1935.

²⁸¹ Dey Govindachari, Rajagopalan, *J. Sci. Ind. Res. (India)* 4, 559, 569, 574, 636, 642, 645 (1945); 5, 75, 77 (1946).

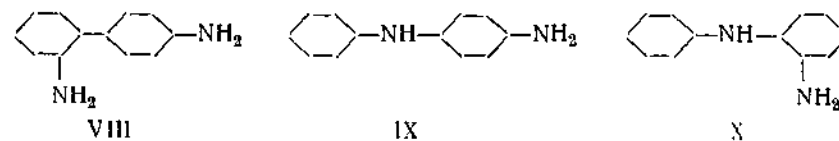
²⁸² Получение нитробензола окислением фенилгидроксиламина бихроматом натрия в серной кислоте см. Кольтмен, Мак-Клоски, Стюарт, *Синтезы органических препаратов* 3, стр. 354, ИЛ, 1952.

²⁸³ Фенилгидроксиламин может быть получен (Камм, *Синтезы органических препаратов* 1, стр. 432, ИЛ, 1949) с 62—68% выходом при восстановлении нитробензола цинковой пылью в воде в присутствии хлористого аммония при 60—65°. В лаборатории фенилгидроксиламин используется для приготовления купферрона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_2$) — реагента на медь и железо. Марвел, *ibid.* стр. 238.

²⁸⁴ Получение азоксибензола восстановлением нитробензола щелочным арсенитом натрия см. Бигелов, Пальмер, *Синтезы органических препаратов* 2, стр. 12, ИЛ, 1949. Получение азобензол-4-карбоновой кислоты конденсацией нитробензола с *l*-аминобензойной кислотой см. Анспон, *Синтезы органических препаратов* 3, стр. 8, ИЛ, 1952.

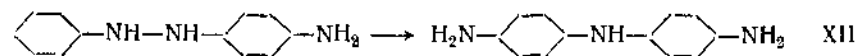
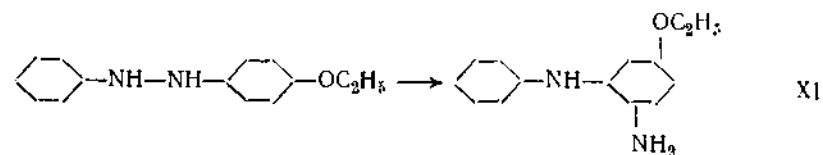
²⁸⁵ Получение азобензола см. Бигелов, Робинсон, *Синтезы органических препаратов* 3, стр. 7, ИЛ, 1952.

Кислоты вызывают перегруппировку гидразобензола (V) в бензидин (VII). Побочными продуктами реакции являются 2,4'-диаминодифенил (VIII), 4-аминодифениламин — семидин (IX) и 2-аминодифениламин — *o*-семидин (X). 2,2'-Диаминодифенил (*o*-бензидин) не образуется из гидразобензола, но подобные *o,o'*-соединения получают с хорошим выходом в нафталиновом ряду



Образование этих побочных продуктов зависит от условий реакции и от имеющихся в молекуле гидразобензола заместителей. Механизм бензидиновой перегруппировки и влияющие на нее факторы широко изучены.^{286, 287} Сам бензидин образуется с прекрасным выходом из гидразобензола, но при этом получают также заметные количества (VIII).

Para-заместители благоприятствуют семидиновой перегруппировке, т. е. образованию производных (IX) и (X) (например XI и XII). Технический метод получения (XII) однако иной, и он будет упомянут дальше. Некоторые *n*-заместители



например Cl, COOH и SO₃H, вытесняются в процессе реакции. Образование бензидина не проходит через промежуточное образование семидина, так как последний не превращается в бензидин при обработке кислотой.²⁸⁸ Расщепление на свободные радикалы ArNH· также не имеет места, как это было показано на совместной перегруппировке 2,2'-диметокси- и диэтоксигидразобензолов. При этом

²⁸⁶ Jacobson и др., *App.* 428, 76 (1922); Robinson, *JCS* 220 (1941); Hughes, Ingold, *ibid.* 608.

²⁸⁷ Dewar, *JCS* 777 (1946); Hammick, Mason, *ibid.* 638 (1946); 1939 (1949); Hammond, Shine, *JACS* 72, 220 (1950); Carlin, Forshey, *ml.* *ibid.* 793.

²⁸⁸ Robinson, Robinson, *JCS* 113, 645 (1918).

получаются только два симметричных бензидина без каких-либо следов метоксиэтоксibenзидина.²⁸⁹ Очевидно, происходит внутримолекулярная перегруппировка.

Процессы производства бензидина. Применяются три процесса производства бензидина.

1. Простейший и наиболее широко распространенный процесс⁶ состоит в восстановлении нитробензола цинком в водной щелочи.²⁹⁰ 50 % раствор едкого натра (7 кг) прибавляют к смеси нитробензола (80 кг) цинковой пыли (320 кг) и сольвент-нафты (400 кг) при 105°. Температура повышается до 125° и ее поддерживают на этом уровне постепенным и попеременным прибавлением нитробензола (170 кг) и раствора едкого натра (20 кг). Процесс доходит до стадии азобензола и дальнейшее восстановление достигается добавлением цинковой пыли (80 кг) и воды (25 л). Затем снижают температуру до 110° и продолжают размешивание до тех пор, пока реакция не прекратится. При этом вытек на фильтровальной бумаге должен быть бесцветным. Далее добавляют еще 300 кг сольвент-нафты и 100 л воды для превращения окиси цинка в легче фильтрующуюся гидроокись цинка. Раствор сольвент-нафты сливают с осадка гидроокиси цинка, а последний еще раз экстрагируют сольвент-нафтой. Гидроокись цинка переводят в окись кальцинированием и используют в производстве литопона. Метод отделения окиси цинка от гидразосоединения состоит в промывке продуктов восстановления на фильтрах, отверстия которых меньше кристаллов гидразосоединения, но больше кристаллов окиси цинка.²⁹¹ Раствор гидразобензола в сольвент-нафте (с двух операций) подвергают бензидиновой перегруппировке обработкой водой (100 л), 40 % раствором бисульфита натрия (30 кг) и 19 % серной кислотой (1260 кг) при 20—25°. Перегруппировка заканчивается за 8 часов. В одном из процессов, применявшихся IG, реакционную смесь затем подщелачивают концентрированным раствором карбоната натрия, отделяют слой сольвент-нафты, промывают его и охлаждают. При этом бензидин выделяется в виде свободного основания, которое отделяют на вакуум-фильтре и очищают вакуум-перегонкой. Перегнанное основание охлаждают на противнях до кристаллизации и измельчают.

2. Для восстановления применяют также амальгаму натрия и спирт.²⁹²

3. Имеется значительное количество патентов по электролитическому восстановлению нитробензола в гидразобензол в таких рас-

творителях, как спирт или щелочная эмульсия.^{293, 291} Значительным успехом является применение в качестве среды концентрированных растворов арилсульфонатов калия и натрия (например ксилолсульфонатов),²⁹⁴ но Дей и другие показали, что наилучшим методом электролитического восстановления является восстановление в 10 % щелочной эмульсии с железным катодом; на который нанесен губчатый свинец. Ими описана небольшая установка, пригодная для внедрения в промышленность, на которой при оптимальных условиях удается получить 92 % выход гидразобензола.

Количественное определение гидразобензола может быть осуществлено добавлением избытка Зеленого Биндшедлера¹⁴¹ (который сам служит индикатором) и обратным титрованием сульфатом титана.²⁸⁷

Бензидин кристаллизуется из воды в виде широких пластинок, плавящихся при 127,5—128°. Свободное основание очень токсично. Оно вызывает опухоли мочевого пузыря и непосредственное обращение с ним должно быть совершенно исключено. «Наши сегодняшние знания таковы, что производство бензидина должно быть признано опасным с начала до конца, и основание должно производиться на установке, абсолютно исключаящей какой-либо контакт с бензидином».¹⁶⁹

Для производства азокрасителей лучше всего использовать непосредственно тот раствор солянокислого бензидина, который получается при обработке гидразобензола соляной кислотой. Одно время бензидин применялся в ледяном крашении под названием Основание прочно-гранатового В. Характерной реакцией на бензидин служит образование темносинего осадка (XIII) при прибавлении его к кислому раствору бихромата калия. Образующийся краситель — аналог красителей Вурстера, получающихся из *n*-фенилендиамина и его производных. Бензидин, содержащий две аминогруппы, дважды диазотируется и сочетается с образованием дисазокрасителей, способных окрашивать целлюлозу без протравы. Поэтому бензидин и некоторые его простейшие производные, заместители которых расположены в *орто*-положениях к аминогруппам, являются очень важными полупродуктами, применяемыми для производства таких распространенных прямых красителей, как Конго красный и Бензопурпурин. Тремя наиболее важными производными бензидина являются *о*-толидин (XIV; т. пл. 129°, готовится из *о*-нитротолуола), *о*-дианизидин (XV; т. пл. 137°, готовится из

²⁸⁹ Ingold, Kidd, JCS 984 (1933).

⁶ См. стр. 68.

²⁹⁰ См. также du Pont, ам. пат. 2175244; 2194938; англ. пат. 518985; Hallie, ам. пат. 2486358.

²⁹¹ Шебуев, авт. свид. № 66877.

²⁹² Roma, Pellegrini, герм. пат. 410180.

²⁹³ E l b s, Chem. Ztg. 17, 209 (1893).

²⁸¹ См. стр. 152.

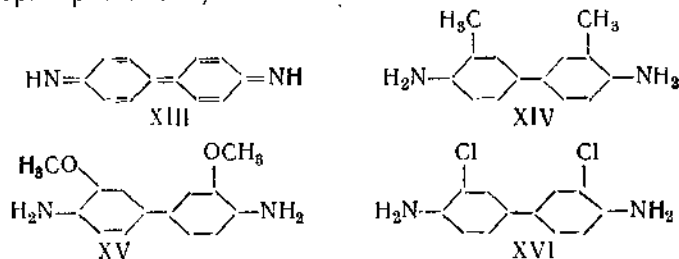
²⁹⁴ M c K e e и др., Trans. Am. Electrochem. Soc 62, 203 (1932); 65, 135, 161 (1934); 66, 329 (1935).

¹⁴¹ См. стр. 110.

²⁸⁷ См. стр. 153.

¹⁶⁹ См. стр. 118.

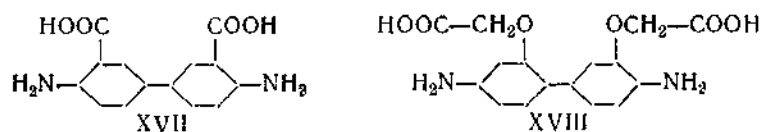
o-нитроанизола) и *o*-дихлорбензидин (XVI; т. пл. 133°, готовится из *o*-хлорнитробензола)



Эти замещенные бензидины производятся цинк-щелочным методом.¹⁰ В данном случае нет необходимости применения растворителя (сольвент-нафты). Бензидиновая перегруппировка в случае дихлорбензидина осуществляется с помощью 10% соляной кислоты при 0—10°. Обработка *o*-нитроанизола цинковой пылью должна быть произведена осторожно во избежание слишком энергичного восстановления. На стадии азоксианизола необходим тщательный контроль температуры. При остановке мешалки надо массу вылить в воду, так как азоксианизол самопроизвольно взрывается при 150°.

Азокрасители, получаемые сочетанием одних и тех же азосоставляющих с бисдиазотированными бензидином, толидином и дианизидином, обладают постепенно углубляющимся синим цветом. Одно время толидин применялся для ледяного крашения под названием Основания прочно-темносинего R, но в настоящее время он вытеснен производным азобензола.

Дианизидин применяется в ограниченных масштабах как Основание прочно-синего В. Бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота (XVII; готовится из *o*-нитробензойной кислоты) и бензидин-3,3'-дигликолевая кислота (XVIII; готовится из *o*-нитрофенилуксусной кислоты) используются для производства прямых красителей для хлопка, обрабатываемых на волокне солями меди²⁹⁵



3,3'-Диоксибензидин (белый порошок, темнеющий на воздухе) может быть получен деметилированием дианизидина с помощью иодистоводородной кислоты²⁹⁶ или хлористого алюминия.²⁹⁷ Метал-

¹⁰ См. стр. 68.

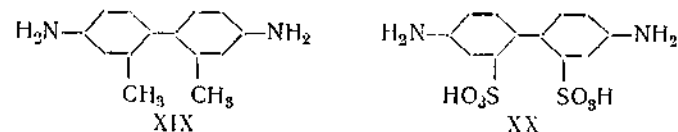
²⁹⁵ См. гл. XVII; ср. Vogt, Marschall and General Aniline and Film, англ. пат. 607762.

²⁹⁶ Герм. пат. 70718; см. также Burkhardt, Wood, JCS 151 (1929).

²⁹⁷ Straub, Brassel, Pieth and Ciba, ам. пат. 2439153; Ciba, англ. пат. 609299—609302.

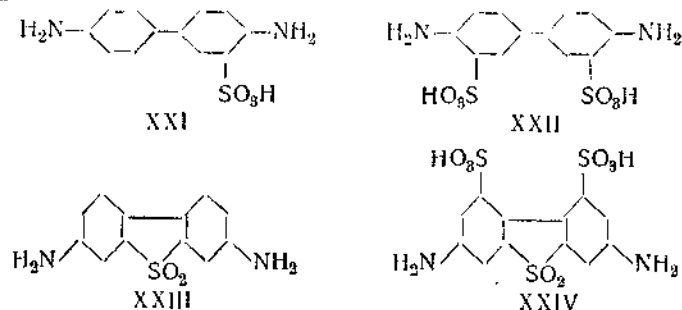
лические комплексы дисазокрасителей, производных 3,3'-диоксибензидина, являются прямыми красителями для хлопка, обладающими хорошей прочностью к свету и мытью.^{297, 298} 3-Окси-3-метоксибензидин (т. пл. 153—154°) может быть приготовлен продолжительным нагреванием диазидина с 65% серной кислотой.^{298a}

Небольшое количество *m*-бензидинов (2,2'-производных дифенила), например *m*-толидин (XIX) и бензидин-*m*-дисульфокислота (XX), получаемые соответственно из *m*-нитротолуола и нитробензол-*m*-сульфокислоты, служат полупродуктами для красителей, почти или совсем не обладающих сродством к хлопку, но являющихся ценными кислотными красителями для шерсти



Все эти производные бензидина готовятся восстановлением соответствующих замещенных нитробензолов до гидразобензолов и кислотной обработкой, вызывающей бензидиновую перегруппировку.

Сульфирование бензидина приводит к различным продуктам в зависимости от применяемых условий. При обработке сульфата бензидина концентрированной серной кислотой при 210° сначала образуется моносульфокислота (XXI), а затем дисульфокислота (XXII). Моносульфокислота образуется с 88% выходом при обработке сульфата бензидина в *o*-дихлорбензоле (12 частей) сначала 65% олеумом (0,5 части) при 60°, а затем моногидратом (0,25 части) при 180° в течение нескольких часов.¹⁰ Более крепкий олеум и более высокая температура приводят к образованию бензидинсульфона (XXIII) и его дисульфокислоты (XXIV). *o*-Толидин-6,6'-дисульфокислоте (XXV)* получают из 2-нитротолуол-4-сульфо-



²⁹⁷ См. стр. 156.

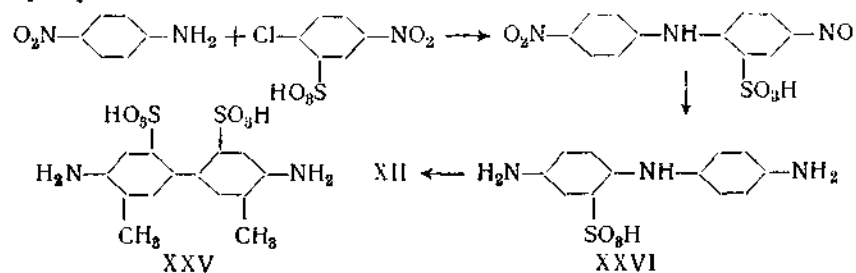
²⁹⁸ См. гл. XIII.

^{298a} Straub, Brassel and Ciba, ам. пат. 2459467.

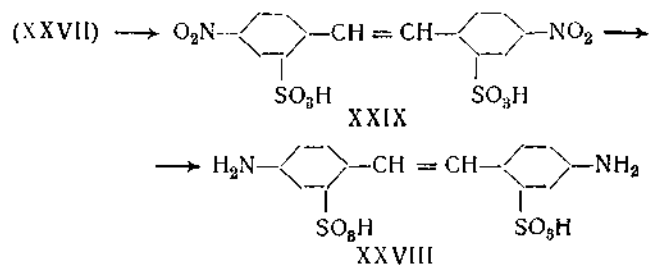
¹⁰ См. стр. 68.

* [см. стр. 158.]

Другие диамины, применяемые как промежуточные продукты для прямых красителей. Существует небольшое количество *p,p'*-замещенных диаминов — аналогов бензидина, которые используются для получения субстантивных азокрасителей путем бисдиазотирования и сочетания с подходящими азосоставляющими. Примером служит 4,4'-диаминодифениламин (XII; бесцветные листочки, т. пл. 158°), упомянутый выше в связи с семидиновой перегруппировкой и в качестве продукта восстановления индамина, получающегося из анилина и *p*-фенилендиамина. Он применяется также как Основание прочно-черного В. Техническим способом его получения является десульфирование кипящей водной серной кислотой сульфокислоты (XXVI), которая получается при восстановлении продукта конденсации *p*-нитроанилина с 4-нитрохлорбензол-2-сульфокислотой

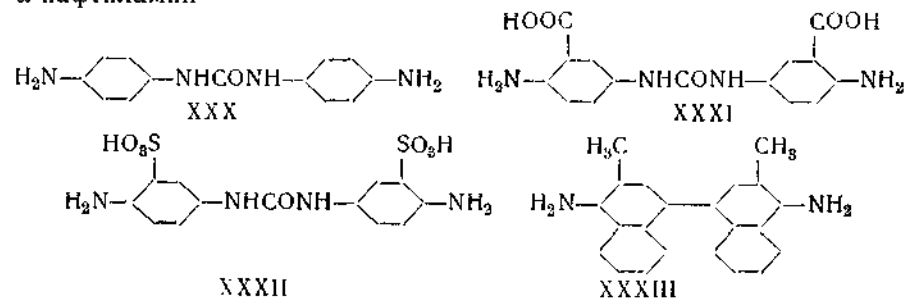


Широко применяемая 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота (XXVIII)²⁹⁹ может быть получена обработкой щелочного раствора 4-нитротолуол-2-сульфокислоты (XXVII) цинковой пылью до исчезновения темнокрасного окрашивания. В технике применяется другой способ — окисление щелочного раствора (XXVII) воздухом в присутствии сульфата марганца или гипохлорита натрия. При этом образуется (XXIX), которую и восстанавливают железом и кислотой;³⁰⁰ Диамин-стильбен-дисульфокислота (XXVIII) служит полупродуктом в производстве ценного красителя — Хризофенина. Динитросоединение (XXIX) является также важным полупродуктом в производстве красителей стильбенового ряда²⁹⁹

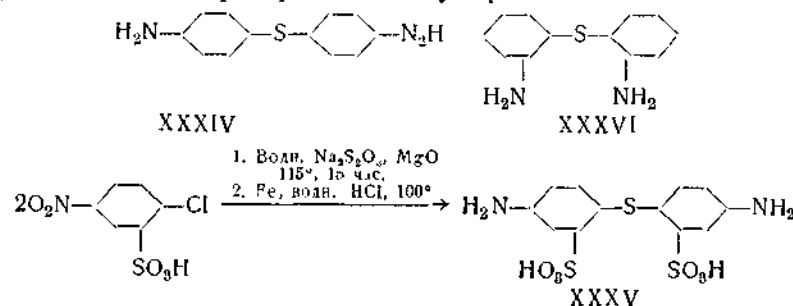


²⁹⁹ См. гл. XX.
³⁰⁰ BIOS 259.

Производное мочевины (XXX), получаемое конденсацией фосгена с двумя молекулами *p*-нитроанилина и восстановлением полученного продукта, его дикарбоновая и дисульфокислоты (XXXI) и (XXXII) находят лишь ограниченное применение. Красители, содержащие группу мочевины, чаще готовятся фосгенированием простых азокрасителей. 3,3'-Диметилнафтидин (XXXIII), который может быть использован для получения дисазокрасителей бензидинового типа, образуется с 74% выходом при прямом окислении 2-метил- α -нафтиламина кипящей 66% серной кислотой. Обычный путь — через гидразосоединение — не может быть применен, так как восстановление 1-нитро-2-метилнафталина дает только 2-метил- α -нафтиламин³⁰¹

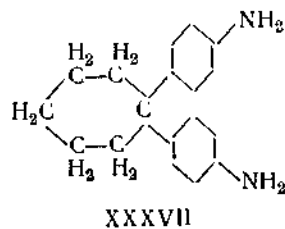


Диамины, применяемые в синтезе красителей для шерсти. 4,4'-Диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилсульфид (XXXIV — тиоанилин) и его 2,2'-дисульфокислота (XXXV) являются примерами диаминов, которые после бисдиазотирования и сочетания с подходящими компонентами дают красители для шерсти, не обладающие субстантивностью к хлопку. Тиоанилин (XXXIV) получают с 40% выходом в смеси с почти одинаковым количеством *o*-изомера (XXXVI) при нагревании анилина с серой и основным карбонатом свинца (2PbCO₃ · Pb(OH)₂) при 100° до тех пор, пока весь свинец не перейдет в сульфид (20 часов).⁶ Дисульфокислота (XXXV) получается из 4-хлорнитробензол-3-сульфокислоты



³⁰¹ Fierz-David, Blangey, Duebendorfer, Helv. Chim. Acta 29, 1661 (1946).
⁶ См. стр. 68.

Интересным примером диамина, применяемого для приготовления красителей для шерсти, служит 1,1'-бис-*n*-аминофенилциклогексан (XXXVII), образующийся при взаимодействии циклогексана с анилином (3,25 части) и концентрированной соляной кислотой (3,6 части) при 125°. Реакция продолжается 10 часов.¹⁰ Применяют также аналоги этого соединения, получаемые из *o*-толуидина и *o*-анизидаина



ДИФЕНИЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В технике дифенил производят пропусканьем бензола через расплав неорганических солей при 750—800°. ³⁰² Хлорированные дифенилы находят применение благодаря своему воскообразному характеру и своим электроизолирующим свойствам. В литературе описан процесс превращения 4,4'-дихлордифенила в бензидин с почти количественным выходом. ³⁰³ *o*-Оксидифенил и хлорированные оксидифенилы являются ценными фунгицидными и бактерицидными веществами. *o*-Оксидифенил нашел применение как сырье для пластических масс, а *n*-изомер служит ценным сырьем для лаковых смол. Дифенил нитруется, образуя 2- и 4-нитродифенил и 2,4-динитрофенил. Полученные их восстановлением амины, 2,2'-диаминодифенил-4,4'-дисульфокислота (получаемая сульфированием, нитрованием и восстановлением дифенила) и другие производные дифенила возможно будут в будущем играть роль промежуточных продуктов. ³⁰⁴ Нагревание 2,2'-диаминодифенил-4,4'-дисульфокислоты в водном солевом растворе при 180 вызывает замыкание цикла и образование карбазол-2,7'-дисульфокислоты. В результате щелочного плавления при 260—280° она превращается в 2-оксикарбазол-7-сульфокислоту. ³⁰⁵ 2-Аминокарбазол (I) был синтези-

¹⁰ См. стр. 68.

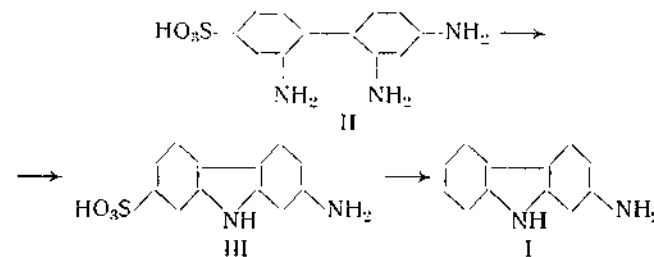
³⁰² BIOS 1787; IG, англ. пат. 971335; Swann Research Corp., ам. пат. 1894283; Warren, Durgin, ам. пат. 1891514; см. также Wibaut и др. Rec. trav. chim. 53, 584 (1934).

³⁰³ Federal Phosphorus Co., англ. пат. 370774.

³⁰⁴ Swann Research Corp., ам. пат. 1891543; англ. пат. 409615; Finzi, Bellavito, Gazz. chim. ital. 64, 335 (1934); IG, англ. пат. 390556; 290029; Porkin, ам. пат. 2448823; Ciba, швейц. пат. 233185; 234944—8.

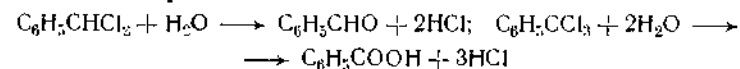
³⁰⁵ IG, англ. пат. 358056.

ван из дифенила моносульфированием, тринитрованием, восстановлением в (II), циклизацией в (III) и десульфированием ³⁰⁶

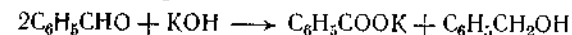


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Бензальдегид (т. пл. 13,5°, т. кип. 179°) широко применяется в парфюмерии и служит промежуточным продуктом в производстве важного трифенилметанового красителя — Малахитового зеленого. Замещенные бензальдегиды применяются для производства других красителей трифенилметанового ряда. Бензальдегид образуется наряду с бензойной кислотой при омылении бензальхлорида и бензотрихлорида железным порошком в кипящей воде или разбавленной серной кислотой при 60°



Альдегид отделяют, промывают раствором соды и очищают перегонкой. Бензальдегид, свободный от примеси хлорсодержащих соединений, получают окислением толуола двуокисью марганца в серной кислоте. Пары толуола могут быть окислены до бензальдегида кислородом в присутствии катализатора. В качестве теплоносителя в этом процессе применяют дифенил. ³⁰⁷ *m*-Диалкилбензолы взаимодействуют со смесью окиси углерода и соляной кислоты (которая реагирует как хлористый формил), образуя альдегиды. Бензальдегид также может быть получен при высокой температуре из бензола и окиси углерода в присутствии хлористого алюминия. ³⁰⁸ Одновременно образуются небольшие количества антрацена и трифенилметана. ³⁰⁹ Бензальдегид вступает в реакцию Канниццаро, образуя бензиловый спирт.



(т. кип. 205,4°), который служит ценным растворителем и обладает антисептическими и анестезирующими свойствами. Некоторые его

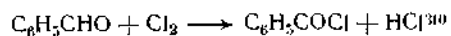
³⁰⁶ IG, англ. пат. 381212.

³⁰⁷ Reynolds, ам. пат. 2081120.

³ См., например, du Pont, англ. пат. 445300; 445554; Holloway, Krase, Ind. Eng. Chem. 25, 497 (1933).

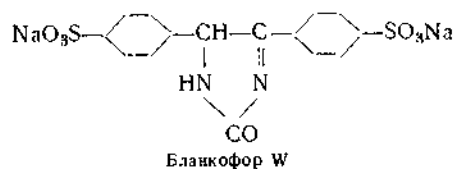
³⁰⁹ Heu, JCS 72 (1935).

эферы (например эфиры янтарной и фумаровой кислот) применяются в медицине. Действием хлора на бензальдегид можно получить бензоилхлорид



и этот метод применяют для приготовления *o*-хлорбензоилхлорида из *o*-хлорбензальдегида.³¹¹

o- и *p*-Хлорбензальдегиды (*o*—т. кип. 208/748 мм; *p*—т. пл. 47,5°) готовятся из соответствующих бензальхлоридов^{64, 312} или прямым окислением хлортолуолов. *m*-Хлорбензальдегид (т. пл. 17—18°, т. кип. 84—86/8 мм), легко окисляющийся на воздухе, получается по реакции Зандмейера из *m*-аминобензальдегида.³¹³ Последний готовится восстановлением *m*-нитробензальдегида хлористым оловом в соляной кислоте. Хлорирование бензальдегида в присутствии иода или сурьмы как переносчиков в основном дает 2,5-дихлорбензальдегид (т. пл. 58°). Более важный промежуточный продукт, 2,6-дихлорбензальдегид (т. пл. 71°), образуется при окислении 2,6-дихлортолуола двуокисью марганца в серной кислоте.³¹⁴ 2-Сульфо- и 2,4-дисульфокислоты бензальдегида являются важными промежуточными продуктами в производстве кислотных трифенилметановых красителей. Первую из них готовят нагреванием до 200° *o*-хлорбензальдегида с водной содой и бисульфитом натрия под давлением или окислением *o*-сульфокислоты толуола. 2,4-Дисульфокислота готовится окислением толуол-2,4-дисульфокислоты сульфатом марганца, перманганатом калия и серной кислотой.³¹⁵ Интересным применением бензальдегид-*p*-сульфокислоты является приготовление из него имидазолон (Бланкофор W; Ультрасана; IG), который предохраняет шерсть и шелк от действия света



Нитрование бензальдегида, лучше всего проводимое с помощью нитрата калия в концентрированной серной кислоте при темпера-

³¹⁰ Wohler, Liebig, Ann. 3, 262 (1832).

³¹¹ Кларк, Тейлор, Синтезы органических препаратов 1, стр. 479, ИЛ, 1949.

⁶⁴ См. стр. 85.

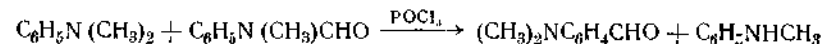
³¹² Erdmann, Kirchhoff (1888); Мак-Ювен, Синтезы органических препаратов 2, стр. 654, ИЛ, 1949.

³¹³ MLB, герм. пат. 31842. Бек, Айди. Синтезы органических препаратов 2, стр. 551, ИЛ, 1949.

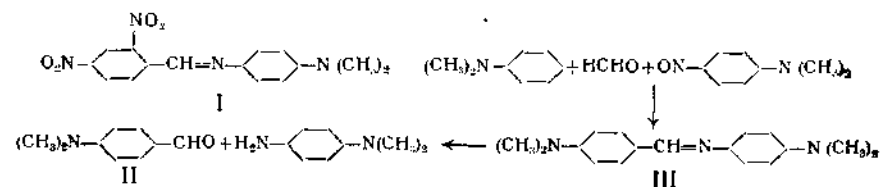
³¹⁴ Geigy, герм. пат. 199943; см. также Lock, Ber. 72, 303 (1939).

³¹⁵ BIOS 959.

туре ниже 10°, дает 65% *meta*- и 20% *ortho*-изомера. После выливания в воду и прессования образовавшейся пасты получают *m*-нитробензальдегид (желтые иглы, т. пл. 58°). *o*-Соединение превращается в индиго при обработке ацетоном и щелочью, *p*-Нитробензальдегид (т. пл. 106°) и 2,4-динитробензальдегид (т. пл. 72°) лучше всего получать из соответствующих нитротолуолов. Окисление *p*-нитротолуола хромовой кислотой в ледяной уксусной кислоте и уксусном ангидриде дает *p*-нитробензальдиацетат, который затем омыляют разбавленной серной кислотой.³¹⁶ Конденсация 2,4-динитротолуола с *p*-нитрозодиметиланилином в кипящем спирте приводит к азометину (I), который гидролизует кипящей водной соляной кислотой с образованием 2,4-динитробензальдегида.³¹⁷ *p*-Диметиламинобензальдегид (II), реактив Эрлиха на индольное ядро триптофана, готовится прямым формилированием диметиланилина *N*-метилформанилидом



Он может быть также получен³¹⁸ с почти количественным выходом при нагревании смеси диметиланилина, 40% формалина, солянокислого *p*-нитрозодиметиланилина и 28% серной кислоты в течение 2 часов при 90°. Первой стадией реакции является, вероятно, образование азометина (III), который гидролизует, образуя (II) и *p*-аминодиметиланилин. *N*-*p*-Этоксифенил-*N*-метил-*p*-аминобензальдегид (IV) получается¹⁰ с 92% выходом при обработке 4-этоксидиметилдифениламина в растворе *o*-дихлорбензола *N*-метилформанилидом и хлорокисью фосфора при 25° в течение 24 часов.



Салициловый альдегид (V; т. кип. 197°) и широко применяемый ароматический кумарин (т. пл. 70°) производят, исходя из *o*-крезолов. Салициловый альдегид может быть получен окислением эфиров *o*-крезола и бензол- или *p*-толуолсульфокислот двуокисью марганца и 70—80% серной кислотой при 95° и последующим щелочным гидролизом.

³¹⁶ Либерман, Коннор, Синтезы органических препаратов 2, стр. 366, ИЛ, 1949.

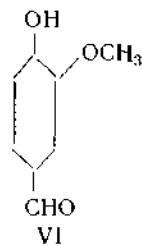
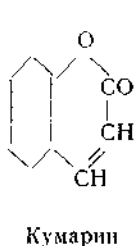
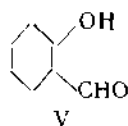
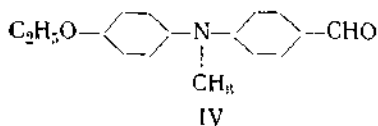
³¹⁷ Беннетт, Белл, Синтезы органических препаратов 2, стр. 224, ИЛ, 1949.

³¹⁸ Адамс, Колеман, Синтезы органических препаратов 1, стр. 193, ИЛ, 1949.

¹⁰ См. стр. 68.

Кумарин может быть получен из салицилового альдегида конденсацией с уксусным ангидридом и ацетатом натрия по Перкину. Другой процесс³¹⁹ производства кумарина из *o*-крезола состоит в защите оксигруппы фосгенированием, хлорировании метильной группы до дихлорпроизводного при 170° и конденсации с ацетатом калия при 200—225°.

m-Оксибензальдегид (т. пл. 108°), полупродукт для Патентованного голубого, получается из нитросоединения последовательным восстановлением, диазотированием и гидролизом.³²⁰ Ванилин (VI; т. пл. 80—81°) — важное душистое вкусовое вещество, синтезируется из гваякола³¹⁹



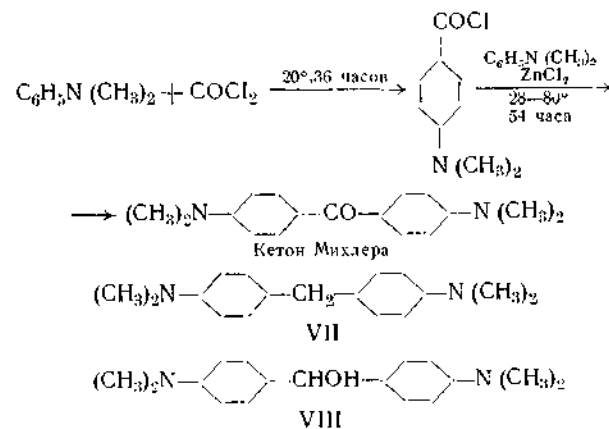
Тетраметилдиаминобензофенон (кетон Михлера) и его тетраэтиловый аналог («этил кетон») являются важными промежуточными продуктами в производстве красителей трифенилметанового ряда. Их готовят⁶ конденсацией 4 молей диалкиланилина с 1 молекулой фосгена. Избыток диалкиланилина берут для связывания кислоты и в конце реакции его выделяют обработкой теплой разбавленной соляной кислотой, в которой менее основной кетон нерастворим. Выход кетона 76%, считая на использованный амин. Кетон Михлера кристаллизуется из ксилола в виде бесцветных пластинок, плавящихся при 175°. Тетраметилдиаминодифенилметан (VII) и соответствующий бензгидрол (VIII), которые могут быть получены восстановлением кетона Михлера, широко применяются для синтеза Аурамина и трифенилметановых красителей. Конденсация диметиланилина с формальдегидом в серной кислоте

³¹⁹ BIOS 665.

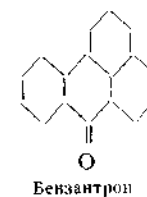
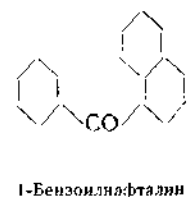
³²⁰ Tieman, Ludwig, Ber. 15, 2045 (1882); Вудвард, Синтезы органических препаратов 3, стр. 363, ИЛ, 1952.

⁶ См. стр. 68.

дает (VII), окисление которого перекисью свинца в разбавленном растворе уксусной и соляной кислоты при 0° приводит к VIII



Фенил- α -нафтилкетоны представляют интерес ввиду их способности превращаться в бензантрон и его производные при действии хлористого алюминия.³²¹ Сам бензантрон образуется из 1-бензоилнафталина



Ценные промежуточные продукты в производстве кубовых красителей, дибензпиренхиноны,³²² готовятся из 1,4- и 1,5-дибензоилнафталинов. 1-Бензоилнафталин (т. пл. 75,5°) может быть получен по реакции Фриделя-Крафтса из α -нафтоилхлорида и бензола или из бензоилхлорида и нафталина. В последнем случае одновременно образуется до 20% β -изомера.

Фенил-4-окси-1-нафтилкетон был предложен в качестве азосоставляющей для азодных красителей.¹²⁹ 1,5-Дибензоилнафталин (т. пл. 186,5°) является главным продуктом взаимодействия 1-бензоилнафталина с еще одной молекулой хлористого бензоила в присутствии хлористого алюминия. Побочным продуктом этой реакции является 1,8-изомер.³²³ 1,4-Дибензоилнафталин (т. пл. 106°) может

³²¹ Scholl, Seer, Ann. 394, 111 (1912). Получение α -нафтилкетонов, свободных от β -изомеров, см. Baddeley, англ. пат. 591610; ам. пат. 2487777.

³²² См. гл. XXXII.

¹²⁹ См. стр. 105.

³²³ IG, англ. пат. 279506.

быть получен окислением с помощью азотной кислоты 1-бензоил-4-бензилнафталина, который синтезируется по Фриделю-Крафтсу из 1-бензилнафталина и бензоилхлорида.³²⁴ 1-Бензилнафталин (т. пл. 59°), в свою очередь, является главным продуктом конденсации нафталина с хлористым бензолом в присутствии небольшого количества хлористого алюминия при 80—90° (более высокая температура ведет к образованию β-изомера).

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Хотя существует много методов для введения карбоксильной группы в ароматическое соединение, применяемые в технике кислоты производятся в основном окислением боковой цепи, а в случае кислот фенолов — по реакции Кольбе-Шмитта, т. е. нагреванием фенолята натрия с угольной кислотой под давлением. Не содержащая хлорпроизводных бензойная кислота может быть получена с 55—58% выходом при конденсации бензола с фосгеном в среде жидкого фосгена в присутствии хлористого алюминия.³²⁵ Главным побочным продуктом является бензофенон. Карбоновые кислоты полициклических соединений, содержащих не менее четырех колец, получают с хорошими выходами при действии фосгена, расплавленной щелочи и хлористого алюминия. Так, металлсодержащие фталоцианины образуют тетракарбоновые кислоты; бензантрон, индиго, дибензпиренхинон и пирантрон — дикарбоновые кислоты; антатрон, 3-бромбензантрон, 3,3'-дибензантронсульфид, 3,9-дибромбензантрон, изовиолантрон и 7,8-фталоилакридон — только монокрбоновые кислоты.³²⁶ Карбонизация соединений Гриньяра является удобным лабораторным способом введения карбоксильной группы, а карбонизация литиевого производного 3-бромпиридина является, возможно, технически выгодным путем для получения никотиновой кислоты (пиридин-3-карбоновой кислоты³²⁷). α-Нафтойная кислота легко получается из α-нафтилмагнийбромида³²⁸, а β-изомер готовится окислением 2-ацетилнафталина гипохлоритом



Бензойная кислота встречается в камеди и может быть выделена из каменноугольной смолы.⁸¹ Существует много методов производ-

³²⁴ IG, англ. пат. 333666.

³²⁵ Ruedgeberg, Frantz, Ginsburg, Ind. Eng. Chem. 38, 624 (1946); см. также Hayashi, J. Soc. Chem. Ind. Japan 47, 536 (1944).

³²⁶ IG, англ. пат. 510901.

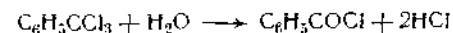
³²⁷ Gilman, Spatz, JACS 62, 446 (1940).

³²⁸ Асрее (1904), Гильман, Сент-Джон, Шульце, Синтезы органических препаратов 2, стр. 348, ИЛ, 1949.

³²⁹ Ньюмен, Хольмс, Синтезы органических препаратов 2, стр. 351, ИЛ, 1949. Различные методы получения нафтойной кислоты рассмотрены Wahl и др., Bull. soc. chim. France (5) 6, 533 (1939).

⁸¹ См. стр. 90.

ства кислоты из толуола. Один из них — гидролиз бензотрихлорида, упоминавшийся ранее в связи с описанием получения бензальдегида. Процесс получения чистой бензойной кислоты (т. плавл. 122°) из бензотрихлорида включает частичный гидролиз бензотрихлорида точно одним молем воды при 100° и отгонку образующегося хлористого бензола (т. кип. 197°)



Дальнейшее омыление избытком воды дает чистую бензойную кислоту. Хлорангидрид бензойной кислоты применяется как средство бензонилирования, например, J-кислоты и аминокантрахинонов. Прямое окисление толуола дает бензойную кислоту, свободную от хлорпроизводных, но при этом трудно добиться хорошего выхода. Окислителями служат двуокись марганца и серная кислота, водный бихромат натрия и бензойная кислота при 320° и 200 атмосферах давления и воздух при 130—135° в присутствии нафтената кобальта как катализатора.^{330, 331} Прекрасным методом производства свободной от хлора бензойной кислоты является декарбонилирование фталевой кислоты, происходящее при пропускании паров, получающихся при окислении нафталина во фталевой ангидрид при 340° над катализатором (окиси цинка и алюминия на железе). Выход достигает 90%. Бензойную кислоту, содержащую некоторые количества фталевой кислоты и α-нафтохинона, очищают обработкой раствором бисульфита натрия, в котором обе эти примеси растворяются.^{332, 333} Обработка фталевой кислоты и ангидрида в автоклаве в водной среде при 200—250° в течение нескольких часов приводит к декарбонилированию и образованию бензойной кислоты.³³⁴ Найдено также, что бензойная кислота получается с 78% выходом при каталитическом окислении нафталина на «катализаторе для бензойной кислоты»⁶ и с 31% выходом на ванадате олова при 300°.³³⁵ Бензойная кислота служит промежуточным продуктом для некоторых хромировочных красителей и применяется как катализатор при фенилировании Розанилина. Она используется в фармации как антисептик, а ее натриевая соль — широко распространенное консервирующее средство. Для фармацевтических и пищевых целей ее очищают возгонкой. Эфиры бензойной кислоты (бензиловый, гваяколовый и β-нафтиловый) обладают некоторыми ценными лекарственными свойствами. Бензил-бензоат является также пластификатором для нитроцеллюлозы.

³³⁰ BIOS 666.

³³¹ BIOS 1786.

³³² CLOS Item № 22, File XXVII—85.

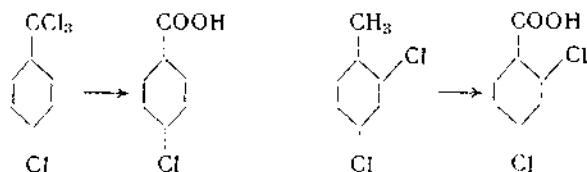
³³³ Среди многочисленных патентов этого технически важного процесса декарбонилирования отметим: Selden Co., ам. пат. 1956718; 1961150; 1966067; du Pont, ам. пат. 1962175.

³³⁴ Султанов, авт. свид. 66248.

⁶ См. стр. 68.

³³⁵ Sasauma, J. Soc. Chem. Ind. Japan 46, 1225 (1943).

o- и *n*-Хлорбензойные и 2,4-дихлорбензойная кислота (т. пл. 142, 243, 164°) получают гидролизом соответствующих бензотрихлоридов или окислением хлортолуолов кипящим 80—90% раствором перманганата³³⁶ или 34% раствором бихромата натрия при 280—290° и 200 атмосферах давления.^{6, 61} 2,4-Дихлорбензойная кислота, кроме применения в качестве полупродукта для красителей, используется для синтеза противомаларийного средства — атабрина. 2,5-Дихлорбензоилхлорид получается с 93% выходом¹⁰ при конденсации *n*-дихлорбензола с фосгеном при 30—50° в растворе тетрахлорэтана в присутствии хлористого алюминия. Побочным продуктом, который выделяют из кубового остатка после отгонки хлорангидрида, является 2,5,2',5'-тетрахлорбензофенон



Окисление *n*-нитротолуола бихроматом натрия и 50% серной кислотой на кипу дает *n*-нитробензойную кислоту (т. пл. 238°) с 85% выходом.³³⁷ В технике она получается с 94% выходом при прибавлении 76% раствора бихромата натрия (9 частей) и раствора *n*-нитротолуола (3,2 части) в 96% серной кислоте (9,4 части) к 52% серной кислоте (6,5 части) при 70°. Смесь перемешивают при 80° в течение 4 часов и выливают в воду. При этом выпадает нитробензойная кислота. *n*-Аминобензойная кислота (т. пл. 187°), получаемая с 97% выходом при восстановлении *n*-нитробензойной кислоты железом в соляной кислоте, обладает интересными сложными физиологическими свойствами, которые ныне широко изучаются. Этил-*n*-аминобензоат является дешевым местным анестезирующим средством (бензокаин). Он готовится восстановлением этил-*n*-нитробензоата железом и кислотой или водородом на окиси платины.³³⁸ Хороший лабораторный метод получения *m*-нитробензойной кислоты состоит в гидролизе метил-*m*-нитробензоата, образующегося при нитровании метилбензоата.³³⁹ 3,5-Динитробензойная кислота (т. пл. 204—205°), получаемая динитрацией бензойной кислоты, применяется для характеристики спиртов, которые при нагревании с хлор-

³³⁶ Emmerling (1875); Кларк, Тейлор, Синтезы органических препаратов 2, стр. 556, ИЛ, 1949.

⁶ См. стр. 68.

⁶⁴ См. стр. 85.

¹⁰ См. стр. 68.

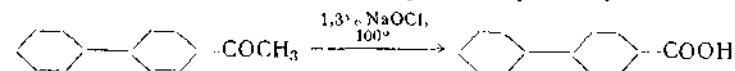
³³⁷ Камм, Мэтьюс, Синтезы органических препаратов 1, стр. 296, ИЛ, 1949.

³³⁸ Адамс, Коген, Синтезы органич. препаратов 1, стр. 533, ИЛ, 1949.

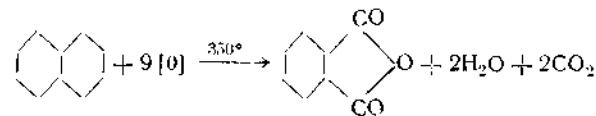
³³⁹ Камм, Сегюр, Синтезы органических препаратов 1, стр. 260, 295, ИЛ, 1949.

ангидридом кислоты образуют твердые, легко кристаллизующиеся эфиры. 2-Хлор-5-аминобензойная кислота (т. пл. 188°) получается при нитровании и восстановлении *o*-хлорбензойной кислоты. Нитрование *n*-хлорбензойной кислоты нитрующей смесью при 105° дает 4-хлор-3,5-динитробензойную кислоту с 90% выходом.

Интересно получение дифенил-4-карбоновой кислоты (т. пл. 228°). Дифенил конденсируют с ацетилхлоридом и хлористым алюминием в растворе нитробензола при 30°, а образовавшийся 4-ацетодифенил окисляют гипохлоритом натрия в карбоновую кислоту



Фталевый ангидрид является чрезвычайно важным промежуточным продуктом в производстве красителей (индигоидных, фталениновых, антрахиноновых, фталоцианиновых), смол и пластификаторов. Его производство превышает 120 млн. фунтов в год. Производство антрахиноновых красителей в США превышало 5 млн. фунтов в 1942 г. Существовавший ранее процесс окисления олеумом в присутствии ртути заменен ныне окислением воздухом в присутствии пентокси ванадия на подходящем носителе, например на двуокиси кремния, при участии таких промоторов, как сульфат калия (Гиббс, 1918).^{4, 126, 332, 340—344} При 350° реакция идет с большим выделением тепла. На окисление 1 фунта нафталина во фталевый ангидрид требуется 5 460 британских тепловых единиц, а выделяющееся при этом тепло составляет 10 000 британских тепловых единиц. Таким образом, наиболее важным вопросом производства является отвод этого тепла, так как температура катализатора должна оставаться постоянной



Обычный каталитический конвертер состоит из большого числа стальных трубок диаметром 1 дюйм и длиной 3—10 футов, собранных в стальном кожухе, который является теплообменником. Трубки окружены ртутью или расплавом солей (нитрат калия) и обмен тепла происходит или за счет испарения ртути или за счет

⁴ См. стр. 68.

¹²⁶ См. стр. 104.

³³² См. стр. 167.

³⁴⁰ Marek, Hahn, Catalytic Oxidation of Organic Compounds in the Vapor Phase, New York, 1932.

³⁴¹ BIOS 753.

³⁴² BIOS 875.

³⁴³ BIOS 935.

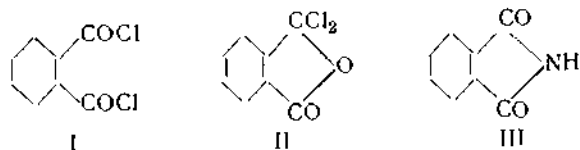
³⁴⁴ Окисление нафталина во фталевый ангидрид в камере двигателя типа Дизеля описано Chebotar, Wallach, ам. пат. 2084382.

циркуляции расплавленных солей, которые охлаждаются вне конвертора. Воздух, нагретый до 160° отходящими из конвертора газами проходит через расплавленный нафталин (т. пл. 78,8—79,5°) и нафталино-воздушная смесь пропускается через катализатор. Смесь поступает в конвертор сверху и выходит снизу. Выходящие из конвертора газы охлаждаются до 160° воздухом и сырой фталевый ангидрид собирают и конденсируют в камерах. Сырой продукт содержит α -нафтохинон и малеиновый ангидрид. При конденсации возможно проведение очистки, а окончательная очистка продукта достигается обработкой небольшим количеством серной кислоты при 200°, нейтрализацией поташом и вакуум-перегонкой. Выход достигает 80% от теории. Фталевый ангидрид возгоняется в виде длинных бесцветных игл, плавящихся при 132°. Форма кристаллов фталевого ангидрида играет большую роль в технике и в патентной литературе описаны методы получения его в виде чешуек,³⁴⁵ мелких гранул или дробинок.³⁴⁶

Важным нововведением последних лет явилось производство фталевого ангидрида из *o*-ксилола, источником которого в США служит нефть.³⁴⁷ Имеется детальное описание производственной установки и процесса производства фталевого ангидрида окислением *o*-ксилола.³⁴⁸ В одном из методов превращения *o*-ксилола во фталевый ангидрид смесь углеводорода и пара пропускается при 500° над никелем Ренея в течение не более чем двух секунд.³⁴⁹

Эфиры фталевой кислоты — широко распространенные пластификаторы. Диметилфталат нашел применение как средство, отпугивающее комаров.

При нагревании фталевого ангидрида с пятихлористым фосфором при 150° и перегонки образовавшегося продукта получают нормальный хлорангидрид кислоты (I; т. пл. 16°, т. кип. 281°).³⁵⁰ При продолжительном нагревании с хлористым алюминием при 95° он превращается в фталилхлорид (II; т. пл. 89°). Действие аммиака на фталевый ангидрид приводит к фталимиду (III; т. пл. 234°), который обладает кислотным характером и образует калиевую соль, используемую в синтезе первичных аминов по Габриэлю



I

II

III

³⁴⁵ National Anilin Co., ам. пат. 1817304.

³⁴⁶ Selden Co., ам. пат. 1837869; 1789967.

³⁴⁷ См., например, Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2332370.

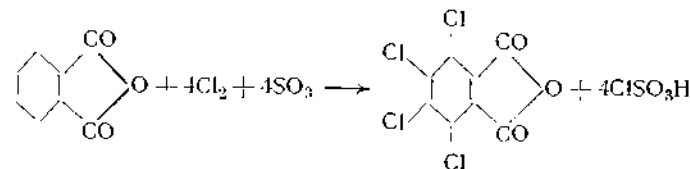
³⁴⁸ Levine, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs 168 (1947).

³⁴⁹ Rolleston, ам. пат. 2416350; см. также Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2329638; Parks, Allard, Ind. Eng. Chem. 31, 1162 (1939). Welty, Roitman, ам. пат. 2485342, 2489346—7.

³⁵⁰ Отт, Синтезы органических препаратов 2, стр. 547, ИЛ, 1949.

Фталимид лучше всего получается при нагревании безводных реагентов до 250° под высоким давлением или при сплавлении фталевого ангидрида с 28% водным аммиаком или углекислым аммиаком при 300° (выход почти количественный).³⁵¹

Дихлор- и тетрахлорфталевые ангидриды применяются в производстве фталениновых красителей. Особенно широко используется тетрахлорпроизводное, которое находит себе и другое применение.³⁵² Хлорирование проводят в олеуме, используя иод в качестве переносчика. Основным продуктом при низкой температуре является 3,6-дихлорфталевый ангидрид (т. пл. 190°) наряду с 3,4- и 4,5-соединениями. 3,4-, 3,6- и 4,5-Дихлорфталевые кислоты могут быть разделены с помощью метода,³⁵³ основанного на том, что различные изомеры требуют разных количеств серной кислоты для превращения в ангидриды. Хлорирование фталевой кислоты в олеуме дает смесь изомеров, содержащую только 20% 4,5-дихлорфталевой кислоты, в то время как хлорирование в водном растворе дает до 65% этой кислоты.⁷ Дальнейшее хлорирование происходит при применении 60% олеума и высокой температуры (200°). Образующуюся хлорсульфоновую кислоту отгоняют. После охлаждения и добавления льда выделяется тетрахлорфталевый ангидрид (т. пл. 255°)



При бромировании фталевой кислоты в водном растворе получают 4-бромфталевую кислоту (т. пл. 173—175°), которая является «лучшей, наиболее дешевой и легко доступной галоидофталевой кислотой». ⁷ Тетраиодфталевый ангидрид (т. пл. 327—328°) получается при иодировании в 60% олеуме при 45—175°. ³⁵⁴ Нитрование фталевого ангидрида в серной кислоте дымящей азотной кислотой уд. веса 1,51 при 100—110° дает смесь одинаковых количеств 3- и 4-нитрофталевых кислот (т. пл. 218° и 165°, соответственно), которые разделяют дробной кристаллизацией из воды ³⁵⁵ или фракционной перегонкой их эфиров. ³⁵⁶ 4-Нитрофталевую кислоту лучше получать

³⁵¹ Нойес, Портер, Синтезы органических препаратов 1, стр. 448, ИЛ, 1949.

³⁵² Lowlor, Ind. Eng. Chem. 39, 1424 (1947).

³⁵³ ICI англ. пат. 396735.

⁷ См. стр. 68.

³⁵⁴ Аллен, Крессмэн, Джонсон, Синтезы органических препаратов 4, стр. 452, ИЛ, 1953.

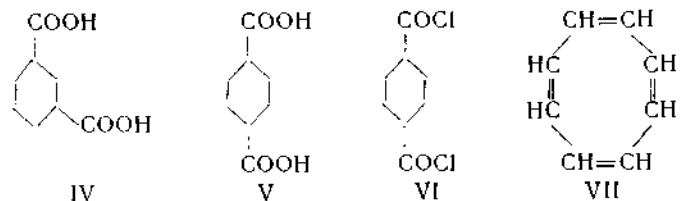
³⁵⁵ Кульген, Вудворд, Синтезы органических препаратов 1, стр. 315, ИЛ, 1949.

³⁵⁶ Vogert, Boroschek, JACS 23, 743 (1901).

нитрованием фталимида. При этом образуется с 52—53% выходом 4-нитрофталимид (т. пл. 198°), который гидролизуют затем водной щелочью.³⁵⁷

Изофталевая (IV; т. пл. 345—347°) и терефталевая (V; возгоняется не плавясь при 300°) кислоты могут быть получены полным хлорированием боковых цепей соответствующих ксилолов и гидролизом хлорпроизводных. Эти кислоты в основном используются в виде хлорангидридов (например VI; т. пл. 83—84°), которые получают непосредственно из гексахлоркислолов. Так (VI) получают с количественным выходом, обрабатывая *n*-гексахлоркислол (6 кг) возгоняемым хлорным железом (0,5 г), добавляя в течение 8 часов раствор хлорного железа (0,5 г) в воде (550 мл) при 135—140° и нагревая затем смесь при 140° в течение нескольких часов.⁸ Терефталевая кислота может быть также получена из *n*-цимола, который находится в еловой живице и может быть приготовлен дегидрированием различных терпенов.³⁵⁸ Лучшим процессом, повидимому, является окисление *n*-цимола в газовой фазе воздухом над пятиокисью ванадия в *n*-толуиловую кислоту³⁵⁹ и последующее окисление этой кислоты в терефталевую перманганатом.³⁶⁰ Описано также получение терефталевой кислоты из толуола через *n*-метилацетофенон,³⁶¹ который затем окисляют азотной кислотой и щелочным перманганатом.³⁶²

Замечательной реакцией ацетиленом является его полимеризация в циклооктатетраен (VII), которая происходит в растворе тетрагидрофурана в присутствии цианида никеля. Химия этого соединения широко изучена и его техническим применением может явиться окисление в терефталевый ангидрид или кислоту с помощью гипохлорита или хромовой кислоты^{363, 361}



³⁵⁷ Levy, Stephen, JCS 79 (1931); Хентресс и др., Синтезы органических препаратов 2, стр. 387, 389, ИЛ, 1949.

⁸ См. стр. 68.

³⁵⁸ См., например, Joshi и др., Current Sci. (India) 17, 359 (1948).

³⁵⁹ Senseman, Stubbs, Ind. Eng. Chem. 23, 1129 (1931); см. также Гюль, Марвел, Синтезы органических препаратов 4, стр. 482, ИЛ, 1953.

³⁶⁰ См. также Bogert, Harris, JACS 41, 1680 (1919). Окисление *n*-кислола в терефталевую кислоту воздухом см. ICI, англ. пат. 623836.

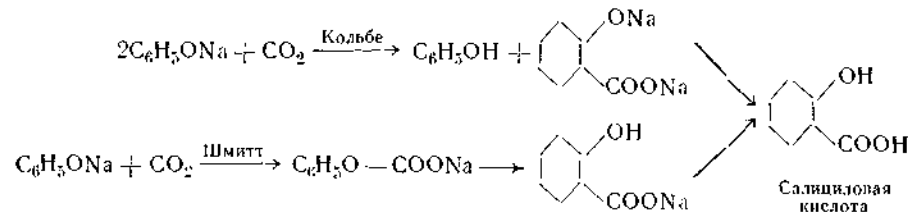
³⁶¹ Адамс, Ноллер, Синтезы органических препаратов 1, стр. 106, ИЛ, 1949.

³⁶² Кельш, Синтезы органических препаратов 4, стр. 446, ИЛ, 1953.

³⁶³ BIOS 352.

³⁶⁴ BIOS 137.

Салициловую кислоту (бесцветные иглы, т. пл. 159°) производят^{365, 223} по реакции Кольбе-Шмитта.^{365а} Чистый фенол (т. пл. 40,6°) растворяют в закрытом смесителе в 40% растворе едкого натра. Берут однопроцентный избыток NaOH. Раствор сливают в никелированный стальной автоклав, снабженный отбойником, эффективной мешалкой, системой для нагревания смеси до 200° и патрубком для пропускания углекислого газа. При 180° и давлении 20—30 мм после испарения воды и охлаждения до 150° добавляется не содержащая воздуха двуокись углерода. В течение 36 часов поддерживают давление в 4—5 атмосфер и температуру 150—160°, поглощая выделяющееся тепло циркулирующей в рубашке водой. В конце повышают температуру до 180° и заканчивают реакцию при прекращении поглощения углекислоты. Салицилат натрия извлекают водой, раствор обесцвечивают углем, осаждают салициловую кислоту с помощью серной кислоты и очищают ее возгонкой при 150° и 15 мм давления. Общий выход 90—92%, считая на исходный фенол. Салициловая кислота — промежуточный продукт для протравных азокрасителей и важный медицинский химикат, применяемый в виде натриевой соли, ацетата (аспирин) и других производных. Годовое производство салициловой кислоты 15 млн. фунтов



При проведении реакции Кольбе с фенолятом калия при 200—220° образуется *n*-оксибензойная кислота с 85% выходом.⁶ Эта кислота, получаемая также³⁶⁶ при нагревании салицилата калия при 230°, применяется в качестве консервирующего средства, особенно в виде этилового и пропилового эфиров. Эфиры обладают также антисептическими и анестезирующими свойствами. Метилирование *n*-оксибензойной кислоты диметилсульфатом и щелочью дает анисовую кислоту (т. пл. 184°), которая при нитровании слабой нитрующей смесью в 96% серной кислоте образует 3-нитро-4-метоксибензойную кислоту (т. пл. 195—196°).

β -Резорциловая кислота (VIII; т. пл. 213°), легко получаемая³⁶⁷ обработкой резорцина углекислотой в кипящем растворе бикарбоната

³⁶⁵ FIAT 744.

²²³ См. стр. 136.

^{365а} Современный обзор реакции Кольбе-Шмитта см. Саттегон и др., J. Org. Chem. 15, 233 (1950).

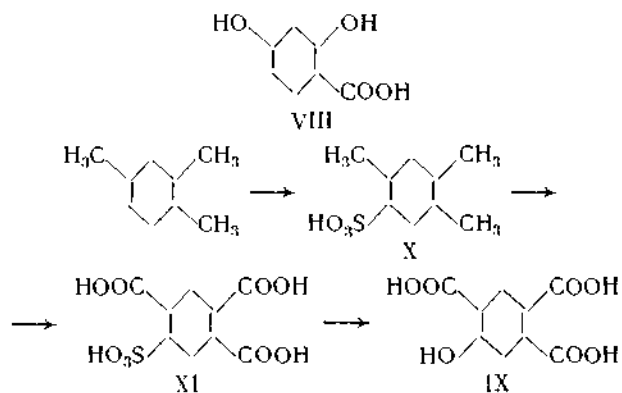
⁶ См. стр. 68.

³⁶⁶ Бюлер, Кэп, Синтезы органических препаратов 2, стр. 390, ИЛ, 1949.
³⁶⁷ Bistrzycki, Kostanecki, Ber. 18, 1984 (1885); Ниренштейн, Клинббенс, Синтезы органических препаратов 2, стр. 430, ИЛ, 1949.

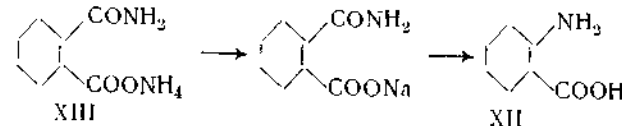
калия, иногда применяется как компонента для азокрасителей. Но она мало пригодна для этой цели, так как частично декарбоксилируется при сочетании с солями диазония. Легкость, с которой она теряет двуокись углерода и образует резорцин при кипячении с водой, может быть использована для получения 4-бромрезорцина путем бромирования кислоты до 5-бромпроизводного и его декарбоксилирования.³⁶⁸

Бензолтри- и тетракарбоновые кислоты могут быть получены осторожным окислением битуминозных углей кислородом при 200—300° под давлением в присутствии едкого натра.³⁶⁹ Пиромеллитовая кислота (бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота, т. пл. 262°) может быть получена с 6—8% выходом при окислении некоторых сортов древесного угля серной кислотой в присутствии небольшого количества ртути³⁷⁰ или азотной кислотой.³⁷¹

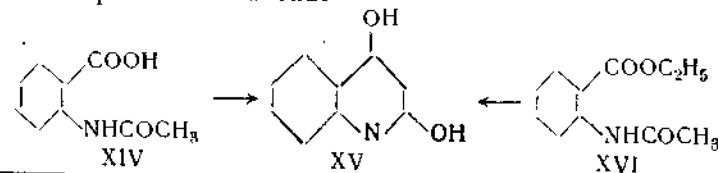
5-Окситримеллитовая кислота (IX) является новым интересным промежуточным продуктом, получаемым из псевдокумола.¹⁰ Сульфирование 95% серной кислотой при 80° дает сульфокислоту (X), которую окисляют щелочным перманганатом при 80—90° в 5-сульфотримеллитовую кислоту (XI). Щелочное плавление дает (IX). Другой путь лежит через хлорпсевдокумол.^{371a} Эта кислота может быть также получена карбоксилированием сырого ксилола алкилфенилкарбамилхлоридом в присутствии хлористого алюминия. После гидролиза продуктов реакции, сульфирования смеси трех кислот ксилола и окисления получают только одну сульфобензолтрикарбоновую кислоту, щелочное плавление которой дает (IX).³⁷²



Антралиловая кислота (XII; бесцветные листочки, т. пл. 145°) раньше производилась в больших количествах как полупродукт для индиго, для него теперь применяют другие исходные материалы. Однако антралиловая кислота применяется в синтезе азокрасителей, тиоиндиго и для производства небольшого числа антрахиноновых кубовых красителей акридонового типа. Метилловый эфир антралиловой кислоты — ценное парфюмерное средство, встречающееся в природе в жасмине и в листьях апельсина. Способ производства⁶ заключается в применении реакции Гофманна к фталаминовой кислоте. Она получается в виде аммонийной соли (XIII) при обработке фталевого ангидрида аммиаком. Прибавляют 6 частей фталевого ангидрида к 25% раствору аммиака (1,4 части 100% аммиака) в воде (8,5 частей). При этом температура повышается от 17 до 60°. Спустя 30 часов добавляют еще 6 частей фталевого ангидрида и сразу же 9,4 части 70% раствора едкого натра. Прозрачный светложелтый раствор охлаждают до -2° и быстро обрабатывают охлажденным до -8° гипохлоритом натрия. (Последний готовится из 26 частей 50% раствора едкого натра, 37 частей воды и 5,8 частей хлора). В течение 10 минут температура повышается до 70°. После 45 минутного размешивания смесь подкисляют серной кислотой до pH = 6,5 и добавляют некоторое количество бисульфита натрия и угля для обесцвечивания. Смесь фильтруют при 53° и фильтрат подкисляют соляной и серной кислотами до pH = 4. Выпавшую антралиловую кислоту отделяют, промывают и сушат. Выход — 88%, считая на фталевый ангидрид



Интересным свойством³⁷³ N-ацетилантралиловой кислоты (XIV) является ее способность к циклизации в 2,4-диоксихинолин (XV) при нагревании со щелочью выше 150°. 2,4-Диоксихинолин, промежуточный продукт в производстве азокрасителей, может быть также получен действием натрия³⁷⁴ на этил-N-ацетилантралилат (XVI) или действием иодистоводородной кислоты и красного фосфора на диэтил-о-нитробензоилмалонат³⁷⁵



⁶ См. стр. 68.

³⁷³ BASF, герм. пат. 117167.

³⁷⁴ Hoechst Farb., герм. пат. 102894.

³⁷⁵ Gabriel, Ber. 51, 1507 (1918); см. также Huntress, Bornstein, JACS, 71, 745 (1949).

³⁶⁸ Zehner (1881); Сэндни, Мак-Ки, Синтезы органических препаратов 2, стр. 120, ИЛ, 1949.

³⁶⁹ France, Keibler, Chem. Ind. 53, 580 (1946).

³⁷⁰ Verneuil (1894). Филлиппи, Телен. Синтезы органических препаратов 2, стр. 418, ИЛ, 1949.

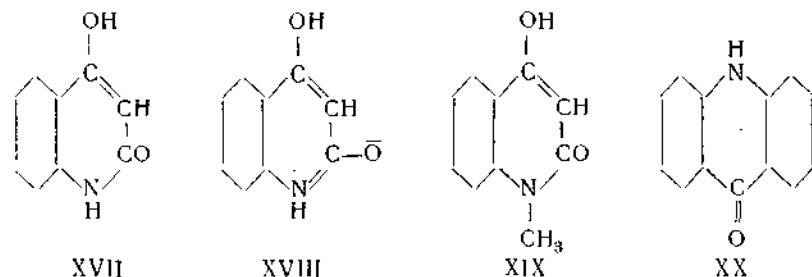
³⁷¹ Silbergad, герм. пат. 214252.

¹⁰ См. стр. 68.

^{371a} IG, англ. пат. 495432.

³⁷² ICI, англ. пат. 534221.

2,4-Диоксихинолин получают¹⁰ в виде моновалентного производного плавлением (XIV) с едкими щелочами и амидом натрия при 150—190° в течение нескольких часов в условиях, аналогичных условиям плавки индиго. Образование моновалентного производного и другие свойства указывают на то, что 2,4-диоксихинолин в основном присутствует в виде циклического амида (XVII) или в виде резонансного гибрида структур (XVIII) и (XVIII). 4-Окси-N-метил- α -хинолон (XIX) производится в одну стадию — 12-часовым кипячением N-метилантралиновой кислоты с уксусной кислотой и уксусным ангидридом¹⁰

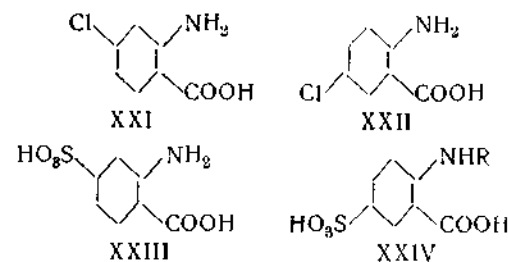


N-Фенилантралиновая кислота (т. пл. 184°), получаемая обработкой *o*-хлорбензойной кислоты кипящим анилином в присутствии поташа и окиси меди, представляет интерес благодаря способности легко циклизироваться в акридон (XX; т. пл. 354°) при нагревании с концентрированной серной кислотой при 100°.³⁷⁶

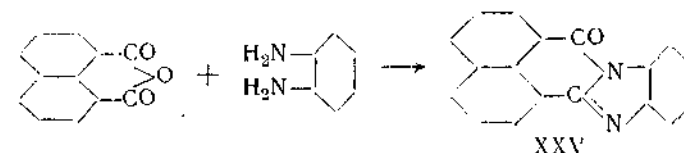
Окисление 4-хлор-ацет-*o*-толуида раствором перманганата калия в присутствии сульфата магния при 95° и деацетилирование полученного продукта 10% раствором едкого натра при 100° дает 4-хлорантралиновую кислоту (XXI; т. пл. 240°). Она может быть получена также частичным аминированием 2,4-дихлорбензойной кислоты. 5-Хлорантралиновая кислота (XXII; т. пл. 211—212°) образуется при нагревании 2,5-дихлорбензойной кислоты с аммиаком под давлением или при обработке антралиновой кислоты хлористым сульфуром.³⁷⁷

4-Сульфогантралиновая кислота (XXIII), 5-сульфо-N-метилантралиновая кислота (XXIV; R = CH₃) и ее этиловый аналог применяются для стабилизации солей диазония в виде диазоаминосоединений.⁴¹ 4-Сульфогантралиновая кислота образуется с 35% выходом при нагревании *o*-нитротолуол-4-сульфокислоты с 13% раствором едкого натра при 100—103°.⁸ N-алкильные соединения (XXIV)⁸ го-

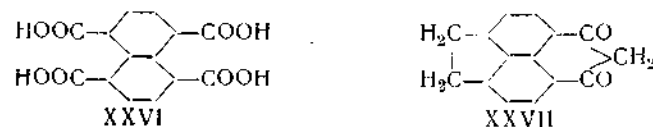
товят из *o*-хлорбензойной кислоты нагреванием с алкиламином, хлорокисью меди и водным раствором едкого натра при 115° и сульфированием N-алкилантралиновой кислоты



Нафталевая кислота (нафталин-1,8-дикарбоновая кислота; т. пл. 270—271°),³⁷⁸ впервые полученная (Бер и фон Дорп, 1874) окислением аценафтена хромовой кислотой, может быть также получена с 95% выходом окислением суспендированного в растворе едкого натра аценафтенхинона перекисью водорода.³⁷⁹ Подобно фталевой кислоте она очень легко образует ангидрид (т. пл. 274°) и имид (т. пл. 300°). Конденсация нафталевого ангидрида с *o*-фенилдиаминами ведет к производным имидазола (XXV)



При щелочном плавлении N-алкилнафталимидов происходит конденсация двух молекул в незамещенных *пери*-положениях и образование производных перилена, которые являются ценными кубовыми красителями.³²⁴ Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота (XXVI) получается при окислении пиренхинона или продукта конденсации аценафтена с хлорангидридом малоновой кислоты (XXVII), или, наконец, из нафталина рядом реакций, включающих конденсацию с хлорангидридом малоновой кислоты.³²⁴ Подобно нафталевой кислоте она является полупродуктом в производстве кубовых красителей.³²²



³⁷⁸ Leuck, Perkins, Whitmore, JACS 51, 1831 (1929).

³⁷⁹ Whitson, J. Soc. Chem. Ind. 43, 370T (1924).

³²⁴ См. стр. 166.

³²² См. стр. 165.

¹⁰ См. стр. 68.

³⁷⁶ Ullmann (1903); Аллен, Мак-Ки, Синтезы органических препаратов 2, стр. 18, ИЛ, 1949; Graebe, Lagodzinski (1892).

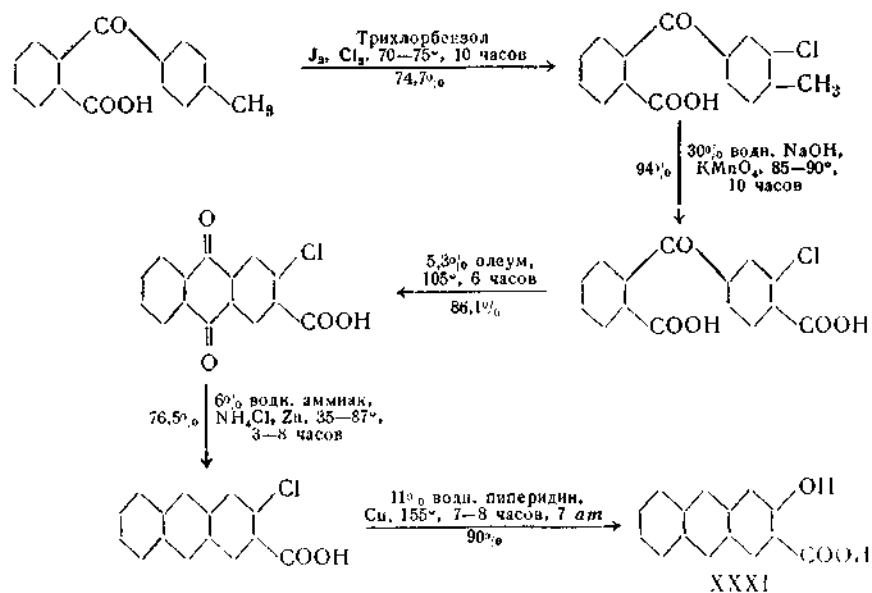
³⁷⁷ См. также Atkinson, Mitton, JACS 69, 3142 (1947).

⁴¹ См. стр. 76.

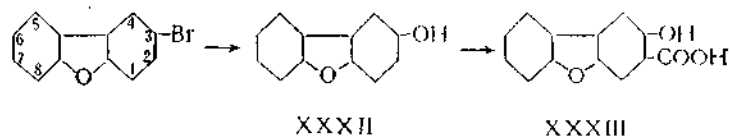
⁸ См. стр. 68.

СХЕМА 6

Получение 2-оксиантрацен-3-карбоновой кислоты



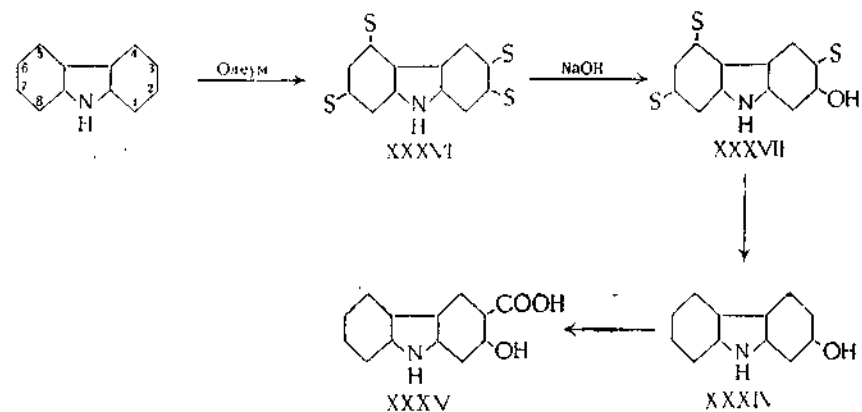
Гетероциклические аналоги 2-окси-3-нафтойной кислоты, применяемые для синтеза производных ряда Нафтола AS, готовятся аналогичным применением реакции Кольбе к соответствующим фенолам. Так, сухая натриевая соль 3-оксидибензфурана (XXXII) при многочасовом нагревании с угольной кислотой при 265° и 4—5 атмосферах давления дает 2-карбоновую кислоту (XXXIII) с 84% выходом. Метод, с помощью которого (XXXII) был получен впервые, будет описан далее в связи с вопросом о строении Нафтола AS—S.¹²⁹ В настоящее время применяется бромирование дибензфурана, выделенного из каменноугольной смолы, в кипящем четыреххлористом углероде. Затем 3-бромпроизводное гидролизуют плавлением с 16% едким натром в присутствии порошка меди при 250° и 30—32 атмосферах давления. Реакция продолжается 18 часов, выход продукта 75—80%

¹²⁹ См. стр. 105.

2-Оксикарбазол (XXXIV), идущий на производство 3-карбоновой кислоты (XXXV), получают из карбазола сложным способом, приведенным на схеме 7.^{8, 13, 392, 393} На стадии сульфирования получается смесь (XXXVI) и 1,3,6,8-тетрасульфокислоты. Щелочное плавление при определенных условиях не затрагивает 1,3,6,8-кислоту, и она удаляется с фильтратом в процессе выделения (XXXVII). На стадии карбоксилирования (XXXV) получается в смеси с 12% 2-оксикарбазол-1-карбоновой кислотой, которая не представляет ценности как азосоставляющая. (XXXV) выделяют высаливанием щелочного раствора. Другим побочным продуктом реакции Кольбе является 4-оксидифенил-3-карбоновая кислота

СХЕМА 7

Получение 2-оксикарбазол-3-карбоновой кислоты



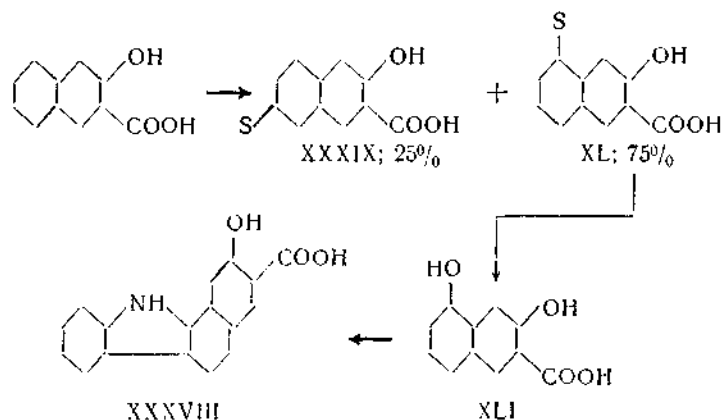
2-Окси-1',2'-бензокарбазол-3-карбоновая кислота (XXXVIII) получается³⁹² из 2-окси-3-нафтойной кислоты (схема 8). Сульфирование оксинафтойной кислоты при 30° дает смесь 6- и 8-сульфокислот (XXXIX и XL) в отношении 1:3, вместе с небольшим количеством 1-сульфокислоты, которую удаляют разбавлением водой и кипячением, что вызывает десульфирование. Кислоты (XXXIX) и (XL) разделяют кристаллизацией калиевых солей. Плавление (XL) с едким кали и 50% водным едким натром при 250° в автоклаве дает 2,8-диоксинафталин-3-карбоновую кислоту (XLI). При нагревании (XLI) сначала с водными сульфитом и бисульфитом натрия, а затем с серной кислотой и фенилгидразином при 100° получают (XXXVIII)

⁸ См. стр. 68.¹³ См. стр. 68.³⁹² IG, франц. пат. 754224; герм. пат. 603945.³⁹³ FIAT 1313, i.

с 64% выходом, учитывая возвращенный (XLI). При отделении (XXXVIII) от непрореагировавшего (XLI) используют растворимость (XLI) в растворе ацетата натрия.

СХЕМА 8

Получение 2-окси-1',2'-бензокарбазол-3-карбоновой кислоты



Антрахинон-2-карбоновая кислота (т. пл. 290—292°) и ряд производных являются важными промежуточными продуктами в производстве кубовых красителей. Общий метод их получения состоит в окислении соответствующего 2-метилантрахинона бихроматом натрия и серной кислотой или раствором перманганата калия при ~90°. Примерами могут служить 1-хлорантрахинон-2-карбоновая кислота (т. пл. 272°), 3-хлорантрахинон-2-карбоновая кислота (т. пл. 285°) и 1-нитроантрахинон-2-карбоновая кислота (т. пл. 285—287°). Антрахинонкарбоновые кислоты применяются для характеристики спиртов, так как их эфиры легко кристаллизуются и имеют высокие точки плавления.

Хлорангидриды кислот. Кроме хлорангидридов бензойной и хлорбензойной кислот, получаемых частичным гидролизом соответствующих бензотрихлоридов, как указано ранее, хлорангидриды других кислот (например анисовой, *m*- и *n*-нитробензойных кислот) также применяются для ацилирования аминов (J-кислоты, H-кислоты, аминоантрахинонов). Эти хлорангидриды обычно готовят взаимодействием кислоты с равным по весу количеством тионилхлорида при 100° до прекращения выделения двуокиси серы и хлористого водорода. Очистка достигается вакуум-перегонкой. Хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот могут быть получены непосредственно из гексахлорсилолов. Возможна также обработка кислоты по весу двойным количеством тионилхлорида в таком растворителе,

как *o*-дихлорбензол, до получения прозрачного раствора, на что обычно требуется несколько дней.¹⁰

Добавление одного эквивалента пиридина при получении хлорангидридов с помощью тионилхлорида позволяет проводить реакции при комнатной температуре.³⁹⁴

ХИНОНЫ

За исключением *n*-бензохинона (I), хлоранила и аценафтенхинона, все хиноны, применяемые как полупродукты, являются производными антрахинона. Они используются в синтезе протравных, кислотных и кубовых красителей. Получение и свойства³⁹⁵ хинонов представляют интерес с точки зрения хиноидной структуры красителей.⁷⁶

Бензохинон (I; желтые призмы, т. пл. 116°) производится в технике окислением анилина бихроматом калия или двуокисью марганца в серной кислоте. При добавлении в течение нескольких часов раствора сульфата анилина к смеси пиролюзита (содержащего двуокись марганца в количестве 120—130% от теоретического) и разбавленной серной кислоты при температуре ниже 10° и перегонки образовавшегося продукта с паром получают бензохинон высокой степени чистоты.³⁹⁶ Описаны также процессы электролитического окисления бензола в *n*-бензохинон и гидрохинон.³⁹⁷ Хотя гидрохинон и производят из хинона, удобным лабораторным методом^{398, 399} приготовления хинона является окисление доступного технического гидрохинона. Хинон обладает характерным запахом и летуч с паром. Как дикетон, он реагирует с гидросиламином с образованием монооксима и диоксима. При обработке водной суспензии гидрохинона двуокисью серы появляется зеленое окрашивание благодаря образованию хиногидрона (блестящих зеленых игол, т. пл. 171°), молекулярного соединения хинона и гидрохинона. При дальнейшей обработке зеленая окраска пропадает и образуется гидрохинон. Превращение хинона в гидрохинон протекает количественно и является обратимой реакцией. Каждая система хинон — гидрохинон имеет характерный окислительно-восстановительный потенциал, и этот потенциал имеет большое значение при изучении свойств антрахиноновых кубовых красителей. Нормальный потенциал

¹⁰ См. стр. 68.

³⁹⁴ Human, Mills, Nature 158, 877 (1946). Carré, Liebermann, C. r. 199, 1422 (1934).

³⁹⁵ Прекрасный обзор химии хинонов см. Физер и Физер, Органическая химия, ИЛ, 1949.

⁷⁶ См. стр. 89.

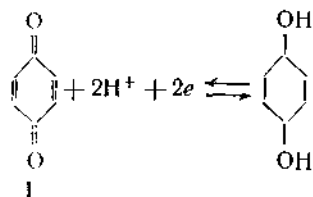
³⁹⁶ Sagus, ам. пат. 2144424.

³⁹⁷ Например Ralfeeman, Knibbs, англ. пат. 430572; Hoggbin, New and ICI, англ. пат. 556166.

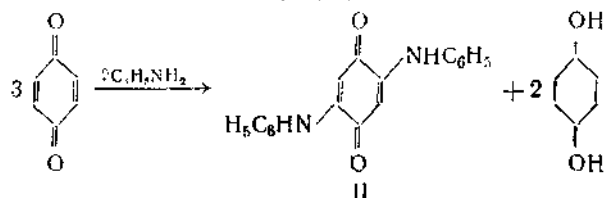
³⁹⁸ В. л. н. Синтезы органических препаратов 1, стр. 463, ИЛ, 1949.

³⁹⁹ Уидервуд. Уолш, Синтезы органических препаратов 2, ИЛ, 1949.

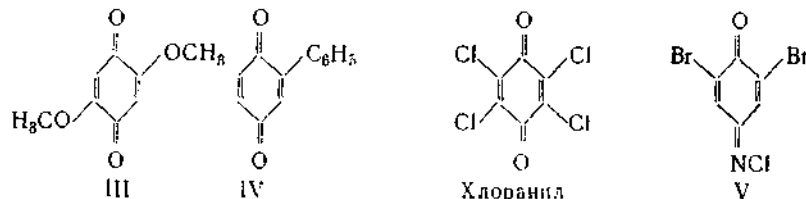
системы *n*-бензохинон — гидрохинон 0,699 вольт. Хингидрон может быть применен для определения pH растворов, если последний не выше 8



Многие хиноны дают характерное окрашивание с водной щелочью или с концентрированной серной кислотой. Они восстанавливаются и вступают в реакции присоединения легче, чем α,β -ненасыщенные кетоны с открытой цепью. Существуют три типа реакций присоединения к хинонам. Восстановление до соответствующего гидрохинона и взаимодействие хинондиимида с анилином, ведущее к образованию 4,4'-диаминодифениламина, служат примерами прямого 1,4-присоединения. При взаимодействии хлористого водорода с хиноном в растворе хлороформа с образованием 2-хлоргидрохинона происходит не прямое 1,4-присоединение. Примером третьего типа является реакция между анилином и хиноном, приводящая к 2,5-дианилино-1,4-бензохинону (II)



Аналогично этому, метанол и хлористый цинк образуют 2,5-диметокси-1,4-бензохинон (III). Кинон реагирует с солями диазония, образуя 2-фенил-1,4-бензохинон (IV) с хорошим выходом.⁴⁰⁰ Эта реакция может быть использована для получения дибензофурана из диазотированного *o*-хлоранилина

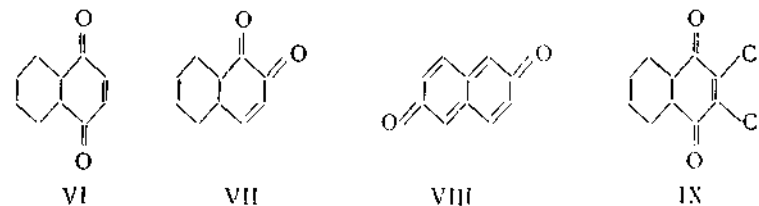


Хлоранил (золотисто-желтые кристаллы, т. пл. 292°) применяется для производства светопрочных прямых диоксазиновых кра-

⁴⁰⁰ Guenther, ам. пат. 735432; Kvalnes, JACS 56, 667, 670 (1934)

сителей для хлопка и некоторых красителей для шерсти (Гелидиновые IG). Хлоранил производится^{401, 402} хлорированием фенола или *o*-хлорфенола при 60° до 2,4,6-трихлорфенола, получающегося с небольшой примесью 2,3,4-производного. Трихлорфенолы растворяют в смеси моногидрата и хлорсульфоновой кислоты при 85—90° и обрабатывают хлором до тех пор, пока из разбавленной водой пробы не выделяется хлоранил с т. пл. 290—294° (выход 95%). Хлоранил может быть также получен из три-, тетра-, пентахлорфенола или их смесей действием хлора в сернокислотом растворе при 90—130°.⁴⁰³ Другой процесс состоит в восьмичасовой обработке анилина хлором (46,5 г 0,5 моля) в 70% серной кислоте (600 г) при 110°. Когда привес хлора достигает 202 г массу охлаждают и фильтруют, получая хлоранил с 91% выходом.⁴⁰³ Хлоранил служит реактивом для получения других производных хинона и гидрохинона и для окисления, например для дегидрирования до гидроароматических производных.⁴⁰⁴ 2,6-Дибромхинон-4-хлоримид (V) служит для индофеноловой пробы¹⁴¹ на фенолы со свободным *n*-положением (появление синего окрашивания при прибавлении реагента к щелочному раствору фенола). Его готовят бромированием *n*-нитрофенола в 2,6-дибром-4-нитрофенол, восстановлением последнего до амина и окислением аминофенола гипохлоритом натрия.⁴⁰⁵

Нафтохиноны. Существуют три нафтохинона: α - или 1,4 (VI), β - или 1,2 (VII) и 2,6 (VIII). Из них только (VI) используется как полупродукт для красителей, а его производные встречаются в природе в виде витамина К и красящих веществ растений



2-Метил-1,4-нафтохинон (менадион), легко получаемый окислением β -метилнафталина хромовой кислотой, применяется как заменитель естественного витамина К₁, причем более простой синтетический продукт в два раза эффективнее естественного. 1,4- и 1,2-Нафтохиноны

⁴⁰¹ BIOS 960.

⁴⁰² BIOS 271; см. также Gallati, Ann. Chim. applicata 22, 602 (1932).

⁴⁰³ Dow Chem. Co., ам. пат. 2414008; см. также Fletcher, ам. пат. 2422089; 2422229; англ. пат. 588642.

⁴⁰⁴ Arnold, Collins, JACS 61, 140 (1939); Arnold, Collins, Zenk, JACS 62, 983 (1940); Barclay, Campbell, JCS 530 (1945).

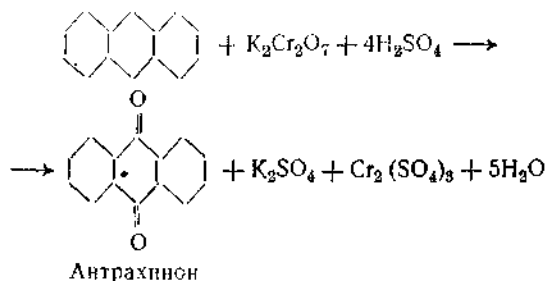
¹⁴¹ См. стр. 110.

⁴⁰⁵ Хартман, Дикки, Стампли, Синтезы органических препаратов 2, стр. 187, ИЛ, 1949.

лучше всего получаются при окислении соответствующих амина-нафтолов.⁴⁰⁶

2,6-Нафтохинон образуется при окислении 2,6-диоксинафталина перекисью свинца.⁴⁰⁷ Хлорирование 1,4-нафтохинона в хлорбензольном растворе⁹ при температуре, постепенно повышающейся от 15° до 96°, дает 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон (IX), который является сильным фунгицидом⁴⁰⁸ и имеет небольшое применение в качестве полупродукта для красителей. 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон (IX; золотисто-желтые иглы с т. пл. 193°) может быть также получен сульфированием α -нафтиламина и хлорированием образовавшегося продукта.⁴⁰⁹ Натриевая соль 1,2-нафтохинон-4-сульфо кислоты дает сильное окрашивание с индолом в растворе хлороформа (реакция Гертера).

Антрахинон (светложелтые иглы или призмы, т. пл. 286°, т. кип. 377°) — один из первых промежуточных продуктов по масштабам своего производства. Существуют два метода получения, один из которых — окисление антрацена. В качестве окислителя обычно используют бихромат калия или натрия в растворе серной кислоты, но применяют также окисление кислородом на пятиокиси ванадия, азотной кислотой и другими окислителями.³⁹⁹ Чем чище исходный антрацен, тем легче подвергается очистке полученный антрахинон. Из антрацена, содержащего парафины и другие примеси, получают труднофилтруемый антрахинон. Промытый пиридином антрацен с 95% содержанием чистого вещества пригоден для окисления. Для окисления бихроматом необходим мелкоизмельченный антрацен и его получают в виде влажной пасты в результате перегонки с перегретым паром (200°).



Охлаждение ведут в конденсаторе, в котором антрахинон вступает в контакт с брызгами воды. Разбавленную серную кислоту прибав-

⁴⁰⁶ Физер, Синтезы органических препаратов 1, стр. 286; 2, стр. 353, ИЛ, 1949.

⁴⁰⁷ Willstätter, Parnas, Ber. 40, 1411, 3971 (1907).

⁹ См. стр. 68.

⁴⁰⁸ Ter Horst, Felix, Ind. Eng. Chem. 35, 1255 (1943).

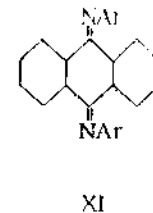
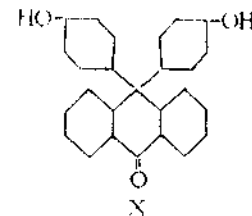
⁴⁰⁹ Ullmann, Eittsch, Ber. 54, 259 (1921); см. также ссылку 403.

³⁹⁹ См. стр. 183.

ляют в течение нескольких часов к кипящей смеси раствора бихромата и антрацена (соотношения указаны в уравнении). Сырой антрахинон очищают нагреванием с двойным по весу количеством концентрированной серной кислоты при 100—110°. При этом происходит сульфирование таких примесей, как фенантренхинон, акридин и карбазол; антрахинон осаждают кипящей водой, отделяют и сублимируют.

Процесс окисления воздухом применялся IG в Людвигсхафене.⁴¹⁰ Смесь воздуха с паром (последний необходим для предупреждения самопроизвольного воспламенения антрацена и для избежания слишком далеко идущего окисления) нагревают до 260° и пропускают через расплавленный 93% антрацен. Перегретая до 318° смесь воздуха и паров антрацена и воды поступает в контактную печь, содержащую девять железных ситчатых тарелок, на которых находятся мелкие (5 мм) гранулы ванадата железа. Температура в печи колеблется от 320° до 390°. Из контактной печи смесь газов поступает в башню со скребками, где антрахинон отделяется. Выход антрахинона 82%, чистота 98,6—99,9%.

Свойства антрахинона. Антрахинон замечателен своей стойкостью по отношению к нагреванию и к окислителям. Он не разлагается при нагревании с концентрированной серной кислотой до высоких температур. При этом сульфирование начинается лишь выше 200°. Бензольный резонанс двух боковых бензольных колец изолирует карбонильные группы, которые обладают поэтому свойствами, средними между свойствами кетонной и хинонной групп. Как кетон, антрахинон образует монооксим при нагревании с солянокислым гидроксиламином до 180°, но он не реагирует с фенилгидразином, хотя его монофенилгидразон и получен при нагревании мезодибромантрона с фенилгидразином. Одна или даже обе карбонильные группы антрахинона конденсируются с первичными аминами и фенолами при высокой температуре, образуя соединения типа (X) и (XI)



Сернистая кислота не восстанавливает антрахинон в отличие от бензохинона. Но в водной щелочи и гидросульфите натрия антрахинон растворяется с кроваво-красным окрашиванием и с образованием динатриевой соли 9,10-дигидросоединения (антрагидрохинон)

⁴¹⁰ BIOS 1148.

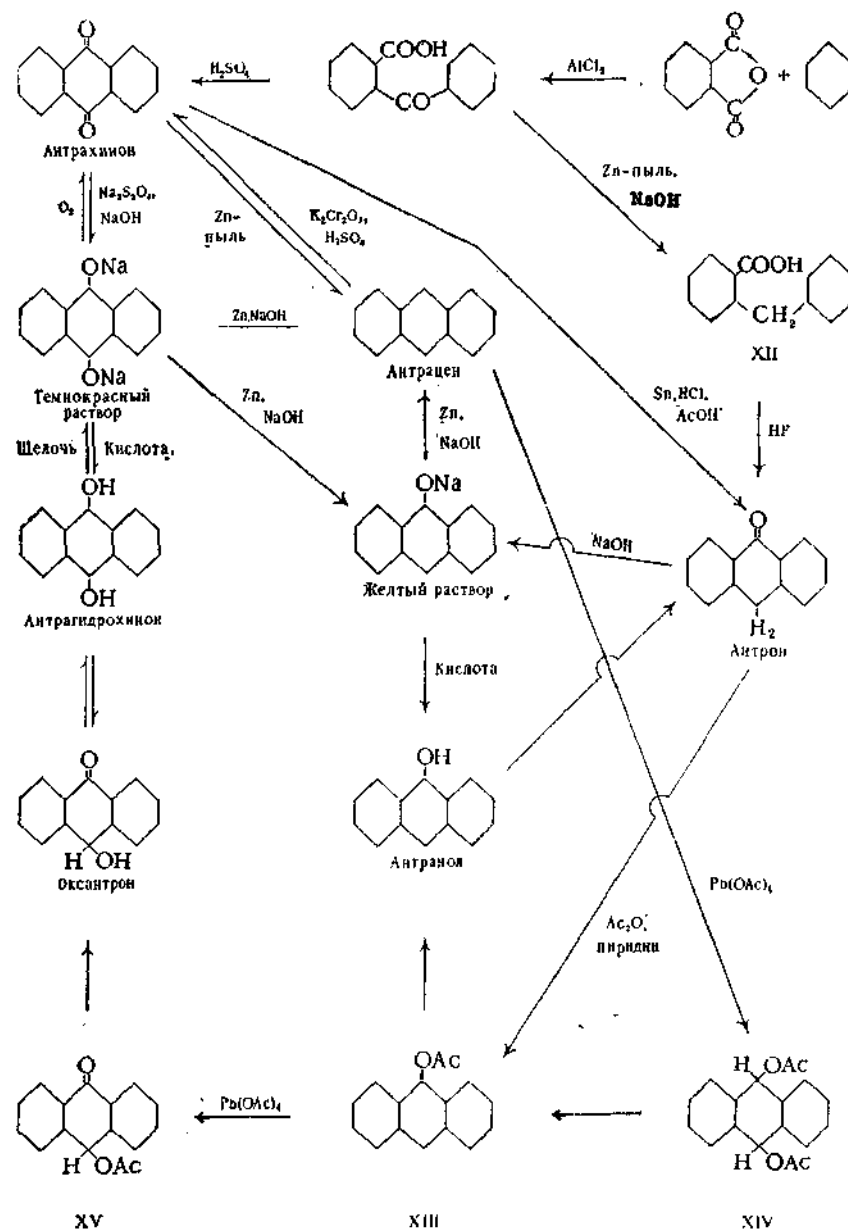
Из-за дезактивирующего влияния карбонильных групп антрахинон с трудом замещается, — сульфирование с помощью 25% олеума требует нагревания до 140°. Поэтому, а также благодаря легкой замещаемости сульфогрупп в антрахиноновом ряду, сульфокислоты антрахинона являются основными исходными полупродуктами, из которых получают другие производные антрахинона, в частности хлорпроизводные и амины.

При продувании воздуха через красный раствор («куб»), полученный восстановлением антрахинона едким натром и гидросульфитом натрия, вновь выделяется антрахинон. Это — основная реакция, позволяющая использовать производные антрахинона в качестве кубовых красителей. Она служит также и для качественного определения антрахинона и его производных. Дальнейшее восстановление антрахинонового куба цинковой пылью приводит сначала к желтому раствору натриевой соли антранола (9-оксиантрацена), а затем к полному обесцвечиванию и образованию антрацена. Восстановление антрахинона и его производных до соответствующих антраценов длительной обработкой цинком и щелочью (аммиаком) представляет удобный путь получения многих производных антрацена (например, α - и β -антролов), так как производные антрахинона легко получают замещением антрахинона или синтезом из фталевого ангидрида. Антранол в щелочном растворе может сочетаться с солями диазония при низкой температуре, но нестойк и быстро таутомеризуется в антрон (светложелтый продукт, т. пл. 156°). Последний, однако, лучше получается восстановлением антрахинона в кипящей ледяной уксусной кислоте оловом и соляной кислотой.⁴¹¹ Антрон может быть получен также циклизацией *o*-бензилбензойной кислоты (XII) под действием серной⁴¹² или фтористоводородной⁴¹³ кислот. (XII) образуется с количественным выходом при восстановлении *o*-бензоилбензойной кислоты цинковой пылью в водной щелочи. Действие уксусного ангидрида и пиридина (как энолизирующего растворителя) на антрон дает антранилацетат (9-ацетоксиантрацен; XIII).

Большое техническое значение имеет конденсация антрона с акролеином (из глицерина и серной кислоты), приводящая к образованию бензантрона. Антрон может вступать в различные другие конденсации, образуя 1,9-замещенные гетероциклические производные антрахинона.

Антрагидрохинон (очень нестойкие коричнево-желтые кристаллы, т. пл. 180°) таутомерен оксантрону (оксантранол; бесцветный продукт, т. пл. 167°). В спиртовой соляной кислоте равновесная смесь состоит из 97% антрагидрохинона и 3% оксантрона. Последний получается в виде бесцветного нефлуоресцирующего вещества

СХЕМА 9



⁴¹¹ Мейер. Синтезы органических препаратов 2, стр. 45. ИЛ, 1949.

⁴¹² Ullmann, Ann 291, 23 (1896); Barnett, Cook, Nixon, JCS 504 (1927).

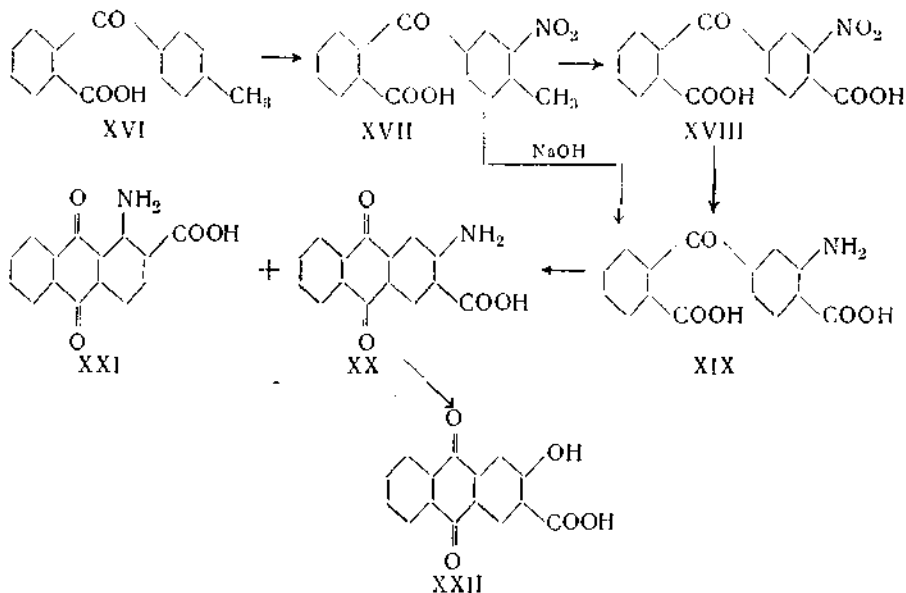
⁴¹³ Fieser, Hershberg, JACS 61, 1278 (1939).

при гидролизе 10-бром-9-антрацена водой или при осторожном окислении антрацена бромом в водном ацетоне. Антрацен окисляют тетраацетатом свинца до смеси *цис*- и *транс*-форм 9,10-диацетокси-9,10-дигидроантрацена (XIV), которые легко теряют уксусную кислоту, образуя ацетат антранола (XIII). При дальнейшем окислении присоединяются еще две ацетоксильных группы и образуется промежуточное соединение, которое теряет уксусный ангидрид и переходит в ацетат оксантраона.⁴¹⁴ (XV).

Эти взаимные переходы антрахинона и антрацена и промежуточные соединения приведены в схеме 9.

Синтезы антрахинона из фталевого ангидрида. Антрахинон, β -хлорантрахинон и β -алкилантрахиноны могут быть получены конденсацией бензола или его соответствующего производного со фталевым ангидридом в присутствии хлористого алюминия и циклизацией полученной *о*-бензоилбензойной кислоты с помощью концентрированной серной кислоты или олеума. Для β -алкилантрахинонов, например для β -метилантрахинона — важного промежуточного продукта, — этот путь синтеза является единственно возможным. В США этим методом получают и сам антрахинон.

n-Толуилбензойная кислота (XVI), получаемая конденсацией фталевого ангидрида с толуолом, широко применяется благодаря тому, что при ее циклизации образуется 2-метилантрахинон.⁴¹⁵ Эта кислота используется также для получения различных других производных антрахинона



⁴¹⁴ Fieser, Ruppam, JACS 69, 1038 (1947).

⁴¹⁵ Фишер, Синтезы органических препаратов I, стр. 253 и 389, ИЛ, 1949.

Нитрование до (XVII), окисление в карбоновую кислоту (XVIII), восстановление до (XIX) и, наконец, циклизация дают смесь 2-аминоантрахинон-3-карбоновой кислоты (XX) и 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты (XXI) в отношении 7:3. 2-Оксиантрахинон-3-карбоновая кислота (XXII) может быть получена диазотированием и гидролизом (XX). Другим путем синтеза (XXII) вместе с 1-карбоновой кислотой является действие едкой щелочи при 95° на (XVII), которая при этом изомеризуется в 3-аминобензофенон-2',4'-дикарбоновую кислоту (XIX). Последнюю переводят диазотированием в 4-*о*-карбокисбензоилсалициловую кислоту, которую затем подвергают циклизации.

Третий способ получения (XXII) из (XVI) — через хлорпроизводное — был отмечен раньше. (XXII) интересно тем, что при его восстановлении образуется 2-оксиантрацен-3-карбоновая кислота, полупродукт для Нафтола AS—GR. Сульфирование (XVI), сопровождаемое циклизацией, приводит к 3-метилантрахинон-2-сульфокислоте. После нитрования последней, замещения сульфогруппы хлором путем обработки водным раствором хлората натрия и восстановления нитрогруппы сульфидом натрия образуется смесь 6-хлор-1-амино-7-метилантрахинона и 7-хлор-1-амино-6-метилантрахинона.⁴¹⁶

2-Этилантрахинон,⁴¹⁷ используется IG в новом процессе⁴¹⁸ производства перекиси водорода, образующейся одновременно с антрахиноном при окислении воздухом соответствующего антрагидрохинона. Он получается при конденсации этилбензола с фталевым ангидридом в хлорбензоле в качестве растворителя при 35—40°, с последующей циклизацией в присутствии 8% олеума при 85—87°. В других случаях жидкий реагент (бензол, толуол, хлорбензол) может быть использован в качестве растворителя.

Хлорантрахиноны. α -Хлорантрахинон (яркожелтые иглы, т. пл. 162,5°) получается⁴¹⁹ с 97—98% выходом при прибавлении (при кипячении в течение 3 часов) 20% раствора хлората натрия (100 мл) к раствору калиевой соли α -сульфокислоты антрахинона (20 г) в концентрированной соляной кислоте (85 мл) и воде (500 мл), после чего смесь кипятят в течение одного часа.⁴²⁰ При превращении антрахинонсульфокислоты с помощью хлората натрия и кислоты в соответствующее хлорпроизводное объем продукции можно увеличить в 4—5 раз, уменьшая объем реакционной смеси и

⁴¹⁶ Wuertz, Gottlieb and du Pont, ам. пат. 2329023.

⁴¹⁷ BLOS 917.

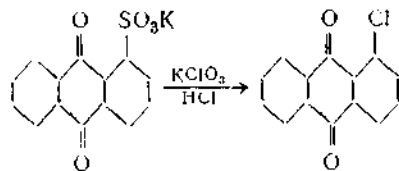
⁴¹⁸ CIOS Item № 22, File № XIX-4.

⁴¹⁹ Baeyer, герм. пат. 205195; BASF, герм. пат. 228876; Ullmann, Ochsner, Ann. 381, 1 (1911); Скотт, Аллен, Синтезы органических препаратов 2, стр. 549, ИЛ, 1949.

⁴²⁰ Замещение группы SO₂H на Cl в хлорантрахинонсульфокислотах изучалось Lauer, J. prakt. Chem. (2) 136, 1 (1933).

используя в качестве растворителя *o*-дихлорбензол или нитробензол.⁴²¹

β -Хлорантрахинон может быть получен подобным же образом из серебристой соли, но лучше синтез его вести из хлорбензола и фталевого ангидрида⁴²²



При получении 3',4'-дихлор-2-бензонлбензойной кислоты из *o*-дихлорбензола и фталевого ангидрида максимальный выход составляет 80%. Циклизация в присутствии серной кислоты приводит к образованию смеси 1,2- и 2,3-дихлорантрахинонов (13 и 87%).⁴²² Атомы хлора, вступившие в ядро в ряду антрахинона, более подвижны, чем в бензольных и нафталиновых производных; хлор в α -положении легче замещается, например, при восстановлении, чем находящийся в β -положении. Хлор в α -положении может обычным образом замещаться водородом при нагревании с ацетатом калия в растворе нитробензола в присутствии следов медного порошка; с избытком медного порошка и в отсутствии ацетата калия образуется соответствующий 1,1'-диантрахинонил. В α,β -дихлорантрахинонах α -хлор легче замещается амино- и антрахинониламиногруппой, поэтому 6-хлор-1-аминоантрахинон и его производные легко могут быть получены из 1,6-дихлорантрахинона. Важная реакция, к которой способны 1-хлорантрахиноны, — это замещение хлора гидроксилем при обработке теплой концентрированной серной кислотой. Так при конденсации фталевого ангидрида с *n*-хлорфенолом в присутствии хлористого алюминия с последующей циклизацией в присутствии серной кислоты (проводящейся обычным образом) образуется хинизарин (1,4-диоксиантрахинон), а не 1-хлор-4-оксиантрахинон. Реакция эта протекает гладко в одну стадию при нагревании фталевого ангидрида, *n*-хлорфенола, концентрированной серной кислоты и борной кислоты при 200° и является техническим способом получения хинизарина, очень важного промежуточного продукта.⁴²³ Интересное получение 2,3-дихлорантрахинона, указывающее на большую подвижность хлора в α -положении, осуществляется действием цинковой пыли и аммиака или едкого натра и

раствора гидросульфита натрия на 1,2,3,4-тетрахлорантрахинон (т. пл. 191°), который легко получается при конденсации тетрахлорфталевого ангидрида и бензола. 1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон (т. пл. 342°) может быть получен при продолжительном хлорировании антрахинона в олеуме или при замещении сульфогрупп в 1,8-дихлорантрахинон-4,5-дисульфокислоте или 1,5-дихлорантрахинон-4,8-дисульфокислоте, осуществляемом обычным способом при действии хлора в момент выделения на водный раствор их натриевых солей. 1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон можно получить также путем нитрования 1,5-дихлорантрахинона и замещения нитрогрупп хлором при пропускании хлора в кипящий раствор нитробензола. При хлорировании 2-метилантрахинона при 5° в 5% олеуме в присутствии иода образуется смесь 1- и 3-хлорпроизводных. Эта смесь может быть разделена нагреванием в автоклаве при 120° в течение 15 часов с водным раствором сульфита натрия в присутствии сульфата меди и карбоната натрия. При этом 1-хлор-2-метилантрахинон выпадает из охлажденного раствора.⁷

Образование антрахиноновых производных из фталевого ангидрида имеет большое преимущество в том отношении, что ориентация заместителей здесь обычно однозначна. Поэтому при помощи этого способа было получено значительное количество антрахиноновых производных и некоторые⁴²⁴ антрахинонсульфокислоты (с хорошим выходом)⁴²⁵. 1,3-дихлор и 2,3,6-трихлорантрахиноны⁴²⁶; 1-метилантрахинон и много его производных⁴²⁷; 5,7-диамино-2-метилантрахинон⁴²⁸; 4,6- и 4,7-диокси-2-метилантрахиноны⁴²⁹ и 1-хлор-3-метокси-2-метилантрахинон.⁴³⁰

β -Нитрофталевого ангидрида и его производные легко конденсируются с углеводородами по реакции Фриделя и Крафтса. Так, 4-нитрофталевого ангидрида образует с толуолом смесь 4- и 5-нитро-2-толуил-бензойных кислот, которая при восстановлении и замыкании кольца приводит к получению смеси 6- и 7-амино-2-метилантрахинонов.⁴³¹ 4-Хлор-5-нитрофталевого ангидрида дает с бензолом и хлорбензолом 3-хлор-2-аминоантрахинон и, очевидно, смесь 3,6- и 3,7-дихлор-3-аминоантрахинонов.⁴³² При конденсации фталевого ангидрида с 2-аминохризенем в присутствии хлористого алюминия

⁷ См. стр. 68.

⁴²⁴ См. также Thomas, *Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry*, New York, 1941.

⁴²⁵ Schwenk, Waldmann, *Angew. Chem.* 45, 17 (1932).

⁴²⁶ Goldberg, *JCS* 2829 (1931); *JCS* 73 (1932); см. также Lauer, *J. prakt. Chem.* (II), 136, 1 (1933).

⁴²⁷ Mayer, *Stark, Ber.* 64, 2003 (1931).

⁴²⁸ Mitter, Goswami, *J. Indian Chem. Soc.* 8, 685 (1931).

⁴²⁹ Mitter, Chatterji, *J. Indian Chem. Soc.* 8, 783 (1931).

⁴³⁰ Mitter, Biswas, *Ber.* 65, 622 (1932).

⁴³¹ Hayashi, Nakayama, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 37, 238B (1934).

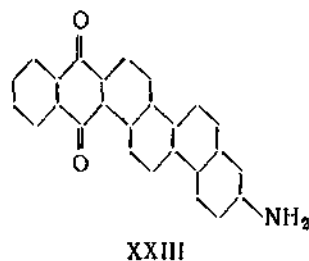
⁴³² ICI, англ. пат. 427251.

⁴²¹ Weinmayr, ам. пат. 2417027.

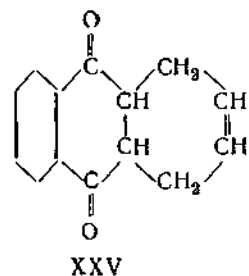
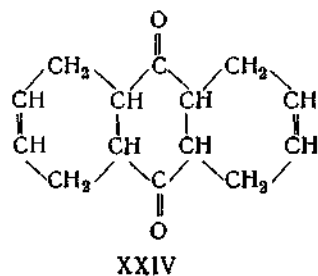
⁴²² Groggins и др., *Ind. Eng. Chem.* 25, 1083 (1933).

⁴²³ Baeyer, *Caro, Ber.* 8, 152 (1875); Reynolds, Bigelow, *JACS* 48, 420 (1926); Синтезы органических препаратов I, стр. 458, ИЛ, 1948; National Aniline Co., ам. пат. 1845632; 1886237; Dodd, Sprent and United Alkali Co., англ. пат. 245584; см. также Gubelmann, Weiland, ам. пат. 1790915

получается антрахиноновое производное, очевидно строения (XXIII). Подобные конденсации могут быть проведены с 4-аминофлуорантоном и 3-аминопиреном⁴³³



Синтез антрахинона по реакции Дильса-Алдера. Интересным путем получения антрахинона и его производных, не получившим однако технического значения, является реакция Дильса-Алдера между *n*-бензохиноном и 1,4-нафтохиноном и бутадиеном с образованием продуктов присоединения (XXIV) и (XXV).⁴³⁴ При окислении (XXIV) и (XXV) хромовой кислотой в ледяной уксусной кислоте или при пропускании воздуха в спиртово-щелочной кроваво-красный раствор образуется антрахинон

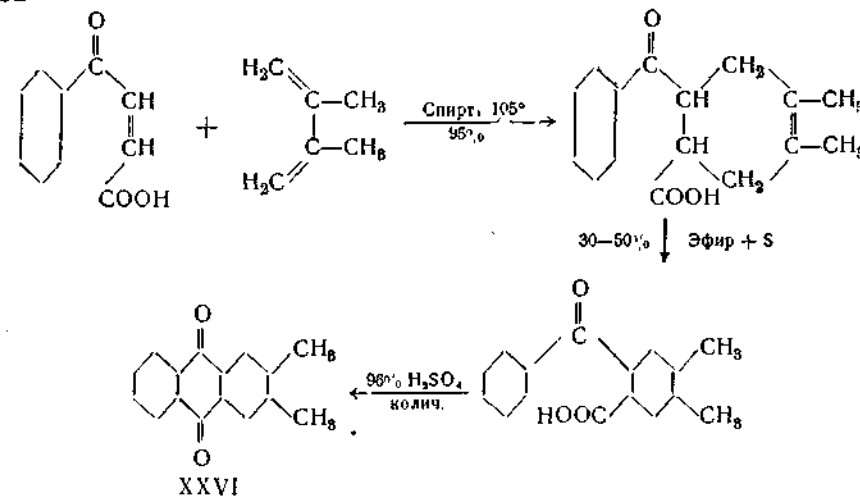


Ароматические углеводороды и малеиновый ангидрид дают по реакции Фриделя и Крафта ароилакриловые кислоты, образующие при взаимодействии с бутадиенами производные тетрагидро-2-бензоил-

⁴³³ IG, англ. пат. 511965; 314115.

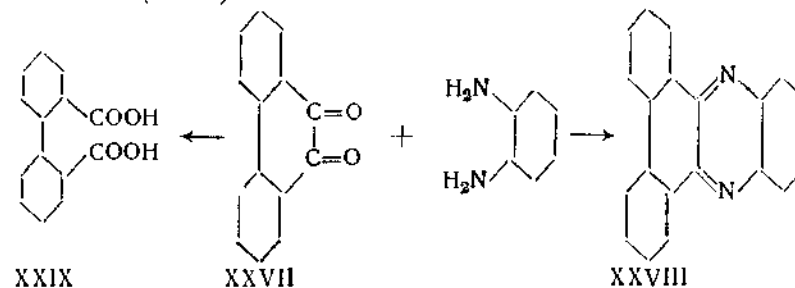
⁴³⁴ Diels, Alder, Ann. 460, 98 (1928); англ. пат. 340509; 341553; герм пат. 494433; Carothers и др. JACS 53, 4203 (1931).

бензойной кислоты, которые превращаются в антрахинон, как указано⁴³⁵ ниже



2,3-Диметилантрахинон (XXVI) получается с 95% выходом при реакции Дильса-Алдера из 1,4-нафтохинона и 2,3-диметил-1,3-бутадиена, с последующим окислением щелочного раствора полученного соединения воздухом.⁴³⁶

Фенантренхинон (XXVII; оранжевые пластинки, т. пл. 206°) получается из фенантрена при окислении бихроматом калия и 96% серной кислотой; он применяется для идентификации *o*-диаминов, конденсация с которыми приводит к образованию хиноксалинов (XXVIII). При дальнейшем окислении (XXVII) образуется дифеновая кислота (XXIX)

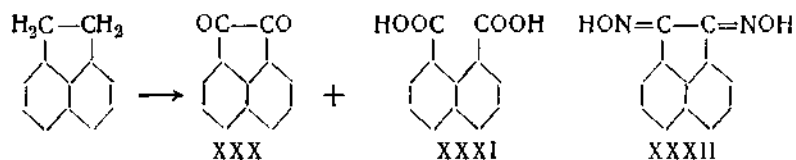


Аценафтенхинон (XXX; желтые иглы, т. пл. 261°). При окислении аценафтена по типу окисления антрацена или фенантрена образуется смесь хинона (XXX; выход 40—60%) и нафталевой кис-

⁴³⁵ Fieser, Fieser, JACS 57, 1679 (1935).

⁴³⁶ Аллен, Белл, Синтезы органических препаратов 3, стр. 186, ИЛ, 1952.

лоты (XXXI),⁴³⁷ которая легко отделяется обработкой (XXXI) раствором соды. Аценафтенхинон хорошо получается также,⁶ если аценафтен (1,2 части) в спирте (4,27 части), содержащем хлористый водород (0,2 части), обрабатывают при 70—80° этилнитритом, получающимся из спирта (0,95 части), нитрита натрия (1,7 части) и серной кислоты



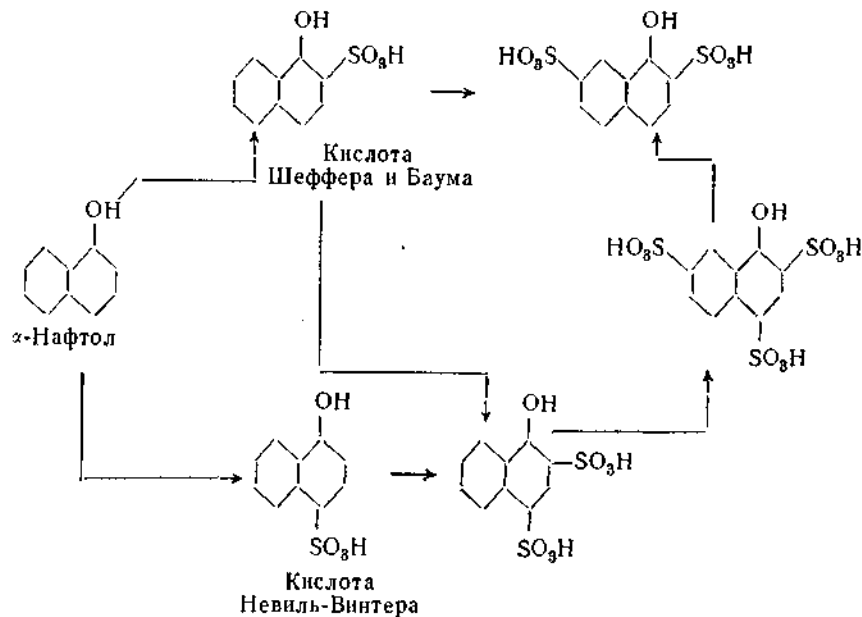
Диоксим (XXXII) после нейтрализации реакционной смеси отфильтровывают и подвергают гидролизу в течение нескольких часов при 98° 14% серной кислотой (1,7 части) и 40% формальдегидом (2,5 части); образуется (XXX) с выходом 62%. Аценафтенхинон также, как и фенантренхинон, очищается растворением в водном растворе бисульфита натрия и выделением кислотой.

НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Нафтолсульфокислоты могут быть получены: 1) сульфированием нафтолов, 2) частичным гидролизом полисульфокислот нафталина и 3) замещением аминогруппы в нафтиламинсульфокислотах.

α-Нафтол-моносульфокислоты. При сульфировании α-нафтола концентрированной серной кислотой при температуре около 90° образуется 2-сульфокислота (кислота Шеффера-Баума); она применяется при получении 2,4-динитро-1-нафтола в смеси с 4-, 2,4- и, очевидно, с небольшим количеством 2,7-дисульфокислоты; калиевая соль 1-нафтол-2-сульфокислоты может быть выделена при прибавлении раствора хлористого калия. Эта кислота хорошо получается также перегруппировкой натриевой соли 1-нафтол-4-сульфокислоты (кислоты Невиль-Винтера) при 160—170°.⁴³⁸ При нитровании α-нафтолсульфокислот сульфогруппы в положениях 2- и 4- замещаются нитрогруппами. 1-Нафтол-3-сульфокислота (кислота Армстронга и Винне) получается при нагревании 1-нафтиламин-3-сульфокислоты с 10-кратным количеством (по весу) 0,25% серной кислоты в автоклаве под давлением 10 атмосфер в течение 24 часов. Другим способом получения является обработка 3,8-дисульфокислоты кипящей разбавленной серной кислотой при 120°, при кото-

рой сульфогруппа в α-положении отщепляется; для этой же цели может быть применено восстановление амальгамой натрия или никелем Ренея. Десульфирование обычно протекает легче в α-положении, чем в β-положении. 1-Нафтол-4-сульфокислота (кислота Невиль-Винтера) — важный промежуточный продукт — получается при кипячении с обратным холодильником водного раствора нафтионата натрия и бисульфита натрия в течение 24 часов.⁴³⁹ Сульфирование α-нафтола при 50° также приводит к образованию кислоты Невиль-Винтера, содержащей 20% изомерных кислот; последние могут быть отделены сочетанием с вычисленным количеством диазотированного анилина, так как они сочетаются быстрее, чем кислота Невиль-Винтера



При сульфировании α-нафтола хлорсульфоновой кислотой в тетра-хлорэтано образуются кислоты Невиль-Винтера, содержащая менее 2% примесей изомерных кислот.⁴⁴⁰ Известно, что кислота Невиль-Винтера получается с теоретическим выходом при нагревании 1-хлорнафталин-4-сульфокислоты с 5% едким натром (3—4 моля) при 200° и 11—13 атмосферах в течение 7 часов.⁴⁴¹ 1-Нафтол-5-сульфокислота (окси-L-кислота) получается при щелочном плавлении нафталин-1,5-дисульфокислоты в условиях, необходимых для частич-

⁴³⁷ Максвелл, Аллен, Синтезы органических препаратов 3, стр. 82, ИЛ, 1952.

⁶ См. стр. 68.

⁴³⁸ Вауер, герм. пат. 237396.

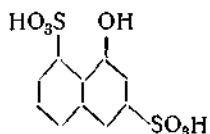
⁴³⁹ du Pont, ам. пат. 1580714.

⁴⁴⁰ British Dyestuffs Corp., англ. пат. 237396.

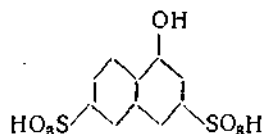
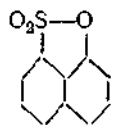
⁴⁴¹ Ворожцов, Карлаш, АКП 4, 545 (1934).

ного гидроксирования. 1-Нафтол-8-сульфо кислота применяется в виде внутреннего ангидрида — нафтсультона (т. пл. 154°); она получается при действии азотистой кислоты на 1-нафтиламин-8-сульфо кислоту (пери-кислоту). При гидролизе нафтсультона кипящим раствором едкого натра получается натриевая соль 1-нафтол-8-сульфо кислоты. По реакции Фриделя и Крафтса с хлорангидридами карбоновых и сульфокислот, нафтсультон образует кетоны и сульфоны; так с ацетилхлоридом в присутствии хлористого алюминия получается нафтсультон-4-метилкетон, дающий при гидролизе 30% водным едким натром 4-ацетил-1-нафтол-8-сульфо кислоту.⁴⁴² 4-Ацилпроизводные 1-нафтол-8-сульфо кислоты являются промежуточными продуктами для получения хромировочных азокрасителей.⁴⁴³ 4-Хлорметилнафтсультон представляет собою ценный промежуточный продукт.^{443a}

α-Нафтол-дисульфокислоты. ε-Кислота (1-нафтол-3,8-дисульфокислота) образуется из соответствующего нафтиламина; она применяется для получения розовых азокрасителей. Более ценная 3,6-кислота («фиолетовая» кислота; кислота GR) получается при осторожном щелочном плавлении 1,3,6-трисульфокислоты нафталина; так же, как и в случае десульфирования, сульфогруппа, находящаяся в α-положении, легче замещается гидроксильной. При сульфировании нафтсультона при 100° с последующей обработкой щелочью образуется динатриевая соль 1-нафтол-4,8-дисульфокислоты (δ-кислоты).



ε-Кислота

„Фиолетовая“
кислота

Нафтсультон

4,6- и 4,7-Дисульфокислоты (кислоты Даля) получают из соответствующей смеси α-нафтиламиндисульфокислот. 2,7-Кислота, применяемая в качестве промежуточного продукта для получения Нафтолового желтого S, представляет собой продукт прямого сульфирования α-нафтола 2—3-кратным количеством (по весу) концентрированной серной кислоты при 125—130°. Однако отделение ее от других сульфокислот, получающихся одновременно, представляет трудности. При других методах получения исходят из соответствующего нафтиламина и 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоты; в последнем случае сульфогруппу в α-положении удаляют восстановлением соединения амальгамой натрия.⁴⁴⁴

⁴⁴² Geigy, англ. пат. 575285; Schetty, Helv. Chim. Acta 30, 1650 (1947).

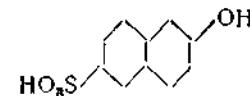
⁴⁴³ Geigy, англ. пат. 599867.

^{443a} Geigy, ам. пат. 2451579.

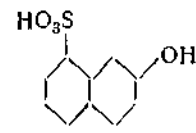
⁴⁴⁴ Friedländer, Taussig, Ber. 30, 1463 (1897).

α-Нафтол-трисульфокислоты. При сульфировании α-нафтола 50% олеумом при 50° в течение 6 часов образуется 2,4,7-трисульфокислота; сульфогруппы в положении 2- и 4-, как указывалось ранее, могут замещаться нитрогруппами с образованием кислотного красителя — Нафтолового желтого S. 1-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота является ценным продуктом для получения хромотроповой кислоты (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты); она получается из соответствующего нафтиламина (кислоты Коха) при гидролизе его диазониевой соли.

β-Нафтол-моноссульфо кислоты получают главным образом сульфированием β-нафтола. Сульфирование при температуре ниже 35° (в технике применяется температура —10°) в основном приводит к образованию (около 70%) 1-сульфо кислоты (окси-кислоты-Тобиаса),⁴⁴⁵ аминированием которой получается кислота Тобиаса. Лучшим способом получения оксикислоты Тобиаса является сульфирование β-нафтола в соответствующем растворителе. Интересно ее поведение по отношению к солям диазония: сульфогруппа или вытесняется диазогруппой или в результате более сложных реакций образуются фталазины.⁴¹ При обработке концентрированной серной кислотой при 50—100° образуется смесь 6- и 8-сульфо кислот (кислоты Шеффера и кроцеиновой кислоты), причем первая получается при более высокой температуре. Кислота Шеффера получается с 82% выходом при нагревании β-нафтола с эквивалентным весом количеством 98% серной кислоты при 94—96° в течение 1—2 часов. Обе кислоты могут быть фракционно высолены, при этом первой высаливается кислота Шеффера. Можно использовать также особое свойство кроцеиновой кислоты, которая, благодаря тому, что сульфогруппа находится в положении 8, очень медленно сочетается с солями диазония. Алые азокрасители из кроцеиновой кислоты отличаются большой яркостью; аналогичные красители из кислоты Шеффера — коричневого цвета



Кислота Шеффера

Кроцеиновая
кислота

2-Нафтол-4-сульфо кислота (I) получается из 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты при гидролизе разбавленной серной кислотой под давлением или более просто — восстановлением диазотированной 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоты спиртом или глюкозой.^{446, 447}

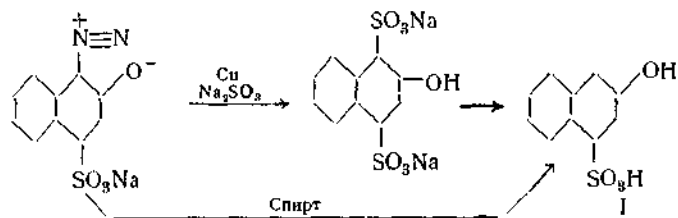
⁴⁴⁵ National Aniline Co., ам. пат. 1913748.

⁴⁴⁶ См. стр. 76.

⁴⁴⁶ Morgan, Jones, J. Soc. Chem. Ind. 42, 97T (1923); Masschalk, Bull. soc. chim. France [4] 45, 651 (1929).

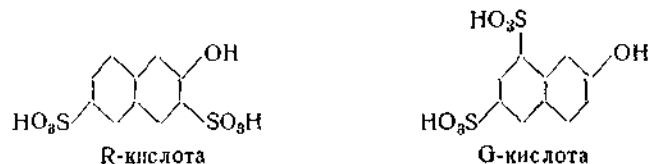
⁴⁴⁷ См. также Krebsler, Vannotti, Helv. Chim. Acta 21, 1221 (1939).

Существует интересный путь получения (I) — это избирательный гидролиз сульфогруппы, находящейся в положении I в 2-нафтол-1,4-дисульфокислоте; этот необычный промежуточный продукт получается также с хорошим выходом из натриевой соли 1-диазо-2-нафтол-4-сульфонокислоты при кипячении с раствором сульфита натрия в присутствии медного порошка и сульфита меди⁴⁴⁸



2-Нафтол-7-сульфонокислота (F-кислота) получается плавлением нафталин-2,7-дисульфокислоты с 25% водным едким натром (2,5 части) при 230—265° в течение 10 часов.

β-Нафтол-дисульфокислоты. При продолжительном действии серной кислоты на β-нафтол образуются R- и G-кислоты, очень важные промежуточные продукты для получения азокрасителей и для производства прочных зеленых кислотных трифенилметановых красителей (например красителя Зеленого S для шерсти). При нагревании β-нафтола в течение нескольких часов с трехкратным количеством (по весу) серной кислоты при 110° в качестве основного продукта получается R-кислота



R-соль выделяется при выливании сульфомассы в раствор соли, а G-кислота остается в растворе.⁴⁴⁹ G-кислота может быть отделена от R-кислоты осаждением ее в виде калиевой соли. R-Соль менее растворима в кипящем спирте, чем G-соль.⁴⁵⁰ При сульфировании β-нафтола 98% серной кислотой при ступенчатом нагревании при температуре от 15 до 122° в качестве основного продукта получается R-кислота; G-кислота и кислота Шеффера получаются при этом в очень малых количествах.⁴⁵¹ При сульфировании β-нафтола 3—4 частями серной кислоты при 60° в течение 48 часов или моногидратом при 35° образуется в качестве основного продукта G-кис-

⁴⁴⁸ Geigy, англ. пат. 485971.

⁴⁴⁹ National Aniline Co., ам. пат. 1880442; см. также Calco, ам. пат. 1701259.

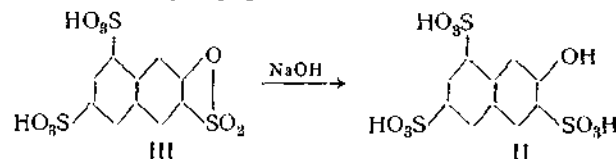
⁴⁵⁰ Kawaguchi, J. Soc. Chem. Ind. Japan 6, 1233 (1923).

⁴⁵¹ BIOS 1016.

лота в смеси с R-кислотой и кислотой Шеффера.⁴⁵² Разделение кислот можно проводить сочетанием последних с солью диазония, так как G-кислота сочетается значительно медленнее.⁴⁵³

R-Соль в присутствии G-соли обнаруживается обработкой бромной водой, так как только она одна в определенных условиях дает 1-бромпроизводное.⁴⁵⁴ 2-Нафтол-3,7-дисульфокислота образуется при дальнейшем сульфировании F-кислоты. 2-Нафтол-5,7-дисульфокислота получается при нагревании 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты («амидо-J-кислоты») с разбавленной серной кислотой под давлением; 4,7- и 4,8-кислоты получают из соответствующих нафтиламинов через диазониновые соли.

β-Нафтол-трисульфокислоты. 3,6,8-Трисульфокислота (II), применяющаяся в качестве промежуточного продукта, получается при сульфировании β-нафтола 40% олеумом при температуре около 120° или при дальнейшем сульфировании G- или R-кислот



При разбавлении сульфомассы выпадает 2—3 сульфон (III), который при обработке щелочью превращается в (II). Максимальный выход 50—60% (II) получается при сульфировании β-нафтола при 130°.⁴⁵⁵

Идентификация нафтолсульфонокислот. α- и β-Нафтолы идентифицируются десульфированием в определенных условиях; обычно нафтолсульфонокислоту растворяют в концентрированной серной кислоте, разбавляют водой до образования раствора с температурой кипения 120—130° и кипятят до наступления полного десульфирования. При частичном десульфировании при помощи кипящей разбавленной серной кислоты, амальгамы натрия, щелочного гидросульфита или никеля Ренея наблюдается разница между α- и β-сульфогруппами: α-группы легче отщепляются, за исключением производных 2-нафтол-3-сульфонокислоты, в которых сульфогруппа, находящаяся в третьем положении, отщепляется легче. Среди других свойств и реакций, применяемых для идентификации, можно указать: флуоресценцию натриевых солей в водном растворе, растворимость натриевых солей в спирте, окраску с хлорным железом, замещение сульфогрупп нитрогруппами, относительную легкость бромирования, нитрозирования и сочетания с солями диазония. Производное α-нафтола, в котором имеется свободное 2 или 4 поло-

⁴⁵² Воронцов, Соколова, АКП 5, 334 (1935); Воронцов, ЖТХ 20, 464 (1947).

⁴⁵³ Smith, JCS 89, 1509 (1906); MLB, герм. пат. 36491.

⁴⁵⁴ Forrester, Bain, J. Soc. Chem. Ind. 49, 410T (1930).

⁴⁵⁵ Воронцов, Соколова, ПОХ 3, 289 (1937).

жение, и производное β -нафтола, имеющее свободное положение 1, образуют при обработке азотистой кислотой нитрозосоединения, но только нитрознафтаол, в котором нитрозогруппа находится в *o*-положении к гидроксильной, дает с солями железа зеленый краситель. Так же, как и сульфокислоты вообще, нафтолсульфокислоты можно идентифицировать в виде солей с ароматическими аминами⁴⁵⁶ или в виде сульфохлоридов, получающихся при действии пятихлористого фосфора или хлорсульфоновой кислоты.⁴⁵⁷

ДИОКСИНАФТАЛИНЫ И ИХ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Из десяти возможных изомерных диоксинафталинов и их многочисленных сульфокислот лишь немногие применяются в качестве промежуточных продуктов при получении красителей. Особого внимания заслуживает 1,5- и 2,7-диоксинафталины и моно- и дисульфокислоты 1,8-диоксинафталина. 1,3-Диоксинафталин (нафторезорцин, т. пл. 124°) является реактивом для определения глюкуронатов в моче (Толленс), образует желтые азокрасители и разрушается при плавлении с 60% едким натром при 200° с образованием *o*-толуиловой кислоты.

1,3-Диоксинафталин может быть получен различными методами, например нагреванием 3-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты с разбавленной серной кислотой при 120° или циклизацией и декарбоксилированием продукта конденсации фенилацетилхлорида с натрий-малоновым эфиром.⁴⁵⁸ 1,4-Диоксинафталин (т. пл. 176°) так же, как гидрохинон, получается при восстановлении 1,4-нафтохинона гидросульфитом натрия. При его метилировании десятикратным количеством (по весу) 20% раствора хлористого водорода в метиловом спирте при 25° образуется 4-метокси-1-нафтол (т. пл. 131°).⁹ 1,5-Диоксинафталин (т. пл. 265°) получается при щелочном плавлении нафталин-1,5-дисульфокислоты и применяется в качестве промежуточного продукта при производстве протравного красителя Алмазного-черного PV. 1,6-Диоксинафталин (т. пл. 137—138°) получается также из соответствующей дисульфокислоты. При щелочном плавлении соли Шеффера образуется 2,6-диоксинафталин (т. пл. 218°) с выходом около 50%.^{458a} 2,7-Диоксинафталин (т. пл. 190°) получается подобным же образом, но щелочное плавление проводится без доступа воздуха.⁴⁵⁹ Он применяется для получения азо- и нитрозокрасителей. При щелочном плавлении кроцеиновой кислоты образуется 1,7-диоксинафталин (т. пл. 178°). Азо-

⁴⁵⁶ Forster, Watson, J. Soc. Chem. Ind. 46, 224T (1927).

⁴⁵⁷ Gebauer, Fuehnegg и др., JACS 53, 2648 (1931).

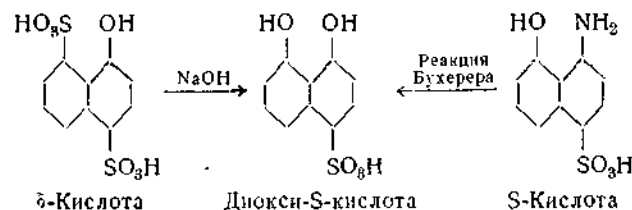
⁴⁵⁸ Metzner, Ann. 298, 388 (1897).

⁹ См. стр. 68.

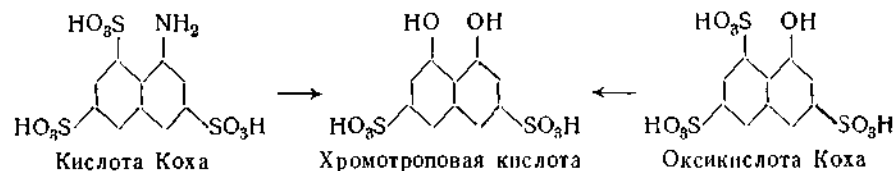
^{458a} Использование моноэфиров 2,6-диоксинафталина в качестве промежуточных продуктов для протравных азокрасителей, см. Ciba, ам. пат. 2452171.

⁴⁵⁹ Ruggli, Courtin, Helv. Chim. Acta 15, 110 (1932).

красители, получающиеся из 1,7-диоксинафталин-4-сульфокислоты и ее 2-карбоновой кислоты, в настоящее время не применяются. 1,6-Диоксинафталин-3-сульфокислота (диокси-J-кислота) и 1,7-диоксинафталин-3-сульфокислота (диокси-G-кислота) получают при щелочном плавлении 2-нафтол-5,7-дисульфокислоты при 175° и G-кислоты при 230—240°, соответственно.⁹ 1,8-Диоксинафталин-4-сульфокислота (диокси-S-кислота) может быть получена одним из указанных в схеме способов. В качестве промежуточного продукта особого внимания заслуживает хромотроповая кислота. Она получается при действии щелочи на 3,6,8-трисульфокислоту α -нафтиламина или α -нафтола



Первый способ является более дешевым, но по второму способу продукт получается более чистым. Хромотроповая кислота является ценным промежуточным продуктом для получения протравных



красителей, применяемых с последующим хромированием, и для получения синих прямых красителей для хлопка, способных к образованию медных комплексов. Хромотроповая кислота образует с формальдегидом в присутствии серной кислоты пурпуровое окрашивание. Эта реакция применяется для спектрофотометрического определения формальдегида в малых концентрациях.⁴⁶⁰ Подобным же образом⁴⁶¹ можно определять диацетил. 1,8-Диоксинафталин получается при щелочном плавлении нафтсультона или 1-нафтол-8-сульфокислоты, но в качестве промежуточного продукта при получении красителей он применения не нашел. При плавлении R-соли с 50% раствором едкого натра (3 части) при 270° в открытом сосуде в течение нескольких часов, разбавлении плава и подкислении получается с 90—95% выходом 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота.⁹ 2,3-Диоксинафталин (т. пл. 160—161°), приме-

⁹ См. стр. 68.

⁴⁶⁰ Bricker, Johnson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 400 (1945).

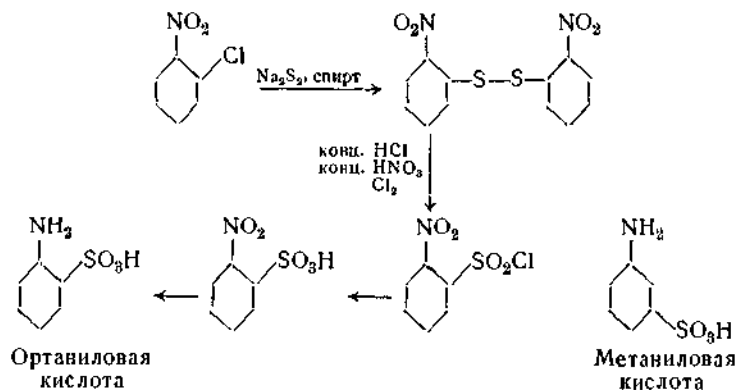
⁴⁶¹ Speck, Anal. Chem. 20, 647 (1948).

няемый в качестве азосоставляющей в производстве diaзотипной бумаги,¹⁴¹ получается десульфированием *б*-сульфоокислоты. Он может сочетаться с одним или двумя молями diaзониевой соли и образовать с солями железа два ряда комплексных соединений — фиолетового и красного цвета.⁴⁶²

Так же, как и другие производные, многие оксинафталины образуют с аминами молекулярные соединения.^{463, 464}

НИТРОБЕНЗОЛ- И АНИЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Ортаниловая кислота имеет ограниченное применение в качестве промежуточного продукта при получении азокрасителей. Она получается из *о*-хлорнитробензола по приведенной ниже схеме.^{10, 465} Особого внимания в производстве азокрасителей заслуживают метаниловая и сульфаниловая кислоты



Метаниловая кислота получается при восстановлении железом соответствующего нитросоединения. Так же, как и любое другое замещение в нитробензоле, сульфирование проводится в жестких условиях. Так при нагревании с 40—45% олеумом при 100° или 65% олеумом при 80—95° в течение 10 часов образуется *м*-нитробензолсульфоокислота в смеси со следами *о*- и *п*-изомеров. Сульфомассу выливают в воду, нейтрализуют мелом, гипс отфильтровывают, фильтрат подкисляют соляной кислотой и при кипячении восстанавливают железом. После охлаждения и прибавления едкого натра окис железа отфильтровывают и полученный раствор натрие-

¹⁴¹ См. стр. 110.

⁴⁶² Weinland, Seuffert, Arch. Pharm. 266, 455 (1928).

⁴⁶³ Kremann, Hemmelmayr, Riemer, Monatsh. 43, 164 (1922).

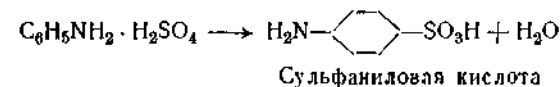
⁴⁶⁴ Griner, Kuhn, Helv. Chim. Acta 12, 1075 (1929).

¹⁰ См. стр. 68.

⁴⁶⁵ Вертгейм, Синтезы органических препаратов 2, стр. 403, ИЛ, 1949;

Богерт, Сталл, Синтезы органических препаратов 1, стр. 200, ИЛ, 1949.

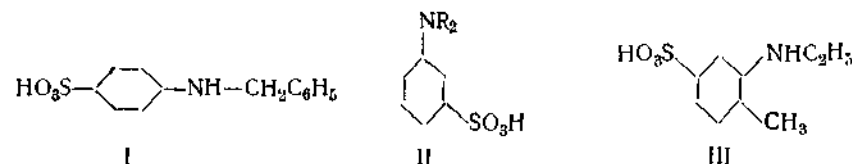
вой соли метаниловой кислоты может непосредственно (или после упаривания раствора) применяться для diaзотирования. При diaзотировании метаниловой кислоты и гидролизе раствора diaзониевой соли 10% серной кислотой получается с 90% выходом фенол-*м*-сульфоокислота.¹⁰ Сульфаниловая кислота получается нагреванием (или «запеканием») сульфата анилина при 200—220°. Анилин смешивают с 98% серной кислотой при температуре около 150° и запекают обычно во вращающемся аппарате, в котором выделяющиеся пары имеют выход через полую ось. Конец реакции определяется отсутствием анилина при подщелачивании пробы



Сырой продукт (98—99% выход) очищают растворением в водном едком натре и кристаллизацией либо в виде натриевой соли, либо в виде кислоты, полученной при подкислении. При сульфировании сульфаниловой кислоты 20% олеумом при 130° в течение нескольких часов образуется анилин-2,4-дисульфоокислота. Существует интересный способ одновременного аминирования и сульфирования. Он осуществляется нагреванием ароматического соединения (например бензола, антрахинона, дибензантрона) с серной кислотой и нитрометаном при 140—185° в присутствии железных и ванадиевых солей. Так из бензола получается смесь сульфаниловой, метаниловой и бензолсульфоокислот.⁴⁶⁶

N-бензилсульфаниловая кислота (I) получается при конденсации сульфаниловой кислоты с хлористым бензилом в присутствии карбоната натрия при температуре около 95° и последующем подкислении. Она является промежуточным продуктом для получения кислотных трифенилметановых красителей. Для этой же цели применяется моносульфоокислота, получающаяся при сульфировании *N*-бензил-*N*-этил-*м*-толуидина.

При сульфировании диметиланилина и диэтиланилина олеумом образуются *м*-сульфоокислоты (II; 60%, в смеси с 40% *п*-изомеров);^{466a} (II) получается также при нагревании метаниловой кислоты с алкилхлоридами и раствором едкого натра в автоклаве при 100—150°



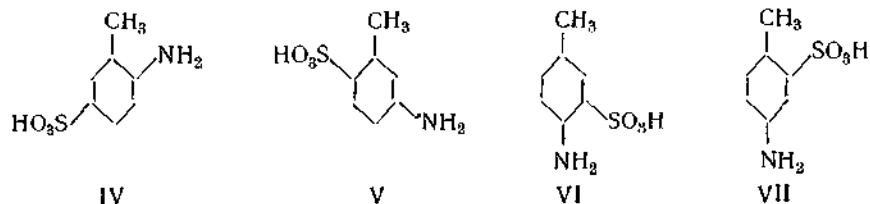
¹⁰ См. стр. 68.

⁴⁶⁶ Turski, англ. пат. 564610.

^{466a} См. также Куракин, ЖОХ 18, 2089 (1948).

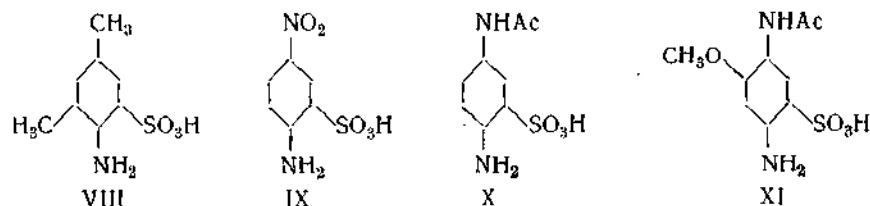
При сульфировании *N*-этил-*o*-толуидина при 30° сначала 24% олеумом, а затем 65% олеумом образуется 4-сульфокислота (III). Кислоты (II) и (III) применяются для превращения в соответствующие *m*-алкиламинофенолы.

o-Толуидин-5-сульфокислота (IV) и *m*-толуидин-6-сульфокислота (V) так же, как и сульфаниловая кислота, получают из *o*- и *m*-толуидинов при запекании; поскольку они изготовляются в значительно меньших количествах, сухие кислые сульфаты нагревают в противнях при 222—255°. ⁴⁶⁷ При нагревании кислого сульфата *n*-толуидина при 195° получается *n*-толуидин-3-сульфокислота (VI). *n*-Толуидин-2-сульфокислота (VII) получается при восстановлении *n*-нитротолуол-2-сульфокислоты, которая является ценным промежуточным продуктом для производства стильбеновых красителей. Она получается при сульфировании олеумом *n*-нитротолуола



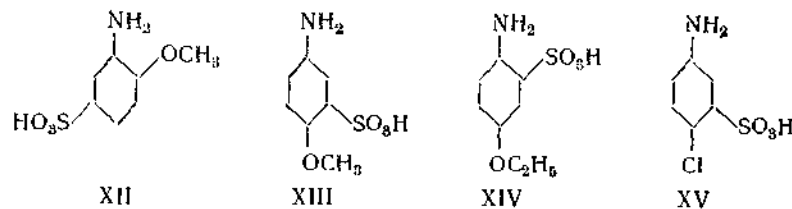
2-Нитротолуол-4-сульфокислота получается с 82% выходом при последовательном сульфировании и нитровании толуола. *m*-4-Ксилон-5-сульфокислота (VIII) образуется при запекании кислого сульфата *m*-4-ксилонина при 300° в течение нескольких часов.

4-Нитроанилин-2-сульфокислота (IX) получается с 96% выходом из 4-хлорнитробензол-3-сульфокислоты при обработке 25% аммиаком при 120° и 6 атмосфер в течение 30 часов. ¹⁰ При обычном восстановлении железом образуется *n*-фенилендиаминсульфокислота. При обработке полученного водного раствора содой и затем уксусным ангидридом при 25° получается *n*-аминоацетанилид-3-сульфокислота (X). Из 5-нитро-*o*-анизидин-4-сульфокислоты в тех же условиях получается 6-ацетиламино-*m*-анизидин-4-сульфокислота (XI)

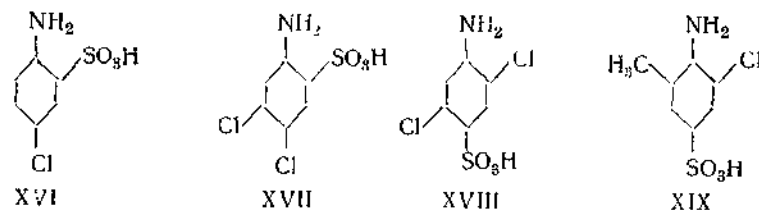


⁴⁶⁷ Получение *o*-толуидин-5-сульфокислоты см. Аллен, Ван Аллан. Синтезы органических препаратов 4, стр. 477, ИЛ, 1953.

¹⁰ См. стр. 68.



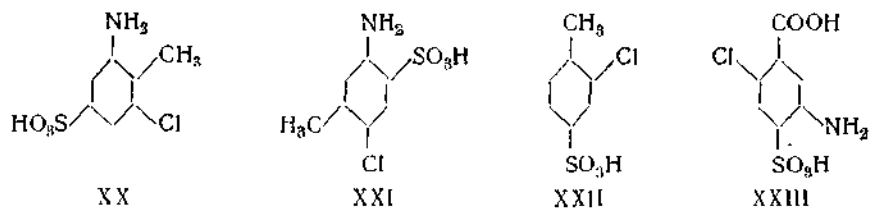
При сульфировании *o*-анизидина четырехкратным количеством (по весу) 98% серной кислоты при 55° образуется *o*-анизидин-4-сульфокислота (XII). Реакция сульфирования считается законченной, если во взятой пробе при разбавлении водой и подщелачивании не обнаруживается капель масла, а получается прозрачный раствор. При растворении *n*-анизидина в 98% серной кислоте (2 части) и 26% олеуме (1 часть) и дальнейшей обработке 65% олеумом (1 часть) до полного завершения процесса сульфирования образуется *n*-анизидин-2-сульфокислота (XIII). *n*-Фенетидин-3-сульфокислота (XIV) получается при нагревании *n*-фенетидина с сульфатом натрия (1 часть) и 96% серной кислотой (0,75 части) в *o*-дихлорбензоле, вначале при 160° под вакуумом для удаления воды, а затем при 175° в течение 18 часов. При сульфировании *n*-хлорнитробензола, растворенного в 24% олеуме (2 части), 65% олеумом (0,4 части) при 60° и затем при осторожном нагревании при 100—125° до полного окончания процесса сульфирования образуется 4-хлорнитробензол-3-сульфокислота. При восстановлении последней железом и соляной кислотой получается 4-хлоранилин-3-сульфокислота (XV)



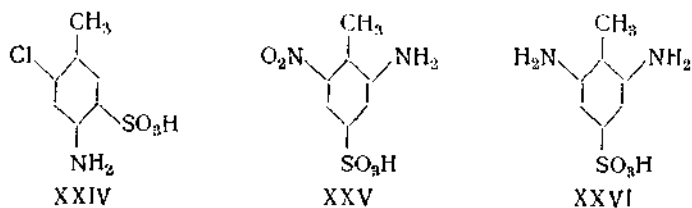
4-Хлоранилин-2-сульфокислота (XVI) получается при запекании кислого сульфата *n*-хлоранилина. 3,4-Дихлоранилин-6-сульфокислота (XVII) и 2,5-дихлоранилин-4-сульфокислота (XVIII) получают при сульфировании соответствующих дихлоранилинов.

3-Хлор-*o*-толуидин — побочный продукт при производстве Основания прочно-красного TR — применяется в виде 5-сульфокислоты (XIX), которая получается сульфированием моногидратом в растворе *o*-дихлорбензола; (XIX) представляет собой промежуточный продукт для производства пиразолоновых красителей. При сульфировании 6-хлор-2-нитротолуола 20% олеумом при 85° образуется 4-сульфокислота, из которой при восстановлении железом

получается 6-хлор-*o*-толуидин-4-сульфонокислота (XX).⁶ 6-Хлор-*m*-толуидин-4-сульфонокислота (XXI; С- или CLT-кислота) является ценным промежуточным продуктом для получения азокрасителей и лаковых пигментов. Она получается сульфированием толуола моногидратом при 90—118°, хлорированием полученного продукта в присутствии небольшого количества хлорного железа с образованием (XXII) и нитрованием последнего 74% азотной кислотой; полученную хлорнитрокислоту высаливают и восстанавливают железом и уксусной кислотой⁶



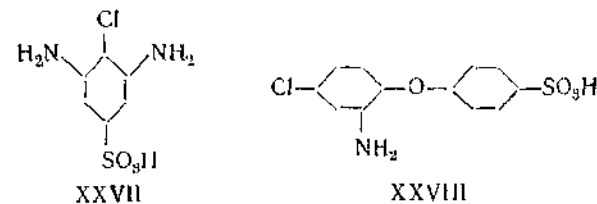
Другой промежуточный продукт для цветных азолаков — 2-хлор-5-амино-4-сульфобензойная кислота (XXIII) — получается окислением (XXII) перманганатом до соответствующей бензойной кислоты, нитрованием 74% азотной кислотой в растворе моногидрата и восстановлением. При восстановлении железом 2-хлор-4-нитротолуола образуется 2-хлор-*n*-толуидин, сульфирование которого приводит к образованию 2-хлор-*n*-толуидин-5-сульфонокислоты (XXIV)



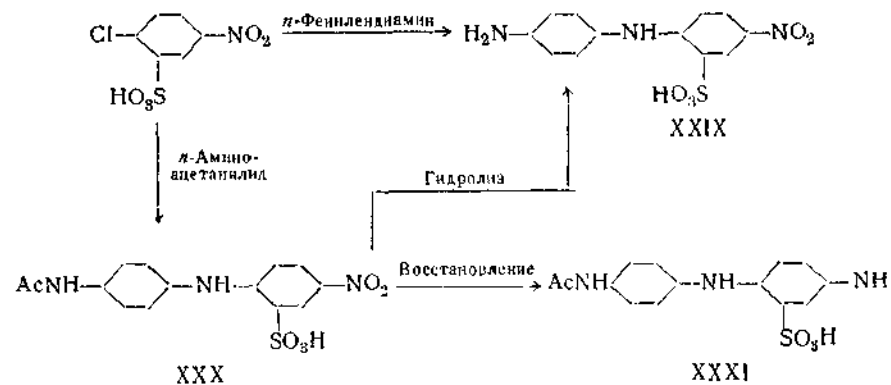
При сульфировании *o*-нитротолуола 26% олеумом при 50—80° и нитровании прибавлением к сульфомассе нитрата натрия образуется 2,6-динитротолуол-4-сульфонокислота, которая осаждается прибавлением сульфата натрия. При восстановлении этого динитросоединения гидросульфитом натрия в присутствии окиси магния образуется 6-нитро-*o*-толуидин-4-сульфонокислота (XXV), а при восстановлении железом в кислой среде — 2,6-диаминотолуол-4-сульфонокислота (XXVI). Динитрование хлорбензол-*n*-сульфонокислоты с последующим восстановлением железом и соляной кислотой приводит к образованию 2,6-диаминхлорбензол-4-сульфонокислоты (XXVII). При сульфировании 4-хлор-2-аминодифенилового эфира (Основа-

⁶ См. стр. 68.

ния прочно-красного FG)¹²⁹ концентрированной серной кислотой при 65° образуется 4'-сульфонокислота (XXVIII)



4-Нитро-4'-аминодифениламино-2-сульфонокислота (XXIX) — промежуточный продукт, широко применяемый при производстве красителей для кожи. Он получается при конденсации *n*-фенилендиамина с одной молекулой 4-хлорнитробензол-3-сульфонокислоты в кипящем водном растворе в присутствии мела



При другом способе получения можно использовать *n*-аминоацетанилид, с последующим гидролизом ацетильной группы в продукте (XXX). При восстановлении (XXX) образуется (XXXI), являющийся менее ценным промежуточным продуктом.

АМИНОФЕНОЛЫ И АМИНОФЕНОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

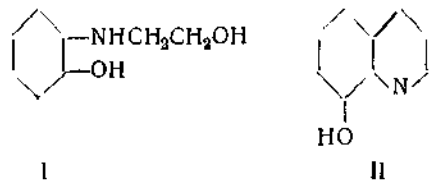
o-Аминофенол (т. плавления 174°) получается при восстановлении *o*-нитрофенола сернистым натрием или при каталитическом восстановлении водородом. Его производные являются ценными продуктами для производства протравных азокрасителей.²⁹⁸ При конденсации *o*-аминофенола с окисью этилена образуется (I; Атомал, IG), ценный фотографический проявитель.²⁹⁹ *o*-Аминофенол применяется

¹²⁹ См. стр. 105.

²⁹⁸ См. стр. 157.

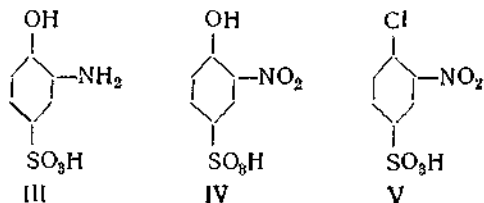
²⁹⁹ См. стр. 139.

также для получения 8-оксихинолина (II; «оксина») по реакции Скраупа; (II) применяется в качестве промежуточного продукта для получения протравных азокрасителей



8-Оксихинолин применяется также в аналитической химии для определения и разделения таких металлов, как алюминий, магний и цинк, с которыми он образует нерастворимые комплексы. Его соединение с медью является фунгисидом, который не подвергается гниению и благодаря нетоксичности представляет ценное защитное средство для текстиля, кожи и других материалов.⁴⁶⁸ 7-Иодпроизводные (II), в которых положение 5 замещено SO₃H-группой (хиниофон), хлором (виоформ) или иодом (дидиодоквин), являются ценными лекарственными средствами при лечении амёбной дизентерии.

Азокрасители, полученные из диазотированных *o*-аминофенолов, обладают свойством давать с солями металлов «лаки», что связано с vicинальным расположением гидроксильной и азогруппы. Особенно важными являются аминофенол-сульфонокислоты,⁴⁶⁹ например (III). При сульфировании фенола при комнатной температуре образуется смесь *o*- и *p*-сульфонокислот, в которых основным продуктом является *o*-сульфонокислота. При сульфировании же при температуре около 100° получается только *p*-изомер



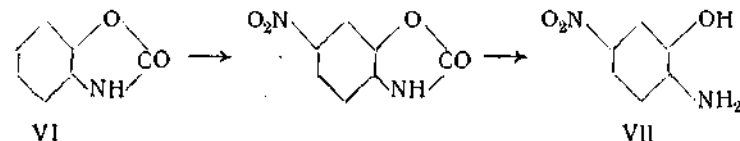
Его без выделения нитруют и восстанавливают с образованием (III). Другим путем получения 2-нитро-фенол-4-сульфонокис-

⁴⁶⁸ Venignus, Ind. Eng. Chem. 40, 1426 (1948).

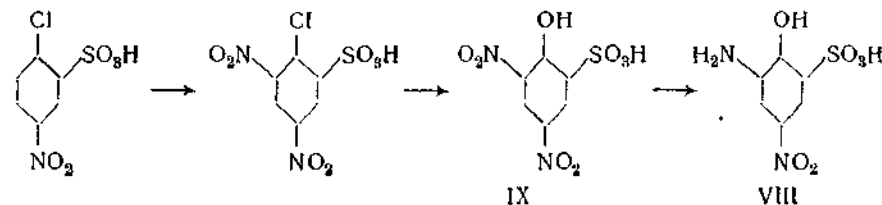
⁴⁶⁹ Veesch, JCS 212 (1948), приводит получение большого числа *o*-аминофенолсульфонокислот, замещенных в ядро, представляющих собой ценные диазосоставляющие при получении азокрасителей, обрабатываемых металлами.

лоты (IV) является гидролиз 2-хлорнитробензол-5-сульфонокислоты (V) эквимолекулярным количеством (по весу) кипящего 30% раствора едкого натра в течение нескольких часов. (V) получается при сульфировании хлорбензола моногидратом при 100° и последующем нитровании охлажденной до 20° сульфомассы 67% азотной кислотой.

4-Нитро-2-аминофенол (т. пл. 143°) получается⁴⁷⁰ с выходом около 65% при восстановлении 2,4-динитрофенола водным раствором сернистого натрия в присутствии аммиака и хлористого аммония при 85°. При конденсации *o*-аминофенола с фосгеном образуется бензоксазолон (VI), нитрование которого смесью азотной и серной кислот, с последующим расщеплением оксазолонного кольца при щелочном гидролизе, приводит к образованию в качестве основного продукта 5-нитро-2-аминофенола (VII) (60%) в смеси с 4-нитроизомером (10%)¹⁶³



Другим ценным промежуточным продуктом для протравных азокрасителей является 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфонокислота (VIII). Она получается при гидролизе 1-хлор-2,4-динитробензол-6-сульфонокислоты раствором едкого натра с образованием (IX), который затем восстанавливается гидросульфидом натрия¹⁰



Изомерная 6-нитро-2-аминофенол-4-сульфонокислота (X) получается при нитровании (III) смесью кислот в олеуме.³

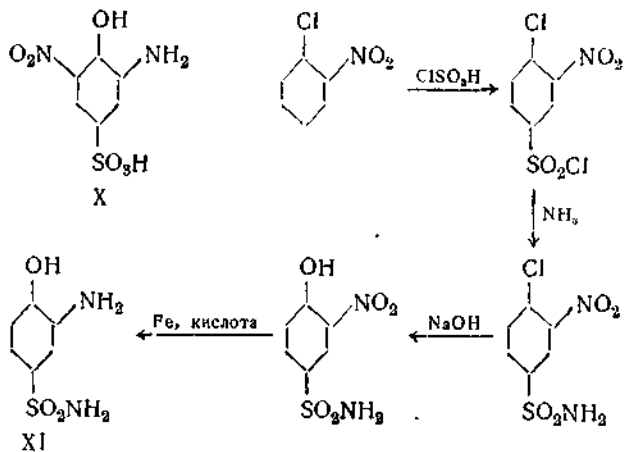
⁴⁷⁰ Laurent, Gerhardt, Ann. 75, 68 (1850); Хартмен и Сяловой, Синтезы органических препаратов 3, стр. 54, ИЛ, 1952.

¹⁶³ См. стр. 117.

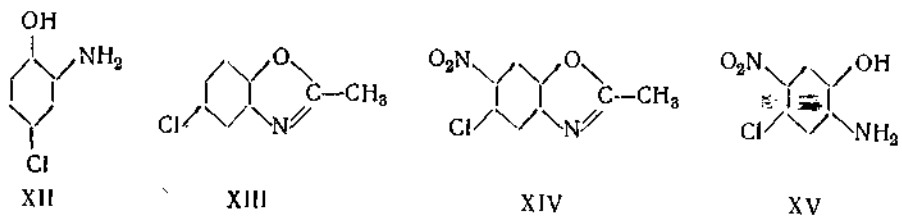
¹⁰ См. стр. 68.

³ См. стр. 68.

2-Аминофенол-4-сульфамид (XI) получается из *o*-хлорнитробензола по схеме, приведенной ниже. Так же получается *N*-метилсульфамид, соответствующий (XI)



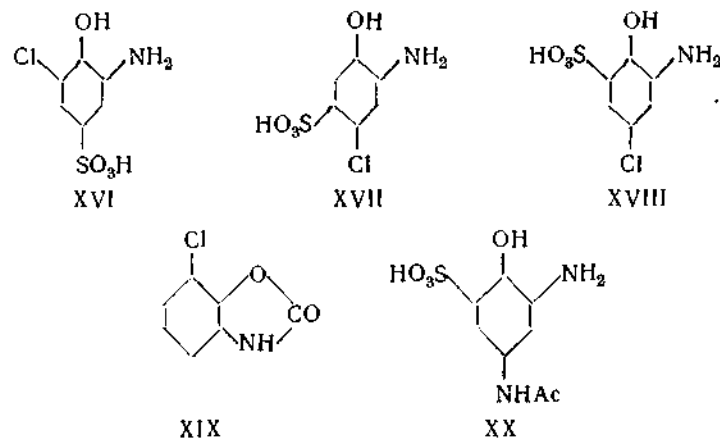
4-Хлор-2-аминофенол (XII) получается из 2,5-дихлорнитробензола при нагревании с 8% раствором едкого натра при 130° в течение 20 часов и восстановлении полученного 4-хлор-2-нитрофенола железом и серной кислотой.¹⁰ При обработке (XII) в водном суспензе уксусным ангидридом при 25—30° образуется *N*-ацетилпроизводное, которое при нагревании в растворе дихлорбензола при 185—210° в течение нескольких часов циклизуется с образованием оксазола (XIII)



При нитровании (XIII) образуется (XIV), а затем при расщеплении оксазольного кольца нагреванием с 5% раствором едкого натра при 70° получается (XV). 6-Хлор-2-аминофенол-4-сульфоуксалонон (XVI) является ценным промежуточным продуктом для протравных азокрасителей. Она получается из *o*-хлорфенола сульфированием, затем нитрованием сульфокислоты без ее выделения и наконец восстановлением железом.

¹⁰ См. стр. 68.

Вследствие сходства свойств красителей, полученных сочетанием диазотированной 4-хлор-2-аминофенол-5 и 6-сульфоуксалонона (XVII) и (XVIII) с одной и той же азосоставляющей, строение (XVII) не было установлено. Однако в дальнейшем эти кислоты были получены другими способами, не вызывавшими сомнения в их строении. Кислота (XVII) получается сульфированием 5-хлорбензоксазонона с последующим гидролизом его 6-сульфоуксалонона.⁴⁷¹ 3,4,6-Трихлор-*o*-аминофенол или смесь изомеров является ценным промежуточным продуктом



Тетрахлор-*o*-аминофенол может быть синтезирован хлорированием бензоксазонона (XIX), полученного из фосгена и 6-хлор-2-аминофенола с последующим гидролизом.⁴⁷²

2-Амино-4-ацетиламинофенол-6-сульфоуксалонон (XX) получается из *n*-ацетиламинофенола сульфированием, нитрованием и восстановлением.¹⁰

Пикраминная кислота (красные иглы с т. пл. 169°) получается при восстановлении пикриновой кислоты сернистым натрием или сульфгидридом или железом с последующим высаливанием.⁴⁷³ Она хранится в виде водной пасты, чтобы избежать опасности взрыва. Пикраминная кислота является ценным промежуточным продуктом для производства метакромоновых или однованных протравных красителей.²⁹⁸

m-Аминофенол (т. пл. 123°) получается при плавлении натриевой соли метаниловой кислоты с едким кали при 250° или при

⁴⁷¹ Guant, Rowe, Speakman, J. Soc. Dyers Colourists 63, 48 (1947).

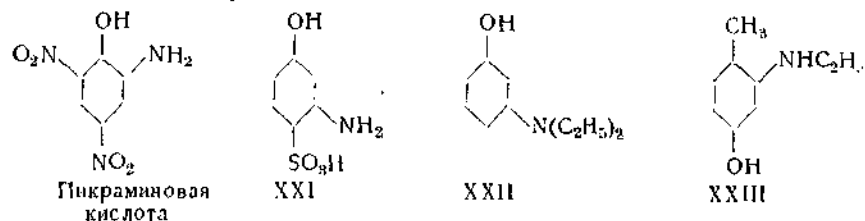
⁴⁷² IG, англ. пат. 443580; 460911.

¹⁰ См. стр. 68.

⁴⁷³ Seyewitz, Blanc, Chimie & Industrie 25, 605 (1930); Clayton, J. Soc. Dyers Colourists 46, 365 (1930).

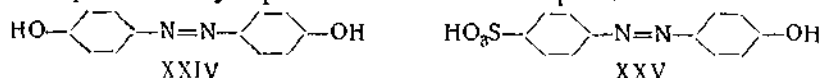
²⁹⁸ См. стр. 151.

нагревании резорцина с водным аммиаком и хлористым аммонием под давлением при 200°



3-Аминофенол-4-сульфокислота (XXI) получается при нагревании анилин-2,5-дисульфокислоты с двукратным количеством (по весу) 50% водного едкого натра при 200° под давлением в течение 15 часов.¹⁰ *m*-Диэтиламинофенол (XXII) и его диметиловый аналог, применяемые для производства фталениновых красителей типа родаминовых, получают⁶ нагреванием соответствующей диалкилметаниловой кислоты с едким кали при 260—280°. 2-Этиламино-*n*-крезол (XXIII), применяемый также при получении фталениновых красителей, получается при плавлении соответствующей сульфокислоты со смесью едкого кали и едкого натра при 230—240°; продукт очищается вакуум-перегонкой (выход 60%). При сульфировании *N*-изопропил-*o*-толуидина 31,5% олеумом при 75° образуется смесь 4- и 5-сульфокислот, но при плавлении смеси сульфонов с едким кали и едким натром (13:3) образуется только 3-изопропиламино-*n*-крезол.⁴⁷⁴

n-Аминофенол (бесцветные пластинки с т. пл. 186°) находит применение в качестве красителя для меха, промежуточного продукта для получения сернистых красителей и в качестве фотографического проявителя. Можно указать по крайней мере четыре способа его получения: восстановление *n*-нитрозофенола сернистым натрием, восстановление *n*-нитрофенола железом и уксусной кислотой, электролитическое восстановление нитробензола в растворе серной кислоты (Гаттерманн, 1893)⁴⁷⁵ и восстановление (гидросульфитом и едким натром или никелем Ренея) 4,4'-диоксизобензола (XXIV), полученного при щелочном плавлении азокрасителя из диазотированной сульфаниловой кислоты и фенола



n-Аминофенол получается с приблизительно 40% выходом при каталитическом восстановлении нитробензола в 25% серной кислоте при 110° и 500 фунтов давления в присутствии в качестве катализа-

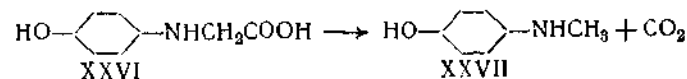
¹⁰ См. стр. 68.

⁶ См. стр. 68.

⁴⁷⁴ National Aniline Co., ам. пат. 1981515.

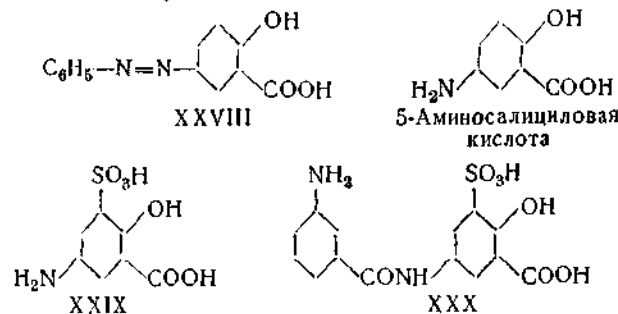
⁴⁷⁵ Dey, Govindachari, Rajagopalal, J. Sci. Ind. Res. (India), 4, 574 (1946).

тора⁴⁷⁶ окиси платины или сульфида молибдена. *p*-Аминофенол легко окисляется в хинон, проходя стадию образования неустойчивого *n*-хинонимина. Аминофенолы так же, как и другие легко окисляющиеся амины и фенолы, можно предохранить от окрашивания под влиянием окисляющего действия воздуха прибавлением малых количеств (менее, чем 0,1%) гидразингидрата⁴⁷⁷ или растворимых в воде меркаптанов, например тиогликолевой кислоты.⁴⁷⁸ Два производных *n*-аминофенола применяются в качестве ценных фотографических проявителей. *n*-Оксибензилглицин («фотоглицин», XXVI) получается из *n*-аминофенола при конденсации с хлоруксусной кислотой в присутствии цинковой пыли, водного карбоната натрия и бисульфита натрия при 98—100°. Метол (XXVII) получается нагреванием гидрохинона с метиламином под давлением или лучше при декарбоксилировании (XXVI), которое проводится в кипящей смеси хлорбензола и циклогексана в течение 12 часов.²³⁹



2,4-Диаминофенол получается при восстановлении 2,4-динитрофенола железом и соляной кислотой; он применяется, как фотографический проявитель (амидол).

5-Аминосалициловая кислота представляет собой широко применяемый промежуточный продукт для протравных азокрасителей, в которых протравные свойства создаются *o*-расположенными окси- и карбоксильной группами. Она получается из салициловой кислоты при сочетании с диазотированным анилином и восстановлении 5-бензолазосалициловой кислоты (XXVIII) кипящим раствором дисульфида натрия до прекращения отгонки анилина. При сульфировании 5-аминосалициловой кислоты 20% олеумом при 110—120° образуется 5-амино-3-сульфосалициловая кислота (XXIX)¹⁰



⁴⁷⁶ Henke, Vaughan and du Pont, ам. пат. 2198249.

⁴⁷⁷ Dow Chemical Co., ам. пат. 1973724.

⁴⁷⁸ IG, англ. пат. 432480.

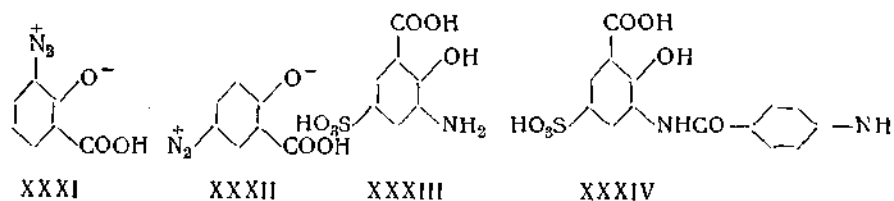
²³⁹ См. стр. 139.

¹⁰ См. стр. 68

При конденсации натриевой соли (XXIX) с *m*-нитробензоилхлоридом в присутствии ацетата натрия с последующим восстановлением нитрогруппы раствором гидросульфида натрия при 80° образуется 5-(3'-амино)-бензамидо-3-сульфосалициловая кислота (XXX).¹⁰

При обработке суспендированной в 83% серной кислоте (5 частей) салициловой кислоты 68% азотной кислотой при 10° получаются 3- и 5-нитросалициловые кислоты в приблизительно равных количествах.^{10, 163} При восстановлении этой смеси железом и разбавленной серной кислотой, отделении железного шлама и осветлении углем, после диазотирования при 10° получаются яркожелтые кристаллы смеси диазоокисей (XXXI) и (XXXII).

При сульфировании салициловой кислоты образуется 5-сульфо-кислота, из которой при нитровании и восстановлении получается 3-амино-5-сульфосалициловая кислота (XXXIII). При обработке (XXXIII) *m*-нитробензоилхлоридом в слабо щелочном растворе при 50° в присутствии ацетата натрия и последующем восстановлении образуется 3-(4'-амино)-бензамидо-5-сульфосалициловая кислота (XXXIV).



4-Аминосалициловая кислота получается при карбоксилировании *m*-аминофенола или из 4-нитро-*o*-толуидина (Основания прочно-алого G).⁴⁷⁹ 4-Аминосалициловая кислота с недавнего времени применяется в химиотерапии туберкулеза.⁴⁸⁰

НИТРОНАФТОЛЫ И АМИНОНАФТОЛЫ

Все мононитро- α -нафтолы, за исключением 7-нитроизомера, и все нитро- β -нафтолы, за исключением 3 и 7-нитроизомеров, описаны,⁵ но они не имеют технического применения. 2,4-Динитро-1-нафтол и его 7-сульфо-кислота представляют интерес, как кислотные красители и как средство против моли.²⁶⁹ Нитронафтолы получают

нитрованием нафтолов или их производных или из нитронафтил-аминов при гидролизе их диазониеских солей.

Некоторые аминафтолсульфо-кислоты являются важными промежуточными продуктами; они будут рассматриваться дальше. Но ни один из 14 возможных и известных аминафтолов не представляет особой ценности в качестве промежуточного продукта для получения красителей, несмотря на то, что некоторые патенты рекомендуют их для этой цели. Так 1-амино-5-нафтол (Пурпурол; т. пл. 192°) является составной частью некоторых синих азокрасителей, например Ланацилового синего ВВ (С), который теперь уже не используется. 1-Амино-5-нафтол применяется в качестве промежуточного продукта для получения сернистых красителей и образуется при щелочном плавлении 1-нафтиламин-5-сульфо-кислоты (кислоты Лорана). 3,7-Диокси-1,2,3,4-тетрагидро-(7',8')-бензохинолин служит промежуточным продуктом при производстве красителей для ацетатного шелка; он получается¹⁰ с 52% выходом при конденсации 1-амино-5-нафтола с эпихлоргидрином в *n*-бутаноле при 75—114° в течение 15 часов в атмосфере азота. 1-Амино-7-нафтол (т. пл. 205—207°) получается при щелочном плавлении 1-нафтиламин-7-сульфо-кислоты сначала при 265—275° и затем в течение 5 минут при 305°. Его *N*-ацетильное производное применяется в качестве ценного промежуточного продукта при получении азокрасителей; метиловый эфир 1-амино-7-нафтола, применяемый в качестве азосоставляющей при холодном крашении, дает фиолетовые тона.¹²⁹ Эфиры, получающиеся при конденсации 1-амино-7-нафтола с *o*-муравьиными эфирами, используются при производстве азокрасителей для шерсти, применяемых с одновременным хромированием.⁴⁸¹ 1-Ароиламидо-7-нафтол нашел применение в качестве азосоставляющей при получении нерастворимых азокрасителей на волокне.

1-Амино-2-нафтол, 2-амино-1-нафтол и 1-амино-4-нафтол могут быть использованы в качестве фотопроявителей. Эти аминафтолы, в которых амино- и оксигруппы находятся в *o*- или *n*-положениях, получают с прекрасным выходом при восстановлении соответствующих азокрасителей. В случае, если красители растворимы в воде,⁴⁸² то для их восстановления применяется гидросульфит натрия и щелочь. Если же красители не растворимы в воде, а растворимы в органическом растворителе, то применяется водород в присутствии такого катализатора, как никель Ренея. 1-Амино-2-нафтол так же хорошо получается⁴⁸³ при восстановлении гидро-

¹⁰ См. стр. 68.

¹⁶³ См. стр. 117.

⁴⁷⁹ Bhatе, Panse, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 29 A, 196, (1949); Sheehan, JACS 70, 1665 (1948); Erlenmeyer и др., Helv. Chim. Acta. 31, 988 (1948).

⁴⁸⁰ Lehmann, Lancet 250, 15 (1946); Martin и др., Nature, 161, 435 (1948).

⁵ См. стр. 68.

²⁶⁹ См. стр. 147.

¹⁰ См. стр. 68.

¹²⁹ См. стр. 105.

⁴⁸¹ Saldoz, англ. пат. 597542; швейц. пат. 247598—602.

⁴⁸² Конант, Люгц, Корсон, Синтезы органических препаратов 1, стр. 32, ИЛ, 1949; см. Фишер, там же, 2, стр. 48, 1949.

⁴⁸³ Конант, Корсон, Синтезы органических препаратов 2, стр. 41, ИЛ, 1949.

сульфитом в щелочной среде 1-нитрозо-2-нафтола, который легко образуется при нитрозировании β -нафтола.⁴⁸⁴ По аминафтолам, полученным в результате расщепления азокрасителей, можно судить о строении азокрасителей. Интересной реакцией получения некоторых аминафтолов является сплавление нафтолов и их сульфокислот с амидом натрия. Лучше всего эта реакция идет в инертном разбавителе, таком, как нафталин или хинолин. Так α - и β -нафтолы образуют 5-аминафтолы.⁴⁸⁵ В случае, если сплавлению подвергаются сульфокислоты, сульфогруппа отщепляется, а аминогруппа иногда вступает в новое положение; из 1,5-, 1,8- и 2,7-нафтолсульфокислот получают соответствующие аминафтолы с хорошим выходом, но из 2-нафтол-6-сульфокислоты (кислоты Шеффера) образуется 1-амино-6-нафтол. Аминафтолы получают также при частичном аминировании диоксинафталинов по реакции Бухерера и щелочном плавлении нафтиламинсульфокислот. Этот последний метод применяется, например, для получения 1-амино-6- и 7-нафтолов.⁴⁸⁶ Интересным исключением является тот факт, что при щелочном плавлении нафтионовой кислоты образуется кислота Невиль-Винтера, а не 1-амино-4-нафтол.

НАФТИАМИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И АМИНАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Сульфокислоты нафтиламинов и аминафтолов лучше рассматривать вместе, так как нафтиламинсульфокислоты являются промежуточными продуктами для получения аминафтолсульфокислот. Аминафтолсульфокислоты (например J-, H- и γ -кислоты) составляют группу очень ценных промежуточных продуктов, так как из них получают большое количество наиболее широко применяемых азокрасителей для целлюлозы и протеиновых волокон.

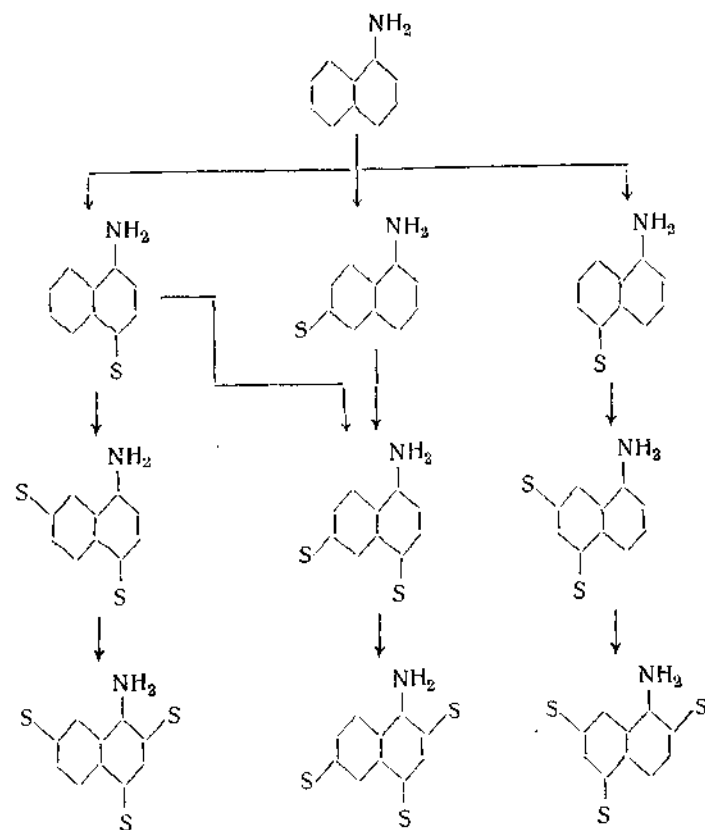
α -Нафтиламинсульфокислоты получают: 1) сульфированием α -нафтиламина, 2) сульфированием и восстановлением α -нитронафталина, 3) нитрованием и восстановлением нафталинсульфокислот, 4) дальнейшим сульфированием сульфокислот, полученных по способам 2), 3), и 5) частичным десульфированием полисульфокислот, полученных по способам 1), 3) или 4). Производные β -нафтиламина получают: 1) сульфированием β -нафтиламина или 2) из нафтолсульфокислот по реакции Бухерера. Второй способ не применим к 2-нафтол-4-сульфокислотам. Последовательность сульфирования нафтиламинов дана на схеме 10 и 11, однако в дальнейшем будет указано, что не все сульфокислоты, приведенные в схеме, технически получаются прямым сульфированием. При сульфировании α -нафтиламина первая сульфогруппа вступает в 4-, 5- или

6-положение, в зависимости, главным образом, от продолжительности реакции; по мере увеличения длительности сульфирования идет накопление продуктов в вышеуказанной последовательности. Вторая сульфогруппа никогда не вступает в положение 2-, 3- или 6-положение. Третья сульфогруппа всегда вступает в положение 2.

При прямом сульфировании β -нафтиламина образуются четыре моноссульфокислоты, в которых сульфогруппа находится в незамещенном ядре, шесть дисульфокислот и три трисульфокислоты.

СХЕМА 10

Сульфирование α -нафтиламина



Соединения, содержащие 3 и более сульфогруппы, получают при сульфировании β -нафтиламин-3,7- и 4,8-дисульфокислот, которые не являются продуктами сульфирования β -нафтиламина, а получают другими способами.

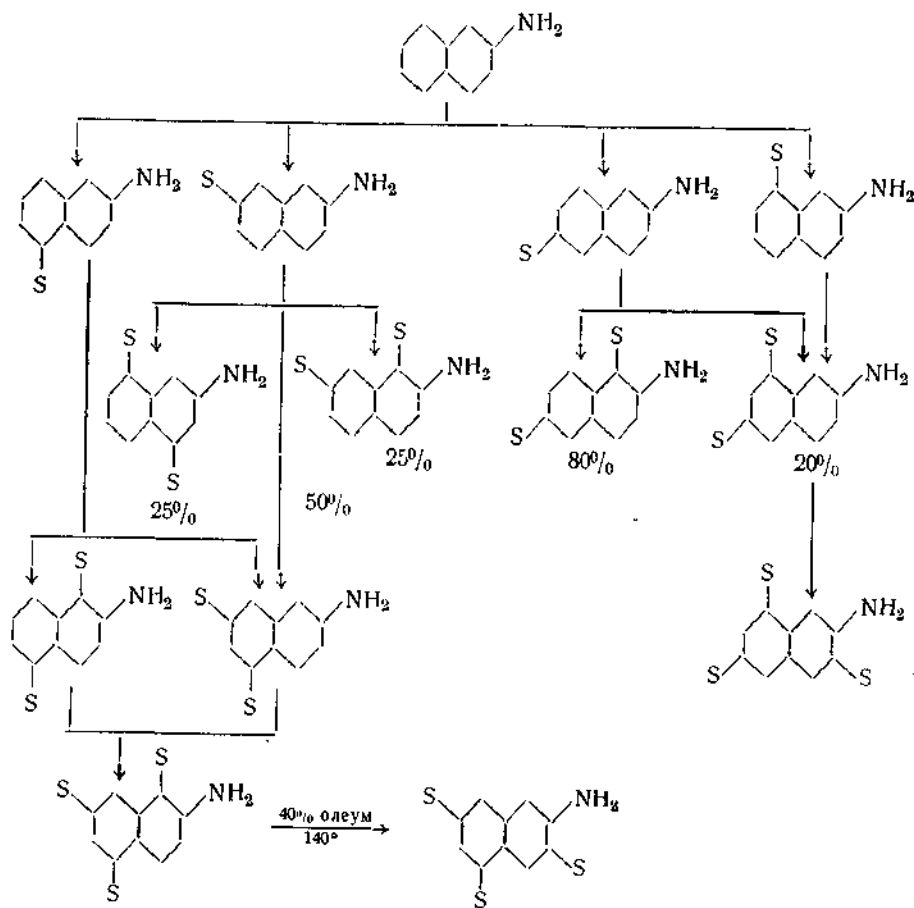
⁴⁸⁴ Марвел, Портер, Синтезы органических препаратов 1, стр. 300, ИЛ, 1949.

⁴⁸⁵ Sachs, герм. пат. 173522, 181333; Ber. 39, 3016 (1906).

⁴⁸⁶ Brown, Hebdgen, Withrow, JACS 51, 1766 (1929).

Основным методом получения аминафтаолсульфокислот является щелочное плавление нафтаминсульфокислот. Сульфогруппы в α -нафталине, находящиеся в положении 2- и 4-, а также в β -нафталине в положении 1- и 6- замещаются весьма трудно. 5- и 8-Сульфокислоты, особенно последняя, так же, как и 4-сульфокислота в β -нафталине, легко подвергаются замещению. Для того, чтобы избежать замещения аминогруппы гидроксидом, щелочное плавление ведут при высокой температуре и малой концентрации щелочи.

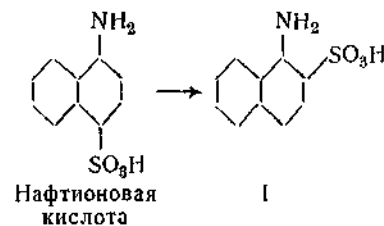
СХЕМА 11

Сульфирование β -нафтамина

Другим способом получения аминафтаолсульфокислот, применяемым в особых случаях, является восстановление азо- или нитрозо-

нафтаолсульфокислот (см. получение 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты) и частичное аминирование диоксидафталинсульфокислот по реакции Бухера (см. производные J-кислоты).

Нафтионовая кислота представляет собой нафталиновый аналог сульфаниловой кислоты и получается подобно последней из сернокислого α -нафтамина. Но в этом случае сульфат смешивают приблизительно с 3% щавелевой кислоты, во избежание обугливания, и применяют более низкую температуру запекания (170 — 180°). Нафтионовая кислота является ценным промежуточным продуктом для получения азокрасителей (например Конго красного и Бензопурпурина). При нагревании при температуре около 200° в течение нескольких часов в смеси с расплавленным нафталином или другими инертными разбавителями или при нагревании в вакууме нафтионовая кислота изомеризуется с образованием 2-сульфокислоты (I)



Этот способ используется в технике для получения (I); ^{486a} (I) имеет ограниченное применение, в частности в качестве промежуточного продукта при получении синих кислотных красителей трифенилметанового ряда.

Нафтамин-3-сульфокислота (II) образуется с 95% выходом при действии амальгамы натрия в водно-щелочном растворе ⁹ при 40 — 50° на 3,8-дисульфокислоту (III). Для десульфирования применяются также цинковая пыль и щелочь или кипящая 75% серная кислота

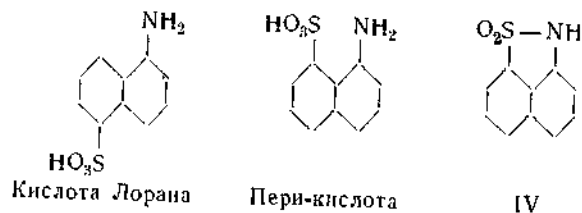


Нитронафталинсульфокислоты получают при сульфировании α -нитронафталина или при нитровании нафталинсульфокислот. При сульфировании α -нитронафталина 10% олеумом при 90° образуется 5-сульфокислота, которая выделяется при разбавлении сульфомассы льдом (выход 80%). Маточный раствор содержит 1-нитронафталин-6 и 7-сульфокислоты. При сульфировании смесью серной

^{486a} См. также Wintringham и др., ам. пат. 2479990.

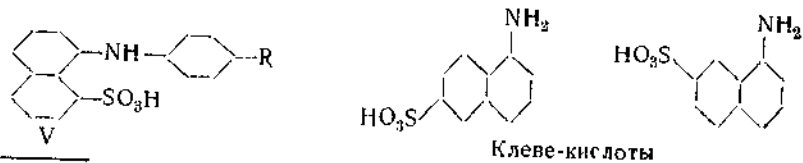
⁹ См. стр. 68.

и хлорсульфоновой кислот (или поваренной солью с олеумом), образуется почти чистая 5-сульфокислота. Нитрокислоту восстанавливают с образованием кислоты Лорана. При нитровании и восстановлении нафталин- α -сульфокислоты образуется смесь кислоты Лорана (около 40%) и пери-кислоты (около 60%). Разделение их производят фракционной кристаллизацией натриевых солей, так как соль пери-кислоты менее растворима. Разделение кислот можно проводить и другим способом — фракционным осаждением серной кислотой, — при этом первой выделяется пери-кислота⁴⁸⁷.



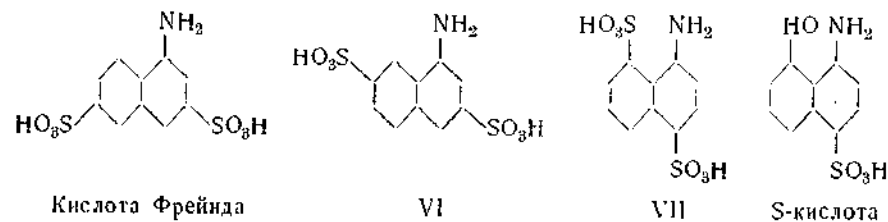
Пери-кислота обладает свойством при диазотировании и кипячении с водой превращаться в нафтсультон, что может служить доказательством ее строения. Другая характерная реакция для пери-кислоты так же, как и для других α -нафтиламинсульфокислот, у которых одна сульфогруппа находится в положении 8, — это дегидратация с образованием нафтсультама (IV). Так пери-кислота при дегидратации хлорокисью фосфора образует нафтсультам, т. пл. 177—178°, поэтому иногда при получении производных пери-кислоты с использованием олеума и высокой температуры вместо производных нафтиламинсульфокислоты получают соответственные производные нафтсультама. Нафтсультамы (и их N-метилпроизводные) сочетаются с диазониевыми солями и поэтому до некоторой степени напоминают α -нафтол.⁴⁸⁸ Нафтсультамы очень устойчивы к действию щелочи, но при действии кипящих кислот сульфамидная связь разрывается с одновременным десульфированием.

N-Фенил- и толил-пери-кислоты (V; R = H или CH₃), получающиеся нагреванием пери-кислоты с ароматическим амином и его хлоргидратом или с иодом (в качестве катализатора)⁴⁸⁹ при температуре ~170°, являются ценными промежуточными продуктами для получения синих азокрасителей и зеленых сернистых красителей



При нитровании β -нафталинсульфокислоты образуется смесь 1-нитронафталин-6- и 7-сульфокислот, которая обычно без разделения изомеров нейтрализуется известью и восстанавливается железом и небольшим количеством уксусной кислоты с образованием смеси соответствующих аминов (кислот Клеве). Эти кислоты являются ценными промежуточными продуктами, особенно в качестве средних компонент при производстве синих триазокрасителей. Чистые 1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислоты получают в виде их натриевых солей фракционным высаливанием; при этом 7-изомер выделяется первым.³ Эти кислоты можно также разделить фракционной кристаллизацией их магневых солей, так как 1,6-соль менее растворима. 1-Нафтиламин-7-сульфокислота получается также при обработке 1-нафтиламин-2,7-дисульфокислоты кипящей 80% серной кислотой.

α -Нафтиламиндисульфокислоты и аминафтолсульфокислоты. При нитровании и восстановлении нафталин-2,7-дисульфокислоты образуется кислота Фрейнда. 1-Нафтиламин-3,7-дисульфокислота (VI) получается подобным же образом из нафталин-2,6-дисульфокислоты. В технике 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислота получается сульфированием нафталина до образования смеси 2,6- и 2,7-дисульфокислот, нитрованием, восстановлением и отделением (VI) от примеси кислоты Фрейнда⁹.



1-Нафтиламин-3,8-дисульфокислота (III) получается при нитровании и восстановлении нафталин-1,6-дисульфокислоты. При нитровании образуется также немного 2-нитронафталин-4,7-дисульфокислоты, но отделение ее необязательно. Полученный продукт используется прямо для превращения его в ϵ -кислоту диазотированием и кипячением с серной кислотой. При нитровании 1,5-нафталиндисульфокислоты получают 1-нитронафталин-4,8-дисульфокислота и небольшое количество 2-нитронафталин-4,8-дисульфокислоты. Разделяют их в виде натриевых солей или солей железа, так как соли

⁴⁸⁷ du Pont, ам. пат. 1912639; Tinker, англ. пат. 389098; National Aniline Co., ам. пат. 1996822.

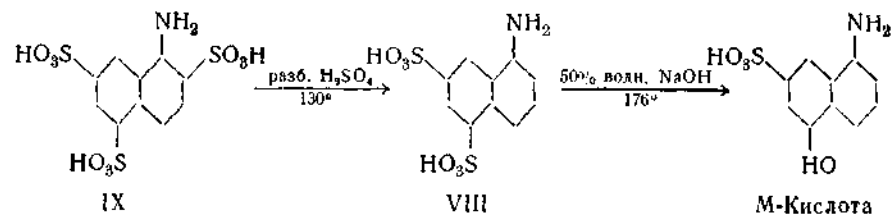
⁴⁸⁸ König и др., Ber. 55, 2139 (1922); 57, 1056 (1924).

⁴⁸⁹ Hodgson, Marsden, J. Soc. Chem. Ind. 58, 154T (1939).

³ См. стр. 68.

⁹ См. стр. 68.

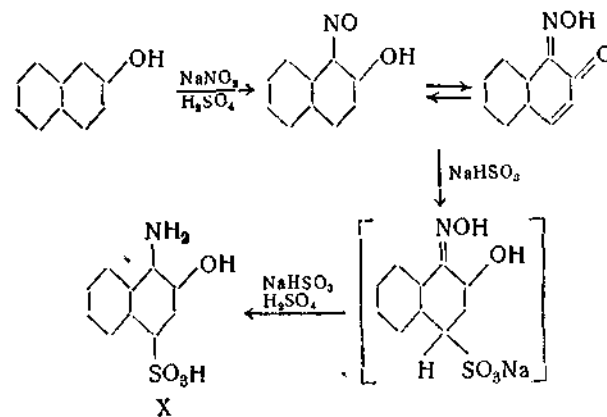
α -нитропроизводного более растворимы.⁴⁹⁰ 2-Нитронафталин-4,8-дисульфокислота получается с хорошим выходом при нитровании в олеуме.⁴⁹¹ При восстановлении этих нитронафталинсульфокислот соответственно образуются 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислота (VII) и 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота. При щелочном плавлении (VII) получается S-кислота — ценный промежуточный продукт для синих и черных азокрасителей. При продолжительном сульфировании нафтионовой кислоты 25% олеумом при температуре около 30° образуются 1-нафтиламин-4,6- и 4,7-дисульфокислоты (кислоты Даля), применяемые в качестве промежуточных продуктов при производстве азокрасителей. 1-Нафтиламин-5,7-дисульфокислота (VIII) получается при сульфировании кислоты Лорана 30—40% олеумом при 120°. При этом образуется трисульфокислота (IX), которую затем десульфорируют и получают (VIII)



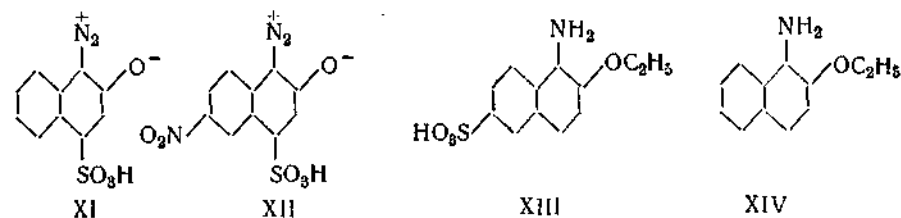
(VIII) получается также сульфированием ацет- α -нафталида 35% олеумом с последующим деацетилированием. При щелочном плавлении (VIII) образуется M-кислота, применяемая для получения коричневых и синих азокрасителей. M-кислота получается также при щелочном плавлении (IX); при этом образуется 1-амино-5-нафтол-2,7-дисульфокислота, которая затем десульфорируется с образованием M-кислоты. 1-Амино-7-нафтол-3-сульфокислота получается¹⁶³ при сульфировании 1-амино-7-нафтола моногидратом при 20—30°.

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота (X) широко применяется при получении сине-черных и черных протравных азокрасителей. Она образуется с выходом около 80% при нитровании β -нафтола⁴⁹² с последующим одновременным восстановлением и сульфированием нитрознафтаола. Эта реакция проводится с помощью раствора бисульфита натрия при 20°, после предварительной ней-

трализации щелочью избытка серной кислоты, применявшегося при нитровании^{6, 13, 493}



При подкислении реакционной смеси серной кислотой и нагревании до 50° аминафтолсульфокислота (X) выделяется в виде блестящих серых кристаллов, которые диазотируются в виде 25% водной пасты. При диазотировании (X) образуется стойкая диазоокись (XI),^{41, 494} нитрование которой приводит к образованию 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты (XII);⁴⁹⁵ эта сульфокислота, так же как и (XI), является ценным промежуточным продуктом для получения протравных азокрасителей



1-Амино-2-нафтол-6-сульфокислота в виде метилового и этилового эфиров (XIII) является очень ценным продуктом при получении синих дисазо- и трисазокрасителей. (XIII) получается при нитровании и восстановлении 2-этоксинафталин-6-сульфокислоты, полученной сульфированием этилового эфира β -нафтола хлорсульфоновой

⁴⁹⁰ Cassella, герм. пат. 65997; General Aniline Works, ам. пат. 1968964.

⁴⁹¹ Montecatini, англ. пат. 514129.

¹⁶³ См. стр. 117.

⁴⁹² Fuchs (1875); Marvel, Porter, Синтезы органических препаратов 1, стр. 300, ИЛ, 1949.

⁶ См. стр. 68.

¹³ См. стр. 68.

⁴⁹³ Физер, Синтезы органических препаратов 2, стр. 51, ИЛ, 1949.

⁴¹ См. стр. 76.

⁴⁹⁴ Battgey, Schmidt, Bull. soc. chim. France [4] 41, 205 (1927).

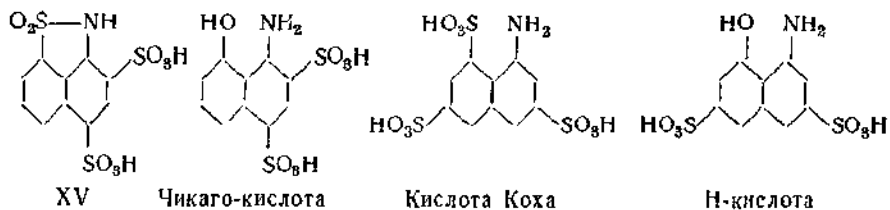
⁴⁹⁵ Ruggii и др., Helv. Chim. Acta 12, 1034 (1929).

кислотой в соответствующем растворителе. По способу⁹ IG этиловый эфир β-нафтола нитруют и восстанавливают, а полученный амин (XIV) сульфатируют. Амин (XIV) может быть также получен из 1-бензолазо-2-этоксинафталина⁴⁹⁶ при сульфировании цинком в уксусной кислоте и при нагревании 1-хлор-2-этоксинафталина с аммиаком под давлением в присутствии меди.⁴⁹⁷

1-Амино-6-нафтол-8-сульфо-кислота и 1-амино-7-нафтол-5-сульфо-кислота получают при нитровании и восстановлении ацильного производного 2-нафтол-4-сульфо-кислоты.⁴⁹⁸

1-Нафтиламинтрисульфокислоты и аминафтаолдисульфокислоты. 1-Нафтиламин-2,4,7-трисульфокислота образуется при сульфировании нафтионовой кислоты или 1-нафтиламин-7-сульфо-кислоты 40% олеумом при 30°. 2,4,8-Трисульфокислота неизвестна, но она получается в виде нафтсультам-2,4-дисульфокислоты (XV) сульфированием пери-кислоты или 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты олеумом при температуре около 90°. При щелочном плавлении (XV) образуется 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота (Чикаго-кислота), представляющая собой промежуточный продукт для широко применяемых синих азокрасителей для хлопка.

Н-Кислота образуется из кислоты Коха (1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты), полученной из соответствующей нафталинтрисульфокислоты нитрованием и восстановлением. Н-Кислота является наиболее ценным промежуточным продуктом в производстве красителей и применяется для получения большого количества синих, зеленых и черных красителей. В США ее производят более 4 млн. фунтов в год. Производство Н-кислоты из нафталина является многостадийным и для получения хорошего выхода требуется тщательный контроль на каждой стадии. Ниже приводится описание этого процесса



Нафталин (т. пл. 79,8—79,9°, 1000 кг) сульфатируют моногидратом (1300 кг) сначала при 20°, затем при 80—85° в течение 1 часа и наконец при 145°. После охлаждения до 85° смесь разбавляют

моногидратом (965 кг), охлаждают до 40° и обрабатывают 65% олеумом (2560 кг), прибавляя последний в течение 8 часов. При этом температуру повышают до 145° и поддерживают в течение 2½ часов. После охлаждения до 60° прибавляют еще 65% олеума (300 кг), температуру повышают до 150—155° и поддерживают 2—3 часа; смесь охлаждают до 100°, разбавляют водой (400 л) в течение 1 часа и прямо нитруют смесью кислот (20% избыток азотной кислоты) при 35—40° в течение 10 часов. Полученный раствор 1-нитронафталин-3,6,8-трисульфокислоты обрабатывают известью при 60—90°. Гипс отфильтровывают и раствор восстанавливают железным порошком в водном растворе, содержащем немного уксусной кислоты, до образования кислоты Коха. После прибавления окиси магния железный шлам отфильтровывают и осаждают кислоту Коха в виде частично нейтрализованной смешанной кальциево-натриевой соли, добавляя поваренную соль и соляную кислоту. Ее затем превращают в тринатриевую соль и плавят с едким натром (8 молей в виде 23,5% водного раствора) при 178—182° в автоклаве (при давлении около 6 атм) в течение 6 часов. После фильтрования и подкисления серной кислотой выделяют Н-кислоту. Выход ее 85%, считая на кислоту Коха.¹⁶³ В пересчете на исходный нафталин выход Н-кислоты составляет 50%. При щелочном плавлении¹³ кислоты Коха в качестве побочного продукта образуется 2—3% 1-нафтиламин-6-окси-3,8-дисульфокислоты. Это количество можно уменьшить, если реакцию проводить с чистой кислотой Коха и применять едкий натр без примеси хлоратов. Растворы Н-кислоты неустойчивы, поэтому ее или сразу пускают в реакцию или перед хранением высушивают. N-Ацил-производные Н-кислоты (например N-ацетил, N-бензоил, N-n-толуолсульфонил) являются ценными промежуточными продуктами для получения прочных красных и фиолетовых азокрасителей. 1-Хлор-8-нафтол-3,6-дисульфокислота получается из Н-кислоты диазотированием и гидролизом диазониевой соли и дает яркие синие азокрасители.

При нитровании и восстановлении нафталин-1,3,5-трисульфокислоты образуется 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота (XVI). Условия сульфирования нафталина с образованием трисульфокислоты подбираются с расчетом на получение максимального выхода 1,3,5-кислоты, но при этом всегда неизбежно образование небольшого количества 1,3,6-кислоты, вследствие чего (XVI) находится в смеси с кислотой Коха. Кислота Коха выделяется в виде кальциевой соли; фильтрат же содержит кальциевую соль (XVI), которая высаливается в виде моновалентной соли при действии соляной кислоты и хлористого натрия.¹⁶³ При щелочном плавлении (XVI) превращается в К-кислоту (Калле-кислоту), часто применяемую так же, как и Н-кислоту, в качестве промежуточного продукта для

⁹ См. стр. 68.

⁴⁹⁶ Charrler, Ferreri, Gazz. chim. ital. 42, II, 135 (1912).

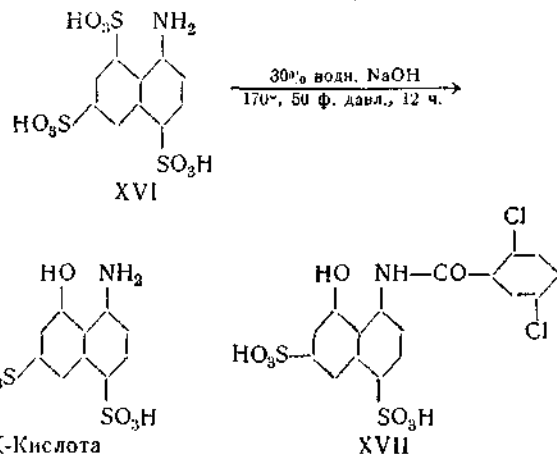
⁴⁹⁷ Ciba, англ. пат. 376667.

⁴⁹⁸ Geigy, швец. пат. 220749; 234714.

¹⁶³ См. стр. 117.

¹³ См. стр. 68.

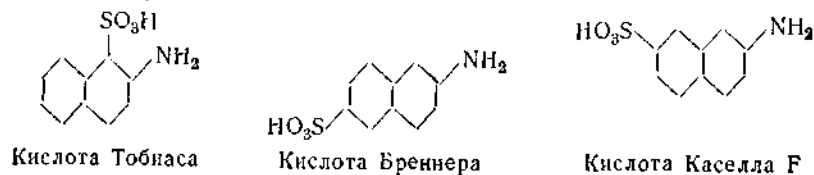
получения красителей. N-Ацильные производные К-кислоты (на-
пример XVII) дают прочные красные и фиолетовые азокрасители



(XVI) используется для получения Германина (Байер 205; Антри-
пол, ICI) — ценного лекарственного средства при лечении афри-
канской сонной болезни



β-Нафтиламин-моносulfоkислоты. 2-Нафтиламин-1-сульфо-
кислота (кислота Тобиаса) применяется для производства цветных
азолаков. Она получается с выходом⁶ около 95% из 2-нафтол-
1-сульфоkислоты по реакции Бухерера. 2-Нафтол-1-сульфо-
кислоту (1,73 части) нагревают с аммиаком (0,53 части в виде 20% рас-
твора) и сульфитом аммония, полученного из аммиака (0,27 части)
и сернистого газа (0,47 частей) при 150° в течение 30 часов при
10 атм. После удаления аммиака кислоту Тобиаса осаждают соля-
ной кислотой



⁶ См. стр. 68.

Она получается также при сульфировании β-нафтиламина в инерт-
ном растворителе хлорсульфоновой кислотой⁴⁹⁹ или серным ангид-
ридом.⁵⁰⁰

При сульфировании β-нафтиламина концентрированной серной
кислотой при 120° образуются⁵⁰¹ 8-сульфоkислота (около 44%) и
5-сульфоkислота (55%). Они обычно применяются без разделения,
которое, однако, можно осуществить, так как натриевая соль
5-сульфоkислоты растворяется в спирте. β-Нафтиламин-4-сульфо-
кислота, кислота Бреннера и Каселла F-кислота получают из
соответствующих нафтолсульфоkислот по реакции Бухерера. Кис-
лота Бреннера получается также при обработке β-нафтиламина
трехкратным количеством (по весу) концентрированной серной
кислоты при 160—180° в течение 2 часов. При этом получают в рав-
ном соотношении 6- и 7-кислоты, которые легко разделяются, так
как натриевая соль 6-кислоты менее растворима.

β-Нафтиламиндисульфокислоты и аминафтолмоносulfоkис-
лоты. 2-Нафтиламин-1,5-, 1,6-, 1,7-, 3,7-, 4,7- и 4,8-дисульфокислоты
практически почти не используются. 1,5-Кислота получается суль-
фированием 1- или 5-моносulfоkислоты. 1,6-Дисульфокислота
образуется в смеси с 6,8-изомером при сульфировании 6-моно-
сульфоkислоты. Она получается также по реакции Бухерера. Синтез
1,7- и 3,7-дисульфокислоты лучше всего идет по реакции Бухе-
рера. Из β-нафтиламиндисульфокислот только 4,7- и 4,8-дисульфокис-
лоты получают восстановлением соответствующих нитропроиз-
водных, причем для 4,8-изомера это является единственным спосо-
бом получения. Нитронафталиндисульфокислоты получают при
нитровании 1,6- и 1,5-нафталиндисульфокислот в смеси с α-нитро-
производными. Амидо-R-кислота (2-нафтиламин-3,6-дисульфокис-
лота) и амидо-G-кислота (2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота)
называются так в анилинокрасочной промышленности, несмотря на
то, что их аминогруппы не являются амидными



Название amino-R-кислота относится к 1-амино-2-нафтол-
3,6-дисульфокислоте. Эти кислоты получают из R-кислоты и
G-кислоты по реакции Бухерера. Амидо-R-кислота применяется
в качестве азосоставляющей для получения некоторых азокра-
сителей. При плавлении с 75% едким натром при 250° из нее
образуется 2-амино-3-нафтол-6-сульфоkислота, которая, однако, не

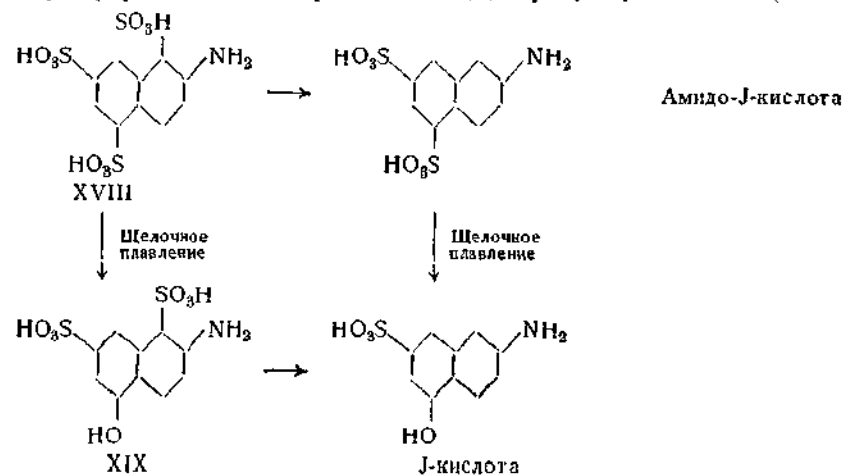
⁴⁹⁹ British Dyestuffs Corp., англ. пат. 175019.

⁵⁰⁰ du Pont, ам. пат. 1969189.

⁵⁰¹ Green, Vakil, JCS 113, 35 (1918).

имеет практического применения. Технический способ производства амидо-*G*-кислоты основан на сульфировании β -нафтиламина, как это будет описано позднее при рассмотрении амидо-*J*-кислоты.

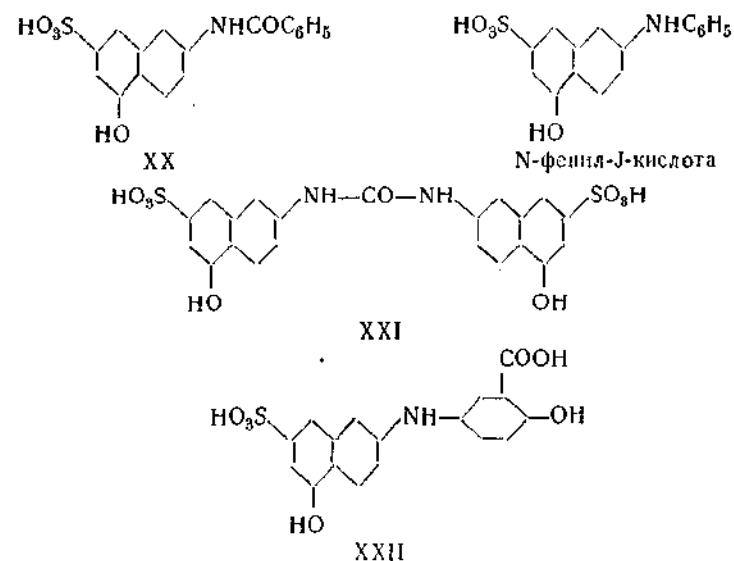
J-Кислота и ее производные. Амидо-*J*-кислота получается при обработке олеумом 2-нафтиламин-5 или 7-моносульфокислоты при 25° в течение нескольких часов. Однако лучше ее получать десульфированием 2-нафтиламино-1,5,7-трисульфокислоты (XVIII)



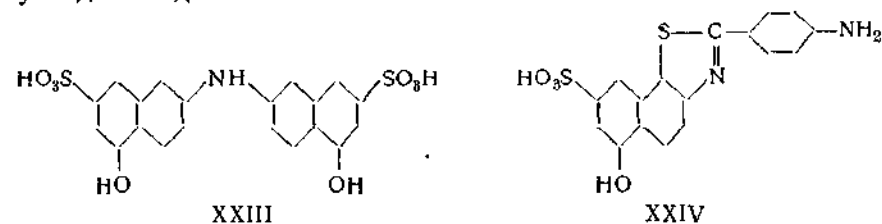
При сульфировании β -нафтиламина сначала моногидратом при 55°, а затем крепким олеумом при 85° образуется смесь (XVIII) и амидо-*G*-кислоты; последняя при разбавлении в определенных условиях выпадает в осадок (выход 44%). При кипячении фильтрата сульфогруппа в положении 1 соединения (XVIII) отщепляется и образуется амидо-*J*-кислота с выходом в 37% (считая на β -нафтиламин).⁵⁰² При щелочном плавлении образуется *J*-кислота, применяемая в больших количествах в производстве прямых азокрасителей для хлопка и других целлюлозных волокон. Другой способ получения 2-нафтиламин-1,5,7-трисульфокислоты (XVIII), исключая применение токсичного β -нафтиламина, — это сульфирование *J*-кислоты Тобиаса. Единственный путь получения ценного продукта *J*-кислоты из (XVIII) — это плавление с 65% раствором едкого натра при температуре около 220°. При этом сначала образуется 2-амино-5-нафтол-1,7-дисульфокислота (XIX), которая затем десульфировается при кипячении с разбавленной серной кислотой с образованием *J*-кислоты. *N*-алкил- и *N*-арил-*J*-кислоты, *N*-бензоил-*J*-кислота (XX), ее *m*- и *p*-нитро- и аминобензоильные аналоги и «карбонил-*J*-кислота» (XXI) являются ценными промежуточными продуктами. Производное мочевины (XXI — «Алая кислота») получается с почти теоретическим выходом при обработке фосгеном

⁵⁰² Офицеров, АКП 4, 491 (1934).

натриевой соли *J*-кислоты в водном растворе в присутствии карбоната натрия. *N*-Алкильные и *N*-арильные производные получаются при нагревании под давлением *J*-кислоты (или 2,5-диоксинафталин-7-сульфокислоты) с соответствующим амином и бисульфитом натрия⁹



Таким образом получается *N*-фенил-*J*-кислота с выходом 85% при кипячении с обратным холодильником эквимолекулярных количеств *J*-кислоты и анилина с 6% раствором бисульфита натрия и небольшого количества соды в течение 40 часов. Производное салициловой кислоты (XXII) применяется для получения програвных азокрасителей. Ди-*J*-кислота (XXIII) получается с 90% выходом при нагревании *J*-кислоты с равным по весу количеством 40% раствора бисульфита натрия при 106° в течение 36 часов. При нагревании при 100—135° с дициандиамидом в пиридине *J*-кислота и γ -кислота (см. ниже) превращаются в соответствующие *N*-ди-гуанидиносоединения⁵⁰³

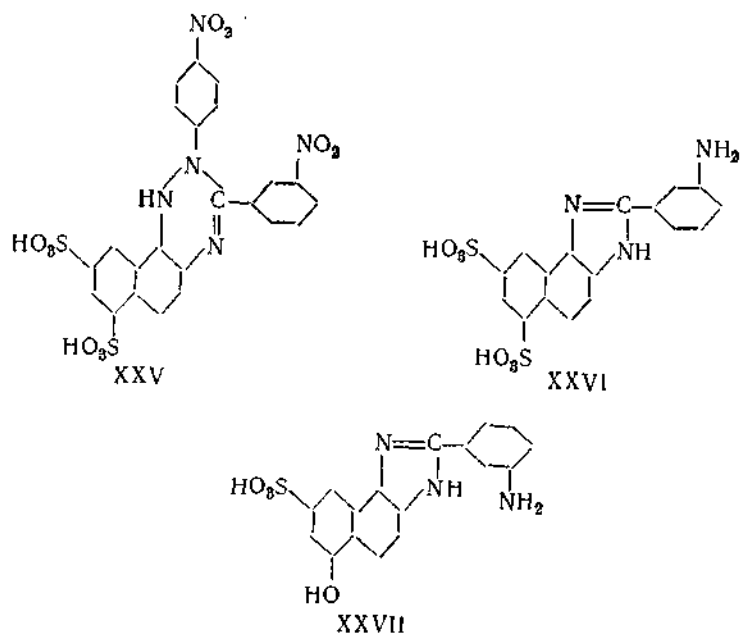


⁹ См. стр. 68.

⁵⁰³ Jacobs, Jolles and ICI, англ. пат. 585766.

При длительной обработке J-кислоты *n*-аминобензальдегидом в растворе полисульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S}_{1,7}$) при 103° образуется тиазольное производное (XXIV). *m*-Аминофенильный аналог получается соответственно из *m*-нитробензальдегида.^{9, 163}

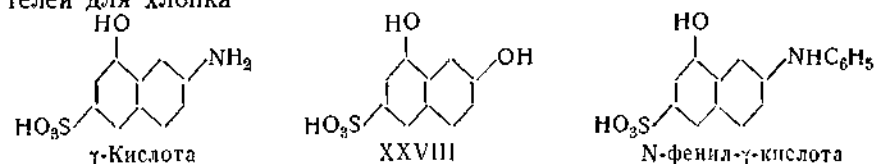
При конденсации *m*-нитробензальдегида с азокрасителем, полученным при сочетании 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты с диазотированным *n*-нитроанилином, образуется триазиновое производное (XXV). При восстановлении (XXV) железом и кипящей разбавленной соляной кислотой получается имидазол (XXVI) с выходом 95%; плавление последнего с 40% едким кали при 175° приводит к образованию 2-(3'-амино)-фенил-6-оксинафтимидазол-8-сульфокислоты (XXVII) с почти теоретическим выходом⁹



γ -Кислота, так же как и *H*-кислота, является очень ценным промежуточным продуктом для получения кислотных азокрасителей. γ -Кислота применяется даже чаще, чем *H*-кислота. Ниже приведено большое количество примеров красителей, полученных из γ -кислоты, различного типа и обладающих различными свойствами.

⁹ См. стр. 68.
¹⁶³ См. стр. 117.

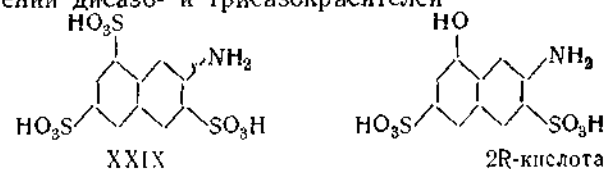
Она применяется, например, для получения прямых черных красителей для хлопка



γ -Кислота получается при щелочном плавлении амидо-G-кислоты. *N*-Фенил- γ -кислота, получающаяся при нагревании под давлением 1,7-диоксинафталин-3-сульфокислоты (XXVIII) с анилином и с солью анилина, применяется в качестве составляющей для получения коричневых азокрасителей для хлопка. Также применяются и другие *N*-замещенные производные γ -кислоты (например *N*-метил-, *N*- β -оксиэтил-, *N*-*n*-карбоксифенил и *N*-ацетил), но они являются менее ценными промежуточными продуктами, чем аналогичные производные *J*-кислоты.

4-Нитро-2-амино-1-нафтол-6-, 7- и 8-сульфокислоты получают восстановлением 2,4-динитросоединений сернистым натрием в присутствии хлористого магния.⁵⁰⁴

2-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота (XXIX) получается при запекании сульфата амидо-G-кислоты. При щелочном плавлении (XXIX) образуется 2*R*-кислота, имеющая ограниченное применение при получении дисазо- и трисазокрасителей



В качестве промежуточных продуктов для получения красителей в настоящее время применяются несколько диаминафталинсульфокислот: например 1,2-диаминафталин-5-сульфокислота, получающаяся при восстановлении цикловой пылью в аммиаке 2-бензолазо-1-нафтиламин-5-сульфокислоты и 1,5-диаминафталин-3,7-дисульфокислоты, синтезируемой нитрованием и восстановлением нафтиламин-2,6-дисульфокислоты. Эти промежуточные продукты имеют, однако, ограниченное применение.

Характеристика нафтиламин- и аминафтолсульфокислот. Нафтиламин и аминафтолсульфокислоты можно отличить друг от друга по флуоресценции водных растворов их натриевых солей и по окраске раствором хлорного железа и гипохлорита. В отличие от нафтиламинсульфокислот *N*-ацил (например *N*-ацетил)-производные образуют⁵⁰⁵ соли с ароматическими аминами. Нафтиламинсульфокислоты при взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой образуют сульфохлориды, из которых получают анилиды.

⁵⁰⁴ Siba, англ. пат. 487718.

⁵⁰⁵ Forster и др., J. Soc. Chem. Ind. 46, 224T (1927); 47, 155T, 157T (1928).

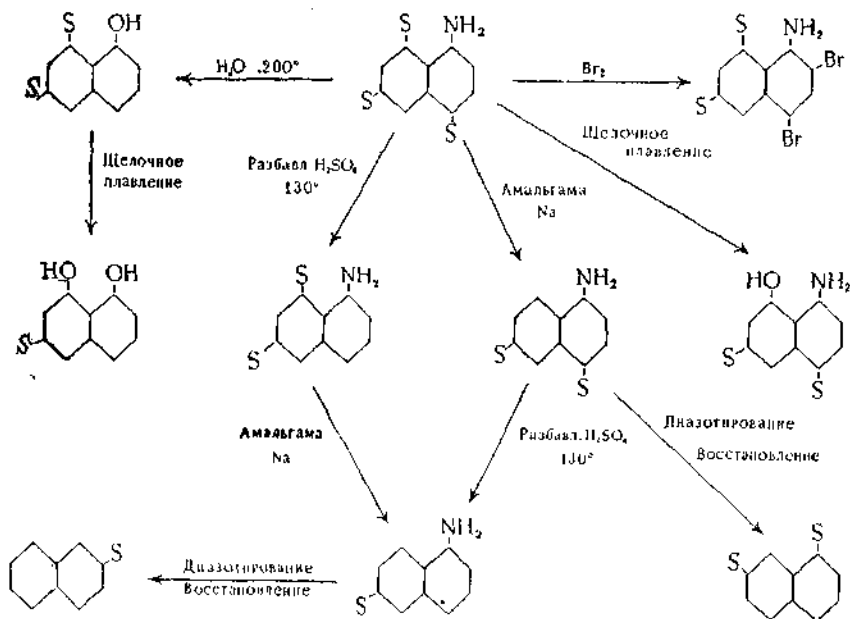
Анилиды, полученные из 1-нафтиламин-4-, 5-, 6-, 7- и 8-моносульфо-кислот, плавятся при 190, 171, 127—128, 146—147 и 139—140°. ⁵⁰⁶ Нафтиламинмоносульфокислоты образуют с бензилгуанидином хорошо кристаллизующиеся бесцветные соли с четкой температурой плавления. ⁵⁰⁷

Для того чтобы охарактеризовать аминсульфокислоты, их можно диазотированием и гидролизом превратить в соответствующие нафтолсульфокислоты, которые затем идентифицировать по указанному выше способу.

Реакции десульфирования и гидролиза, о которых говорилось при описании способов получения нафтиламин- и аминафтолсульфокислот, играют важную роль и при изучении их строения. Так положение amino- и сульфогрупп в 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоте вытекает из превращений, указанных в схеме 12. Замещение сульфогрупп идет по обычным общим правилам. Сульфогруппы, находящиеся в α -положении и особенно в пери-положении, наиболее легко замещаются гидроксидом при плавлении со щелочью. Кислоты, содержащие сульфогруппу в положении 3, образуют окситолуиловые кислоты при щелочном плавлении в жестких условиях.

СХЕМА 12

Превращение нафтиламинсульфокислот

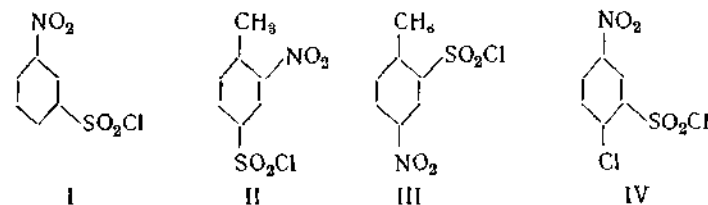


⁵⁰⁶ Heller, Sturm, J. prakt. Chem. (ii) 121, 193 (1929).
⁵⁰⁷ Perrot, Barghon, C. r. 225, 308 (1947).

1-Нафтиламин-3-сульфокислота при обработке 60% едким натром при 280° образует с хорошим выходом *o*-толуиловую кислоту. Замещение сульфогрупп водородом также происходит легче в α -положении; щелочные восстановительные агенты (амальгама натрия или цинка и едкий натр) действуют на пери-положение, тогда как на положение 4 действует кипящая разбавленная серная кислота. 1-Нафтиламин-4-сульфокислоты образуют производные 2,4-дибром-1-нафтиламина, при этом сульфогруппа в положении 4 замещается. ⁵⁰⁸ Эти кислоты можно анализировать титрованием диазотированным *n*-нитроанилином. Поведение аминафтолсульфокислот по отношению к солям диазония при сочетании их в кислых и щелочных средах является важным обстоятельством при получении азокрасителей. ⁵⁰⁹

АРИСУЛЬФОХЛОРИДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Бензол и толуолсульфохлориды рассматривались ранее. В качестве других промежуточных продуктов при получении красителей применяются: *m*-нитробензолсульфохлорид (I), 2-нитротолуол-4-сульфохлорид (II) и 4-нитротолуол-2-сульфохлорид (III). Все они получают¹⁰ при действии хлорсульфоновой кислоты (4 моля) на нитроуглеводород при 100° в течение нескольких часов. Продукты выделяются обработкой ледяной водой реакционных смесей, охлажденных до 20° ^{509a}



m-Нитробензолсульфохлорид получается с хорошим выходом из 4,4'-динитрофенил-дисульфида при обработке последнего хлором в присутствии концентрированных азотной и соляной кислот. ⁵¹⁰ 4-Хлорнитробензол-3-сульфохлорид (IV) получается при нагревании сульфокислоты с хлорсульфоновой кислотой (9,4 моля).

n-Ацетамидобензолсульфохлорид (V; т. пл. 149°) получается в больших количествах в качестве промежуточного продукта для

⁵⁰⁸ Heller и др., Angew. Chem. 43, 1132 (1930).

⁵⁰⁹ См. гл. XI.

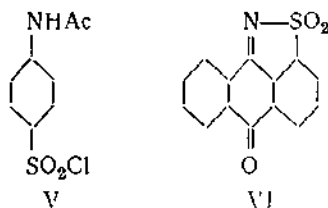
¹⁰ См. стр. 68.

^{509a} См. также British Celanese Co., англ. пат. 625757.

⁵¹⁰ Allied Chemical and Dyestuff, англ. пат. 602597; Верткейм, Синтезы органических препаратов 2, стр. 403, ИЛ, 1949.

сульфамидных препаратов. При действии на ацетанилид хлорсульфонозой кислоты (5 молей) при 15° выход достигает 80%.⁵¹¹

Антрахинонсульфохлориды получают при нагревании сухого сульфоната натрия с пятихлористым фосфором. В качестве растворителя при этой реакции применяется кипящая хлорокись фосфора. β-Соединение может быть также получено при нагревании β-сульфо-кислоты с хлорсульфонозой кислотой, тогда как с α-сульфо-кислотой эта реакция не идет



Моно- и дисульфохлориды трудно подвергаются гидролизу, — даже кипячение с водой в течение нескольких часов оказывает едва заметное действие. В то время как β-сульфохлорид (светложелтые пластинки с т. пл. 197°) взаимодействует с аммиаком как обычно с образованием сульфида, α-сульфохлорид (светложелтые пластинки с т. пл. 218°) образует производное изотиазола (VI).

Сульфохлориды ароматических аминов являются ценными продуктами для получения некоторых красителей. Сульфохлориды этого типа получают непосредственно из аминокантрахинонсульфо-кислот при действии пятихлористого фосфора; при этом защита аминогруппы не обязательна.⁵¹²

Сульфамидные, сульфоновые и арилсульфонатные группы вводятся в молекулу азокрасителей для улучшения их красящих свойств и получения красителя с большей прочностью.^{129, 508} Поэтому первичные амины, содержащие сульфамидные и сульфоновые группы,⁵¹³ часто применяются для диазотирования и сочетания или для превращения в пиразолоны, которые затем сочетаются с диазониевыми солями.

m-Аминобензолсульфамид (VII) получается при обработке (I) 25% аммиаком в водном растворе при 50—60° и восстановлении полученного продукта железом и соляной кислотой. При конденсации (I) с анилином в присутствии раствора ацетата натрия и известкового молока и последующем восстановлении получается *m*-аминобензолсульфанилид.

⁵¹¹ Смайлс, Стюарт. Синтезы органических препаратов 1, стр. 466, ИЛ, 1949.

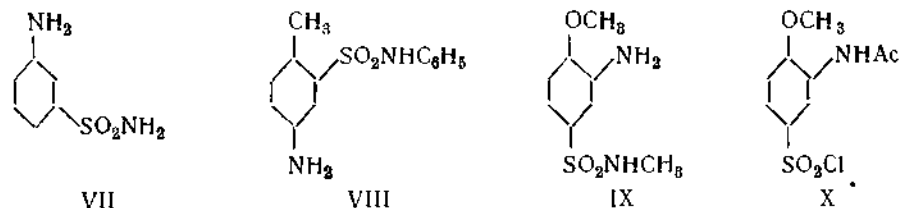
⁵¹² IG, англ. пат. 397190.

¹²⁹ См. стр. 105.

⁵⁰⁸ См. стр. 235.

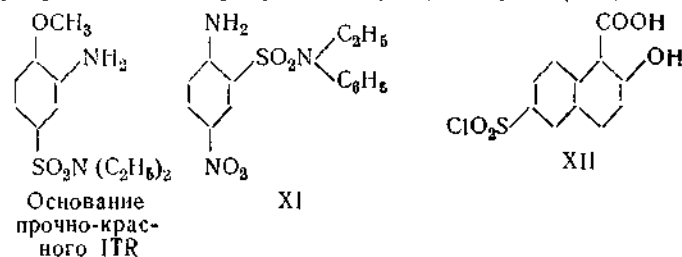
⁵¹³ См. гл. XVIII.

Подобным же образом из (III) получают *n*-толуидин-2-сульфанилид (VIII). Для получения *o*-анизидин-4-сульфонметиламида (IX) ацет-*o*-анизидид обрабатывают хлорсульфонозой кислотой; полученный сульфохлорид (X) конденсируют с 25%-водным метиламином при 25°, и ацетильную группу гидролизуют кипячением с водой, содержащей около 30% соляной кислоты и 12% серной кислоты, до образования прозрачного раствора

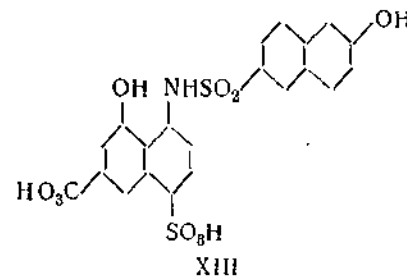


При замене метиламина этиламинном и дибутиламинном получают соответственно Основание прочно-красного ITR и *o*-анизидин-4-дибутилсульфамид. При конденсации (IV) с моноэтиланилином с последующей обработкой полученного продукта 25% аммиаком под давлением при 140° получается 4-нитроанилин-2-*N*-этилсульфанилид (XI).

При действии хлорсульфонозой кислоты на 2-окси-1-нафтольную кислоту при 30—35° образуется 6-сульфохлорид (XII)

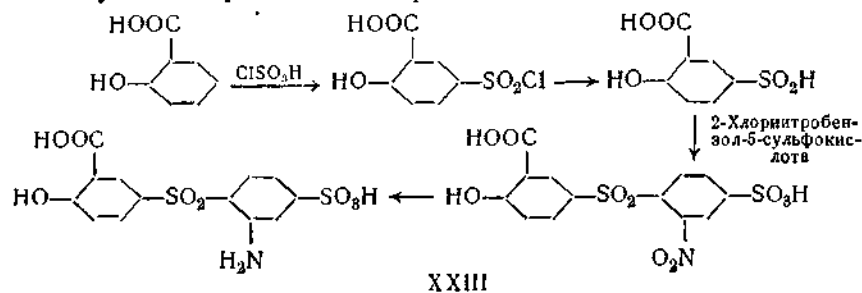


Основание прочно-красного ITR

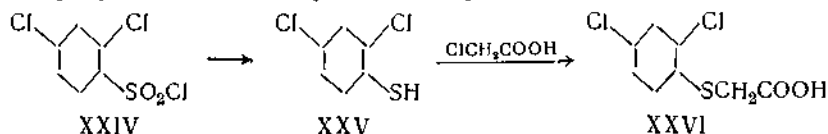


При конденсации (XII) с нейтральной натриевой солью К-кислоты в присутствии раствора ацетата натрия, при комнатной температуре, последующем подщелачивании (на фенолфталеин) и нагревании происходит декарбоксилирование и образование соответствующего ариламида 2-нафтол-6-сульфо-кислоты, которая

приведенных ниже реакций,¹⁰ является промежуточным продуктом для получения пиразолоновых красителей



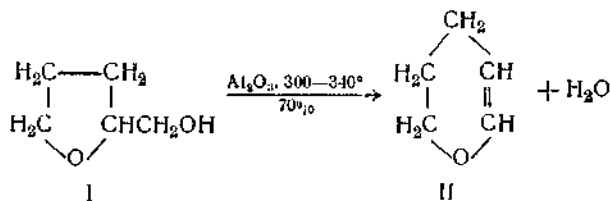
Тиофенолы. Сульфохлориды являются ценными промежуточными продуктами для производства тиофенолов, тиогликолевых кислот и производных тиоиндоксила. Так, тиофенол (C_6H_5SH , т. кип. $169,5^\circ$) получается с 91% выходом при восстановлении бензолсульфохлорида цинковой пылью и концентрированной серной кислотой;⁵²¹ из 2,4-дихлорбензолсульфохлорида (XXIV) при восстановлении цинковой пылью и разбавленной серной кислотой при 95° образуется соответствующий тиофенол (XXV)



При конденсации (XXV) с хлоруксусной кислотой в растворе едкого натра вначале при $0-5^\circ$, а затем при 95° и последующем подкислении образуется 2,4-дихлорфенилтиогликолевая кислота (XXVI).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА И ПИРАНА

В связи с большим масштабом производства⁵²² фурфурола и близких к нему соединений, получаемых из агротехнических отходов, содержащих пентозаны, эти соединения находят теперь применение в промышленности органической химии



¹⁰ См. стр. 68.

⁵²¹ Vogt (1861); Адамс, Марвел, Синтезы органических препаратов I, стр. 381, ИЛ, 1949.

⁵²² Peters (jr.); Ind. Eng. Chem. 28, 755 (1936).

При дегидратации тетрагидрофурурилового спирта (I) образуется с хорошим выходом 2,3-дигидропиран⁵²³ (II), поэтому производные пирана также заслуживают внимания.⁵²⁴ Тетрагидрофуриламмин применяется для конденсации с лейкохинизарином при получении красителей для ацетилцеллюлозы.⁵²⁵

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Хотя алифатические соединения, используемые главным образом в промышленности органической химии при производстве синтетического каучука, пластических масс и др., не являются предметом рассмотрения данной книги, однако следует остановиться на некоторых представителях, которые могут быть использованы в химии красящих веществ в качестве реагентов или растворителей. Нефтяная промышленность и промышленность синтетической химии, основанные на ацетилене, наводнили химикатами все отрасли органической химической промышленности,^{525а} и в этом отношении промежуточные продукты для синтетических красителей не являются исключением. Существенной особенностью производства алифатических соединений является применение каталитических реакций, особенно в газовой фазе, и, как следствие этого, развитие непрерывных процессов и быстрое снижение стоимости. Цель этой главы — привлечь внимание читателей к очень ценным работам, посвященным обзору развития этих производств в Германии, опубликованным в послевоенное время.

Среди алифатических соединений, производившихся IG, можно указать на следующие: этилацетат из ацетальдегида и этилата алюминия;⁵²⁶ ацетон (выход 95%) при обработке паров уксусной кислоты при 400° окисью церия;⁵²⁷ изопропиловый спирт при гидратации пропилена;⁵²⁸ бутанол из ацетальдегида через кротоновый альдегид;^{529, 530} диэтиламин (выход 90%) при пропускании ацетальдегида, водорода и аммиака над никелевым (или хромо-никелевым) катализатором при $110-150^\circ$ с рециркуляцией моно- и триэтиламинов,^{531, 532} а также ряд хлорированных углеводородов (хлористый метил, хлороформ, трихлорэтилен, тетрачлорацетилен и т. д.^{533, 529}

⁵²³ Софер, Андрус, Синтезы органических препаратов 3, стр. 176, ИЛ, 1952; см. также ICI, англ. пат. 547334.

⁵²⁴ Annual Rerts Soc. Chem. Ind. London 31, 102 (1946).

⁵²⁵ Eastman Kodak, ам. пат. 2337566.

^{525а} См. Goldstein, The Petroleum, Chemicals Industry, London, 1949.

⁵²⁶ BIOS 843.

⁵²⁷ CLOS Item 22, File XXVI-54.

⁵²⁸ FIAT 968.

⁵²⁹ CLOS Item 22, File XXV-20.

⁵³⁰ BIOS 713.

⁵³¹ FIAT 1081.

⁵³² BIOS 757.

⁵³³ BIOS 851, 929, 1056.

Использование IG ацетилена в синтезе органических промежуточных продуктов описано в нескольких информационных изданиях.^{534, 535} Среди полученных продуктов имеются бутадиев, сукциновая, глутаровая и адипиновая кислоты, малеиновый ангидрид, поливинилпирролидон («перистон», заменяет плазму крови), винилхлорид, акрилонитрил, акриловые эфиры и этилен. Широкое применение ацетилена⁵³⁶ для химических синтезов оказалось возможным благодаря открытию IG способов работы с ацетиленом под давлением и при высоких температурах. Оно связано также с возможностью разбавления ацетилена инертными газами (например азотом).

Фосген (COCl_2 ; бесцветный, сильно токсичный газ, превращающийся в жидкость при температуре ниже 8°) получается при смешении окиси углерода и хлора в присутствии активированного древесного угля при $300\text{--}400^\circ$ в освинцованных стальных реакторах. Выделяется из реакционной смеси сжижением.¹⁴⁶

Диметилсульфат (т. кип. 188°), производство которого фирмой IG в Гёхсте достигало около 3 млн. фунтов, получают непрерывным способом, при котором диметиловый эфир и серный ангидрид (взятые в стехиометрических количествах) вводятся в диметилсульфат; температура реакции поддерживается при этом в 40° . При перегонке под вакуумом над безводным сульфатом натрия получается чистый диметилсульфат (99%).

Формальдегид (т. кип. -21°) применяется в производстве красящих веществ в качестве метилирующего и конденсирующего агента. Он производится в больших количествах и является промежуточным продуктом при получении бакелита и некоторых других веществ. Фирмой IG (Людвигсгафен) был недавно описан процесс его производства, рассчитанный на выпуск 100 т формальдегида в день.^{332, 535, 537, 538} Этот процесс основан на дегидрогенизации метанола при 640° в присутствии воздуха и пара, с применением в качестве катализатора чистого серебра.

Формаид является промежуточным продуктом при получении акрилонитрила, из которого производится синтетический каучук

⁵³⁴ BIOS 350, 354, 358, 359; CIOS Item 22, File XXX-83, File XXVI-51.

⁵³⁵ CIOS Item 22, File XXII-20.

⁵³⁶ Обзор литературы по производству ацетилена, данные по взрывоопасности ацетилена и некоторых смесей и применение ацетилена для винилирования, этилирования, карбоксилирования и циклической полимеризации см. Hapford, Fuller, Ind. Eng. Chem. 40, 1171 (1948); Bergmann, The Chemistry of Acetylene and Related Compounds, Interscience, New York, 1948; Advances in Acetylene Chemistry, Technical Report from Reconstruction Finance Corporation; Office of Rubber Reserve, Research and Development Section, 1945; Copenhagen, Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, New York, 1949; Reppe, Acetylene Chemistry, New York, 1949.

¹⁴⁶ См. стр. 112.

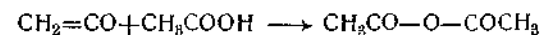
³³² См. стр. 167.

⁵³⁷ BIOS 978.

⁵³⁸ BIOS 1331.

«Буна N». В качестве промежуточного продукта для производства красителей он применяется мало. Его получают в результате взаимодействия метилформиата с аммиаком.^{539, 540} Метилформиат образуется при действии на метиловый спирт окиси углерода под давлением ($98\text{--}110^\circ/200$ атм) в присутствии 1% этилата натрия.⁴¹⁸

Уксусная кислота и уксусный ангидрид применяются в производстве красящих веществ в больших количествах для ацетилирования. Уксусная кислота производится при непрерывном окислении ацетальдегида при 50° в присутствии в качестве катализатора ацетатов марганца и церия. Выход 96%.^{530, 541} Ацетальдегид получается из ацетилена гидратацией в присутствии соли ртути* или окислением этанола воздухом над серебряным катализатором или дегидрированием этанола при испарении его над медью при температуре около 280° . В дополнение к обычно применяемому методу получения ацетальдегида гидрированием ацетилена в присутствии в качестве катализатора ртути IG разработан способ без применения ртути. При взаимодействии ацетилена и метилового спирта в присутствии гидрата окиси калия при 160° и 16 атмосфер образуется метилово-виниловый эфир, который после гидролиза 0,25% серной кислотой дает ацетальдегид и метиловый спирт. Ацетальдегид очищается с помощью перегонки, а метиловый спирт возвращается вновь на первичную операцию.^{535, 542} Новый процесс производства уксусного ангидрида заключается во взаимодействии кетена с уксусной кислотой



IG (Дормаген) было описано получение уксусного ангидрида из уксусной кислоты.⁵⁴³ Пары ледяной уксусной кислоты при $600\text{--}720^\circ$ дегидратируются с образованием кетена (в присутствии триэтилфосфата в качестве катализатора), который затем поглощается ледяной уксусной кислотой. Таким образом получается 90% уксусный ангидрид. После перегонки чистота его достигает 95—97%. Кетен-газ получается в лаборатории при пиролизе ацетона, проводящемся или на «кетеновой лампе»⁵⁴⁴ или в других аппаратах.⁵⁴⁵ Кетен бурно

⁵³⁹ FIAT 925.

⁵⁴⁰ О свойствах формаида см. Magill, Ind. Eng. Chem. 26, 611 (1934).

⁴¹⁸ См. стр. 191.

⁵³⁰ См. стр. 241.

⁵⁴¹ BIOS 75.

* [Реакция Кучерова. — Прим. редактора].

⁵³⁵ См. стр. 242.

⁵⁴² BIOS 370.

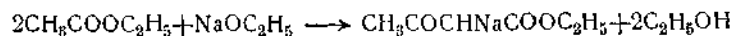
⁵⁴³ FIAT 145; см. также герм. пат. 403863.

⁵⁴⁴ Williams, Hurd, J. Org. Chem. 5, 122 (1940).

⁵⁴⁵ Хёрд, Синтезы органических препаратов 1, стр. 226 ИЛ, 1949.

взаимодействует с фенолами, аминами и т. д. с образованием ацетильных производных с прекрасным выходом. Так при пропускании кетена в растворенный в эфире анилина получается ацетанилид.⁵⁴⁵ Дикетен ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CO}$, т. кип. 67—69°/92 мм) применяется для синтеза производных ацетоуксусной кислоты — арилэтидов ацетоуксусной кислоты.* Они применяются для получения желтых красителей и пигментов при сочетании с солями диазония.¹²⁹ Дикетен получается^{546—548} при димеризации кетена при пропускании последнего в ацетон, охлажденный сухим льдом и ацетоном. Температура раствора затем поднимается до комнатной. Имеется работа по описанию «Wacker-процесса» IG по производству кетена и дикетена.⁵⁴⁹ Уксусная кислота, смешанная с 0,4% триэтилфосфатом в качестве катализатора, дегидратируется с образованием кетена при пропускании паров кислоты под давлением 200—300 мм через спираль при 730—750° (контактное время 0,5—1,0 сек.); кетен, стабилизированный пиридином или аммиаком, отделяется от уксусной кислоты и уксусного ангидрида и димеризуется при пропускании в дикетен при 20° (в алюминиевом абсорбере).

Ацетоуксусный эфир (т. кип. 180°) является ценным промежуточным продуктом для красителей, пигментов и фармацевтических препаратов.⁵⁵⁰ Ацетоуксусный эфир получается с выходом 80% при конденсации этилацетата в присутствии этилата натрия, при этом образующийся в результате реакции спирт удаляется⁵⁵¹



По способу IG (в Гёхсте) вначале готовят 20% раствор этилата натрия растворением едкого натра в спирте, потом прибавляют бензол и воду отгоняют в виде азеотропной смеси. Затем раствор выпаривают досуха в токе азота; полученный безводный этилат натрия применяется для реакции с сухим этилацетатом при кипячении. Этилацетат подается непрерывно, пока не отгонится весь образовавшийся спирт, и процесс считается законченным, когда дистиллат представляет собой чистый этилацетат. Суспензию

⁵⁴⁵ См. стр. 243.

* [Дикетен применяется также для синтеза пиразолоновых производных. Детально исследованы процессы получения и физико-химические свойства растворов дикетена в ацетоне, кетена в дикетене и т. д., см. М. С. Динабург и Б. А. Порай-Кошиц, ЖГХ 28, 548 (1955); 28, 664 (1955). — Прим. редактора].

¹²⁹ См. стр. 105.

⁵⁴⁶ Уильямс, Крипницкий, Синтезы органических препаратов 3, стр. 180, ИЛ, 1952.

⁵⁴⁷ Carbide and Carbon Chemicals Corp., англ. пат. 410394.

⁵⁴⁸ Получение кетенов и димеров кетена см. Хенфорд, Зауер, Органические реакции, т. III, стр. 110, ИЛ, 1951.

⁵⁴⁹ BIOS 749.

⁵⁵⁰ Лабораторный способ получения ацетоуксусного эфира см. Инглис, Робертс, Синтезы органических препаратов I, стр. 73, ИЛ, 1949.

⁵⁵¹ Roberts, McElvain, JACS 59, 2007 (1937).

натриевой соли ацетоуксусного эфира в этилацетате разлагают серной кислотой и полученный ацетоуксусный эфир подвергают вакуум-перегонке. Выход его 85—87%, считая на едкий натр.* Шавелевоуксусный эфир, применяемый для пиразолоновых красителей, получается в виде натриевой соли при конденсации этилацетата с диэтилоксалатом в присутствии этилата натрия при 70° с отгонкой образующегося спирта под вакуумом. При этом в качестве растворителя можно применить бензол.

Этилен (т. кип. —102,4°) представляет собой основное ценное сырье для производства органических препаратов и в настоящее время производится в большом количестве различными способами: дегидратированием этанола, крекингом этана⁵⁵² и гидрированием ацетиленом.^{332, 535, 537}

Окись этилена (т. кип. 13,5°/746,5 мм) получается^{332, 553} при действии кислорода на этилен при 200—240° в присутствии серебра в качестве катализатора или при превращении этилена вначале в хлоргидрин при взаимодействии с хлором и водой при 60° с последующей обработкой хлоргидрина гашеной известью при 95°. Этиленбромгидрин (2-бромэтанол) легко получается⁵⁵⁴ из 46% бромистоводородной кислоты и окиси этилена. Он применяется в лаборатории в качестве реактива для введения β-оксиэтильного радикала. Применение продуктов, полученных из окиси этилена (см. схему 13), хорошо известно. Этиленгликоль применяется как антифриз, диоксан и целлозольвы — в качестве растворителей, этаноламины — как органические щелочи, реактивы для синтезов и промежуточные продукты для получения моющих средств и эмульгирующих веществ.

При действии сернистого натрия на этиленхлоргидрин образуется β-тиодигликоль ($\text{HCOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, т. кип. 164—166°/20 мм),⁵⁵⁵ представляющий собой ценный растворитель, применяемый при печати хлопчатобумажной ткани кубовыми красителями. При взаимодействии газообразной окиси этилена и сероводорода в растворе тиодигликоля при 45—60° образуется тиогликоль с количественным выходом.⁵⁵⁶ Соответствующий дихлорид, получающийся при обработке нетоксичного тиодигликоля соляной

* [Удобнее получать ацетоуксусный эфир из дикетена и этилового спирта в присутствии пиридина. — Прим. редактора].

⁵⁵² BIOS 877.

⁵³² См. стр. 241.

⁵³⁵ См. стр. 242.

⁵³⁷ См. стр. 242.

⁵⁵³ McVee, Haas, Wiseman, Ind. Eng. Chem. 37, 432 (1945); BIOS 686; 360.

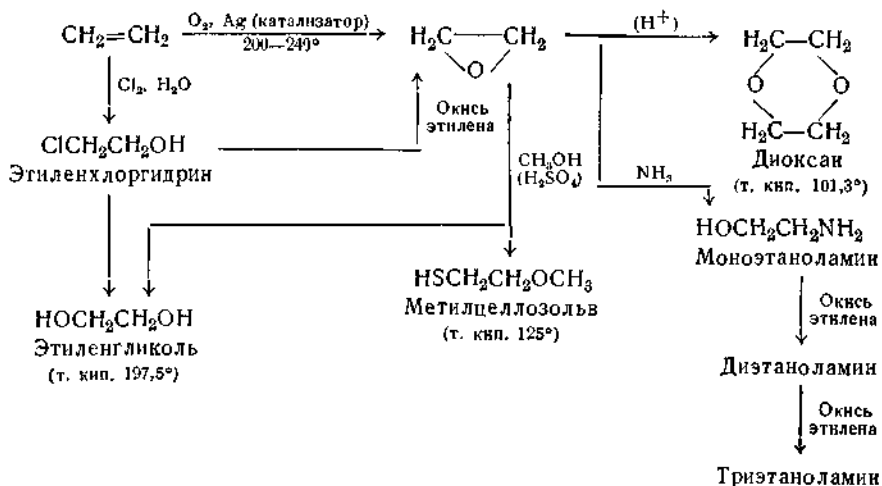
⁵⁵⁴ Тэйер, Марвел, Хайерс, Синтезы органических препаратов I, стр. 528, ИЛ, 1949.

⁵⁵⁵ Meyer (1886); Фабер, Миллер, Синтезы органических препаратов 2, стр. 453, ИЛ, 1949.

⁵⁵⁶ Woodward, JCS 1892 (1948).

СХЕМА 13

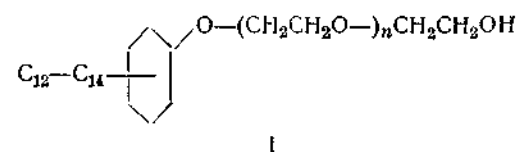
Продукты, получающиеся из окиси этилена



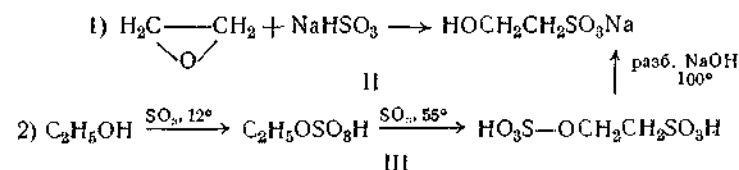
кислотой, представляет собой хорошо известный отравляющий газ «иприт». β-Фенилэтиловый спирт является ценным парфюмерным веществом, которое находится в розовом масле. Он получается^{235, 557} с 55—60% выходом при конденсации бензола с окисью этилена в присутствии хлористого алюминия при 5°; при этом получаются два побочных продукта: β-фенилэтилхлорид и дибензил.

β-Фенилэтиловый спирт получается также при действии окиси этилена на фенилмагниихлорид. При действии одного моля окиси этилена на фенол получается монофениловый эфир гликоля (C₆H₅OCH₂CH₂OH), обладающий бактериостатическим и бактерицидным действием («феноксетол»). При конденсации С-алкилфенолов с окисью этилена IG получала ряд смачивающих веществ и детергентов («игепалы»); они имеют то преимущество, что для их получения не требуются жиры. Их общая формула (I) содержит или одну длинную С-алкильную цепь из 12—14 углеродных атомов или две более короткие, состоящие из 6—7 углеродных атомов, где n = 5—8 или 8—11, в зависимости от того применяется ли детергент для шерсти или для хлопка; гидроксильные группы могут быть переведены в сернокислые эфиры. Продукты, идущие в про-

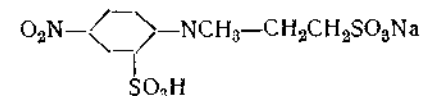
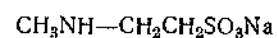
дажу, представляют собой смесь (I) с более растворимыми натриевыми солями сернокислых эфиров⁵⁵⁸



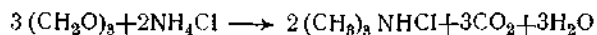
Натриевая соль β-оксиэтилсульфоната (II) является промежуточным продуктом для получения таких смачивающих веществ, как Игепон А (IG). Для ее получения существуют два метода:⁶ 1) взаимодействие окиси этилена с бисульфитом натрия и 2) действие 100% олеума на этанол с последующим образованием этилсерной кислоты и сернокислого эфира β-оксиэтилсульфокислоты (III), при гидролизе которой образуется II



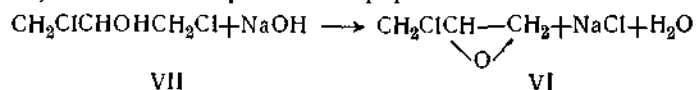
При действии на (II) 25% водного раствора метиламина в присутствии небольшого количества едкого натра при 280° и 200 атмосферах осуществляется непрерывный процесс получения натриевой соли (IV) N-метилтаурина. Если вместо метиламина применить аммиак, то аналогичным образом получится таурин.⁵⁵⁹ N-Олеил производное (IV) представляет собой хорошо известное смачивающее вещество, Игепон Т (IG); (IV) применяется также при получении промежуточных продуктов для красителей для ацетилцеллюлозы. Примером такого промежуточного продукта может служить 4-нитро-2-сульфопенилметилтаурин (V), получающийся при нагревании (IV) с 4-хлорнитробензол-3-сульфокислотой в водном растворе при 100° в присутствии жженой магнезии.⁶ При восстановлении образуются соответствующие амины, из которых получают азокрасители для ацетилцеллюлозы

⁵⁵⁸ BIOS 418.⁶ См. стр. 68.⁵⁵⁹ Лабораторный способ получения таурина из дибромиды этилена см. Марвелл, Спарберг, Бэйли, Синтезы органических препаратов 2, стр. 124, 441, ИЛ, 1949.²³⁵ См. стр. 139.⁵⁵⁷ Saico, ам. пат. 2125490; Dow Chemical Co., англ. пат. 487038; IG, англ. пат. 457022.

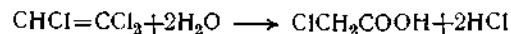
Алкиламины (особенно моно-, ди- и триметиламины)⁵⁶⁰ получают прямо из аммиака и спирта в присутствии дегидратирующих катализаторов.⁵⁶¹ Хорошим способом получения алкиламинов является каталитическое гидрирование нитрилов (в присутствии никеля Ренея), которые, в свою очередь, получают при пропускании смеси паров алифатической кислоты и аммиака над алюминиевым катализатором при температуре около 400°. Избыточный аммиак рециркулирует, и при оптимальных условиях превращение проходит с выходом 99%. Высшие жирные амины получают при гидрировании амидов или аммиачных солей в жидкой фазе с применением в качестве катализатора⁵⁶² хромита меди. Хорошим лабораторным способом получения солянокислого метиламина является взаимодействие формалина с хлористым аммонием при 104° в течение нескольких часов;⁵⁶³ солянокислый триметиламин (и из него триметиламин) получается при нагревании⁵⁶⁴ параформальдегида с хлористым аммонием при 85—160°.



Глицерин применяется в производстве красящих веществ при получении ценного промежуточного продукта — бензантрона. Так же, как этиленхлоридин и окись этилена, при производстве промежуточных продуктов для красителей для ацетилцеллюлозы применяется эпихлоргидрин (VI; т. кип. 115—117°). (VI) получается с выходом 80% при обработке α-дихлоргидрина глицерина (VII)⁵⁶⁵ едким натром⁵⁶⁶ в эфире



Хлоруксусная кислота (т. пл. 63°; т. кип. 189,5°) получается^{235, 566—568} при гидролизе трихлорэтилена 75% серной кислотой при 130—140°



⁵⁶⁰ Методы разделения метиламинов см. IG, англ. пат. 421486; 422139; 422563—4; 425486; 435404; du Pont, англ. пат. 436874.

⁵⁶¹ du Pont, англ. пат. 384714; 410500; IG, англ. пат. 406700; R ò h m and Haas Co., англ. пат. 399201; 394475.

⁵⁶² Adkins, Wojcik, JACS 56, 247 (1934).

⁵⁶³ Марвел, Дженкинс, Синтезы органических препаратов I, стр. 249, ИЛ, 1949.

⁵⁶⁴ Адамс, Браун, Марвел, Синтезы органических препаратов I, стр. 401, 404, ИЛ, 1949.

⁵⁶⁵ Коуант, Квейль, Синтезы органических препаратов I, стр. 213, ИЛ, 1949.

⁵⁶⁶ Кларк, Хартман, Синтезы органических препаратов I, стр. 527, ИЛ, 1949.

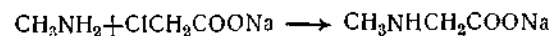
²³⁵ См. стр. 139.

⁵⁶⁷ CIOS Item 22, File XXVI-11.

⁵⁶⁸ FIAT 1059.

или по старому способу хлорированием уксусной кислоты в присутствии 3% уксусного ангидрида и 0,7% серы.⁵⁶⁹

При размешивании раствора натриевой соли хлоруксусной кислоты с большим избытком водного метиламина (15 молей) при 15° в течение 24 часов, после подщелачивания, отгонки избытка метиламина и упаривания раствора выделяется саркозин (в виде 18—19% раствора натриевой соли).⁶



Саркозин применяется для стабилизации диазониевых солей.⁴¹

При взаимодействии первичного или вторичного ароматического амина с акриловой, метакриловой, кротоновой или аналогичной ненасыщенной кислотой образуется аминокислота; таким образом из анилина и акриловой кислоты образуется β-анилинопропионовая кислота. Вместо ненасыщенных кислот применяются их эфиры, амиды или нитрилы. Возможно, что некоторые из этих аминокислот и их производных могут представить интерес в качестве промежуточных продуктов⁵⁷⁰ для получения красителей. Эта реакция может служить способом введения в промежуточные продукты и красители водорастворимых групп.

⁵⁶⁹ BIOS 929.

⁶ См. стр. 68.

⁴¹ См. стр. 76.

⁵⁷⁰ IG, англ. пат. 478304

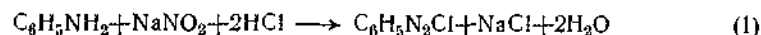
Глава IV

ДИАЗОТИРОВАНИЕ И СОЛИ ДИАЗОНИЯ

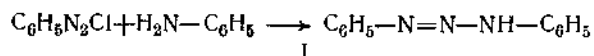
В 1860 г. * Петером Гриссом была открыта способность первичных ароматических аминов превращаться в соли диазония при обработке азотистой кислотой. Диазониевые соли являются необходимой ступенью для получения азокрасителей и используются в лабораторной и производственной технике также для замещения аминогруппы гидроксилом, галоидом, нитрильной и другими группами.

МЕТОДЫ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

Диазотирование¹⁻³ протекает по уравнению (1)



При этом нитрит натрия применяется в теоретически необходимом количестве, кислота же берется в избытке, во избежание неполного диазотирования и конденсации соли диазония с непродиазотированным амином, с образованием диазоаминосоединения (I)⁴



Избыток минеральной кислоты также стабилизирует соль диазония, предотвращая ее разложение, сопровождающееся вторичными реакциями.

Обычно необходимо применять 2,5—3 моля кислоты на 1 моль амина, но для многих аминов, например таких, как *n*-нитроанилин, берут избыток 6—7 молей. Для того, чтобы диазотирование прошло полностью, амин должен находиться либо в растворе водной кислоты, либо в виде очень тонкого суспенза солянокислого амина. Солянокислый аминоазотолуол легко диазотируется, если основание

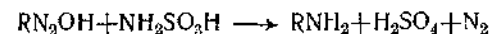
* [В 1858 г. (см. Н. Н. Ворожцов, «Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей», стр. 48, Госхимиздат, 1950. — Прим. редактора).

¹⁻³ Обзор по получению, свойствам и строению диазосоединений см. (1) Hantzsch, Reddell, Die Diazoverbindungen, Berlin, 1921; (2) Саундерс, Ароматические диазосоединения и их техническое применение, Москва, 1938; (3) Holzsch, Die Aromatischen Diazoverbindungen, Stuttgart, 1947.

⁴ Хартман, Дикки, Синтезы органических препаратов 2, стр. 172, ИЛ, 1949.

предварительно нагревать с 3—5% соляной кислотой при 90—100° в течение нескольких минут.⁵ Прибавление нитрита натрия проводится при 0—5°, вследствие нестабильности диазониевых солей; более высокая температура — до 20°, а иногда и выше — применяется лишь для некоторых солей диазония.

Незначительный избыток азотистой кислоты в конце диазотирования определяют с помощью иодокрахмальной бумажки.⁶ Кроме нее можно использовать также и 4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-сульфон, дающий с азотистой кислотой синее окрашивание; * это вещество является даже более чувствительным реактивом, чем иодокрахмальная бумажка. Раствор соли диазония должен по возможности быстро использоваться для сочетания или других реакций. Прозрачность раствора и отсутствие пены являются признаками удачно проведенного диазотирования без разложения диазосоединения. Однако перед использованием раствор диазониевой соли обычно фильтруют. На производстве диазотирование проводится в деревянных чанах или в гуммированных аппаратах, так как металл катализирует разложение солей диазония. Диазосоединения разлагаются также при нагревании и при действии света. Небольшой избыток азотистой кислоты в конце диазотирования обычно не мешает реакции сочетания, но в том случае, если избыток азотистой кислоты может реагировать со второй компонентой, его разрушают с помощью мочевины. Для этой цели применяют также сульфаминовую кислоту. Так поступают при крашении кожи и при получении азопигментов ярких оттенков.⁷ Однако некоторые соли диазония реагируют с сульфаминовой кислотой⁸ даже в растворе крепкой кислоты, согласно уравнению



Легкость диазотирования зависит от основности аминов. Амины с электрофильными заместителями, обладающие малой основностью (например 2,4-динитро-анилин, 2,6-дибром-4-нитроанилин), диазотируются только в особых условиях. Затруднения при диазотировании возникают также, если амин обладает большим молекулярным весом, если он плохо растворим в разбавленной кислоте или быстро окисляется. Ниже приведены некоторые способы диазотирования аминов, которые не диазотируются в обычных условиях.

1. Амин (например 2,4-динитроанилин) прибавляют к раствору нитрита натрия в концентрированной серной кислоте. Шутиссен⁹

⁵ Richardson and du Pont, ам. пат. 2346508.

⁶ BIOS 961.

* [А. Е. Порай-Кошиц и Л. В. Червинская предлагают применение красителей, содержащих остаток дифениламина (например Метаниловый желтый) в качестве индикаторов на свободную азотистую кислоту (ср. Анилинорасочная промышленность 3, 337 (1953). — Прим. редактора].

⁷ Lubs and du Pont, ам. пат. 2160882.

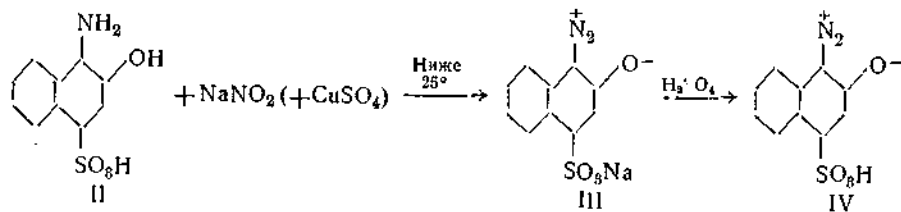
⁸ Grimmel, Morgan, JACS 70, 1750 (1948).

⁹ Schoutissen, JACS 55, 4531, 4535 (1933).

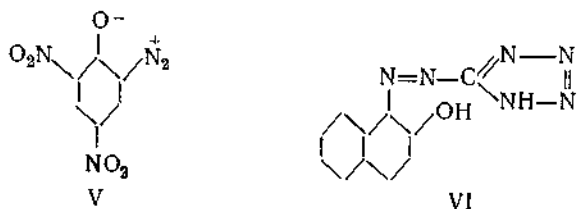
показал, что при некотором изменении этого способа удается легко диазотировать *n*-аминобензальдегид, *n*-фенилендиамин и трихлор-*n*-фенилендиамин. Для этого амин растворяют в концентрированной серной кислоте, охлаждают до 0°, обрабатывают нитрозилсерной кислотой (получаемой растворением нитрита натрия в концентрированной серной кислоте) и затем выливают в фосфорную кислоту ($d = 1,70$) при 0°. Через 30 минут прибавляют мочевины и реакционную смесь выливают в лед, причем получают прозрачный раствор диазониевой соли.

2. Очень мелко измельченное основание (например α -аминоантрахинон)¹⁰ затирают в пасту с концентрированной соляной кислотой при кипячении, затем при охлаждении прибавляют нитрит натрия и через 20 минут смесь выливают в воду при 10°.

3. *o*-Аминофенолы и *o*-аминонафтолы, являющиеся промежуточными продуктами для получения протравных азокрасителей, при диазотировании в обычных условиях окисляются. Поэтому диазотирование их проводится в присутствии медной соли, как показано на примере 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (II), являющейся ценным промежуточным продуктом для красителей, подвергающихся обработке металлом. При прибавлении (II) в виде жидкой пасты к раствору нитрита натрия, содержащему сульфат меди (около 0,3% от веса II), образуется (III). Затем смесь осторожно подкисляют серной кислотой и раствор становится прозрачным. При прибавлении избытка серной кислоты выделяется (IV), представляющий собой продукт серо-песочного цвета; он не разлагается при сушке при 50° и устойчив при хранении^{10а}.



Пикраминовая кислота также образует при обработке азотистой кислотой диазooksь, являющуюся ангидридом «диазодинитрофенола» (V)



¹⁰ Moualim, Venkataraman, инд. пат. 33261.
^{10а} BIOS 1363.

Диазодинитрофенол — сильное взрывчатое вещество —¹¹ получается в виде расплывающихся кристаллов при диазотировании соли пикраминовой кислоты в присутствии ароматических аминов или фенолов (например маточных растворов после осаждения диазодинитрофенола, содержащих продукты разложения последнего щелочью).¹²

4. Пикрамид (2,4,6-тринитроанилин) диазотируется без разложения нитрозилсерной кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты.¹³ Амины, способные нитрозироваться в ядро при диазотировании в растворе серной кислоты, можно гладко продиазотировать в смеси серной и ледяной уксусной кислот с выделением сульфата диазония в кристаллическом виде при прибавлении эфира.¹⁴ Сульфат диазония отфильтровывают и промывают эфиром или этилацетатом. Выход колеблется в пределах от 70 до 100%. Таким способом можно диазотировать все трудно диазотирующиеся амины, включая нитро- и бромнафтиламины.¹⁵ Типичный способ такого диазотирования осуществляется следующим образом: холодный раствор амина (1 г) в ледяной уксусной кислоте (10 мл) размешивают с раствором необходимого количества нитрита натрия (обычно 1 г) в серной кислоте (5 мл, $d = 1,84$) при 0°. Через 10—30 минут диазотирование считается законченным. Затем в раствор добавляют эфир (50 мл или больше) и выделившийся сульфат диазония отфильтровывают. Остаток кислоты удаляют промывкой сначала смесью эфира и раствора ледяной уксусной кислоты, а затем эфиром. К раствору нитрозилсерной кислоты¹⁶ можно добавить раствор амина в пиридине или в хинолине.

5. В качестве лабораторного способа (если неприменимы другие методы) Кневенагель предлагает способ¹⁷ получения солей диазония в твердом состоянии суспендированием соли сухого амина в спирте (или ледяной уксусной кислоте)¹⁸ и обработкой алкилнитритом. При этом соль диазония осаждается прибавлением эфира. Если из-за выделяющейся во время реакции воды соль диазосоединения выделяется в виде липкой массы, то в реакционную смесь можно прибавлять несмешивающийся с водой растворитель (такой, как четыреххлористый углерод или бензол) в смеси с дегидратирующим агентом, например с сульфатом натрия.¹⁹

Кроме диазотирования первичных аминов, соли диазония можно получать и другими способами, например окислением арилгидразинов

¹¹ Dehn, ам. пат. 1404687.

¹² Alexander, ам. пат. 2103926.

¹³ Misslin, Helv. Chim. Acta 3, 626 (1920).

¹⁴ Hodgson, Walker, JCS 1205, 1620 (1933), Hodgson, Turner, JCS 86 (1943).

¹⁵ Hodgson, Mahadevan, JCS 325 (1947).

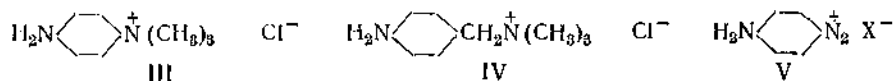
¹⁶ de Mill, van Zandt, JACS 58, 2044 (1936).

¹⁷ Ber. 23, 2995 (1890).

¹⁸ Hantzsch, Jochem, Ber. 34, 3337 (1901); см. также Schoutissen, Rec. trav. chim. 40, 763 (1921).

¹⁹ Ciba, герм. пат. 575832.

диазотирование проводится в отсутствие избытка кислоты,²⁸ амин (III) имеет меньшую константу скорости, чем амин (IV). В (III) основность аминогруппы уменьшается вследствие наличия положительного заряда на атоме азота в *n*-положении, в то время как в (IV) метиленовая группа изолирует ароматическое кольцо от влияния положительного заряда; поэтому аминогруппа делается более основной, чем в случае (III), и диазотируется скорее. Если имеется избыток соляной кислоты, то (III) и (IV) практически диазотируются с одной и той же скоростью

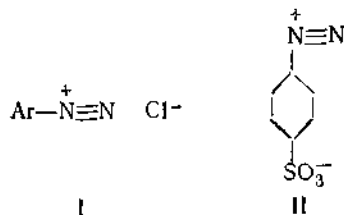


Одна аминогруппа в *n*-фенилендиамине диазотируется значительно легче, чем другая, так как образовавшийся положительный заряд на диазогруппе в соли *n*-аминофенилдиазония (V) имеет тенденцию препятствовать диазотированию.⁹ *n*-Аминодиметиланилин, в котором положительный заряд на группе $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ в кислом растворе слабее, диазотируется количественно, хотя медленно.²⁹

Был предложен³⁰ метод для определения относительной скорости диазотирования амина по сравнению с бензидином, который диазотируется медленно. Для этого смесь 0,5 моля бензидина и одного моля первичного ароматического амина обрабатывают соляной кислотой и одним молем нитрита натрия. Количество непродиазотировавшегося бензидина определяют в виде нерастворимого сульфата.

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Растворимость солей диазония в воде, не растворимость в эфире и других органических растворителях, электропроводность водных растворов и другие свойства, напоминающие поведение аммониевых солей, согласуются со строением (I). Диазониевые соли диссоциируют в водном растворе с образованием органических катионов и аниона хлора



²⁸ Reilly, Drumm, JCS 871 (1935).

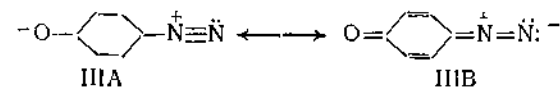
⁹ См. стр. 251.

²⁹ Ayling, Gorvin, Hindel, JCS 613 (1941).

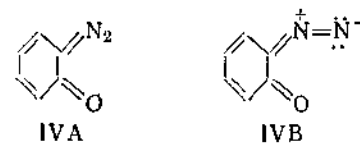
³⁰ Ростовцева, Z. anal. Chem. 105, 32 (1936).

При диазотировании сульфаниловой кислоты из раствора кристаллизуется трудно растворимая внутренняя или диполярная соль (II). Подобно аммониевым и щелочным солям, соли диазония образуют двойные соединения с хлоридами цинка, меди, золота и платины. Способность к образованию таких двойных солей используется для получения солей диазония в твердой, стойкой форме.

Диазоокиси (называемые также диазофенолами), образующиеся при действии азотистой кислоты на *o*- и *n*-аминофенолы (или другим способом),³¹ — окрашены. Свойства диазоокисей, включая их окраску, малую растворимость в воде, растворимость в неполярных растворителях, стойкость и медленное сочетание, хорошо объясняются образованием резонансных гибридов структур (IIIА) и (IIIВ). Измерения дипольного момента дают возможность показать,³² что диазоокиси, полученные из *o*-аминофенолов, имеют структуру (IVА) или (IVВ)



Это положение подтверждается тем, что *m*-аминофенолы неспособны к образованию таких диазоокисей, а также подобием спектров поглощения диазоокисей и алифатических диазосоединений



Спектры поглощения диазофенолов и диазонафтолов в эфирном растворе сходны со спектрами соответствующих хинонов.³³

Соли диазония способны к двум типам реакций: 1) к реакциям, в которых азот сохраняется, например к реакции азосочетания и реакции восстановления с образованием арилгидразинов; 2) к реакциям, в которых азот отщепляется, например реакции Зандмейера, гидролизу с образованием фенолов, восстановлению с образованием углеводородов, конденсации с образованием диариллов, реакции Барта и другим реакциям, ведущим к получению органических соединений мышьяка, сурьмы и др.

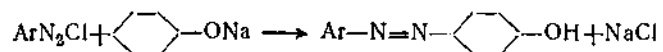
Наиболее важным свойством диазониевых солей является их способность взаимодействовать («сочетаться») с фенолами, аминами и некоторыми другими соединениями с образованием азокра-

³¹ Hodgson, Birtwell, JCS 321 (1943); Hodgson, Marsden, J. Soc. Dyers Colourists 59, 271 (1943).

³² Anderson, Le Fèvre, Nature 162, 450 (1948); см. также JCS 2082 (1949).

³³ Anderson, Roedel, JACS 67, 955 (1945).

сителей при присоединении арилдиазогруппы к атому углерода



Эта реакция подробно разбирается в гл. XI.

Сноу³⁴ измерял скорость разложения различных солянокислых солей диазония при 20° и расположил их в следующий ряд по убывающей стабильности: *n*-хлоранилин, *m*-нитроанилин, *m*-6-нитро-4-ксилидин, *o*-нитроанилин, *o*-анизидин, *n*-нитроанилин, *n*-броманилин, *o*-фенетидин, *n*-иоданилин, 5-аминосалициловая кислота, *n*-толуидин, аминоазобензол, *n*-аминофенол, *n*-фенилендиамин (диазотированный), пикраминная кислота, сульфаниловая кислота, *n*-аминобензойная кислота, α -нафтиламин, *n*-анизидин, β -нафтиламин, *m*-4-ксилидин, антралиновая кислота, аминоазотолуол, *m*-аминобензойная кислота, *o*-4-ксилидин, *o*-3-ксилидин, анилин, *o*-толуидин, *m*-толуидин, *m*-анизидин, *n*-ксилидин, *n*-фенилендиамин (бисдиазотированный). При введении в амин электрофильных заместителей стойкость его диазониевой соли увеличивается. Часто стабильность диазониевой соли увеличивается с повышением концентрации раствора. Сульфаты диазония более устойчивы, ацетаты же менее устойчивы, чем хлористоводородные соли.

Разложение хлористого фенилдиазония в разбавленной соляной кислоте протекает по реакции 1-го порядка; энергия активации равна 27 200 кал/г-мол. Природа получающихся продуктов разложения и скорость этой реакции являются функциями концентрации раствора диазония. Устойчивость хлористого фенилдиазония уменьшается с введением таких заместителей, как *m*-окси, *o*- или *m*-метил-, *m*-метокси и *o*- или *m*-фенил. Введение же хлора, карбоксильной группы, сульфо- или нитрогрупп, метильной, гидроксильной, метоксильной групп или фенильного остатка в другие положения, чем указано выше, — увеличивает³⁵ устойчивость диазониевой соли.

Разложение солянокислого *o*-метоксифенилдиазония в растворе разбавленной кислоты характеризуется индукционным периодом.³⁶ Так же, как в случае 5-нитропроизводного,³⁷ в качестве промежуточного продукта при этом образуется диазоокись. Изучение инфракрасного спектра газообразных продуктов, получающихся при разложении, показало, что в них кроме азота содержится хлористый метил.³⁸ Было установлено также, что при диазотировании в кислой среде амина, содержащего нитрогруппу в *o*-положении к метоксилу, происходит деметилирование *o*- или *n*-метоксигруппы.³⁹ *o*-Окси-

³⁴ Snow, Ind. Eng. Chem. 24, 1420 (1932).

³⁵ Crossley, Kienle, Benbrook, JACS 62, 1400 (1940).

³⁶ Crossley и др., JACS 69, 1160 (1947).

³⁷ Noelting, Steimle, Bull. soc. chim. France 17, 392 (1915).

³⁸ Woodward, Ebert (jr.), JACS 70, 1666 (1948).

³⁹ Meldola, Hay, JCS 91, 1474 (1907).

фенилдиазониевые соли при действии света разлагаются с образованием циклопентадиенкарбоновой кислоты.^{39a}

Реакция Зандмейера и подобные ей реакции, при которых первичная аминогруппа с помощью диазотирования замещается водородом,⁴⁰ галоидом,⁴¹ нитрилом,⁴² нитро-⁴³ и другими группами, представляют собой весьма ценные методы синтеза. Диазониевые соли, стабилизированные в виде фтороборатов, могут быть использованы для получения фторпроизводных. Таким образом, из анилина осторожным термическим разложением фторобората фенилдиазония⁴⁴ получается фторбензол. *n*-Фторбензойная кислота образуется из этил-*n*-аминобензоата.⁴⁵ Было описано⁴⁶ получение *n*-динитробензола из фторобората *n*-нитрофенилдиазония по реакции Зандмейера. Тиофенолы получают при обработке хлористых арилдиазониев этилксантогенатом калия с последующим нагреванием со щелочью. Однако эта реакция в некоторых случаях идет со взрывом.⁴⁷ Симметричные диарилы, такие как дифеновая кислота, получают при обработке диазониевых солей солями меди.⁴⁸ Несимметричные диарилы получают при взаимодействии диазосоединений с жидкими ароматическими соединениями.⁴⁹

α - и γ -Арилпиридины можно получить при разложении солей арилдиазония в присутствии пиридина.⁵⁰ Взаимодействие фурана с солями диазония в присутствии щелочи приводит к образованию 2-арилфуранов с малым количеством 3-изомера.⁵¹

По реакции Пшорра (1896) фенантрен-9-карбоновая кислота получается из диазотированной α -фенил-*o*-аминокоричной кислоты при обработке порошком меди; были описаны также подобные синтезы полициклических соединений (например флуорена, флуоренона,

^{39a} de Jonge и др., Rec. trav. chim. 68, 430 (1949).

⁴⁰ Корнблюм, Органические реакции II, стр. 285, ИЛ, 1950; Alexander, Bugge, JACS 70, 876 (1948).

⁴¹ Получение *o*- и *n*-хлортолуола и *o*- и *n*-бромтолуола см. Марвел, Мак-Эльвен, Синтезы органических препаратов I, стр. 491, ИЛ, 1949. Получение *m*-хлорнитробензола см. Хартман, Брезен, Синтезы органических препаратов I, стр. 485, ИЛ, 1949.

⁴² Получение *o*- и *n*-толуонитрилов см. Кларк, Рид, Синтезы органических препаратов I, стр. 391, ИЛ, 1949.

⁴³ Получение 1,4-динитронафталина см. Ходжсон, Махадеван, Уорд, Синтезы органических препаратов 4, стр. 206, ИЛ, 1953.

⁴⁴ Balz, Schiemann, Ber. 60, 1188 (1927); du Pont, ам. пат. 1916327; Флоод, Синтезы органических препаратов 2, стр. 537, ИЛ, 1949.

⁴⁵ Шиман и Вилкельмюллер, Синтезы органических препаратов 2, стр. 534, ИЛ, 1949.

⁴⁶ Старки, Синтезы органических препаратов 2, стр. 227, ИЛ, 1949.

⁴⁷ Bourgeois (1895); см. также Nawiasky, Ebersole, Werner, Chem. Eng. News 23, 1247 (1945).

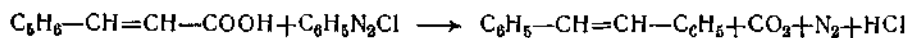
⁴⁸ Аткинсон, Лоулер, Синтезы органических препаратов I, стр. 209, ИЛ, 1949; Аткинсон, Лоулер и др., JACS, 63, 730 (1941).

⁴⁹ Бахманн, Гофманн, Органические реакции, II, стр. 244, ИЛ, 1950.

⁵⁰ Heilbron и др., JCS 349 (1940).

⁵¹ Johnson, JCS 895 (1946).

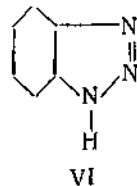
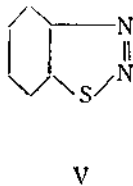
4,5,9,10-дибензпирена), проходящие с отщеплением азота от соли диазония при последующей интермолекулярной циклизации.^{51a} Недавно разложение диазониевых солей для синтетических целей нашло себе применение в реакции Меервейна. Соли диазония в присутствии ацетата натрия и ацетона или пиридина прибавляют к α,β -ненасыщенным соединениям, например эфирам коричной и фумаровой кислот. При изменении условий опыта из коричных кислот можно получить стильбены⁵²



При взаимодействии хлористого арилдиазония, содержащего отрицательные заместители, с цитраконовой и мезаконовой кислотами в присутствии ацетона, ацетата натрия и хлористой меди образуются α -метил- β -арилакриловые кислоты, но не образуется β,β -изомер. Это можно объяснить с помощью свободно радикального механизма, предложенного Кельшем для подобных конденсаций.⁵³

Иногда реакции диазотирования, проходящие необычно, имеют препаративное значение. Так, при действии на 4-аминохинолин азотистой кислоты легко получается 4-оксихинолин, тогда как 3-аминопиридин и 3-аминохинолин диазотируются нормально. Из *o*-аминоарилмеркаптанов получают диазосульфиды или триазазолы (V), отличающиеся от диазоокисей тем, что они бесцветны и значительно более устойчивы.⁵⁴

Из *o*-фенилендиамина при обработке азотистой кислотой⁵⁵ получается с 80% выходом 1,2,3-бензотриазол (VI). При действии азотистой кислоты на *o*-толуидины в уксусной кислоте в результате циклизации промежуточных диазоокисей образуются индазолы.⁵⁶ Так, из 5-нитро-*o*-толуидина получается 5-нитроиндазол (VII)



^{51a} DeTar, Sagmanli, JACS 72, 965 (1950).

⁵² Meerwein, Buchner, Emster, J. prakt. Chem. 152, 237 (1939); Bergmann, Weizman, Schapiro, J. Org. Chem. 9, 408 (1944); см. также Müller, Angew. Chem. 61, 179 (1949).

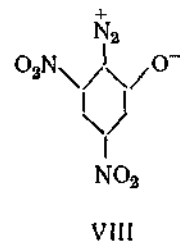
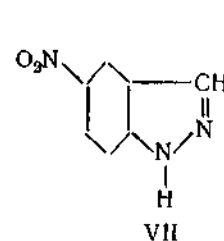
⁵³ Mathur и др., J. Indian Chem. Soc. 24, 123 (1947); Koelsch и др., JACS 65, 57 (1943); 66, 412 (1944).

⁵⁴ Hodgson, Dodgson, JCS 870 (1948); J. Soc. Dyers Colourists 64, 65 (1948).

⁵⁵ Ladenburg, Ber. 9, 219 (1876); Дамшродер, Петерсон, Синтезы органических препаратов, 3, стр. 203, ИЛ, 1952.

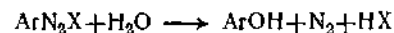
⁵⁶ Noeltling, Ber. 37, 2584 (1904).

с выходом около 80%.⁵⁷ Интересным примером влияния диазо-группы на смежную группу может служить реакция разложения диазотированного пикрамида, который устойчив лишь в сильно кислом растворе и образует при обработке водой диазоокись (VIII)



Уотерс с соавторами изучали реакции диазониевых солей, особенно относящиеся к процессам их разложения и присоединения, рассматривая их как свободные радикалы.⁵⁸ Уотерс разделил реакции разложения ароматических диазосоединений на три типа.

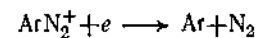
I. Разложение в кислом растворе с образованием фенолов



Эта реакция представляет собой разложение диазоницевого катиона, и скорость отщепления азота не зависит от природы аниона X.

II. Неионные разложения арилдиазоокисей.⁵⁹

III. Реакции типа Зандмейера и Гаттерманна, протекающие в кислом растворе и требующие в качестве катализатора медь. Эти реакции рассматриваются как неионные разложения катионов диазония, осуществляющиеся путем передачи одного электрона от катализатора



Если разложение диазоницевого катиона проводится в нейтральном растворе вблизи от нейтральной точки в присутствии мягкого восстановительного агента, то появление среди продуктов разложения азосоединений и полиариллов указывает, что диазосоединения частично претерпевают разложение по типу II.⁶⁰ При этом образуются свободные радикалы, которые могут взаимодействовать в разных направлениях. Первое направление — это реакция с катионами диазония с перемещением одного электрона от восстанови-

⁵⁷ Портер, Петерсон, Синтезы органических препаратов 3, стр. 357, ИЛ, 1952.

⁵⁸ Hanby, Waters, JCS 1792 (1939) и другие статьи; см. также Waters, The Chemistry of Free Radicals, Oxford, 1946. Полярнографическое исследование диазотирующихся аминов см. Atkinson и др., JACS 72, 915 (1950).

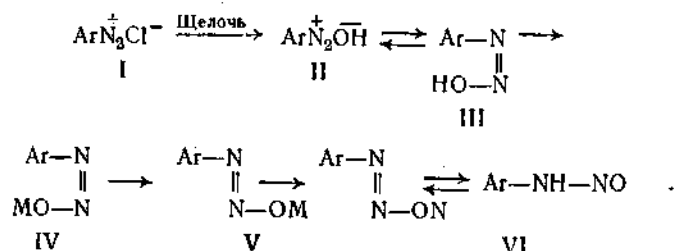
⁵⁹ Hey и др., JCS 1799 (1934).

⁶⁰ Waters, JCS 266 (1942).

тельного агента с образованием симметричного азосоединения; второе — атака неразложившихся ковалентных диазосоединений с образованием соединения диазобарила, приводящего в конце концов к получению полиариллов или, как и в первом случае, соединений, образующих арилазобарила. ⁶¹ Теория свободных радикалов или гомолитических реакций применяется к реакциям ароматических диазосоединений, протекающих в неионизирующих растворителях, но не к обычным реакциям солей диазония, идущим в водном растворе. ⁶²

Действие щелочей на соли диазония является сложным и его необходимо принимать во внимание при реакциях сочетания с фенолами, проводящихся в щелочной среде. Кроме того, при действии щелочи на соли диазония можно получить диазосоединения в устойчивой твердой форме.

При обработке раствора диазониевой соли (I) щелочью вначале образуется сильно щелочной раствор гидрата окиси диазония (II). Однако электропроводность раствора быстро падает вследствие изомеризации (II) в щелочной диазотат (IV), являющийся солью слабой арилдиазовой кислоты (III)



Кислота (III) напоминает азотистую кислоту по ее строению и степени кислотности. Ее нельзя выделить, так как при обработке щелочной соли (IV) даже слабой органической кислотой образуется диазониевая соль. Щелочной диазотат может существовать в виде двух геометрических изомеров (Ганч). Образовавшийся вначале *син*-диазотат (IV) является активной формой в реакции азосочетания. *Син*-диазотат (IV), особенно в присутствии избытка щелочи или при нагревании, легко переходит в устойчивый *анти*-диазотат (V); последний может быть выделен в твердом виде и в определенных условиях может сохраняться более или менее долго. При осторожной обработке (V) уксусной кислотой происходит новая и обратимая изомеризация, при которой образуется нитрозамин или N-нитрозосоединение (VI). Соображения Ганча о геометрической

⁶¹ Saunders, Waters, JCS 1154 (1948).

⁶² Hey, Waters, Chem. Revs. 21, 169 (1937); JCS 882 (1948); ср. Hodgson, J. Soc. Dyers Colourists 64, 99 (1948).

изомеризации диазотатов принимаются далеко не всеми. ⁶³ * Анжели ⁶⁴ утверждал, что способность диазогидратов окислять спирт с образованием альдегида и гидрохинон с образованием хинона объясняется их N-окисным строением. Тот факт, что при обработке минеральной кислотой вновь получается соль диазония, указывает на близкое родство всех этих соединений и на их таутомерный характер. Скорость разложения солей диазония в щелочной среде является важным фактором в производстве азокрасителей.

Оддо и Индовина ⁶⁵ определили скорость разложения ряда диазотированных аминов в присутствии различных количеств едкого натра.

Диазотированный *n*-нитроанилин дает с раствором едкого натра в присутствии солей аммония красное окрашивание, которое может служить чувствительным реактивом для его определения. ⁶⁶

Анализ диазониевых солей. Обычным методом анализа солей диазония является титрование определенной азосоставляющей, например щелочного раствора β-нафтола. Раствор диазониевой соли помещают в бюретку, снабженную муфтой, через которую циркулирует ледяная вода для предотвращения разложения от света и нагревания. Азосоставляющую помещают в закрывающийся пробкой стеклянный сосуд. После каждого прибавления соли диазония сосуд закрывают пробкой и быстро встряхивают. Конечная точка определяется отсутствием окраски пробы смеси, взятой на фильтровальную бумагу, с каплей раствора диазониевой соли; если при этом не получается окрашивания, то же самое повторяют, прикапывая к взятой пробе раствор азосоставляющей. Обычно для этой цели применяют R-соль. С помощью этой реакции можно определять промежуточные продукты, легко сочетающиеся с солями диазония. Примерами таких промежуточных продуктов являются *m*-фенилендиамин, нафтолы (включая нафтолы типа AS), нафтиламины, аминафтолы и их сульфокислоты. Амины растворяют в соляной кислоте, а фенолы в растворе едкого натра; для контроля pH прибавляют при этом ацетат натрия. Для титрования выбирают относительно устойчивую диазониевую соль, например диазотированный *n*-нитроанилин, 2,5-дихлоранилин или 5-нитро-*o*-анизидин (Красный В). Если определяемый промежуточный продукт представляет собой сульфокислоту, то в результате титрования

⁶³ Б. А. Порай-Кошиц, И. В. Грачев, ЖОХ, 16, 571 (1946); 17, 2268 (1947); [Сборник «Памяти А. Е. Порай-Кошица», стр. 231, Госхимиздат, 1949.]

* [Свойства диазосоединений легко объясняются без привлечения гипотезы о геометрической изомерии (см. литературу по ссылке 63). В соответствии с этим, названия «*син*-диазотат», «*анти*-диазотат», принятые в настоящей книге, неверны. Стойкие соли диазосоединений, неспособные к реакции азосочетания, получающиеся при щелочных обработках диазониевых солей, являются солями нитрозаминной кислоты. — Прим. редактора.]

⁶⁴ Angeli, Ber. 62, 1924 (1929).

⁶⁵ Oddo и др., Gazz. chim. ital. 65, 939 (1935).

⁶⁶ Riegler, 1897; Feigl, Mikrochemie, 13, 129 (1933).

образуется растворимый в воде краситель. Поэтому перед выполнением капельной пробы краситель высаливают.

Медленно сочетающиеся диазониевые соли такие, как 1- diazo-2-нафтол-4-сульфокислота и его 6-нитропроизводное, нельзя определять методом сочетания. Технически важная 1-diazo-2-нафтол-4-сульфокислота при обработке мышьяковистым натрием быстро и количественно выделяет азот и поэтому ее можно определить с помощью этого метода.⁶⁷ Следуя утверждениям Шмидта и Майера,⁶⁸ что разложение диазосоединения может происходить от солнечного света и выделившийся азот может быть измерен, Спенсер и Тейлор⁶⁹ нашли, что разложение идет гладко при освещении обычной угольной лампой; они сконструировали аппарат и разработали быстрый и точный метод, позволяющий широко применять его для анализа диазосоединений.

СТОЙКИЕ ДИАЗОНИЕВЫЕ СОЛИ

Получение азоидных красителей (гл. XXII) путем обработки раствором диазониевой соли волокна, пропитанного анилидом 2-окси-3-нафтойной кислоты или подобными азосоставляющими, сильно облегчилось при появлении стойких диазониевых солей. Оно дало возможность при проведении крашения или печати не заниматься процессом диазотирования. Еще в 1893 г. фирмой BASF для получения Пара-красного на волокне (1-*n*-нитрофенилазо-2-нафтол) был выпущен Нитрозамин красный, представляющий собой *анти*-диазотат* *n*-нитроанилина. С введением Нафтола AS и его аналогов, начиная с 1920 г. стали выпускать ряд первичных аминов специально для ледяного крашения и печати, с помощью которых можно получить всю гамму оттенков, обладающих особой прочностью. Несмотря на трудности, встречающиеся при диазотировании некоторых из этих аминов, азоидное крашение очень быстро нашло широкое распространение. В связи с этим встал вопрос об упрощении способа применения этих аминов, и стойкие диазониевые соли стали производиться в большом количестве.

Классификация стабилизированных диазосоединений. Поступающие в продажу стабилизированные диазосоединения можно разделить на две группы: (А) диазониевые соли, стабилизированные действием кислоты, реагирующие (сочетающиеся) немедленно при растворении в воде, и (Б) диазосоединения, стабилизированные действием щелочи, сочетающиеся лишь при подкислении или после специальной обработки паром. Обе группы в зависимости от усло-

вий стабилизации находят различное применение: (А) применяется для обработки текстильных материалов, пропитанных или напечатанных щелочным раствором «нафтола», и (Б) — для проявления печатной краски при замешивании со щелочными солями «нафтолов» типа Нафтола AS. Стойкие диазосоли IG и других заводов относятся к первой группе. Диазосоединения второй группы, применяемые в печати, выпускались IG под названием прочных рапидов, рапидогенов и рапидозолей. Эти стойкие диазосоли устанавливают на определенное содержание (например 20%) диазониевой соли. При исследовании ряда стойких диазосолей путем титрования щелочного раствора β-нафтола Муалим⁷⁰ нашел, что среднее содержание диазониевой соли, рассчитанное на хлористый арилдиазоний, равнялось 22—24%. В качестве стабилизаторов и разбавителей обычно применяются такие неорганические соединения, как хлористый цинк, хлористый или сернистый магний, сульфат алюминия и обычная соль.

Имеется обширная патентная литература, посвященная процессам стабилизации солей диазония и диазосоединений, которые в деталях часто различаются. Каждую из двух групп, на которые были разделены диазосоединения, можно дальше разделить на три основных типа. Диазониевые соли обычно стабилизируются в форме 1) сульфатов диазония, 2) двойных солей и 3) арилсульфонатов. Диазосоединения, применяемые для печатных красок, существуют в форме 1) «антидиазотатов»,* 2) диазоаминосоединений и 3) диазосульфонов. Методы, применяемые для стабилизации диазониевых солей с образованием той или другой формы, зависят от природы амина. Ниже приведены примеры нескольких характерных аминов, которые стабилизируются указанными методами.⁷¹

Солянокислые и сернокислые соли диазония. Диазониевые соли более устойчивы в кислой среде, поэтому в обычно применяемом методе выделения сульфата диазония необходим избыток серной кислоты. Азофор красный (MLB), один из первых представителей этого типа, получался при диазотировании *n*-нитроанилина в присутствии избытка серной кислоты, концентрации раствора под вакуумом при температуре около 40° и превращении его в порошок при замешивании с безводным сульфатом натрия. Азофор синий D получался таким же образом из дианзида. Нитразол С получался при диазотировании *n*-нитроанилина в концентрированной серной кислоте, частичной нейтрализации окисью магния и замешивании с сульфатом натрия. Диазотирование можно проводить нитрозилсерной кислотой в растворе крепкой серной кислоты, при этом диазо-

⁶⁷ Острожинская, АКП, 4, 368 (1934).

⁶⁸ Schmidt, Maier, Ber. 64, 767 (1931).

⁶⁹ Spencer, Taylor, J. Soc. Dyers Colourists 63, 394 (1947).

* [См. стр. 263. — Прим. редактора].

⁷⁰ Муалим, неопубликованная работа.

* [См. стр. 263. — Прим. редактора].

⁷¹ См. также BIOS 988.

ниевая соль осаждается при прибавлении спирта или другого растворителя, смешивающегося с серной кислотой;⁷² температуру диазотирования следует поддерживать ниже 0°. С помощью этого метода можно продиазотировать нитроанилины, хлоранилины, аминофениловые эфиры и их галондопроизводные и моноацил-*n*-фенилендиаминны. Диазониевые соли аминов типа 4-феноксиацетамидо-2,5-диэтоксанилина и галондированный 4-аминодифениловый эфир просто высаливаются из раствора.⁷³ 4-Амино-4'-метоксидифениламин (Вариаминовый синий В) диазотируется с помощью соляной кислоты, способствующей гладкому диазотированию. Полученный солянокислый диазоний высаливается. Из 8-амино-1-анилино-2-нафтола получается солянокислый диазоний, устойчивый в сухом виде, дающий коричневые оттенки с арилами 2-нафтол-3-карбоновой кислоты.⁷⁴

Стабилизация диазониевых солей облегчается при диазотировании в присутствии таких амидов, как бутил- или диметилформамид или ацетилморфолин.⁷⁵

Двойные соли. Наиболее удобными являются двойные соли с хлористым цинком. Имеются патенты, в которых рассматриваются соли других металлов (например соли магния)⁷⁶ и соли комплексных кислот; некоторые из них нашли себе применение. Среди таких комплексных солей можно привести борофториды, фторовольфраматы и фторалюминаты. Метод получения двойных солей специально применяется к аминокантрахинонам, аминоказобензолам и бензидиновым производным.

Двойные соли с хлористым цинком получают легко. При прибавлении раствора хлористого цинка, взятого с некоторым избытком (против теоретически необходимого для образования двойной соли [(ArN₂Cl)₂ZnCl₂], к раствору солянокислого диазония (например из α -аминокантрахинона) получается двойная соль, которая обычно выпадает. Для полного выделения двойной соли прибавляется поваренная соль.

Двойная соль с хлористым цинком стабилизируется дальше прибавлением сульфаминовой кислоты (около 10%) для того, чтобы получающиеся печатные пасты хорошо сохранялись;⁷⁷ стабилизирующими агентами являются также алифатические сульфокислоты.^{77a} Для того, чтобы стабилизированные соли диазония не пылили, их смешивают с диэтилкарбонатом.^{77b}

⁷² IG, англ. пат. 441085; Schnitzspahn, герм. пат. 622306.

⁷³ Ciba, англ. пат. 434158; IG, англ. пат. 440964.

⁷⁴ du Pont, англ. пат. 531625.

⁷⁵ Lubs and du Pont, ам. пат. 2209985.

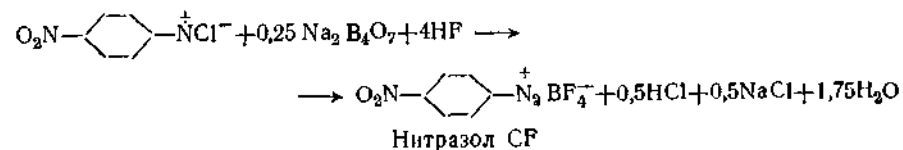
⁷⁶ Ciba, англ. пат. 476143.

⁷⁷ Clark, ам. пат. 2314196.

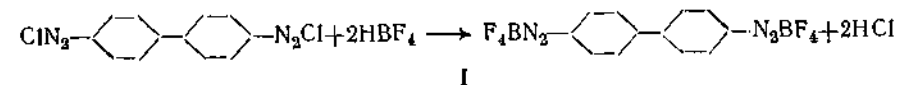
^{77a} Glahn, Walsh, Streck and General Aniline and Film, ам. пат. 2381145.

^{77b} Bergstrom and General Aniline and Film, ам. пат. 2477165.

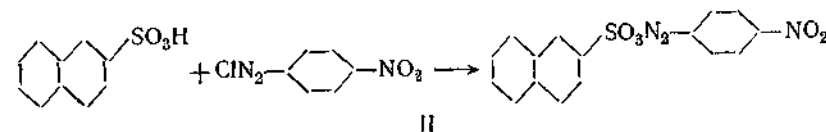
Нитразол CF, выпускаемый IG в виде борофторида, получается при обработке солянокислого диазония бурой и фтористоводородной кислотой⁷⁸



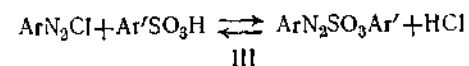
Диазотированный *m*-хлоранилин (стойкая диазосоле Основания прочно-оранжевого GC) также стабилизируется в виде борофторида. Борофторид дифенил-4-4'-бисдиазония (I; разл. 135—137°) получается при прибавлении 40% фтороборной кислоты (в промышленности фтороборная кислота получается при растворении борной кислоты в 60% фтористоводородной кислоте) к раствору бисдиазотированного бензидина при температуре ниже 10°. При этом образуется густая паста (I), которую отфильтровывают, промывают метанолом и эфиром и высушивают под вакуумом над серной кислотой.⁷⁹



Арилсульфонаты. Они представляют собой диазониевые соли ароматических сульфокислот. Первым продуктом этого типа, полученным в Германии, был Паранил А (II), образующийся при конденсации диазотированного *n*-нитроанилина с β -сульфокислотой нафталина в кислом растворе



Эта реакция обратима, поэтому выделение

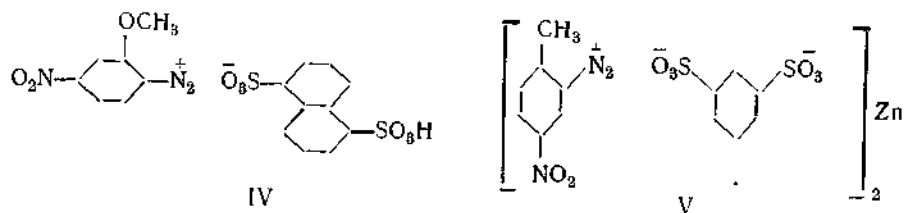


(III) возможно лишь в том случае, если он имеет малую растворимость и может быть высолен. При растворении в воде арилсульфонаты диазония гидролизуются с образованием диазогидрата, ионизируются и поэтому легко вступают в реакцию сочетания. Примером

⁷⁸ BIOS 1149.

⁷⁹ Шигман, Вникельмюллер, Синтезы органических препаратов 2, стр. 244, ИЛ, 1949.

товарного арилсульфоната диазония является стойкая диазосоли Основания прочно-красного В (IV). Она получается при обычном диазотировании амина при 15—20°. Осветление раствора производят с помощью обесцвечивающего угля и кизельгура. Полученный солянокислый диазоний превращается в (IV) при прибавлении 1,5-нафталиндисульфокислоты (в количестве немного большем, чем один моль) и рассчитанного количества раствора едкого натра



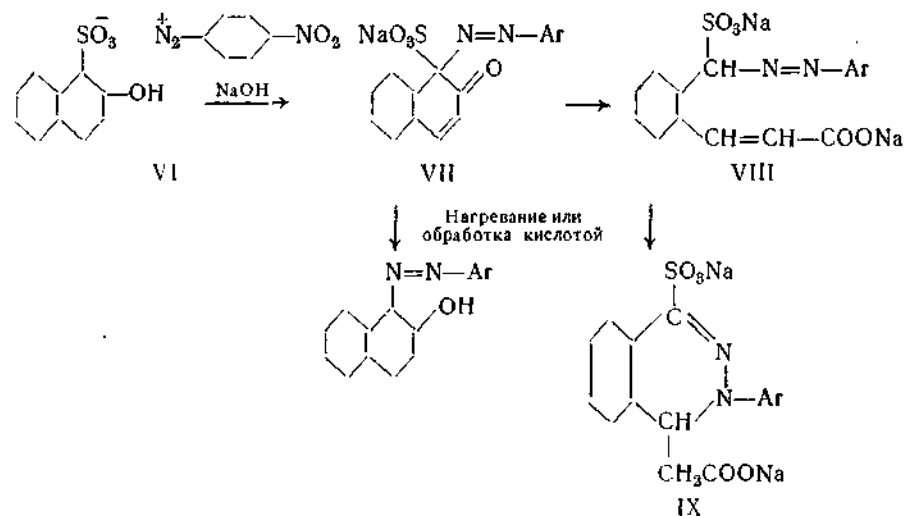
При охлаждении до 5° в течение нескольких часов (IV) кристаллизуется и его центрифугируют. После сушки при 55—60° в токе воздуха его нейтрализуют и доводят до стандарта замешиванием с окисью магния и глиноземом.

В качестве сульфокислот используются нафталинмоно- и полисульфокислоты, N-ацетилсульфаниловая кислота и сульфобензойная кислота. Сульфобензоаты и сульфосалицилаты получают просто и легко обезвоживаются.⁸⁰ Фирмой IG было найдено, что стабилизацию диазотированного 4-аминобензонитрила, содержащего заместители в 2- и 5-положениях,⁸¹ можно проводить с помощью бензолсульфокислоты. Арилсульфонаты диазония, в которых остаток арилсульфокислоты содержит карбоксил или вторую сульфогруппу, могут быть выделены в виде цинковой соли (например V).⁸²

Арилсульфокислоты замедляют разложение диазониевых солей в водных растворах и этим увеличивают их прочность к хранению. Эффект стабилизации данной диазониевой соли зависит от природы арилсульфокислоты, ее молярного соотношения, pH раствора и температуры.⁸³

При взаимодействии солянокислого *n*-нитрофенилдиазония с натриевой солью 2-нафтол-1-сульфокислоты образуется нафтилсульфонат (VI), из которого при обработке кислотой или нагреванием получается *n*-нитрофенилазо-β-нафтол (Пара-красный). Роу⁸⁴ в ряде работ показал, что действие едкого натра на (VI) или на его аналоги весьма сложно. При этом образуются такие продукты,

как дигидрофалазин (IX), получающийся через промежуточное образование семихинонов (VII) и производного коричной кислоты (VIII). При этом получается интересное и необычное расщепление нафталинового кольца



Производство твердых солей диазония. Твердые соли обладают свойством взрываться и воспламеняться, поэтому при их производстве требуется большая осторожность. Наиболее опасной стадией является сушка и растирание. Считалось, например, что процесс сушки на заводе в Оффенбахе (IG) — самом крупном производителе твердых солей в предвоенные годы — производился неудовлетворительно.⁸⁵ Вместе с тем там применялось оборудование, состоящее из листовых сушилок, работающих при 50°, снабженных предохранительными клапанами на случай взрыва. При растирании твердых солей с глауберовой солью, сульфатом алюминия и т. д. прибавляли сухой лед (твердая углекислота). Измельчение твердых солей проводилось в дезинтеграторе из фосфорной бронзы во избежание опасности самовозгорания и взрыва. После разбавления сухими неорганическими солями, твердые соли помещали в железные смесители, представляющие собой вращающиеся барабаны, снабженные скребущими лопастями. В каждый смеситель загружали от 1 до 3 т. Завод был снабжен очень хорошей пылеулавливающей системой.

⁸⁰ Frahm, Chem. Weekblad. 37, 238 (1940).

⁸¹ IG, англ. пат. 512798.

⁸² Markush, Mauzner and Pharma-Chemical Corp., ам. пат. 2237885.

⁸³ Marriott, J. Soc. Dyers Colourists 52, 172 (1936).

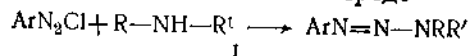
⁸⁴ Rowe и др., JCS 690 (1926), JCS 829 (1947).

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПЕЧАТНЫХ КРАСОК

«**Анти-диазотаты**». * При обработке раствора диазониевой соли крепкой (50%) щелочью с последующим нагреванием смеси выделяется устойчивая щелочная соль арилдиазогидрата, которую также можно рассматривать, как соль нитрозаминна. Это наиболее простой способ приготовления диазосоединения, пригодного для смешения со щелочной солью «нафтола». Состав Прочных рапидов IG, представляющих собой такие смеси щелочных нафтолов и «анти-диазотатов» или нитрозаминнов, приведен в гл. XXII. Эти смеси обладают необходимой прочностью к хранению в виде пасты и порошка и применяются для печати по текстильным материалам с использованием крахмала в качестве загустителя.

Обычный способ получения «анти-диазотата» (или нитрозаминна) заключается в диазотировании амина в определенных условиях и превращении солянокислого или сернокислого диазония в «син-диазотат» калия или натрия при прибавлении раствора диазония к раствору едкого кали или натра при 0° (количество щелочи, рассчитанное на нейтрализацию кислоты и образование щелочного диазотата). Через 2—3 часа раствор «син-диазотата» медленно прибавляют к 50—70% раствору едкого натра при 100—125°. После того, как взятая проба перестает сочетаться с β-нафтолом, что является свидетельством полного превращения в «анти-форму», реакционную смесь разбавляют водой при 75° до получения прозрачного раствора. При охлаждении до 20° щелочной «анти-диазотат» кристаллизуется и его отфильтровывают.

Диазоаминосоединения. Диазоаминосоединение (I) образуется при взаимодействии диазониевой соли с первичным или вторичным амином в нейтральной или слабо кислой среде



С ароматическими аминами может проходить как N-сочетание **, так и C-сочетание, и образование диазоаминосоединения скорее, чем аминоксосоединения, зависит не только от pH реакционной среды, но также и от природы диазониевой соли и амина (см. гл. XI). Триазеновое производное (I) легко расщепляется при действии минеральной кислоты при низкой температуре, или органических кислот при более высоких температурах и снова образуется диазониевая соль. Если амин $\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$ ⁸⁶ содержит сульфо- или карбоксильную группу, то диазоаминосоединение (I) растворимо в щелочах, и эти щелочные соли образуют стойкие смеси со щелочными

* [Нитрозаминны, см. прим. редактора на стр. 263].

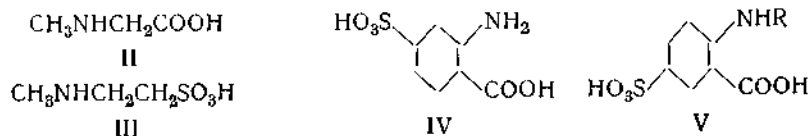
** [Эту реакцию следует рассматривать как побочный процесс при азосочетании, поэтому выражение «N-сочетание» является неточным. — Прим. редактора].

⁸⁶ Обзор по получению таких диазоаминосоединений по методу IG см. BIOS 988.

«нафтолятами». Такие смеси выпускались IG под названием рапидогенов. Их получение и свойства приведены в гл. XXII. Пасту рапидогена наносят на материал, который затем высушивают, при этом сочетание не происходит; азонидный краситель образуется только после обработки кислотой, обычно уксусной или муравьиной, в специальной «кислотной запарке».

Диазоаминосоединения получают весьма просто. Аминокислота растворяется в растворе карбоната натрия и при 10° в него вливают раствор диазониевой соли; полученное диазоаминосоединение, обычно желтого цвета, высаливают. Типичный процесс получения ⁸⁶ диазоаминосоединения, применяемого для печатной краски, состоит в следующем: Основание синего RR (4-бензамидо-2,5-диметоксианилин; 1 часть) диазотируют 7 ч. нитрита натрия с 5 ч. 30% соляной кислоты и 20 ч. воды при 10°. Раствор диазония осветляют, фильтруют и при перемешивании прибавляют к раствору 1,1 ч. N-метилтаурина, 4 ч. кальцинированной соды и 6 ч. соли в минимальном количестве воды. Смесь оставляют на ночь, затем полученное диазоаминосоединение отфильтровывают и высушивают при 80° под вакуумом (выход 90%).

Для стабилизации солей диазония, так же как и диазоаминосоединений, используют как алифатические, так и ароматические аминокислоты. Обычно ⁸⁶ применяют следующие аминокислоты: саркозин (II), N-метилтаурин (III), сульфоантралиловая кислота (IV) и 2-метил (или этил) амино-5-сульфобензойная кислота (V)



Для диазониевых солей с электрофильными заместителями алифатические аминокислоты не применяются, так как такие диазоаминосоединения трудно разлагаются кислотой.

Для конденсации с диазониевыми солями и получения диазоаминосоединений в патентной литературе рекомендуются различные алифатические, ароматические и гетероциклические амины с карбоксильной, сульфо- и гидроксильной группами для придания растворимости полученным продуктам. Такими примерами являются: глюкозаминны, ⁸⁷ цианамиды, ⁸⁸ этаноламинны, ⁸⁹ фурфуриламиноуксусная кислота, ⁹⁰ соли сульфоантралиловой кислоты, летучие органические основания, ⁹¹ сульфозтиловые эфиры аминифенолов

⁸⁶ См. стр. 270.

⁸⁷ du Pont, англ. пат. 429618.

⁸⁸ IG, англ. пат. 443222.

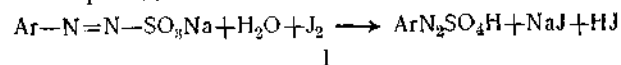
⁸⁹ Heaton, англ. пат. 457763; 463515.

⁹⁰ du Pont, англ. пат. 479848; 481019.

⁹¹ IG, англ. пат. 480169.

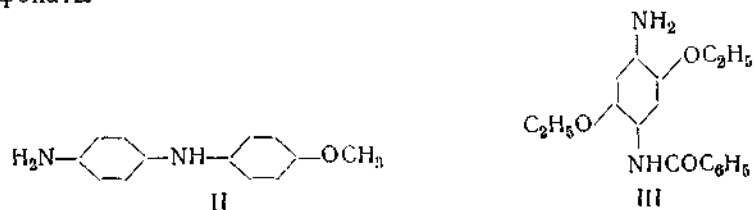
исследованием их инфракрасного спектра, магнитного момента и диамагнитной восприимчивости.¹⁰⁴

Ганч нашел, что из двух изомерных диазосульфонов только неустойчивая, или *син*-форма сочетается с β -нафтолом. *Син*-соединение вступает также в реакцию с иодом по уравнению (I), поэтому при титровании иодом превращение *син*-диазосульфоната в *анти*- может проходить количественно



Ганч и Шмидель¹⁰⁵ показали, что заместители в ядре влияют на стабильность *син*-соединения и на скорость превращения его в *анти*-форму. Так, алкильная группа делает *син*-форму более лабильной, галоид в *о*-положении дает более устойчивые *син*-диазосоединения, чем в *м*- или в *п*-положении, а диазотированный *п*-нитроанилин совсем не образует *син*-диазосульфоната, так как последний мгновенно превращается в *анти*-форму.

Стабилизация диазониевых солей в виде диазосульфонов является технически ценным способом для таких солей диазония, которые нельзя подвергать обработке по двум ранее приведенным методам. Диазониевые соли *п*-аминодифениламина и его производные разлагаются щелочами и не могут превращаться в щелочные диазотаты. Вследствие тенденции к разложению и малой способности реагировать как диазониевые соли, они не применимы для конденсации с аминами, т. е. для получения диазоаминосоединений. Однако с нейтральным сульфитом они легко образуют устойчивые в щелочной среде диазосульфаты, которые можно смешивать с «нафтолятами» и применять для печати по текстильным материалам. Таким способом хорошо стабилизируются такие цепные прочные основания, как Вариаминовый синий В (II; см. гл. XXII). Моноацильные производные *п*-фенилендиамина (например Основание синего ВВ; III) также образуют устойчивые диазосульфаты



Проявление печати, т. е. азоидное сочетание, наступает при запаривании, когда *анти*-диазосульфат превращается в *син*-форму; соче-

¹⁰⁴ Sheppard, Sutherland; Anderson, Bedwell, Le Fèvre, JCS 453, 457 (1947); Chemistry and Industry 158 (1948); ср. Hodgson, Marsden, JCS 395 (1944).

¹⁰⁵ Hantzsch, Schmiedel, Ber. 30, 71 (1897).

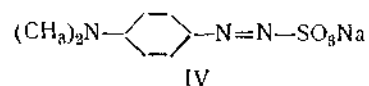
тание проходит более эффективно при окислении диазосульфоната нейтральным хроматом натрия с образованием сульфата арилдиазония. Окисляющий агент вводится в печатную пасту, и печать осуществляется как обычно или при обработке паром. Многие *анти*-диазосульфаты превращаются в активную *син*-форму при действии света; при смешивании с азосоставляющими их можно проявлять таким способом для фотопечати.¹⁰⁶

IG выпускала смеси диазосульфонов и натриевых солей нафтолов AS под названием рапидозолей. Однако гамма цветов была ограничена, — в ней недоставало синих и черных оттенков.

Дезай, Мета и Тозар¹⁰² изучали образование и свойства диазосульфонов, получающихся из некоторых ароматических аминов (прочных Оснований), обычно применяемых для диазотирования и сочетания с рядом нафтолов AS, использование диазосульфонов для печати текстильных материалов и для фотопечати и скорость превращения *анти*-соединения в *син*-соединение.

Другие методы. В дополнение к этим трем методам, используемым в настоящее время в технике для получения печатных красок для азоидной печати, в патентной литературе описаны и другие способы: например, смеси «нафтола», первичного амина и нитрита в различных соотношениях, необходимых для их последующего диазотирования и сочетания; смеси, содержащие основания Шиффа и нитрит натрия,¹⁰⁷ и смеси, содержащие арилгидразинсульфокислоту, проявление которой осуществляется при окислении.¹⁰⁸ Водные растворы диазония и азосоставляющих могут стабилизироваться с помощью четвертичных аммониевых оснований, содержащих хотя бы одну этоксильную группу.¹⁰⁹ Печатная краска, не требующая запаривания для проявления, состоит из смеси «нафтола», *м*-аминобензолсульфанилида, нитрита натрия, едкого натра и сульфата натрия. Так как нафтол и диазосоставляющая растворимы в водной щелочи, напечатанную ткань достаточно пропитать на холоду разбавленной уксусной кислотой, чтобы немедленно прошла реакция диазотирования и сочетания.¹¹⁰

Диазосульфат (IV), получающийся при обработке диазотированного *п*-аминодиметиланилина бисульфитом натрия, применяется для борьбы с грызунами путем пропитки зерен 0,1% раствором



¹⁰⁶ St. Denis, англ. пат. 440144.

¹⁰² См. стр. 273.

¹⁰⁷ Kuhlmann, англ. пат. 459766.

¹⁰⁸ St. Denis, англ. пат. 457718.

¹⁰⁹ Lecher, Parker and American Cyanamid, ам. пат. 2214559; см. также Markush, Miller and Pharma-Chemical Corp., ам. пат. 2105326.

¹¹⁰ Sandoz, англ. пат. 517030.

ФОТОХИМИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Дiazосоединения чувствительны к свету. При действии света они разлагаются с выделением азота, причем скорость разложения зависит как от природы диазониевой соли, так и от нагревания, и чем больше нагревание, тем скорее идет разложение. Наблюдалась также фотохимическая изомеризация солей *син*- и *анти*-диазотатов, диазоцианидов и диазосульфонов. Оба эти эффекта — и разложение и изомеризация — нашли себе практическое применение.

Впервые количественное изучение действия солнечного света на diaзосоединения было сделано Руффом и Штейном¹¹¹ в 1901 г. Используя их результаты, Спенсер¹¹² вычислил относительное время, необходимое для полного разрушения солей диазония, полученных из ряда различных аминов. Полученные значения колебались от 29 условных единиц для диаминофлуорена до 75 — для бензидина, 125 — для *n*-нитроанилина и 200 — для *o*- и *p*-толуидина. Ляшенко и Кирзнер¹¹³ подвергали растворы диазониевых солей действию света ртутной лампы при 0° в стеклянных и кварцевых сосудах и через 3 часа измеряли количество выделившегося азота. Кривые показали, что скорости разложения изменяются в порядке, обратном данным Сноу,³⁴ которые последний получал, изучая разложение солей диазония при нагревании. Соли диазония аминов с электрофильными заместителями, имеющие сравнительно высокую стойкость к нагреванию, быстро разлагаются при действии ультрафиолетового света. Наоборот, diaзотированный анилин и толуидины относительно устойчивы к свету. Измеряя разложение двойных солей хлоридов ртути, железа, кадмия и цинка с diaзосоединениями, производными *n*-фенилендиамина, применяемого в фотографии. Шредер,¹¹⁵ изучая практически интересные 1-diazo-2-нафтол-4-сульфокислоту и diaзотированный *n*-аминодифениламин, нашел, что квантовый выход этой реакции в широких пределах не зависит от температуры и концентрации. Наиболее эффективным является свет с длиной волны в интервале 4000—4500 Å, особенно 4050 Å и 4360 Å (линии ртути).¹¹⁶

¹¹¹ Ruff, Stein, Ber. 34, 1668 (1901).

¹¹² Spencer, Phot. J. 68, 490 (1928).

¹¹³ Ляшенко, Кирзнер, АКП 4, 272 (1934).

³⁴ См. стр. 258.

¹¹⁴ Schmidt, Maier, см. реф. 68; см. также J. prakt. Chem. 2, 132, 153 (1932).

¹¹⁵ Schröter, Z. wiss. Phot. 28, 1 (1930); Eggert, Schröter, Z. Elektrochem. 34, 602 (1928); см. также Jonge, Dijkstra, Rec. trav. chim. 67, 328 (1948).

¹¹⁶ Horio и др., J. Soc. Chem. Ind. Japan 34, 367 (1931); 37, 322 (1934); Z. wiss. Phot. 33, 273 (1935).

ДИАЗОФОТОГРАФИЯ И ПЕЧАТЬ

Действие света на diaзосоединения можно использовать для получения позитивной и негативной фотографии и фотопечати на бумаге, пленках и на текстильном материале. Грин, Гросс и Бивен¹¹⁷ описали процесс фотопечати на хлопке, состоящий из крашения хлопка Примулином, diaзотирования последнего на волокне, выдержки на свету под шаблоном и проявления сохранившейся diaзониевой соли щелочным β-нафтолом. Более поздние попытки применения этих методов для печати по текстильному материалу не нашли технического применения.^{117a} Однако diaзопечать на бумаге и на пленках находит широкое применение, например для снятия копий с производственных чертежей в настоящее время предпочитают пользоваться diaзопечатью, а не старым способом снятия синек.

Diazониевую соль можно нанести на бумагу или пленку и после экспонирования проявить сочетанием или так же, как в случае печати рапидами прочными и другими смесями, бумагу можно пропитать смесью, содержащей и diaзониевую соль и азосоставляющую. Для первого способа главным образом применяются diaзониевые соли (стабилизированные в виде двойных солей с хлористым цинком и др.) *n*-аминодифениламина, *n*-аминодиметиланилина и производных моноацил *n*-фенилендиамина (например 4-бензамидо-2,5-диэтоксанилина или Основания синего ВВ). В патентной литературе приводится большое количество diaзониевых солей, главным образом производных *n*-фенилендиамина, которые можно использовать для процесса diaзотипии. Например, используют diaзосоединения следующих аминов: *N*-4-амино-2,5-дibuтоксифенилметилкарбамата,¹¹⁸ *N*-4-амино-3-метилфенил-*N*-этилглицинамида и аналогичных соединений общей формулы 1,2,4-NH₂-C₆H₃X-NR-(CH₂)_n-R'; 1-*n*-аминофенилпироллидина;¹¹⁹ аминов типа Основания синего ВВ, в котором бензоильная группа замещена другими кислотными группами —CO—O—C₂H₄—OR;¹²⁰ 2,5-диалкокси-4-аминоацетанилида, в котором в качестве алкильных групп стоит изопропил или остаток, содержащий более чем четыре углеродных атома¹²¹ 4-карбоалкоксаминно-2,5-диалкоксаминилинов,¹²² алкокси- и диалкокси-*n*-аминодифенилов¹²³ и гидрированных гетероциклических оснований, конденсированных с бензольными кольцами,

¹¹⁷ Green, Cross, Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 9, 1001 (1890).

^{117a} См. General Aniline and Film, англ. пат. 632932.

¹¹⁸ Jacobus, Bose, ам. пат. 2326782; см. также Johnston, ам. пат. 2456514.

¹¹⁹ Weissberger и др., ам. пат. 2336309; 2350843.

¹²⁰ Murray, англ. пат. 532958; Mason and Sons, Norman, англ. пат. 539031.

¹²¹ Leuch, Harding, Ltd, англ. пат. 521492.

¹²² Mason and Sons, Norman, англ. пат. 489214.

¹²³ Kalle and Co., англ. пат. 471614.

содержащими аминогруппу.¹²⁴ Было найдено, что «диазотированный» казеин обладает хорошей светочувствительностью. При проявлении его Н-кислотой или β-нафтиламином получается глубокое черное изображение.¹²⁵

Исследовав 50 диазотированных производных анилина, Броун¹²⁶ сделал заключение, что лучше всего пользоваться производными с нуклеофильными заместителями (например NH₂, NHCO₂C₂H₅, NHC₆H₅, OR) или с гетероциклическими радикалами пиперидина или морфолина, стоящими в *o*- или *p*-положениях, так как такие диазосоединения обладают высокой светочувствительностью и хорошо сохраняются. Броун проследил исторический процесс развития диазотипии и привел составы пропитывающих ванн,¹²⁷ применяемых в настоящее время.

Основными азосоставляющими являются флороглюцин и резорцин. Обработка бумаги разбавленной щелочью требует большой осторожности, так как при этом можно повредить бумагу и нарушить ее белизну. Но это было полностью устранено тщательным контролем pH, применением для пропитки бумаги компонент, обладающих кислыми свойствами, и использованием диазониновых солей (например диазотированного *p*-аминодифениламина и его производных), способных сочетаться в слабокислой среде. Во избежание закрашивания бумаги в проявительную ванну¹²⁸ вводится восстановительный агент или к азосоставляющей прибавляется нелетучая кислота и летучий амин в избытке кислоты так, чтобы pH > 7; обычная проявительная ванна, таким образом, состоит из растворенных в воде резорцина, диэтиламина и щавелевой кислоты.¹²⁹

Калле и Ко., филиал IG, впервые разрабатывавшая этот процесс, явилась поставщиком диазобумаги и пленок («озалид» продуктов). Дальнейшие сведения по производству этих материалов химиками фирмы Калле можно найти в сообщениях BIOS¹³⁰ или получить у посетивших завод этой фирмы в Бибрих-Висбадене.

Ниже приводятся рецепты смесей растворов для пропитки бумаги и проявителей, разработанные Калле и Ко.: *Диазосмеси для пропитки бумаги*: 1) стойкая диазосоле Основания синего ВВ (34,72 кг, что соответствует 23,96 кг 100%), нафталин-1,3,6-трисульфокислота (56,91 кг), сульфат алюминия (12,90 кг), борная кислота (12,90 кг) и Кислотный фиолетовый 4BL (0,275 кг) (небольшое количество кислотного красителя в этом и последующих рецептах применяется для «подцветки» пропитывающего раствора, т. е.

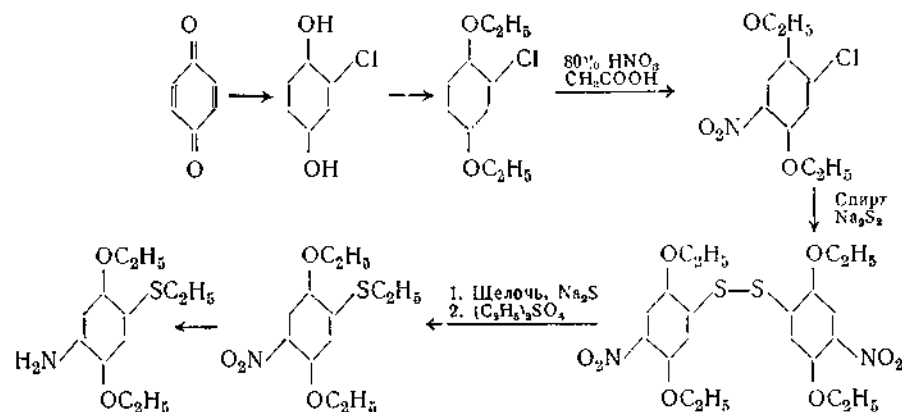
для того, чтобы сделать его видимым); 2) стойкая диазосоле Основания синего ВВ (6,79; 100%), Диазо GD (3,23; 100%), двойная хлорцинковая соль диазотированного 4-амино, 2,5,4'-триэтоксифенила, борная кислота (24,23), сульфат алюминия (24,23) и Нептуновый синий (0,14). *Проявители*: 1) безводный ацетат натрия (25), бура (5), бикарбонат натрия (12,5), поваренная соль (17,5), флороглюцин (1), Н-кислота (0,36) и престабитоль (0,47); 2) безводная бура (3,6), фосфат натрия (5,6), флороглюцин (0,8); 3) безводный ацетат натрия (22,71), лимоннокислый натрий (25,0), кислый виннокислый натрий (0,47), флороглюцин (1,25) и Леониловый S (0,573); 4) карбонат натрия (9,31), безводная бура (6,20), тиосульфат натрия (6,20), кислота Невиль-Винтера (2,48), резорцин (0,62) и сапонин (0,19).

Второй процесс диазопечати, вытеснивший первый, заключается в одновременном применении на бумаге обоих компонент азокрасителя. При этом после выдержки на свету сочетание происходит путем последующей обработки парами аммиака или при помощи других обработок, проводящихся без смачивания бумаги.

В бумаге «озалид» в качестве диазосоставляющих применяются следующие амины: 1) *p*-аминодиметиланилин; 2) 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота; 3) *p*-аминодифениламин; 4) 4-бензамидо-2,5-диэтоксанилин (Основание синего ВВ); 5) 2,5-диэтокси-4-этилмеркаптоанилин (I), полученный, как указано на схеме 1; 6) 5-диэтил-аминоантракиноловая кислота (II), полученная, как указано ниже

СХЕМА 1

Получение 2,5-диэтокси-4-этилмеркаптоанилина



7) 6-моноэтиламино-*m*-толуидин (III), полученный при нитрозировании в ядро и восстановлением моноэтил *o*-толуидина, и 8) *p*-амино-β-окси-диэтиланилин (IV), полученный из моноэтил-

¹²⁴ Kalle and Co., англ. пат. 467145.

¹²⁵ Waterman, Borgelius, англ. пат. 473244; J. Soc. Dyers Colourists 56, 23 (1940).

¹²⁶ Brown, Chemistry and Industry 22, 146 (1944).

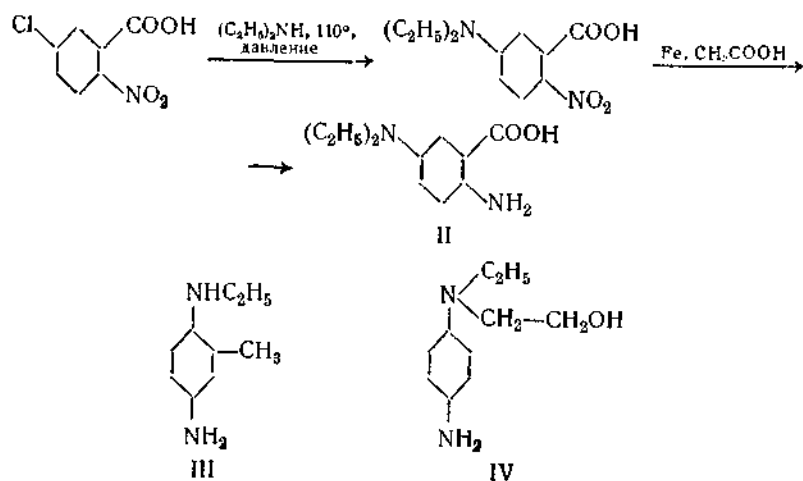
¹²⁷ Brown, J. Soc. Dyers Colourists 60, 186 (1944).

¹²⁸ Muggay, англ. пат. 320395; 320603.

¹²⁹ Crowby, Mullen, ам. пат. 2308058.

¹³⁰ BIOS 772; см. также BIOS 435; 1475; FIAT 528.

анилина конденсацией с этиленхлоргидрином, нитрозированием и восстановлением

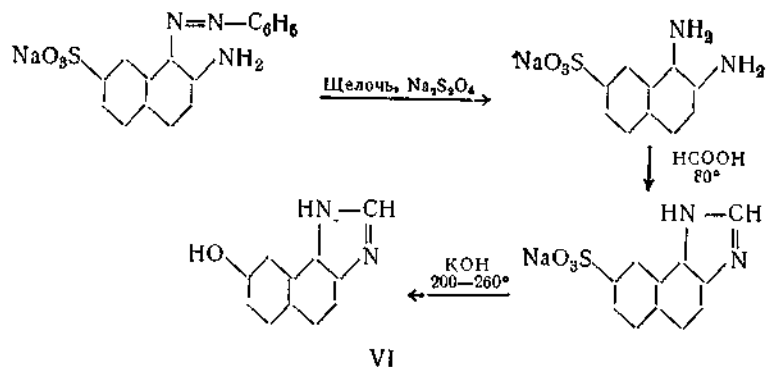


Стабилизация солей диазония в случае 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты осуществлялась в виде диазоокиси, в случае (II) — в виде хлорбензолсульфоната; в других случаях — в виде двойных хлорцинковых солей.

В качестве азосоставляющих главным образом применяются ацетоацетанилд, резорцин, флороглюцин, 2,3-диоксинафталин¹³¹ (V; полученный из R-соли), R-соль, 1-дигуанидо-7-нафтол и 8-окси-1,2-нафтимидазол (VI; полученный, как указано в схеме 2). При

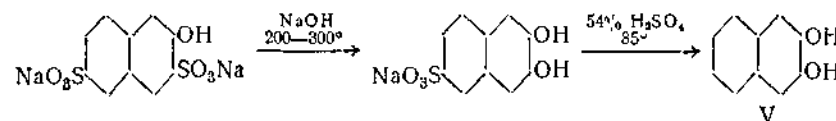
СХЕМА 2

Получение 8-окси-(1,2)-нафтимидазола



¹³¹ Kalle and Co., англ. пат. 496090.

применении в качестве азосоставляющих оксинафтимидазолов печать становится прочной к свету и основа не желтеет при хранении¹³²



Ниже приводятся обычно применяемые рецепты пропитывающих растворов для приготовления «озалидов» (числа, заключенные в скобки, указывают вес в граммах на 10 л раствора):

1) виннокаменная кислота (450), двойная соль с хлористым цинком диазотированного *n*-аминодиметиланилина (424), борная кислота (196), сульфат алюминия (378), резорцин (150), тиомочевина (450), нафталин-1,3,6-трисульфокислота (400), декстрин (300), полигликоль (300), Ализарин-иризол RL (4);

2) виннокаменная кислота (150), сульфат дифениламино-4-диазония (139), нафталин 1,3,6-трисульфокислота (250), тиомочевина (270), щелочной фиолетовый (6,6), R-соль (660; 80%) и полигликоль (200).

Кроме бумаги «озалид» Калле и Ко. разработала целлюлозную пленку для проекционной кинопечати («озафан»), ацетатную фольгу для получения сплошного красного негативного изображения, поливинилловую пленку («астралон»), способ (Алуна) получения «озалидной» печати вместо ранее существующей печати, метод получения четкой печати из слабовидимых контуров карандашных рисунков на чертежной бумаге и литоплатный способ.

Можно указать на некоторые усовершенствования, приведенные в патентной литературе. Прибавление водорастворимого хинона увеличивает светочувствительность диазосоединений.¹³³ Устойчивость диазотипных материалов увеличивается при прибавлении к пропитываемому раствору небольшого количества коричневой кислоты или производного акриловой кислоты.¹³⁴ При прибавлении к пропитывающей смеси диазотипа пленкообразующего вещества (например пластифицированного ацетата целлюлозы), растворенного в органическом растворителе, образуется слой без линий и волнистостей.¹³⁵ При проявлении аммиаком репродукция получается настолько хорошей, что следующие копии можно делать с печати. При применении в качестве связывающего агента полистирола или полнакрилатов и прибавлении к диазо- и азосоставляющим щелочи и водоадсорбирующего вещества (например

¹³² Kalle and Co., англ. пат. 523922.

¹³³ Poser, ам. пат. 2322982.

¹³⁴ Reichel, ам. пат. 2354088.

¹³⁵ Leuch, англ. пат. 563804; см. также Hall, Harding, Ltd. Leuch, англ. пат. 571802.

крахмала) проявление можно проводить одной водой.¹³⁶ Было предложено также осуществлять проявление при помощи электролиза. Для этого волокнистый материал обрабатывают способным к диазотированию гетероциклическим амином, нитритом натрия или калия, неорганической солью в качестве электролита, азосоставляющей и щелочью для предохранения образования диазониевой соли раньше чем материал подвергается электролизу.¹³⁷ Диазопроцесс применялся для получения изображения на светочувствительном слое, нанесенном на металлическую пластинку¹³⁸ для получения «фототемплатов».¹³⁹

Диазосульфаты. В отличие от разложения диазониевых солей с помощью света, применяемого при диазорепродукции типа «озалида», используется активация с помощью света устойчивых *анти*-дiazосульфатов в *син*-форму и способность последних сочетаться с фенолом, как это было указано в разделе diaзосульфатов для получения diaзобумаги негативного типа. Калле и Ко. рекомендует использовать diaзосульфаты, содержащие в ядре две эфирные группы, но не имеющие в ядре амино- или замещенных аминогрупп например diaзосульфаты 1,4,2,5-NH₂-C₆H₂YZZ, в которых Y и один Z представляют собой алкоксигруппы, а другой Z — Cl.¹⁴⁰ Процесс этот однако представляет трудности и не имеет практического применения.

Diazосульфаты могут быть также использованы для получения бумаги типа «азолид», дающей позитивы с позитивов. Этот процесс основан на превращении *анти*-соединения в *син*- при действии света, сопровождающемся разложением *син*-diazосульфатов при дальнейшем действии света. Неразложившаяся при облучении часть diaзония проявляется затем при нагревании.¹⁴¹ Отрицательной стороной этого метода является значительное увеличение времени, необходимого для разложения diaзосульфатов, по сравнению с временем, затрачиваемым при применении двойных солей с хлористым цинком, а также вредное действие на бумагу нагревания при проявлении.¹⁴²

¹³⁶ N. V. Philips, Gloeilampenfabr., англ. пат. 524786.

¹³⁷ Solomon, ам. пат. 2419296; 2421367; см. также Clark, англ. пат. 587540; Greig ам. пат. 245331.

¹³⁸ Philips Lamps, англ. пат. 534341; Sease, Woodward, ам. пат. 2405523.

¹³⁹ Entwistle, Scholefield, англ. пат. 563547.

¹⁴⁰ Kalle and Co., англ. пат. 518129.

¹⁴¹ Kalle and Co., ам. пат. 2217189.

¹⁴² Sprung, Schmidt and General Aniline and Film, ам. пат. 2465760.

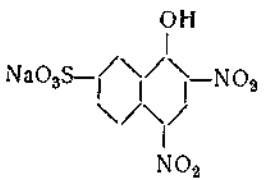
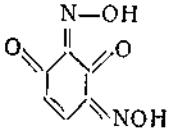
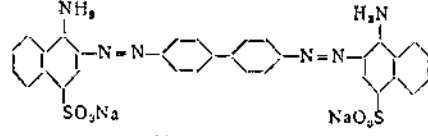
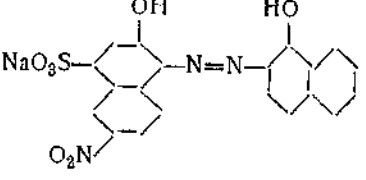
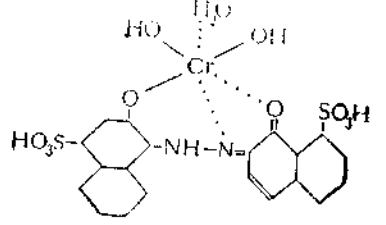
Глава V

КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

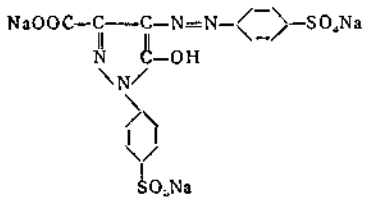
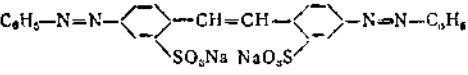
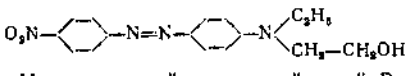
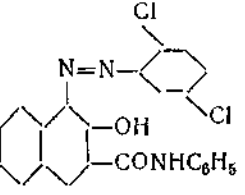
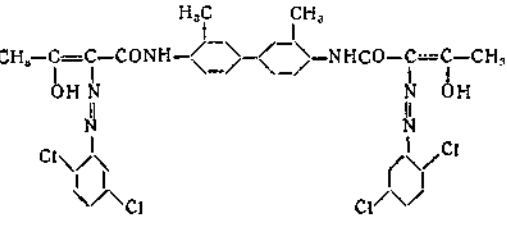
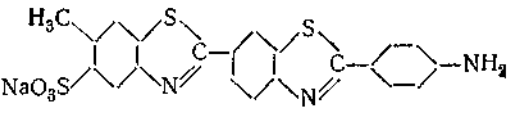
Красители можно классифицировать в зависимости от их химического строения или в зависимости от их применения для крашения текстильных волокон и других материалов. Эти два метода классификации до некоторой степени связаны друг с другом, так как крашение некоторыми группами красителей, например сернистыми красителями, нельзя осуществить без учета их химического строения. С другой стороны, для подразделения большой группы красителей, такой, как азо- или антрахиноновые красители, необходимо знать их красящие свойства. Так общей основой класса антрахиноновых красителей является антрахиноновое ядро, входящее в состав всех красителей этого ряда, но для более детального изучения эту группу удобнее разделить на красители для ацетилцеллюлозы, протравные, кислотные и кубовые красители.

В 1876 г. Витг предложил классифицировать красители по их хромофорам, как по группам, производящим цвет; но зависимость между цветом и строением является очень сложной, поэтому более целесообразно для изучения химии красителей классифицировать их на основании химического строения. Азогруппа, антрахиноновое ядро, гетероциклические системы (например пиразолон, тиазол, акридин, тиазин, оксазин) являются примерами характерных структурных признаков, по которым можно провести распределение красителей на классы. При классификации красителей следует учитывать также методы их получения и применения. Несмотря на то, что нитрогруппа встречается в большом количестве красителей, к классу нитрокрасителей относятся лишь нитрофенолы и нитроарилламины, в которых нитрогруппа является необходимым фактором для получения цвета и красящих свойств. Так как при процессе осернения в большинстве случаев получаются продукты неизвестного строения, целесообразно выделить получающиеся по этому общему методу красители в отдельный класс, отделив их тем самым от других красителей, содержащих серу. Тиазолы классифицируются отдельно, так как эти продукты осернения не применяются непосредственно, подобно сернистым красителям, а используются в качестве промежуточных продуктов для получения азо- или других красителей. Цианиновые и фталоцианиновые красители рассматриваются как отдельные классы. Цианиновые красители часто применяются как фотографические сенсibilizаторы.

ТАБЛИЦА I

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
Нитрокрасители	Нитрофенол или нитроарилламин	 <p>Нафтоловый желтый S</p>
Нитрозокрасители	o-Нитрозофенол	 <p>Прочно-зеленый O</p>
Азокрасители	Ar—N=N—Ar'	 <p>Конго красное</p>
(а) Растворимые моноазо- или полиазокрасители		
(б) Протравные красители	o-Оксиазогруппа	 <p>Эриохром черный T</p>
(в) Красители, образующие металл-ческие комплексы	Координативно-связанный металл	 <p>Платиновый прочно-синий GGN</p>

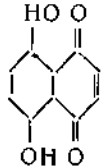
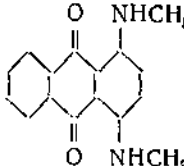
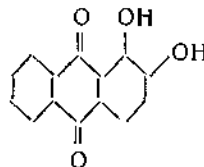
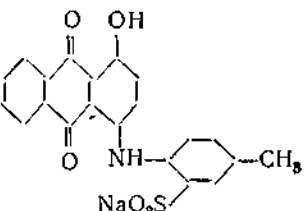
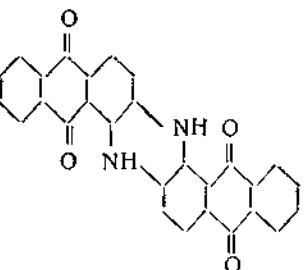
Продолжение

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
(г) Пиразолоновые	1-Фенил-4-фенил-азо-5-пиразолон	 <p>Тартразин</p>
(д) Стильбеновые	Стильбеновые и азо- или азоксигруппы	 <p>Составная часть дифенилцитронина G</p>
(е) Красители для ацетилцеллюлозы	Производные аминоазобензола	 <p>Целлюлоновый вытравной алый B</p>
(ж) Азонные (нерастворимые азокрасители, получающиеся на волокне)	(i) Производные β-нафтола	 <p>Алый GG → Нафтол AS</p>
	(ii) Ацетоацетарилыды	 <p>Алый GG → Нафтол As-G</p>
Тиазоловые	Аминотиазол, или азотиазол-сульфокислота, или соль тиазолина	 <p>Примулин</p>

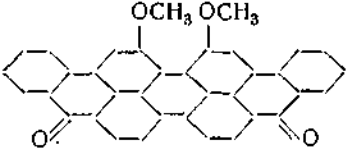
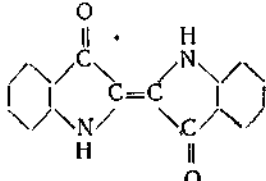
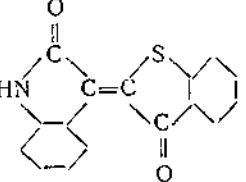
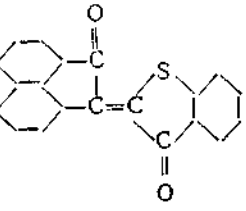
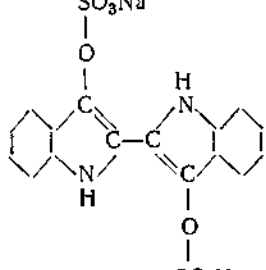
Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
Дифенилметановые	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ NH_2Cl \end{array}$	$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(=NH_2^+)-C_6H_4-N(CH_3)_2 Cl^-$ Аурамин О
Трифенилметановые	См. пример	$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(=N^+(CH_3)_2)-C_6H_4-C_6H_5 Cl^-$ Малахитовый зеленый
(а) Диамины (ряда Малахитового зеленого)		$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(=NH_2^+)-C_6H_4-NH_2 Cl^-$ Розанилин
(б) Триамины (ряда Магенты)	См. пример	$(CH_3)_2N-C_6H_4-C(=NH_2^+)-C_6H_4-NH_2 Cl^-$ Розанилин
(в) Фенолы (ряда Розоловой кислоты)	См. пример	$(HO)_2C_6H_3-C(=O)-C(=NH_2^+)-C_6H_4-CO_2H Cl^-$ Хромовый фиолетовый
Ксантеновые	См. пример	$(CH_3)_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-C(=N^+(CH_3)_2)-C_6H_4-N(CH_3)_2 Cl^-$ Пиронин G

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
(б) Производные трифенилметана (фталеиновые)	См. пример	$NaO-C_6H_2(Br)_2-O-C_6H_2(Br)_2-C(=O)-C_6H_4-COONa$ Эозин
Акридиновые	См. пример	$(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-C(=N^+(CH_3)_2)-CH Cl^-$ Акридиновый оранжевый NO
Азиновые	См. пример	$H_3C-C_6H_3(NH_2)-N=C_6H_3(NH_2)-N^+(C_6H_5) Cl^-$ Сафранин T
Оксазиновые	См. пример	$C_{10}H_7O-N=C_6H_4-N(CH_3)_2 Cl^-$ Мельдола синий
Тиазиновые	См. пример	$(CH_3)_2N-C_6H_4-S-C_6H_4-N(CH_3)_2 Cl^-$ Метиленовый синий

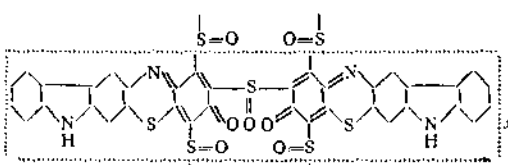
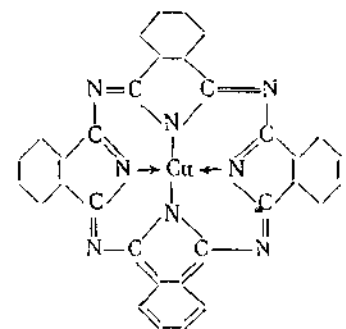
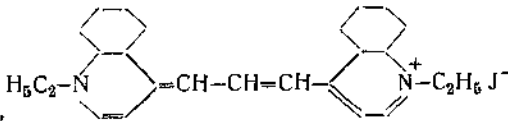
Продолжение

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
Бензо- и нафтохиноновые	См. пример	 <p>Нафтазарин</p>
Антрахиноновые	Антрахинон или антрон	 <p>Дураноловый синий В</p>
(а) Красители для ацетилцеллюлозы	Аминоантрахиноны	 <p>Ализарин</p>
(б) Протравные	1, 2-Диаокси-антрахинон	 <p>Ализарин-призол R</p>
(в) Кислотные	Сульфокислота производных окси или аминоантрахинона	 <p>Индантреновый синий RSN</p>

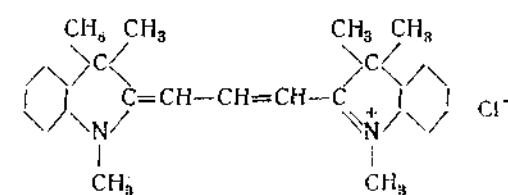
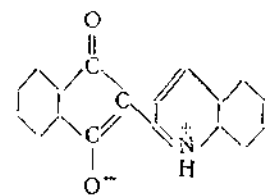
Продолжение

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
ii) Производные антраона	Бензантрон, пиримидантрон и т. д.	 <p>Каледоновый нефритный зеленый</p>
Индигоидные		 <p>Индиготин</p>
(а) производные 2-2' индола и тионафтена	$-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$	 <p>Тиоиндиго алый R</p>
(б) Производные 2, 3' индола и тионафтена		 <p>Цибка алый G</p>
(в) Продукты конденсации индоксила, тиоиндоксила или изатина с соответствующей составляющей		 <p>Индигозоль O</p>
Растворимые кубовые красители	$\text{NaO}_2\text{S}-\text{O}-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{SO}_2\text{Na}$	
(а) Индигоидные		

Продолжение

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
(б) Антрахиноновые Сернистые красители	Высокомолекулярное соединение неопределенного строения, очевидно серусодержащие гетероциклы и дисульфидные или сульфоксидные группы	Сернистый черный T
Осерненные кубовые красители		 Гидроновый синий R
Фталоцианиновые	Кольчатая система из четырех изоиндолов и четырех атомов азота	 Монастралевый прочно-синий BS
Цианиновые (а) Производные хинолина	Гетероциклические кольца, соединенные группами $=CH(-CH=CH)_n$, одно из колец содержит вертикальный азот	 Криптоцианин

Продолжение

Наименование класса красителей	Характерные структурные признаки	Пример
(б) Производные других оснований		 Астрафлоксинный FF
Разные красители		 Хинолиновый желтый

Несмотря на то, что известно очень большое количество таких сенсibilizаторов и получаются они из большого количества разнообразных гетероциклических промежуточных продуктов, все они обладают некоторыми общими характерными особенностями. Фталоцианиновые красители составляют относительно маленькую группу, но среди синтетических красителей они обладают новым и особенным типом кольчатой системы. Хинолиновый желтый и другие красители, которые в виду их малого числа или неопределенного строения нельзя выделить в особый класс, объединяются под названием «разные красители». Дополнительная классификация и более детальное деление красителей в последующих главах будет основываться на рассмотрении их строения, получения и применения.

Глава VI

ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ

Органические красители применяются для различных целей, но особенно широко для крашения текстильных материалов, поэтому этот процесс следует рассмотреть более подробно. Крашение и печать, стандартные испытания прочности окрасок и испытания свойств красителей проводятся по отношению к текстильным волокнам, поэтому целью настоящей главы является рассмотрение вопросов применения красителей в текстильной промышленности.

Производство готовой ткани из волокна включает ряд операций, которые могут быть разделены на две группы. Одна группа состоит из механических обработок, в результате которых волокнистую массу, находящуюся в беспорядочном состоянии, разбирают, расчесывают, прядут и ткут. Во второй группе, которая главным образом состоит из химических процессов, обычно различают три стадии: 1) подготовительные операции или очистка, к которой относятся расщиповка, отварка и беление; 2) крашение и 3) отделочные операции для приобретения блеска, сопротивления усадке и сминаемости и других качеств, придающих тканям хороший внешний вид и делающих их приятными на ощупь. Эти процессы не обязательно проводить в одинаковой последовательности; часто отделочные операции проводятся до крашения шерсти, а в случае хлопка процесс крашения может быть осуществлен между двумя подготовительными операциями.

Существует два различных способа применения красителей к текстильным волокнистым материалам — крашение и печать, — причем значительно больше распространен первый способ. При крашении волокно адсорбирует краситель из водного раствора или из суспензии и более или менее ровно окрашивается. Раствор красителя носит название красильной жидкости или красильной ванны; во время процесса крашения концентрация красителя на волокне увеличивается, а в ванне уменьшается; в конце концов, в определенных условиях красителя в ванне практически не остается, — в этом случае говорят, что ванна истощена. Ровнота крашения зависит от адсорбционных свойств волокна, природы красителя и условий крашения. Тон окраски обычно подбирают по определенному образцу, а прочность окраски (т. е. прочность к отбелке и другим операциям, прочность к свету и другим воздействиям) должна отвечать специальным требованиям. Процесс крашения можно изменять

различным образом, и в частности крашение можно осуществлять на любой удобной стадии механической обработки, с помощью которой натуральное или синтетическое волокно превращается в ткань. Так хлопок можно окрашивать в виде непряженого волокна (в сыром виде), ленты, пряжи (которая, в свою очередь, может быть в виде мотков, початков, бобин, навоя и клубков) или в виде ткани (крашеные ткани). Шерсть можно окрашивать в виде непряженого волокна, в виде топса или ленты, пряжи или ткани. Как пряжи, так и ткани могут содержать более, чем один вид волокна; обычно применяют следующие комбинации волокон: хлопок — шерсть и искусственное волокно (штапельное волокно) — шерсть; крашение таких смешанных волокон представляет трудности. Крашение трикотажа представляет собой отдельную и весьма важную отрасль красильной промышленности. Другими примерами волокнистых материалов, подвергающихся крашению, являются меха, шляпы и ленты. Крашение предметов одежды имеет свои характерные особенности и не входит в обычную практику красильного производства.

Крашение может проводиться ручным способом, при котором волокнистый материал (например мотки хлопка, надетые на деревянные палки, помещенные в открытый куб или в красильный чан, содержащий красильный раствор) периодически поворачивается. Этот способ все еще практикуется в Индии и в Китае и действительно имеет некоторые преимущества, но применение машинного крашения все возрастает. Основным материалом, из которого изготовляются красильные кубы, палки, на которые подвешивается пряжа, направляющие ролики и валы для накатывания ткани, является дерево, так как оно представляет собой наиболее дешевый материал и не подвергается действию большинства реагентов, применяемых при крашении. Монель-металл и нержавеющая сталь по сравнению с деревом имеют то преимущество, что они обладают большим сопротивлением к химическому действию и легче подвергаются очистке, поэтому скорее могут быть подготовлены к следующей операции, так что несмотря на более высокую их стоимость они теперь применяются в красильном производстве. Для крашения тонкого шелка и искусственных волокнистых материалов применяется оборудование из фарфора.

Существует два различных вида механического крашения. В первом, являющемся по своему принципу аналогичным ручному крашению, пряжу или ткань поворачивают в красильной ванне, чем и осуществляется движение жидкости в неподвижной ванне. Крашение ткани обычно проводится на таких машинах как джиггер Ланкашира, в котором намотанная на вал ткань протягивается в одну и другую сторону через красильный раствор парой деревянных или эбонитовых валов, расположенных над чаном. Целлюлозные и вискозные ткани можно окрашивать непрерывным способом, применяя плюсовочную машину, состоящую из красильного чана относительно малого объема, снабженного направляющими роликами и

двумя или более отжимными валами. Пропитывание осуществляется пропусканием ткани непрерывно через красильный раствор и отжимом между отжимными валами. Можно применять ряд плюсовочных машин, за которыми следуют несколько ящиков, в которых ткань подвергается различным необходимым обработкам, например промывке или мыловке. При крашении шерсти, шелка и ткани из искусственного волокна широко используется машина, в которой имеется барабан, снабженный механической передачей, помещенный над красильным чаном. Ткань, проходя по барабану в виде жгута или в виде расправленного полотна со связанными концами, движется непрерывно через красильную ванну. Второй вид представляет собой машину упаковочного типа, в которой волокнистый материал (в сыром виде или пряжа в виде початков или бобин) соответственно укладывается и через него с помощью насоса продавливается красильный раствор; при этом поддерживается постоянная циркуляция с периодическим изменением направления потока. Для особых целей применяются машины, в которых и материал и жидкость находятся в движении. Основным фактором, определяющим выбор того или иного способа крашения так же, как и выбор красителя, является природа волокна. Химическое строение и физические свойства волокна играют существенную роль при рассмотрении их отношения к красителям и так как при крашении применяются кислоты, щелочи и окислительные агенты, их действие на волокно следует также принимать во внимание.

ТЕКСТИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

В отличие от недавно изобретенных волокон из стекла и асбеста текстильные волокна¹ являются органическими и их можно разделить на четыре химических класса: 1) целлюлоза и модифицированная целлюлоза; 2) протейны; 3) синтетические полиамиды, заменители натуральных протейнов, и 4) различные высокополимерные волокна. Существует и другое деление на: а) растительные волокна, такие как хлопок, лен, рами, регенерированные целлюлозы и джут, и б) животные волокна, такие как шелк, шерсть и другие волокна животного происхождения и волокна из казеина; оба эти вида волокон соответствуют первому и второму химическому классу — целлюлозе и протейновым волокнам. Текстильные волокна делятся дальше в зависимости от их происхождения: на естественные (хлопок, шерсть и шелк), полу-синтетические (ацетилцеллюлоза и казеиновые волокна) или синтетические (полиамидные волокна и поли-

¹ Mauersberger, Matthews' Textile Fibers, 5 изд., New York, 1947; Olney, Textile Chemistry and Dyeing, часть I, Chemical Technology of the Fibers, 9 изд.; Lowell, Textile Associates, 1945; Sherman and Sherman, The New Fibers New York, 1946; Diserens, Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern, 2 изд. Basel; Preston и др., Fiber Science, Textile Institute, Manchester, 1949.

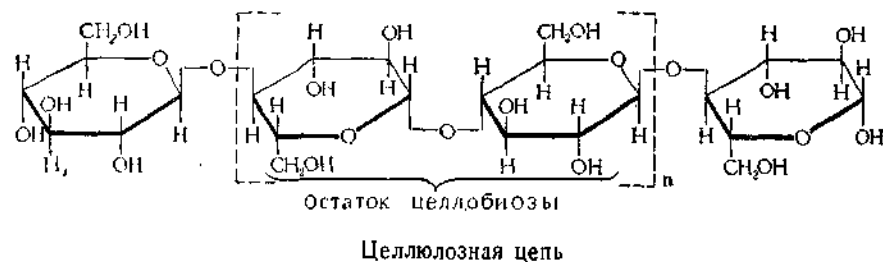
винильные производные). Очевидно, что большие различия в химических свойствах этих волокон должны оказывать влияние на средство к красителям (субстантивность) и на устойчивость соединения волокна с красителем, другими словами — на процесс крашения и на прочность окраски. Если принять во внимание настоящее состояние и возможности развития производства полу-синтетических и синтетических волокон, с одной стороны, и производства красителей, с другой, то станет очевидным, что наука, как и искусство крашения текстильных материалов являются достаточно сложными. Поведение красителей по отношению к различным текстильным волокнам и способы, при помощи которых осуществляется в большей или меньшей степени необратимое закрепление красителей на волокнах, дает основание для классификации красителей, которая является ценным дополнением к чисто химической классификации (гл. V). Среди волокон наиболее важными² являются хлопок и шерсть, и так как они относятся к двум основным классам целлюлозных и протейновых волокон, то способность красителя непосредственно окрашивать каждое из этих волокон является в основном первым условием оценки красящих свойств красителя.

Хлопковое волокно представляет собой семенной волосок, покрывающий семена различных видов хлопкового растения (*Gossypium*). Среди различных видов товарного хлопка, применяемого для прядения, длина волокна меняется от 10 мм при диаметре около 0,021 мм для низкокачественного индийского хлопка до 50 мм при диаметре 0,014 мм для тончайшего египетского и си-айлендского хлопка. Под микроскопом хлопковое волокно³ имеет вид плоской скрученной ленточки, состоящей из первичной стенки (кутикулы), вторичной целлюлозной стенки и центрального канала. Неполноценные волокна, которые остаются неокрашенными или слабо окрашенными и находятся в окрашенном материале в виде отдельных вкраплений, имеют небольшое количество или совсем не имеют вторичной стенки (незрелое и мертвое волокно). Свободное от естественных и случайных примесей целлюлозное волокно состоит почти из чистой целлюлозы. Естественными примесями, составляющими около 10% от веса волокна, являются влага (около 5%), масла и воски, пектины, альбумины и минеральные вещества и минимальное количество красящего вещества (Госсипола). Целью отварки и отбеливания хлопковых материалов является удаление примесей, и если эти операции проводятся в условиях, при которых не происходит разрушения целлюлозы, можно получить продукт, содержащий

² Мировая продукция четырех основных видов текстильных волокон в 1946-47 гг. равнялась (данные приведены в тысячах тонн, цифры в скобках указывают проценты): хлопок 4661 (72,6); шерсть 986 (15,4); шелк 16 (0,2); искусственное волокно 758 (11,8) (World Fiber Survey, F.A.O., August, 1947).

³ Описание тонкой структуры хлопкового волокна см. у Hock, Ramsay, Harris, Text. Research 11, 200 (1941).

около 99,8% α -целлюлозы (не растворимой в растворе 17,5% едкого натра).



Целлюлоза имеет состав $(C_6H_{10}O_5)_n$, причем n (или степень полимеризации) для целлюлозы хлопка равна по крайней мере 1000; таким образом, она является цепным полимером, состоящим из остатков целлобиозы. Целлобиоза представляет собой β -гликозид глюкозы, и связь между каждой следующей парой целлобиозных остатков образуется при отщеплении одной молекулы воды. При действии кислоты и окисляющих веществ, так же как и при нагревании, действии света и микроорганизмов, целлюлозная цепь разрушается и получающиеся при этом продукты гидролиза и окислительного действия (гидроцеллюлозы и оксигеллюлозы) сильно уменьшают прочность на разрыв. Мерсеризованный хлопок, т. е. подвергавшийся действию крепкого раствора (около 25%) едкого натра при низкой температуре и натяжении пряжи или ткани, имеет повышенное сродство к красителям. Целью мерсеризации, которой подвергается только длиноволокнистый хлопок, является увеличение блеска и прочности на разрыв. После того, как было выяснено строение целлюлозы, оказалось возможным разработать и стандартизировать методы для испытания качества целлюлозы. Несмотря на то, что целлюлозу нельзя охарактеризовать непосредственно, как простое органическое соединение, вступающее в реакцию в стехеометрических отношениях, и чистоту ее нельзя установить по обычным физико-химическим показателям, например температуре плавления или коэффициенту рефракции, она имеет ряд легкоизмеримых характеристик.^{4, 5} К наиболее широко применяемым относятся восстановительное действие, измеряемое при помощи медного числа, и величина цепи молекулы, определяемая по вязкости медно-аммиачного раствора. Нецеллюлозные составные части, такие как влага, неорганические соли, жиры, воска и азотсодержащие вещества, определяются дополнительно.

Химические свойства целлюлозы, придающие ей чувствительность к кислотам и окислительным агентам, должны учитываться

при таких обработках хлопкового материала, как отварка, отбелка, и при проведении отделочных операций. Обычный процесс отварки состоит из обработки в течение нескольких часов 0,5—0,8% раствором едкого натра (что соответствует около 3% едкого натра от веса хлопка) при 130° в котле под давлением. При этом щелочная жидкость циркулирует через материал с помощью насоса. При отварке можно применять различные смачивающие и моющие вещества, а в некоторых случаях часть едкого натра можно заменить содой. Для окрашенных материалов вместо едкого натра применяют более мягкие щелочные агенты, такие как сода и другие, и температуру не выше 60°. Отбелка проводится с помощью раствора гипохлорита натрия или кальция (2—3 г активного хлора на литр) при комнатной температуре с последующей обработкой 5% соляной или серной кислотой (кисловка) и повторной промывкой водой для удаления следов хлора и кислоты. Белильный раствор должен быть щелочным; максимальное количество оксигеллюлозы образуется при $pH = 7$. Отбелку можно осуществлять также перекисью водорода или с помощью комбинации хлора и перекиси водорода с целью получения лучшей и более прочной белизны, не допуская при этом разрушения или ослабления целлюлозного волокна. В последнее время стали применять в качестве отбеливающего агента хлорит натрия ($NaClO_2$). Хлопковые материалы также подвергаются отделочным операциям, которые придают им временные или относительно постоянные физические свойства, внешний вид, мягкость, блеск, водонепроницаемость и несминаемость. Последнее достигается, например, обработкой смолами, особенно мочевиной и формальдегидом или продуктами конденсации мочевины с формальдегидом при 110—130°. Эти процессы мерсеризации, отварки, белизны и отделки должны приниматься во внимание при выборе красителей и при определении степени пригодности уже имеющегося красителя.

Кроме хлопка другие растительные волокна состоят из сложных волокон или из измененных целлюлоз, в которых целлюлоза связана или ассоциирована с лигнином, пектином и другими веществами. Красильные свойства этих волокон, по сравнению с хлопком, меняются в соответствии с природой и количеством нецеллюлозных составных частей. Растение льна (*Linum usitatissimum*), из семян которого получают масло, дает лубяное волокно (лен), которое среди растительных волокон по своему значению следует за хлопком и джутом. В своем естественном состоянии лубяное волокно содержит большое количество пектиновых веществ; они удаляются с помощью биологических или химических процессов разложения (отмочки) и оставшаяся часть представляет собой почти чистую целлюлозу, которая по своим красильным свойствам напоминает хлопок; однако проникновение красителя в этом случае несколько затруднено, в связи с тем, что клетки лубяного волокна имеют более толстые стенки. Рами (китайская трава) представляет собой

⁴ Doreé, The Methods of Cellulose Chemistry, 2 изд. London, 1947.

⁵ Marsh, Wood, The Chemistry of Cellulose, 3 изд., London, 1945.

лубяное волокно с наименьшим содержанием лигнина. Так же, как и лен, она содержит межклеточные пектиновые вещества, которые удаляются с помощью процесса катонизации, в результате чего получается целлюлоза высокой чистоты. Однако рами является менее ценным волокнистым материалом, так как она обладает слабыми прядильными свойствами.

Джутовое волокно один из наиболее важных продуктов в экономике Индии и Пакистана. Оно является лигноцеллюлозным или лубяным волокном, в котором нецеллюлозная часть молекулы содержит ароматическую кольчатую систему. По своим химическим реакциям и поведению по отношению к красителям джут заметно отличается от хлопка и напоминает хлопок, обработанный (протравленный) танином. Джут обладает сродством к основным красителям, причем показано,⁶ что это его свойство проявляется не за счет лигнина, а за счет карбоксильных групп целлюлозы, не содержащей лигнина. Алоэ (*Agave sisalana*) широко применяется для производства канатов, рогожи и шляп. Оно представляет собой волокно листа, содержащее лигноцеллюлозу. Оно легко окрашивается как прямыми красителями для хлопка, так и кислотными красителями, обычно применяемыми для окрашивания шерсти, и благодаря присутствию небольшого количества танина его можно окрашивать также и основными красителями.

Искусственные волокна,⁷ полученные из целлюлозы, по своей способности окрашиваться относятся к двум типам: к первому типу относятся нитроцеллюлозное волокно (шелк Шардонэ), медно-аммиачное (искусственное волокно Бемберга) и вискозное волокно; эти волокна представляют собой регенерированную целлюлозу и окрашиваются поэтому красителями, применяемыми для хлопка. Ацетилцеллюлоза (ацетатное искусственное волокно, Целанезе, Ацеле, Серацета) представляет собой второй, совершенно отличный тип. Являясь эфиром целлюлозы, оно водонепроницаемо и обладает различной способностью окрашиваться, зависящей всецело от свойства волокна, действующего как органический растворитель. Красители для ацетилцеллюлозы рассматриваются поэтому как отдельный класс.⁸ Этерификация целлюлозы применяется также для того, чтобы она не окрашивалась красителями для хлопка. Такая обработка хлопка используется для получения двцветных эффектов при крашении ткани, сделанной из обработанной и необработанной пряжи. В «Котопа» процессе (Sandoz) обработка целлюлозы для этой цели осуществляется с помощью прямого, частичного аце-

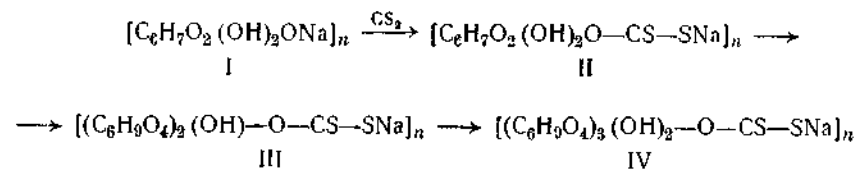
⁶ Sarkar и др., Nature 157, 486 (1946) и др.

⁷ Термин «искусственный шелк» в настоящее время не применяется, так как искусственные волокна не являются заменителями шелка. Согласно определению ASTM, искусственное волокно — это общее название для волокон, получающихся из различных растворов измененной целлюлозы путем продавливания раствора целлюлозы через отверстие и последующего превращения его в твердое состояние в форме волокна.

⁸ См. гл. XXI и XXVII.

тирования (например моноацелирования) в условиях, в которых продукт остается нерастворимым в ацелирующей смеси.

Нитроцеллюлозное волокно, первое синтетическое волокно, было получено в 1884 г., в настоящее время оно не имеет применения. Оно получалось при выпаривании спиртовоэфирного раствора нитрата целлюлозы с последующим денитрованием волокна с помощью раствора сульфида аммония. Волокно Бемберга представляет собой продукт осаждения целлюлозы, растворенной в аммиачном растворе гидрата окиси меди (реактиве Швейцера). В качестве коагулирующих агентов с успехом применяются вода, щелочная глюкоза и слабая серная кислота. Применяемая техника прядения с вытягиванием состоит в том, что пластическое волокно, выходящее из фильеры с относительно большими отверстиями, вытягивается так, что становится более длинным и более тонким. В процессе получения вискозы алкали-целлюлоза (I), получающаяся при действии раствора щелочи (концентрации, необходимой для мерсеризации) на отбеленую сульфитную массу, разрушается и обрабатывается сероуглеродом с образованием желатинообразного окрашенного в оранжевый цвет ксантогената целлюлозы (II). Полученный коллоидный раствор вискозы в разбавленной щелочи в процессе созревания или старения претерпевает сложные реакции, при которых соотношение между углеводом и серой возрастает, как в (III) и в (IV)



Эта жидкость продавливается затем через фильеры (каждая из которых имеет большое количество тонких отверстий) в ванну для коагуляции, в которой находятся слабая серная кислота, сульфат натрия и глюкоза. Волокно проходит под натяжением через катушку в центрифугу, вращающуюся со скоростью несколько тысяч оборотов в минуту; в результате центрифугирующего действия волокно скручивается и оседает на стенках центрифуги, образуя таким образом сырую вискозу в виде галеты. Ее вынимают, обессеривают обработкой раствором сульфида натрия, отбеливают, промывают и высушивают. Эти процессы можно проводить также и после того, как полученную сырую вискозу сматывают в мотки. Штапельное волокно, состоящее из коротко нарезанных волокон, смешивается с хлопком или шерстью и прядется на обычной прядильной машине для естественных волокон. Штапельное волокно составляет больше чем половину всего количества выпускаемого искусственного волокна и по видимому со временем заменит более

или менее полностью все искусственные волокна. В то время, как качество хлопковой пряжи определяется номером, который представляет собой число мотков пряжи длиной каждый в 840 ярдов, проходящихся на один фунт, искусственные волокна определяются, наоборот, с помощью дене, представляющего собой вес 450 м пряжи, выраженный в дене (одно дене = 0,05 г). Вискоза в форме листов (целлофан) широко применяется в качестве оберточного материала. Она получается при замене фильеры большой узкой шелью.

Искусственное волокно из ацетилцеллюлозы, приблизительно соответствующее диацетату целлюлозы, получается при обработке целлюлозы уксусным ангидридом и небольшим количеством серной кислоты в ледяной уксусной кислоте. При этом вначале образуется триацетатцеллюлоза, которая при осаждении водой частично деацетируется с образованием диацетата. Полученную белую хлопьевидную массу растворяют в ацетоне и получают волокно, продавливая массу в камеру с теплым воздухом. Заключительной обработкой является скручивание волокна и намотка на бобины. Волокно из ацетилцеллюлозы является более дорогим, чем вискозное, оно ценится своим привлекательным видом, более высокой прочностью в мокром состоянии и тем, что оно плохо проводит тепло. Вискоза и медно-аммиачное волокно почти также легко воспламеняются как хлопок, ацетатное же волокно воспламеняется труднее. Фортисап, искусственное волокно, способное окрашиваться подобно регенерированной целлюлозе, получается при механической обработке волокна из ацетилцеллюлозы с последующей мыловкой.

Когда искусственные волокна появились впервые, они привлекали внимание своим блеском, но в настоящее время они ценятся благодаря наличию других свойств. Обычно практикуется обработка, уничтожающая блеск, и для вискозы основным методом является введение в вискозный раствор окиси титана. Для уничтожения блеска ацетатного волокна применяют этот или еще более простой способ: волокно обрабатывают водным раствором мыла или сульфированного масла при рН около 9, почти при температуре кипения.

Вискозное и медноаммиачное волокно можно окрашивать красителями, применяемыми для крашения хлопка, но в деталях процесс крашения должен быть существенно изменен.^{9, 10} Искусственное волокно в процессе крашения должно обрабатываться руками, весьма тщательно, без трения и натяжения. Характерным свойством искусственного волокна является уменьшение прочности на разрыв в мокром состоянии, однако этот недостаток в настоящее время составляет менее серьезную проблему, чем в ранний период производ-

ства искусственных волокон.¹¹ Так как каждая нить состоит из большого числа волокон, разорванных концов, пушинок и узелков, то очень трудно избежать обрывов. Поэтому при крашении искусственных волокон как с помощью машинного, так и ручного оборудования необходимо применять гладкие поверхности и приспособления, уменьшающие натяжение пряжи и ткани. Характер процесса производства искусственного волокна не дает возможности получать совершенно одинаковое волокно в различных партиях, и хотя интенсивные исследования и строгий контроль процесса производства свели до минимума неоднородность качества искусственного волокна, все же приходится варьировать условия его крашения не только от партии к партии, но даже и при окраске различных мотков из одной партии.¹² Нормальная пряжа и обладающая повышенным сродством при крашении ведут себя по-разному, и эти различия компенсируются выбором ровнокроющих красителей.^{9, 10} Прямые красители для хлопка классифицируют в зависимости от их способности окрашивать вискозу в светлые или в темные тона; найдены также методы, с помощью которых можно корректировать различное сродство волокна к красителям. С помощью кубовых красителей¹³ трудно получить ровнокрашенную вискозу, так как эти красители имеют тенденцию закрепляться скорее, чем они скрывают все недостатки пряжи. Как и хлопок, вискоза может окрашиваться в различных видах — в мотках, в виде галеты и в виде ткани. Каждый из этих способов имеет свои недостатки и преимущества. Крашение сырой вискозы становится все более распространенным,¹⁴ хотя в последнее время стали применять более совершенный способ крашения вискозы перед прядением. Процесс окрашивания вискозы в массе или в виде «прядильного раствора» состоит в прибавлении диспергированного в воде пигмента (например угольного черного или фталоцианина) к вискозному раствору. Преимущество этого способа крашения искусственных волокон заключается в получении большей ровноты окраски и большей прочности к мокрым обработкам. Окончательные обработки смолами, применяемые больше к искусственным волокнам, чем к естественным, легче применять при крашении волокна в массе, вследствие большей его прочности к мокрым обработкам. При введении красителя в прядильную ванну автоматически исключаются многие

¹¹ Специальное искусственное волокно, обладающее высоким сопротивлением на разрыв (Tenasco; Durafil), производится для шин и парашютной ткани. Это волокно трудно окрашивается, так как имеет малое сродство к красителям и мало применяется для производства текстильных материалов; см. также Rose, J. Soc. Dyers and Colourists 61, 113 (1945).

¹² Boulton, Wardle, J. Soc. Dyers Colourists 63, 8 (1947).

⁹ См. стр. 300.

¹⁰ См. стр. 300.

¹³ Wilcock, J. Soc. Dyers Colourists 63, 136 (1947).

¹⁴ Woodruff, Am. Dyestuff Repr. 36, 549 (1947).

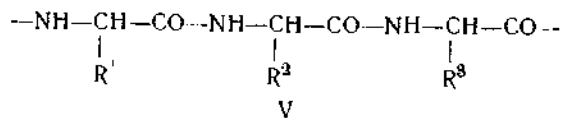
⁹ См. гл. XI и XXX.

¹⁰ Whittaker, Wilcock, Dyeing with Coal-tar Dyestuffs, 5 изд., London, 1949.

затруднения окраски и отделки искусственного волокна, и единственно, что ограничивает применение этого способа, это трудность использования его при малых масштабах производства.¹⁵

Шерсть — имеется в виду главным образом овечья шерсть и шерсть некоторых пород коз (например кашмирских, ангорских и горных). Руны шерсти разбираются по сортам, и каждое руно затем сортируется по качеству волокна, толщине и другим признакам. Длина шерстяного волокна составляет от 2,5 до 40 см, диаметр от 0,01 до 0,07 мм. Обычно наиболее короткие волокна являются более тонкими, а длинные более грубыми. Шерстяное волокно содержит шерстяной жир (калиевые соли органических кислот) и жир (шерстяной жир, ланолин); эти примеси удаляются при отварке теплым мылом и раствором карбоната натрия. Под микроскопом шерстяное волокно¹⁶ представляет собой цилиндр с чешуйчатой поверхностью, на которой чешуйки направлены в одну сторону, что до некоторой степени напоминает рыбу чешую. Чешуйчатая поверхность играет роль при валке¹⁷ и при адсорбции красителей. Под роговой оболочкой имеется слой, состоящий из удлиненных клеток веретенообразной формы, так называемый корковый слой, который является основной частью высококачественных тонких шерстяных волокон. Наиболее глубоко расположенный сердцевинный слой, состоящий из больших круглых клеток, преобладает в грубых шерстях и совсем отсутствует в некоторых тонких шерстях. В шерсти имеются и более грубые волокна диаметром 0,07—0,2 мм, у которых сердцевинный слой развивается настолько, что волокно перестает содержать корковый слой. Такие волокна при крашении обнаруживаются в виде светлоокрашенных или совсем неокрашенных вкраплений в смеси с нормальными волокнами, хотя оба волокна адсорбируют почти одно и то же количество красителя; очевидно, причина заключается в том, что волокна с большим сердцевинным слоем отражают и рассеивают большее количество света.

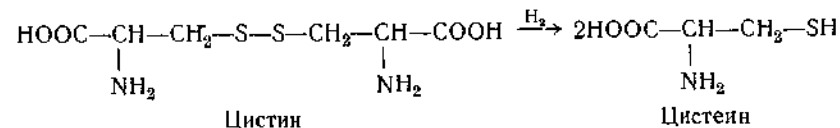
По своей способности окрашиваться шерсть и шелк не отличаются друг от друга, так как оба волокна состоят из протеинов, но имеющиеся все же различия относятся к природе боковых цепей R в протеиновых молекулах (V) и к физическим свойствам обоих волокон



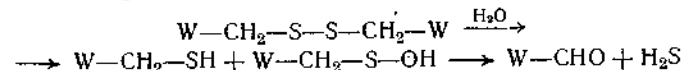
Характерным физическим свойством мокрой шерсти является способность эластично растягиваться вдвое по сравнению с нерастяну-

тым состоянием. Полипептидные цепи находятся в изогнутом состоянии (α -кератин), в нерастянутом и в растянутом состояниях (β -кератин), приближаясь к состоянию натурального шелка в растянутом волокне.^{17a} При обработке паром в течение некоторого времени при растяжении шерстяное волокно может получить фиксированное состояние в условиях растяжения, что используется при некоторых отделочных операциях. На этом же основана и перманентная завивка волос.

Волокно шерсти состоит из одного или большего количества серусодержащих протеинов, относящихся к большой группе кератинов. Содержание серы колеблется от 2,5 до 4,5%. Сера находится в виде цистина, дисульфидная группа которого является одним из звеньев, соединяющих цепи параллельных кератиновых молекул



Раствор сульфида натрия повреждает шерстяное волокно, поэтому его нельзя окрашивать сернистыми красителями в обычных условиях. Связанный цистин шерсти можно разделить на четыре фракции в зависимости от их реакционной способности по отношению к бисульфиту натрия, щелочи, формальдегиду и тиоуксусной кислоте.¹⁸ Шерсть устойчива к действию разбавленных кислот, но разрушается при действии кипящей 20% соляной кислоты, холодных концентрированных минеральных кислот и при действии горячих щелочных растворов. С увеличением pH дисульфидное звено претерпевает гидролитическое расщепление



Устойчивость шерсти по отношению к 70% (вес. %) серной кислоте при 38° в течение 15 минут и неустойчивость к кипящему раствору 5% едкого натра дает возможность определить шерсть, находящуюся в смеси с целлюлозными волокнами, обладающими противоположными свойствами. Из этого следует также, что процессы крашения, в которых используются растворы горячей щелочи, неприменимы для шерсти, и вообще условия, в которых можно окрашивать шерсть и хлопок, должны сильно отличаться друг от друга. Среди продуктов гидролиза шерсти, кроме цистина выделено по крайней мере 17 аминокислот, среди которых находятся диамины (такие, как лизин) и дикарбоновые кислоты (такие, как аспаргиновая кислота). Кератиновые молекулы связываются с помощью

¹⁵ См. также Thomas, J. Soc. Dyers Colourists 62, 309 (1946).

¹⁶ Hock, Ramsay, Harris, Text. Research 11, 415 (1941).

¹⁷ См. Freney в Fibrous Proteins, Society of Dyers and Colourists 1946.

^{17a} Ambrose и др., Nature 163, 483, 859 (1949); Mizushima и др., Nature 164, 918 (1949).

¹⁸ Phillips см. ¹⁷

солевых связей в дополнение к ковалентным дисульфидным связям. Амфотерный характер шерстяного волокна позволяет применять красители, содержащие как кислотные, так и основные группы. Практически крашение шерсти производят кислотными красителями и поведение шерсти по отношению к этим красителям определяется в значительной степени количеством и характером ее основных групп. Боковые цепи шерсти, обладающие основными свойствами, связывают хромовую кислоту, и так как при применении красителей, содержащих необходимые группы, получают очень прочные комплексы волокно-хром-краситель, то такие кислотно-протравные красители вместе с хроматами и бихроматами широко используются для крашения шерсти. Свободную аминогруппу шерсти можно диазотировать и сочетать с нафтолами и нафтиламинами для получения желтых и коричневых тонов.¹⁹

Шерсть обычно не требует отбелики, так как естественный кремовый или желтый оттенок уничтожается при крашении. Но для получения белого материала отбелка производится с помощью сернистого газа (окуривание) или перекиси водорода в присутствии силиката натрия при температуре около 50°. Отбелка с помощью сернистого газа обратима, получение же хорошей неизменяющейся белизны достигается при дополнительной отбелке с помощью перекиси водорода. Шерсть подвергается различным физическим и химическим обработкам с целью улучшения внешнего вида и для увеличения плотности и прочности при валке. Это должно приниматься во внимание при крашении для того, чтобы полученная окраска могла бы быть достаточно прочной. В процессе валки ткань в мокром виде подвергают обработке мылом, щелочью или кислотой под давлением. Заварка представляет собой обработку кипящей водой или паром, которой подвергаются шерстяные ткани и смешанные ткани из шерсти и хлопка в виде расправленного полотна, при натяжении с целью предохранения от скручивания и от усадки. При декатировке пар продувается через перфорированный цилиндр, в который загружается ткань; при этом волокно садится и приобретает блеск. Мокрая декатировка (потинг) — это обработка, во время которой ткань в специальных условиях при натяжении в особых машинах обрабатывают кипящей водой и паром; при этом вода должна быть нейтральной или слабощелочной, но ни в коем случае не кислотной; время обработки может достигать нескольких часов. Если ткань содержит окрашенную и неокрашенную пряжу, то краситель не должен сбегать с окрашенного материала на неокрашенный. Прочность красителя к мокрой декатировке является поэтому очень строгим требованием. Непряденая шерсть и шерстяная ткань, содержащая естественные волокна, подвергаются карбонизации для удаления целлюлозы, находящейся в виде распыленной гидроцеллюлозы; обычным методом карбонизации

¹⁹ Mikhailenko, Chem. Abstracts 42, 5676 (1948).

является нагревание с 5—6% серной кислотой при 110°, но применяются также и газообразный хлористый водород и раствор хлористого алюминия.

В большом масштабе хлорирование шерсти производится путем обработки ее газообразным хлором или в водном растворе гипохлоритов. Целью этой обработки является улучшение блеска, приобретение хруста, подобно шелку, и уменьшение тенденции к валянию, которая приводит к усадке.²⁰ В последнее время основной задачей является производство шерсти, не дающей усадки. В «драй-сол» процессе применяется раствор хлористого сульфурила в уайт-спирите.²¹ При этом структура поверхности изменяется и в соответствии с этим увеличивается сродство к красителям, в то же время прочность окраски во многих случаях уменьшается. Крашение хлорированной шерсти требует тщательного выбора красителей и регулирования условий крашения.²² Ткани, полученные из смеси хлорированной и нехлорированной шерсти, можно окрашивать в два цвета из одной и той же ванны. Сопротивление усадке, как и сопротивление к сминанию хлопчатобумажных тканей достигается обработкой смолой, например нагреванием с меланиновыми смолами.²³

Шелк^{24, 25} производится шелковичным червем в виде непрерывной нити в форме двух прядей протеина фиброина, покрытых и связанных вторичным протеином — серицином (шелковым клеем). Они выходят из двух пар желез в виде вязкой жидкости, коагулирующей при соприкосновении с воздухом. Когда появляется бабочка, длинное непрерывное волокно, которым куколка окружает себя, разрывается. Для того чтобы собирать шелк с кокона, куколку убивают сухим нагреванием (около 80°) или мокрым паром или хлорпикрином. Шелк с кокона затем сортируют и сматывают в мотки. Запутанные и неспряденные концы расчесывают и прядут, при этом получается шелк более низкого качества, так называемый прядильный шелк. Скручивая одну или несколько нитей намотанного шелка (ссучивание) получают пряжи для вуалей, крепа и других специальных шелков. Удаление клея шелка, т. е. удаление серицина с волокна, производится обработкой горячим мылом или мылом и раствором соды. Эта обработка необходима для получения настоящего шелкового блеска и для подготовки к крашению,

²⁰ Meunier, Latreille, Chimie et industrie 10, 636 (1923); Wool Industries Research Association, англ. пат. 275742; 417719; Harris и др., Ind. Eng. Chem. 40, 2280 (1948) и многие другие статьи и патенты.

²¹ Hall и др., англ. пат. 464503.

²² Smith, Harris, J. Research Natl. Bur. Standards 19, 81 (1937); Barritt, Elsworth, J. Soc. Dyers Colourists 64, 19 (1948); Luttringhaus, Am. Dyestuff Repr. 37, 464 (1948).

²³ Johnstone, Van Loo and American Cyanamid, ам. пат. 2329622.

²⁴ Культивированный или тутовый шелк рассматривается как настоящий шелк, в отличие от дикого, получаемого другими бабочками, не шелковым червем (*Bombyx mori*).

²⁵ Howitt, библиографический обзор по шелку, 1947.

так как иначе получаются неровные окраски. Подмылье (жидкость, получающаяся в процессе обесклеивания шелка), содержащее щелочной раствор серицина и продуктов его гидролиза, является ценной добавкой к красильной ванне, способствующей ровноте крашения. Блеск и хруст, за которые ценится шелк, хорошо известны. Шелк электризуется от трения, поэтому, чтобы избежать трудностей, возникающих в связи с этим в процессе его производства, волокно смягчают глицерином или раствором мыла или увлажненным воздухом. После удаления клея шелковое волокно под микроскопом представляет собой гладкий, бесструктурный цилиндр. Чтобы предотвратить повреждение волокна, вызывающее уменьшение блеска и неровноту крашения, с ним надо обращаться очень осторожно; в отличие от искусственного волокна шелк имеет значительно большую прочность на разрыв как в сухом, так и в мокром состоянии. Шелк обладает хорошей адсорбционной способностью, которую используют для его утяжеления, проводящегося последовательным пропитыванием растворами хлористого олова и фосфата натрия. Несмотря на то, что утяжеление шелка дает некоторые преимущества, например шелк приобретает большую прочность, делается тяжелее и красивее, все же эта обработка является фальсификацией. Так же, как другие высокомолекулярные протеины, фиброин шелка растворяется в крепких кислотах, горячих щелочах и в аммиачном растворе окиси меди. Для определения химического повреждения шелка используют раствор шелка в этилендиаминовом растворе гидрата окиси меди.^{26, 27} Однако шелк более устойчив к действию кислот и щелочей, чем шерсть. Ткани из хлопка и шелка можно подвергать мерсеризации при температуре ниже 15°. Разбавленные минеральные кислоты не повреждают шелковое волокно, а наоборот увеличивают блеск и хруст. С увеличением концентрации кислоты волокно начинает съезживаться, что используется для производства крепов.

Существенной разницей между протеином шелка и шерсти, сказывающейся на их свойствах, является отсутствие серы в фиброине и более однородный и менее сложный, чем в кератине, характер боковых цепей. Полипептидные цепи в шелке полностью вытянуты, в противоположность изогнутым цепям α-кератина. По вязкости фиброин в растворе тиоцианата лития найден, что молекулярный вес его равен 10 000—20 000; его можно сравнить с весом синтетических полиамидов, но он много меньше, чем вес кератина.²⁸ Основными аминокислотами, составляющими фиброин, являются глицин, аланин, тирозин и серин, которые находятся в следующих соотношениях:²⁹ около 43,8; 26,4; 13,2 и 13,6%. Рентгеноструктурные

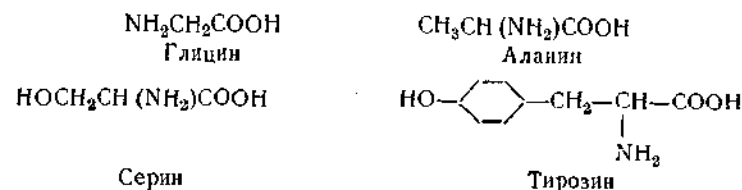
²⁶ Takamitsu, J. Soc. Chem. Ind. Japan 36, 566 (1933).

²⁷ Coleman, Howitt см. 17.

²⁸ Signer, Straessle, Helv. Chim. Acta 30, 155 (1947).

²⁹ Coleman и Howitt (см. 17) определили процент тирозина и серина: 10,6 и 12,6.

исследования показали, что шелк имеет как кристаллическую, так и аморфную фазу. Кристаллы состоят из полипептидных цепей, в которых чередуются остатки глицина и аланина, причем последний иногда замещается остатками серина; это возможно благодаря тому, что эти остатки имеют одинаковые размеры



Тирозин находится только в аморфной фазе, что было показано исследованиями, установившими, что при сочетании шелка с солями диазония спектр рентгеновских лучей не изменялся.³⁰ Ввиду того, что шелк представляет собой протеин и имеет прекрасную адсорбционную способность, он может окрашиваться большим количеством разнообразных красителей, гораздо большим, чем любое другое волокно. Даже естественные красящие вещества, теперь уже совсем не применяемые для крашения хлопка и шерсти, продолжают применяться для крашения шелка, и почти все классы красителей, годные для хлопка и шерсти, могут быть с успехом использованы для крашения шелка. За исключением того, что при крашении шелка следует соблюдать предосторожности, чтобы сохранить внешний вид и другие качества дорогого волокна, оно проходит проще, чем в случае крашения других волокон. Хотя для крашения шелка и применяются кислотные и основные красители, в настоящее время предпочитают пользоваться кислотными красителями, окрашивающими из нейтральной ванны, а также прямыми красителями для хлопка. Кислотные красители применяются в присутствии подмылья (жидкости, получающейся в процессе удаления клея шелка), а прямые — с добавкой глауберовой соли, мыла и уксусной кислоты. Кубовые красители применяются в особых условиях, и в настоящее время этому вопросу уделяется большое внимание.

Способность шелка и шерсти окрашиваться, блеск, внешний вид, прочность на разрыв и диэлектрические свойства шелка так же, как и прочность на разрыв в мокром состоянии, валяльные свойства, способность гофрироваться, сопротивление сминаемости, способность адсорбировать влагу и пот и теплоизоляционные свойства шерсти — все это привело к широким исследованиям, направленным на модификацию целлюлозных волокон, и производству полусинтетических и полностью синтетических волокон, обладающих этими качествами шерсти и шелка.

³⁰ Meyer и др., Helv. Chim. Acta 23, 1441 (1940); см. Friedrich-Freksa, Kraatky, Sekora, Naturwissenschaften 32, 78 (1944).

Для того чтобы целлюлоза приобрела способность окрашиваться и другие свойства шерсти, хлопок и целлюлозные искусственные волокна, особенно вискоза, подвергаются обработке веществами, содержащими азот.³¹ Цизалфа, Фибрамин и Лацизана — представляют собой искусственные волокна из вискозы, содержащие 3—5% казеина, который диспергировался в вискозный раствор перед прядением. В ванну для коагуляции можно прибавлять абразивный материал для получения шероховатой поверхности. Артилана и Рейоланда являются примерами вискозного волокна, модифицированного с помощью мочевино-формальдегидной смолы. Методы «анимализации» целлюлозного волокна путем введения радикалов, обладающих основными свойствами, в гидроксильные группы описаны в ряде патентов. Самым простым способом является нагревание с кислотным сернокислым эфиром моноэтаноламина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OSO}_3\text{H}$) в присутствии едкого натра. Если удается ввести 0,56% азота, то такой продукт уже хорошо окрашивается кислотными красителями для шерсти.³² Хлопок можно протравливать³³ для крашения кислотными красителями для шерсти или индигозолями путем обработки четвертичными аммониевыми солями, например $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{—NCH}_3\text{—CO—CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Хлопок, обработанный хлористым октадецилоксиметилпиридинием, приобретает сродство к красителям для ацетатного шелка.³⁴ Эти методы не имели технического применения, за исключением таких отделочных операций, как обработка формальдегидом и мочевиной, меламином, цианамидом или гуанидином, в которых основной целью является придание волокну сопротивления к сминаемости и изменение сродства к красителям.

Для производства волокон применяется альгиновая кислота из водорослей в виде кальциевой и других солей.³⁵ Альгинат кальция растворим в щелочи, и поэтому эти волокна имеют очень ограниченное применение. Волокна из альгинатов хрома и бериллия имеют большую прочность в мокром состоянии и устойчивость к щелочам, но они очень мало эластичны. Альгинат кальция окрашивается основными, а альгинат хрома — протравными красителями.

При растворении в щелочи или мочеvine, выдавливании в кислотную коагулирующую ванну и отверждении путем обработки формальдегидом (или другими методами, аналогичными дублению кожи) неволоконистые протеины превращаются в волокна («Азлоны» или «Пролоны»), обладающие теплоизолирующими и некоторыми другими свойствами шерсти, но они имеют тот недостаток, что они непрочны в мокром состоянии, не имеют валяльных свойств и не

³¹ См. Wakelin, Can Textile J., 56, No. 16, 33 (1939).

³² Guthrie, Textile Research J., 17, 625 (1947).

³³ IG, англ. пат. 466099.

³⁴ Womble, Feldmann and Dan River Mills, ам. пат. 2430153.

³⁵ Speakman и др., J. Soc. Dyers Colourists 60, 264 (1944); 61, 13 (1945).

похожи на шерсть по внешнему виду. Как и в случае искусственных волокон, их применение сильно возросло, когда к ним начали примешивать натуральные волокна. Ланитал, Лактофил, Аралак, Фибролан и Тиолан являются казеиновыми волокнами; Марена получается из отходов протенинов кожи; Ардил — из протеина земляного ореха;³⁶ в Японии и США³⁷ используют протеин из соевых бобов. Искусственные волокна из казеина и других протеинов по своим красильным свойствам очень напоминают шерсть, но заметно отличаются от нее благодаря различному характеру протеинов и различной физической структуре волокон.^{38, 39}

Открытие найлона⁴⁰ представляет собой новую эру в производстве волокон, так как он является первым настоящим синтетическим волокном и обладает такими выдающимися ценными свойствами, что приобрел прочный успех сразу же после открытия (du Pont, 1938). В 1940 г. его производство равнялось 8 млн. фунтов, а к 1945 г. эта цифра была утроена. Блестящая работа Карозерса по полимеризации, начавшаяся в 1930 г., закончилась открытием двух веществ: найлона и синтетического каучука — неопрена. Найлон⁴¹ — это общее название для суперполиамидов, получающихся при конденсации алифатических диаминов с дикарбоновыми кислотами.⁴² В то время, как этим общим способом можно получить бесчисленное количество суперполиамидов, промышленный образец волокна получают из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Адипиновую кислоту получают из фенола через циклогексанол⁴³ и циклогексанон, а гексаметилендиамин — из адипиновой кислоты через амид и нитрил.⁴⁴ Адипиновая кислота получается также при окислении циклогексена, побочного продукта, выделяемого при очистке нефти, а также при действии окиси углерода на тетрагидрофуран при 270°/200 атм в присутствии иодистого никеля, в качестве катализатора и карбонила никеля, как источника образования окиси углерода.⁴⁵ Первой стадией производства найлона является образование «найлоновой соли» с т. пл. 183°, очевидно представляющей собой «соединение VI».⁴⁶ Найлоновую соль

³⁶ См. Thomson (см. 17); Lundgren, O'Connell, Ind. Eng. Chem. 36, 370 (1944); Traill, J. Soc. Dyers Colourists 61, 150 (1945).

³⁷ Boyer, Ind. Eng. Chem. 32, 1549 (1940); Rayon Textile Monthly 25, № 1, 85 (1944).

³⁸ Обзор по крашению казеиновых волокон см. Tattersfield в реф. 17.

³⁹ Обзор по механическим свойствам синтетических волокон с применением в качестве модели протеина шерсти и шелка, см. Haggis, Brown в реф. 17.

⁴⁰ Boulton, Ind. Eng. Chem. 34, 53 (1942).

⁴¹ Sigel, Найлон — литературный обзор, Textile Research Institute New York.

⁴² О первых синтезах молекул, подобных протеиновому волокну см. Woodward, Schramm, JACS 69, 1551 (1947).

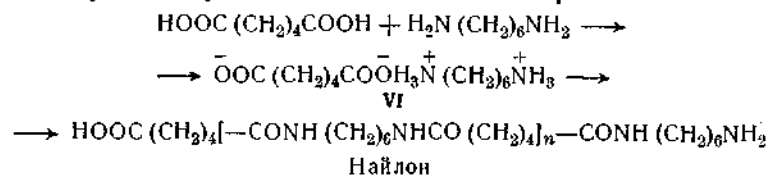
⁴³ BIOS 743.

⁴⁴ BIOS 368.

⁴⁵ BIOS 351.

⁴⁶ Coffman и др., J. Polymer Sci. 2, 306 (1947).

кристаллизуют для удаления нежелательных примесей



После концентрирования при температуре $\sim 160^\circ$ полимеризацию проводят при нагревании в автоклаве при 270° . Реакцию прекращают, когда молекулярный вес достигает 10 000—20 000. Полимер выдавливают из автоклава с помощью азота (без следов кислорода) в воду. При этом образуется ленточка толщиной в 0,3 мм, которую затем нарезают на кусочки длиной 0,6 мм. Эти кусочки высушивают во вращающемся барабане при 110° во избежание окисления, затем плавят в специальном аппарате, предназначенном для предотвращения деградации полимера и образования пузырьков газа. После фильтрования плава через сито и выдавливания через фильеру однородные нити получают при пропускании волокна через охлаждаемую трубу с последующей обработкой паром, которая делает найлон менее чувствительным к натяжению и увеличивает его относительную влажность. Холодное вытягивание, в течение которого проводится смачивание водой, уменьшает ломкость, изменяет внутреннюю структуру и сильно увеличивает эластичность и крепость волокна, которое может затем выдерживать растяжение в несколько сот процентов.

Найлон бывает двух типов: типа шелка, крепкий и блестящий, или типа шерсти. Последний получается при расчесывании, укладывании в тюки и обработке паром под давлением 25 фунтов в течение нескольких минут, для приобретения постоянной извитости. К расплавленному найлону можно прибавить пигмент, диспергированный в полиэфире или в амиде полиэфира.⁴⁷ Применением механических и химических методов можно получить чешуйчатую структуру поверхности. Найлон применяется для различных целей и в особенности для трикотажных и других вязальных изделий и для производства щетины для щеток. Как текстильный материал, он обладает прекрасными качествами, красивым внешним видом, высокой эластичностью и прочностью в мокром состоянии, мало адсорбирует влагу, устойчив к кислотным и щелочным обработкам в мягких условиях, не подвергается действию микроорганизмов и насекомых и не воспламеняется.

Крашение найлона представляло серьезные трудности, которые, однако, постепенно разрешались. Средство к кислотным красителям в основном относили за счет конечных аминогрупп, хотя при pH ниже 3 с красителем могут связываться также слабо основные

⁴⁷ Foskba in и др., англ. пат. 569170.

амидогруппы.⁴⁸ Так же, как и в случае вискозы, основная трудность при крашении найлона заключается в том, что в процессе производства он сильно вытягивается (свыше 300%). Поэтому полную стандартность качества пряжи трудно достигнуть и перед синтетиком и колористом стоит задача получить краситель и применить такой способ крашения, чтобы при этом не обнаруживались недостатки пряжи. Для этой цели пользуются красителями для ацетилцеллюлозы, которые применяют обычным способом, но, к сожалению, получаемая при этом прочность не отвечает предъявляемым высоким требованиям. Кубовые красители, обладающие исключительной светопрочностью при крашении хлопка, при крашении найлона имеют пониженную прочность к свету.⁴⁹

Перлон Л является полимером ω -капролактама, полученным недавно в Германии фирмой IG, которая синтезировала также ряд красителей специально для крашения этого волокна.

Винион⁵⁰ является кополимером винилхлорида (около 90%) и винилацетата. Его прядут из ацетонового раствора, как ацетилцеллюлозу, и молекулярный вес его равен около 20000. Недостатком его является низкая температура размягчения (65°); применяется в качестве электроизолирующего материала. Большая устойчивость к кислотам и щелочам делает возможным использовать его в качестве материала для фильтровальных тканей. Винионы с молекулярным весом порядка 8000 могут применяться в качестве материала для упрочения хлопковых, шерстяных, шелковых тканей и тканей из искусственных волокон. Винион трудно окисляется ввиду плохой смачиваемости водой, но в присутствии *o*-оксидафенила и других вспомогательных веществ⁵¹ могут быть использованы некоторые красители для ацетилцеллюлозы. Средствами к виниону⁵² обладают некоторые азокрасители. Винион N, кополимер винилхлорида и акрилонитрила, обладает лучшими красильными свойствами.

Саран является кополимером винилиденхлорида и винилхлорида;⁵³ промышленный образец, применяемый для текстильного материала (главным образом для обивочных материалов), имеет молекулярный вес около 20 000 и т. размягч. $\sim 130^\circ$. Для окраски сарана применяется способ введения пигмента в массу.

Полиэтилен (Политен), являющийся ценным пластиком, применяется для текстильных материалов, так как он обладает

⁴⁸ Peters, J. Soc. Dyers Colourists 61, 95 (1945); Carlene, Fern, Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 63, 388 (1947); Boulton, J. Soc. Dyers Colourists 62, 65, 77 (1946); M. Grew, Schneider, JACS 72, 2547 (1950).

⁴⁹ См. также Neunier, Saville, Rayon Textile Monthly 28, 273, 379 (1947); Saville, Am. Dyestuff Repr. 35, 51 (1946); Koestler, Am. Dyestuff Repr. 36, 189, 223 (1947).

⁵⁰ Bonnet, Ind. Eng. Chem. 32, 1564 (1940).

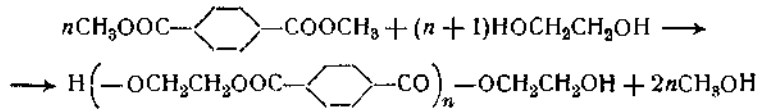
⁵¹ American Viscose Corp., ам. пат. 2306880.

⁵² Klein, Adams and American Cyanamid, англ. пат. 568037.

⁵³ Goggin Lowry, Ind. Eng. Chem. 34, 327 (1942).

прочностью на разрыв, эластичностью и водонепроницаемостью.⁵⁴ Полистирол (Полифайбер), получающийся вытягиванием из расплавленной массы материала,⁵⁵ отличается своим особенно малым диаметром (0,2 до 4 μ) нитей.

Терилен является волокнообразующим полимером, получающимся при конденсационной полимеризации диметилтерефталата и этиленгликоля.⁵⁶ Высокоориентированное волокно получается при выдавливании из плава и вытягивании в холодном виде⁵⁷



Терилен весьма устойчив к свету и гидролизу, но вытянутые на холоду волокна очень трудно окрашиваются.

Стекланные волокна⁵⁸ (Файберглас) имеют то преимущество, что они не воспламеняются, химически устойчивы и не подвергаются действию микроорганизмов, поэтому применяются для фильтровальных тканей, занавесей и других декоративных тканей; применение стекланных волокон для производства тканей в настоящее время является новостью. Перед вытягиванием в стекло можно прибавлять минеральные пигменты, а также разрабатываются процессы крашения и печати стекланных волокон с помощью органических пигментов, диспергированных в водно-масляных эмульсиях.⁵⁹

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН⁶⁰

Для идентификации текстильных волокон обычно делают четыре пробы. В большинстве случаев ткань состоит из смеси волокон, поэтому для того, чтобы обеспечить правильную идентификацию, особенно если идет речь о новых синтетических волокнах, необходимо проводить все четыре указанные ниже пробы: 1) сжигание; 2) микроскопическое исследование; 3) цветные реакции; 4) определение растворимости. При проведении пробы на сжигание наблюдают за воспламеняемостью, плавлением, образованием королька, запахом, составом золы, и эти ценные данные иногда бывают достаточны для быстрой идентификации волокна.

⁵⁴ Hahn, Macht, Fletcher, Ind. Eng. Chem. 37, 526 (1945).

⁵⁵ Dow Chemical Co., ам. пат. 2385358.

⁵⁶ Whinfield, Nature 158, 930 (1946); Whinfield, Dickson, англ. пат. 578079; Dickson, англ. пат. 579462; Hardy, J. Soc. Chem. Ind. 67, 426 (1948).

⁵⁷ Astbury, Brown, Nature 158, 871 (1946); Hardy, Wood, Nature 159, 673 (1947).

⁵⁸ Файберглас, библиографический обзор, Owens-Corning Fiberglas Corp., 1945.

⁵⁹ Page, Rayon Textile Monthly 25, № 11, 81 (1944).

⁶⁰ Методы идентификации текстильных волокон см. (а) 1949 Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colourists и (б) Tentative Textile Specifications, № 13, 1948, J. Textile Inst. 39, 51 (1948)

ТАБЛИЦА I

Идентификация некоторых текстильных волокон

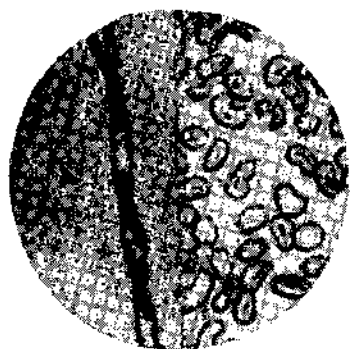
Вид исследования	Хлопок	Мерсеризованный хлопкок	Вискоза	Мелноамлачное искусственное волокно	Шелк	Шерсть	Найлон
Сжигание	← Быстро горит,	← Запах жженой бумаги; кислые пары	→ Горит с запахом уксусной кислоты; черная кайма	← Меленное горение с запахом жженого волоса; шелочные пары; образуется королька	← Шерсть	← Горит с запахом аммиака; шарообразный королька	← Горит с запахом аммиака; шарообразный королька
Раствор 5% едкого щелочного раствора	← Нерастворим;	← Структура сохраняется	→ Набухает слегка	← Растворяется в горячей воде	← Растворяется в горячей воде	← Нерастворим	← Нерастворим
30% серная кислота	← Растворяется	← Обугливается и растворяется	→ Растворяется	← Растворяется в горячей воде	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Концентрированная соляная кислота	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Разбавленная HNO ₃ (1:3)	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Мелкоамлачный раствор	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Ацетон	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
90% фенол	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
ZnCl ₂ — вод. р-н	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Малахитовый зеленый	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Хлороловый проч. во-красный FSO	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Окраска X 61	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется
Диазотированный 5-нитро-0-ангидрид ²⁾	← Растворяется	← Растворяется	→ Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется	← Растворяется

²⁾ К раствору хлористого цинка (20 г) в воде (10 мл) прибавляют раствор нитрата калия (2,1 г) и вода (0,1 г) в воде (5 мл).

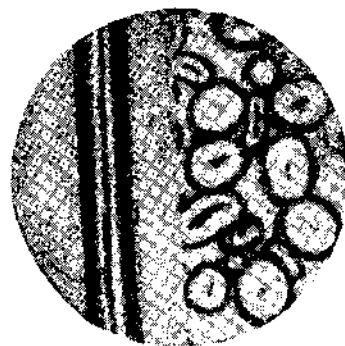
³⁾ Волокно обрабатывают кипящим 0,1% раствором Малахитового зеленого в течение 20 секунд, промывают теплой водой, обрабатывают в течение 20 секунд кипящим раствором 0,1% Хлоролового проч. красного FS и промывают холодной водой — см. 60 (б).

⁴⁾ Крашение проводится у Д. Л. и др., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 472 (1942). Состав: Кислотный фуксин (С1 692) (6 г), пикриновая кислота (10 г), галловая кислота (10 г), Национальный растворимый синий 28 экстра (С1 707) (5 г) доводится до 1 л. Волокно погружают на холоду на две минуты и промывают.

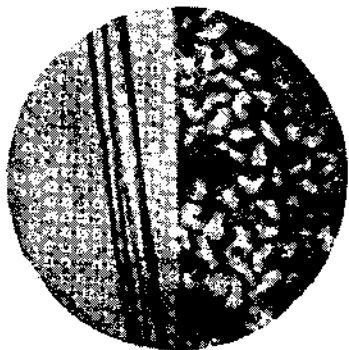
Волокно погружают в 5% раствор диазониевой соли (нейтрализованной по Конго-бумажке ацетатом натрия) при 15—20° на 10 минут, затем промывают и мыдают на кипу в течение 10 минут 0,2% раствором мыла.



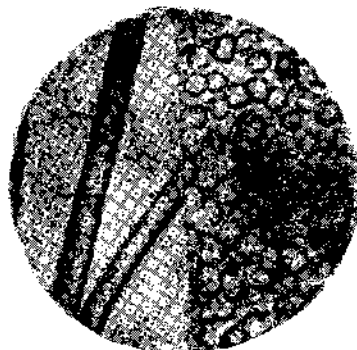
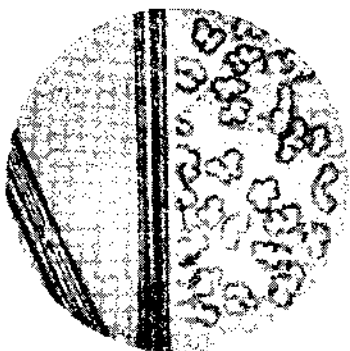
1. Хлопок



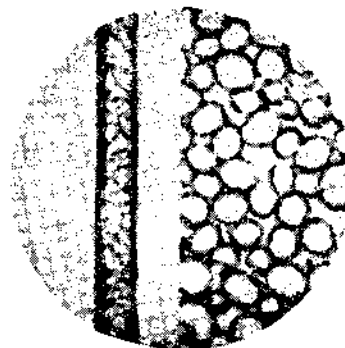
2. Мерсеризованный хлопок



3. Вискоза

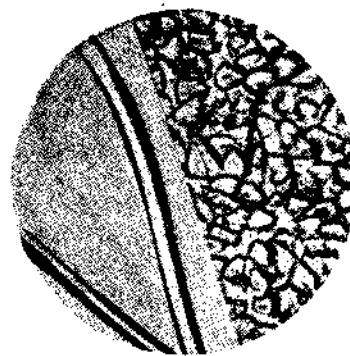
4. Медноаммиачное искусственное
волокно

5. Ацетатное искусственное волокно

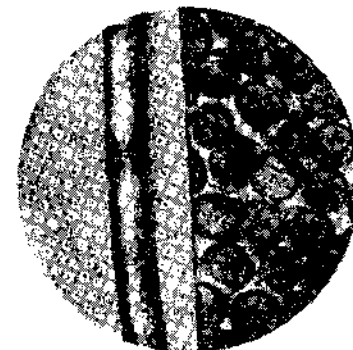


6. Шерсть

Микрофотографии продольного и поперечного разреза наиболее важных волокон (рис. 1) указывают на возможность применения микроскопического исследования для определения того или иного волокна.



7. Шелк



8. Нейлон

Рис. 1. Микрофотографии продольных и поперечных разрезов
текстильных волокон ($\times 400$)

Цветные реакции так же, как и растворимость и набухание, проводятся с помощью микроскопа, так как это дает более четкие результаты, чем пробирочные реакции. В табл. I приведена схема идентификации восьми волокон в сочетании с микроскопическими исследованиями. При рассмотрении других волокон или смесей волокон, которые спрядены вместе и не могут быть механически разделены, требуется более сложная схема. Окрашенные волокна перед проведением цветных реакций необходимо обесцвечивать.

КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ПО ИХ КРАСЯЩИМ СВОЙСТВАМ

Красители можно разделить в соответствии с методами их применения и с их способностью окрашивать хлопок и шерсть, являющимися основными видами волокон. По этой классификации в группу хлопка включаются другие натуральные и регенерированные целлюлозные волокна, а в группу шерсти другие протеиновые волокна. Этой классификацией устанавливается также растворимость красителей в воде и в водных растворах специфических реагентов, наличие солеобразующих групп и прочие особенности их строения.

Так как текстильную промышленность красящие свойства красителей интересуют больше, чем их химическое строение, выпускаемым красителям дается название, указывающее вид крашения, оттенок и иногда другие необходимые характеристики красителя, как

прочность, пригодность для специальных методов применения, концентрация красителя и его физическая форма. В названиях всех производимых в настоящее время красителей имеется указание на красящие свойства красителей, за исключением некоторых старых и хорошо известных красителей (например, Конго-красного, Сернистого черного), которые фигурируют под этим названием.

Кислотные красители окрашивают шерсть из кислой ванны. Они почти совсем не обладают сродством к хлопку и составляют наиболее важную группу красителей, применяемых для крашения шерсти и других протеиновых волокон. Среди большого количества красителей этого класса встречаются красители с различной прочностью, в том числе и с очень хорошей прочностью. Этот класс красителей представляет собой главным образом натриевые соли сульфокислот, поэтому красители почти любого химического класса при введении в них сульфогруппы могут приобрести свойства кислотных красителей. Так, среди кислотных красителей имеются соединения, представляющие собой сульфокислоты нитронафтолов, азо, трифенилметановых, антрахиноновых, индигоидных и других соединений. Но практически большинство кислотных красителей принадлежит к азо- и антрахиноновым классам. *Торговые марки содержат названия:* Амацид (AAP); Калкоцид, Калкофаст (AC), Кислотный, Прочный для сукна, Бензил, Китон (Ciba); Антрахинон, Антрацен (du Pont); Полярный, Прочный для шерсти (Gy); Кислотный, Кумасси, Карболан, Дисульфид, Лиссамин, Нафталин, Сольвей (ICI); Ализарин, Альфанол, Амидо, Антрацен, Кислотный прочный, Нафталин, Прочный для шерсти (IG); Кислотный, Буффало, Азо для шерсти (NAC); Кислотный, Ализарин, Сульфонин, Ксилен (S).

Кисотно-протравные красители являются кислотными красителями с дополнительным свойством закрепляться на волокне с помощью металлических протрав, особенно соединений хрома. Эти красители так часто применяются для крашения шерсти, что они известны просто под названием хромировочных красителей. Протравой является вещество или смесь веществ, способствующих закреплению красителя на волокне. Протрава может применяться на различных стадиях процесса крашения; при этом могут быть приготовлены и водорастворимые комплексы красителя и хрома в субстанции (вместо получения комплекса на волокне), которые применяются в процессах, способствующих осуществлению соединения волокно—краситель—металл. Дальше, при разборе класса протравных красителей будут указаны группы, которые должны присутствовать в красителе, чтобы он мог обладать протравными свойствами. *Торговые названия:* в названии обычно встречается термин «хром», например: Хромоксан (IG), Эриохром (Gy); Солохром (ICI). Часто кислотные и кислотно-протравные красители имеют одни и те же названия, так как между этими двумя классами нет четкого разделения. *Торговые названия металлических комплексов кислотно-протравных красителей:* Неолан (Ciba); Инохром (Fran-

color); Ультралан (ICI); Палатин прочный (IG); Витролан (S).

Основные красители окрашивают шерсть из нейтральной или слабокислой ванны, а также хлопок, протравленный танином и рвотным камнем (двойной солью виннокислого калия и сурьмы) или синтетическими органическими закрепителями. Основные красители являются аммониевыми, сульфониевыми или оксониевыми солями. Обычно в качестве кислоты применяется соляная, серная и щавелевая кислоты; можно также использовать двойную соль с хлористым цинком. Азот, сообщающий основные свойства красителю, находится в виде первичных или третичных аминогрупп, или в составе гетероциклической системы. Так же как при сульфировании красителей, относящихся к различному химическому классу, получаются кислотные красители — основные красители различных классов получают при введении amino или диалкиламиногрупп и превращении их в аммониевые соли. В гетероциклических системах (например оксазиновой, тиазиновой) основными свойствами обладают кислород и сера. Основные красители дают интенсивные и яркие окраски, которые, к сожалению, не прочны к свету и поэтому эти красители не имеют широкого применения; они находят ограниченное применение для некоторых видов печати по текстилю. *Торговые названия:* в основном применяются обычные названия (например Метилловый фиолетовый, Кристаллический фиолетовый, Метилловый синий, Магента, Родамин, Виктория синий, Акридиновый оранжевый).

Прямые красители для хлопка. Как уже указывает само название, эти красители применяются для прямого крашения хлопка. Они иногда известны под названием «солевые красители», так как для выбирания красителя в красильную ванну добавляют обычную поваренную соль (или глауберову соль) и кроме того некоторые красители в отсутствие неорганического электролита или совсем не имеют или имеют очень слабое сродство к целлюлозе. Прямые красители для хлопка имеют очень малую прочность к мытью, но прочность к мытью, как и прочность к свету, иногда можно повысить при применении различных последующих обработок на волокне. В настоящее время имеются прямые красители для хлопка, обладающие прекрасной прочностью к свету; они представляют собой или медные комплексы или диоксазины. Тем не менее прямые красители для хлопка, такие, например, как Конго красный, обладающий малой прочностью, продолжают применяться в больших количествах ввиду дешевого способа их производства и простоты крашения. Эти красители окрашивают шерсть и шелк из нейтральной или почти нейтральной ванны, а некоторые из них применяются для крашения животных волокон, особенно шелка из мыльной ванны. Так же, как и кислотные красители, они представляют собой натриевые соли сульфокислот, но главным образом являются азо-красителями, обладающими специфическими структурными осо-

бенностями, вызывающими субстантивность к целлюлозным волокнам. *Торговые марки содержат названия:* «прямой»; Аманил (AAP), Калкодур, Калкомин (AC); Хлорантин (Ciba); Понтанин (du Pont); Дифенил, Полифенил, Солофенил (Gu); Хлоразол, Дуразол, Ицил (ICI); Бензо, Чикаго, Колумбия, Диамин, Дианил, Микадо, Нафтамин, Оксамин, Оксидиамин, Плутто, Сириус, Стильбен, Толуилен (IG); Эрио, Ниагара, Солантин (NAC); Хлорамин, Пиразол, Соляр, Трисульфон (S). В названиях часто вводятся еще и следующие термины: «диазо», применяемый для красителей, способных диазотироваться и сочетаться, «купра» для красителей, обрабатываемых медными солями, и «форм» (например Бензоформ, Плуттоформ, Эриоформ) для красителей, применяемых с последующей обработкой формальдегидом.

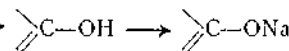
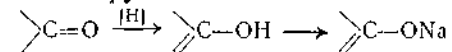
Кислотные, основные и прямые красители для хлопка являются водорастворимыми красителями.

Азоидные красители (ледяные красители; проявляющиеся красители) представляют собой особый класс как с химической точки зрения, так и по характеру процесса крашения. Они представляют собой азокрасители, нерастворимые в воде, получающиеся на волокне, в особенности на хлопковом и на других целлюлозных волокнах; путем обработки щелочным раствором азосоставляющей, с последующим проявлением диазониевой солью. В качестве азосоставляющей обычно применялся β -нафтол, но в настоящее время, в связи с появлением ряда более ценных веществ, представляющих собой, главным образом, ариламида 2-окси-3-нафтольной кислоты, он потерял свое техническое значение. Для крашения и печати по хлопку в темные тона ледяные красители стоят на втором месте после кубовых красителей, но превосходят последние по яркости и прочности окрасок. Они выпускаются в продажу под следующими названиями: Нафтолат (AAP); Нафтозол (AC); Цибанафтол (Ciba); Нафтанил (du Pont); Ирганафтол (Gu); Брентол (ICI); Нафтол (IG); Нафтазол (Ku) и Целкот (S).

Протравные красители обладают свойствами соединяться с окисями металлов и солями, с образованием комплексов, иногда называемых лаками, хотя лаки в сущности должны были бы включать в себя субстрат (например текстильное волокно). Многие из естественных красящих веществ (например оксиантрахиноны, флавоны, антоцианины) обладают свойствами протравных красителей. В качестве протравы применяются различные металлы, например алюминий, хром, железо и олово в зависимости от характера волокна и химического класса красителя. Для того чтобы красители обладали протравными свойствами, они должны содержать группы, способные прочно соединяться с металлом, или образовать хелатовые связи. Эти красители можно разделить на четыре основных типа: 1) ализарин (1,2-диоксиантрахинон) и его аналоги; 2) *o-o*-диоксиазосоединения; 3) азосалициловые кислоты и 4) *o*-нитрофенолы или *o*-хинонмонооксиды. При крашении шерсти и при печати по хлопку

протравными азокрасителями в качестве протравы предпочитают применять хром. Среди четырех указанных типов протравных красителей только ализарин находит некоторое применение при крашении хлопка; хорошо известный и очень прочный Турецкий красный в течение многих лет применялся для окраски хлопка. Ализарин является настоящим протравным красителем в том смысле, что закрепляться он может только на протравленном волокне и применяется в виде пасты или суспензии в воде; к непротравленному волокну он не имеет сродства. Применяемые в технике *o,o'*-диоксиазосоединения и азосалициловые кислоты содержат растворимые группы и поэтому могут использоваться и как кислотные красители; при этом окрашенные шерстяные волокна обрабатываются протравой или одновременно с процессом крашения или после. Красители ализаринового типа могут также применяться в качестве кислотных красителей, так как после сульфирования они становятся растворимыми в воде; эти растворимые протравные красители классифицировались ранее как кислотно-протравные красители.

Кубовые красители нерастворимы в воде, но образуют растворимые натриевые соли при обработке едким натром и восстановительным агентом, обычно гидросульфитом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Этот процесс восстановления и растворения носит название «кубования». Химическая реакция кубования состоит в восстановлении хинонных или карбонильных групп до образования щелочерастворимых фенольных или энольных групп



Кубы, или натриевые соли продуктов восстановления, или лейкосоединения обладают сродством к текстильным волокнам, в особенности к хлопку. При действии воздуха на волокно, пропитанное лейкосоединением, последнее окисляется до образования нерастворимого исходного красителя. Кубовые красители применяются для крашения шерсти и находят применение для прочного крашения шелка, однако при этом рН ванны необходимо держать ниже той точки, при которой может наступить повреждение протеннового волокна. Кубовые красители относятся к двум основным химическим классам, к индигоидным и антрахиноновым красителям; класс кубовых красителей, особенно антрахиноновые красители, характеризуется своей высокой прочностью. Эти красители имеют самую высокую прочность ко всем видам обработок, так редко встречающуюся среди синтетических красителей, и с этой точки зрения они являются наиболее ценными красителями для крашения хлопка. *Торговые названия:* Амантрен (AAP); Калколлоид, Калкозол (AC); Цива, Цибанон, Дованон (Ciba); Дуравал, Лейкозол, Понзол, Сульфантрен (du Pont), Солантрен (Frapcolor); Тинон, Тинонхлорин (Gu); Ализантрен, Дуридон, Каледон (ICI); Алголь, Геллиндон, Индантрен (IG); Карбантрен (NAC), Кубовые (NAC и другие), Сандотрен, Тетра (S).

Сульфированные кубовые красители составляют небольшую группу красителей, получающихся сульфированием некоторых индофенолов и производных антрахинона. Основным примером является Гидроновый синий.

Водорастворимые формы кубовых красителей являются производными кубовых красителей, имеющих достаточную прочность при хранении в твердом виде. Они представляют собой натриевые соли сернокислых эфиров лейко соединений $\text{>C—OSO}_2\text{Na}$ и обладают

меньшим сродством к волокнам, чем натриевые соли лейко соединений. Так же, как и исходные кубовые красители, они бывают двух типов — индигоидные и антрахиноновые красители. Волокно, пропитанное раствором такого красителя, обрабатывают кислотой и окисляющим агентом, обычно серной кислотой и нитритом натрия, при этом происходят гидролиз и окисление с образованием исходного кубового красителя. Так как процесс крашения осуществляется без применения щелочи, эти растворимые кубовые красители могли бы применяться чаще для крашения шерсти, чем для хлопка, но практически они больше применяются для хлопка, так как для крашения шерсти имеются более дешевые красители, обладающие такой же прочностью. *Торговые названия:* Цибантин (Ciba); Тинозоль (Gy); Соледон (ICI); Индигозоль (DH; IG); Антразол (IG); Сандазол (S).

Сернистые красители так же, как и кубовые красители, не растворимы в воде и образуют натриевые соли при восстановлении в щелочной среде. Для этой цели обычно применяют сернистый натрий. Крашение производят из горячей ванны в присутствии сернистого натрия, при этом исходный краситель образуется на волокне при выдержке на воздухе. Краситель Сернистый черный применяется в особенно больших количествах для крашения хлопка, поэтому среди большого числа синтетических красителей производство его занимает первое место. Так же широко применяются красители Сернистый синий и Сернистый зеленый. Сернистые красители на хлопке имеют очень хорошую прочность к свету и мытью, их недостаток, однако, является очень малая прочность к хлору. В последние годы было получено несколько сернистых черных и зеленых красителей, обладающих большей прочностью к хлору. Сернистые красители обычно применяются только для крашения хлопка, так как шерсть повреждается от действия сернистого натрия. Известны специальные методы использования сернистых красителей для крашения шерсти, но они не имеют практического значения. С химической точки зрения сернистые красители характеризуются простым способом получения, состоящим в нагревании некоторых промежуточных продуктов с серой, сернистым натрием или полисульфидами. В *товарных названиях* сернистых красителей встречаются обозначения «Сульф», «Тио», «Ген», или «Гене». Примерами являются: Калкоген (AC); Пироген, Тиофенол (Ciba);

Сульфоген (du Pont); Катиген (Gy); Тионол (ICI); Сульфидон (NAC). Иммедиаль (IG), Индо карбон (IG) и Эллипзе (Gy) являются также сернистыми красителями.

Красящие вещества, получаемые окислением на волокне. Они так же, как и азоидные красители, получают на волокне, но рассматриваются отдельно, так как способ применения их иной. Характерным примером может служить Черный анилии; он получается при пропитывании хлопка солянокислым анилином и окислением последнего на волокне (различными способами) с образованием прочного черного красителя, имеющего очевидно строение типа сложного азинового производного. В качестве окислительного агента применяется хлорат натрия вместе с сульфатом меди, являющимся переносчиком кислорода. Черный анилии широко применяется для крашения хлопка и для печати по хлопку, но совсем не применяется для крашения шерсти. Окисление *n*-фенилэдиамин, *n*-аминофенола и других аминов используется для крашения меха.

Красители для крашения ацетилцеллюлозы. В то время как крашение вышеприведенными красителями проводилось или из водного раствора или окраска получалась прямо на волокне в виде нерастворимого пигмента с помощью химических реакций, для крашения ацетилцеллюлозных искусственных волокон, не адсорбирующих обычных красителей для хлопка, применяются водные дисперсии красящих веществ, нерастворимые или весьма мало растворимые в воде. С химической точки зрения красители для ацетилцеллюлозы представляют собой относительно простые аминок-азосоединения и производные аминокантрахинона, содержащие обычно остаток этаноламина ($\text{—NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) или подобные группы, придающие им большую способность диспергироваться и адсорбироваться на ацетилцеллюлозе. Позднее было найдено, что эти соединения можно использовать для крашения ацетилцеллюлозы, применяя их в виде водорастворимых натриевых солей неполных сернокислых эфиров (соединений типа $\text{ArNHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Na}$). В названиях красителей для ацетилцеллюлозы имеется обычно приставка «ацет» или «цел» (от Целанезе). *Торговые марки содержат названия:* Цибает (Ciba); Целантрен (du Pont); Цетацил (Gy); Сол-ацет (ICI); Целлитон (IG); Калконеэ (AC). Дуранол (ICI); Дисперзол (ICI) и Артизил (S) являются также красителями для ацетатных искусственных волокон.

Дисперсные красители. Пигменты и смолы, мелкодиспергированные в воде и применяемые для печати по текстильному материалу, могут также быть использованы для крашения или, более точно, для поверхностного окрашивания. Применение водных дисперсий для ацетилцеллюлозы основано на растворимости органических пигментов в волокне. При крашении и печати по хлопку пропитывание происходит механически и пигмент затем фиксируется на волокне с помощью смолы. Эти красители можно использовать для крашения твердого эфира целлюлозы (например, оксиэтилцеллюлозы).

Способ крашения заключается в растворении окрашенного эфира в водной щелочи, окрашивании хлопкового изделия этим раствором и осаждении окрашенного эфира кислотой.⁶¹

Минеральные красящие вещества. Хотя в этой книге рассматриваются органические красящие вещества, следует все же указать, что в прошлом неорганические красящие вещества имели широкое применение, а в настоящее время иногда также используются для крашения и печати. Например, минеральные красящие вещества продолжают играть главную роль при крашении нетекстильных материалов, благодаря своей низкой стоимости и хорошей прочности по сравнению с органическими красителями. Основным примером неорганического пигмента, применяемого для крашения, является минеральный хаки, получаемый на хлопковых тканях (особенно для военных форм) при пропитывании раствором железных или хромовых солей с последующим осаждением смесей этих окисей на волокне щелочью и запариванием. Другими примерами минеральных красящих веществ являются хромовый желтый и оранжевый, железный буф, прусский синий и марганцовый коричневый. Минеральные пигменты все же занимают определенное место при печати на миткале. Они применяются в смеси с альбумином, который используется в качестве фиксирующего агента или в виде дисперсии в смолах.

ПОДГОТОВКА К КРАШЕНИЮ

Прежде чем волокно подвергать крашению, его необходимо замочить или отварить для того, чтобы красильный раствор смог полностью проникнуть в волокнистый материал и дать ровную окраску. Отварка и другие подготовительные обработки, применяемые для хлопка, шерсти, шелка и других волокон, были описаны ранее. В основном эти подготовительные операции зависят от различных факторов, например от природы волокна и вида, в котором оно подвергается крашению, от глубины оттенка и от того, для чего впоследствии предназначается окрашенный материал. Мотки хлопка и ткани отвариваются в котле со щелочью и мылом, и если их надо окрасить в светлые тона, то подвергаются полной отбелке. Ткани, идущие под печать, в частности миткаль, перед отваркой подвергаются опаливанию для получения гладкой поверхности. Они быстро пропускаются через газовое пламя для уничтожения узелков и торчащих волоконцев. Опаливанию может подвергаться как одна сторона, так и обе стороны ткани. Если окрашиваются початки или бобины в упаковочных красильных машинах, то материал⁶² обра-

⁶¹ Cargoll and Dan River Mills, ам. пат. 2448515; см. также Edelstein, ам. пат. 2442972.

⁶² Слово «материал» в красильной практике относится к текстильному материалу вообще, независимо от его вида.

батывают только теплым раствором смачивающего агента, который затем удаляют и заменяют красильным раствором.

При выборе красителя руководствуются главным образом соображениями о его прочности и стоимости. Так для хлопковой пряжи, которая сначала подвергается крашению, а затем отваривается и отбеливается уже в виде ткани, применяются только два класса красителей: азидные и антрахиноновые кубовые красители, иногда также и некоторые индигоиды.

Цвет выкраски должен точно соответствовать заданному образцу, что требует большого мастерства. Оттенки обычно подбираются визуально, поэтому от колориста требуется большая аккуратность и большой опыт. Для лабораторного контроля применяются спектрофотометрические методы. Рецепт крашения отрабатывается на опытной партии, проводящейся на маленьких мотках пряжи или на небольших кусках ткани. Для этого применяются фарфоровые красильные котелки конической формы, емкостью не более чем на 100 мл красильной жидкости. Образец поворачивается в красильной ванне с помощью стеклянной палочки. Процент выкраски определяется отношением веса красителя к весу материала; так, двухпроцентная выкраска означает, что для крашения 100 г материала использовались 2 г красителя. Отношение объема красильной ванны к весу материала носит название длины ванны. Иногда при крашении красильная ванна выбирается почти полностью, так что взятое количество красителя определяет степень выкраски; но в других случаях (например, при крашении индигозолями и соледонами; при применении «нафтолов» или в случае любых других процессов пропитывания) выкраска рассчитывается на основании концентрации красителя (в граммах на литр или в фунтах на 100 галлонов), находящегося в красильной ванне. Часто необходимую выкраску не удается получить с помощью одного красителя; поэтому торговый краситель иногда представляет собой смесь, состоящую из двух или большего числа красителей. При составлении такой смеси необходимо однако учитывать, что смешивать можно лишь красители, обладающие одинаковой растворимостью, величиной адсорбции, кроющей способностью и прочностью. Также, если колористу для получения необходимого цветового эффекта придется окрашивать смесью красителей, то смешивать он может только такие красители, которые имеют одинаковые красящие свойства и обладают одинаковой прочностью. Для определения качества красителя или смеси красителей проводится опытное крашение, но другие факторы, например количество красителя, длина ванны и время крашения, устанавливаются с учетом большого масштаба крашения, особенно принимая во внимание тип машин.

Процессы крашения различных волокон приведены далее. Большую помощь оказывают выпускаемые фабрикантами различные руководства по крашению, брошюры и карты выкрасок. В этих

руководствах указываются условия крашения для данного красителя, от которых зависит глубина окраски, ровнота крашения и прочность получаемой окраски.

Универсальной средой, в которой проводится крашение, является вода, которая должна быть возможно более чистой; но так как процессы крашения требуют очень большого количества воды, то очистка ее обходится слишком дорого. Среди нежелательных примесей, содержащихся в воде, имеются железо, кальций, магний и другие металлы, дающие осадки с красителями и реагентами (например, мылом или щелочью), применяемыми при крашении и связанными с ним операциями; поэтому обычно на практике применяют недорогой способ смягчения воды.

КРАШЕНИЕ ХЛОПКА

Как упоминалось ранее, хлопок можно окрашивать в различных видах. Ткани (не трикотажные и не тюль) обрабатываются в виде расправленного полотна. При крашении в упаковочных машинах применяются более короткие ванны и относительно более высокие концентрации красителей, чем при крашении в открытых аппаратах. При крашении мерсеризованного хлопка необходимо соблюдать специальные предосторожности в связи с повышенным сродством к красителям и опасностью получения неровного крашения.

Прямые красители. Отношение материала к красильной ванне может меняться от 1:5 до 1:20, причем более желательным является применение коротких ванн. При крашении в темные тона можно использовать постоянные ванны (т. е. истощенные растворы, оставшиеся от предыдущего крашения). Крашение обычно проводится при температуре близкой к температуре кипения, но в некоторых случаях достаточным является нагревание не выше 40—50°. Образованию окраски и выбору красителя из ванны способствует прибавление поваренной соли (10—30% или более от веса материала) или глауберовой соли, причем прибавление последней желательнее при крашении в светлые тона. Для плохо растворимых красителей и для красителей, чувствительных к кислотам (например Конго-красного) можно добавлять соду. Для лучшего выбора и ровноты крашения прибавляют двунатрную соль фосфорной кислоты, а для лучшего пропитывания материала и получения блеска обычно добавляют сульфированные масла. После крашения материал промывают и высушивают. После проведенных Комитетом общества красителей и красок исследований ряда прямых красителей для хлопка пришли к заключению, что выбор красителя из ванны зависит от способности красителя к миграции, от количества соли, температуры и от длины ванны. По полученным результатам исследования 45 красителей и имеющимся для сравнения стандартам прямые красители можно разделить на: а) красители,

окрашивающие без добавок, б) красители, окрашивание которыми регулируется прибавлением соли, и в) красители, окрашивание которыми регулируется изменением температуры. Связь между этими свойствами красителей и ровнотой крашения приведена в соответствующей литературе.⁶³

Последующая обработка прямых красителей на волокне путем диазотирования и проявления, сочетания с диазониевыми солями, а также обработка формальдегидом, сульфатом меди, бихроматом калия и некоторыми четвертично-аммониевыми солями подробно разбирается в гл. XVII. Окраски, полученные прямыми красителями, могут подвергаться подцветке основными красителями, небольшое количество которых (около 0,05% от веса материала) достаточно для увеличения яркости окраски. Прямой краситель играет здесь роль протравы для основного красителя; в иных случаях вводится обработка таннином и рвотным камнем.

Азодные красители. Процесс крашения этими красителями состоит из двух стадий: 1) пропитывания щелочным раствором азосоставляющей и 2) проявления диазониевой солью. Нафтол (Брентол или другие вещества) растворяют в растворе едкого натра с прибавлением спирта, и если это необходимо, с использованием смачивающего и диспергирующего агента. В первом случае растворение ведут на холоду, но если растворение проводится в отсутствии спирта, смесь подвергают кипячению. После охлаждения до температуры ~50° прибавляют 40% формальдегид в количестве равном количеству нафтола (об исключениях см. гл. XXII). Материал пропитывают этим раствором при 30—40° в течение нескольких секунд или в течение часа, в зависимости от применяемого оборудования; пропитывание ткани на плюссовочной машине ведут почти при температуре кипения. Если материал представляет собой пряжу, ее отжимают на центрифуге для возможно большего удаления жидкости, а пропитанную ткань высушивают или на нагреваемых паром медных цилиндрах или в горячих сушилках. Проявляющую ванну приготавливают путем диазотирования «основания» (первичного ароматического амина, применяемого для азодного крашения) нитритом натрия и соляной кислотой или путем простого растворения прочной соли, представляющей собой стойкую диазониевую соль; при этом рН раствора регулируется прибавлением ацетата натрия или основного сульфата алюминия. В качестве других добавок применяют защитный коллоид (например Диазон А, IG; Азопол А, ICI) и поваренную соль. «Нафтолированный» материал погружают в раствор диазона для проведения сочетания. По окончании реакции сочетания окрашенный материал промывают разбавленной соляной кислотой и водой, затем его подвергают обработке кипящим раствором, содержащим 0,2% соды и 0,3% мыла в течение 30 минут, с последующей тщательной

⁶³ J. Soc. Dyers Colourists 62, 280 (1946); 64, 145 (1948).

промывкой горячей водой. От эффективности этой обработки частично зависит получение хорошей прочности к трению.

Основные красители. Пряжу сначала протравливают танином (1—6% от веса материала), пропитывая раствором последнего (длина ванны 1:10), сначала при 70—80° в течение одного часа, затем в остывающей ванне в течение 3—4 часов и наконец оставляя на холоду рвотным камнем (половинным количеством от веса танина) в течение 20—30 минут и промывают холодной водой. Существует и другой метод протравливания с применением синтетических протравливающих веществ, таких как Катанол ON (IG) или Танинол BMN (ICI). Преимущества этого метода заключаются в том, что при этом требуется только одна обработка, и получаемые окраски являются более яркими и прочными к мытью. Но при применении в качестве протравы Катанола и так обычно низкая прочность основных красителей к свету в некоторых случаях еще более снижается. Синтетические протравные вещества имеют поэтому очень ограниченное применение. Они используются, например, для таких красителей, как Аурамин O, и для некоторых родаминовых и сафраниновых красителей. Катанол (3—6% от веса материала) и соду (2—3%) растворяют в воде, в полученный раствор погружают материал при 60—70° и туда же добавляют в течение одного часа поваренную соль (20—40%). Протравленный (любым способом) материал затем окрашивают в ванне, содержащей 2—3% уксусной кислоты или квасцов, вначале при комнатной температуре, а затем при 60°. Повторная обработка танином и рвотным камнем («повторное танирование») повышает прочность к мытью, но ухудшает яркость окраски. Последующая обработка 2% Ауксанином B (IG) и фосфорновольфрамомолибденовой кислотой в присутствии поваренной соли и уксусной кислоты повышает прочность к свету.

Протравные красители. Единственный краситель, имеющий практическое значение, — это Ализарин, применяемый для получения кумача — прочной красной окраски, все еще имеющей ценность в Индии и Китае (Турецкий красный). Серьезным недостатком этого красителя является продолжительность процесса крашения, который занимает не менее трех дней. В старину, когда требовалось получить особо прочные окраски, процесс крашения длился несколько недель. Процесс крашения заключается в следующем: пряжу вначале маслуют 10% раствором ализаринового масла (сульфированного касторового масла) и высушивают при 65°; эту операцию повторяют несколько раз. Следующая стадия заключается в протравливании раствором сульфата алюминия (не содержащим примеси железа), соды и мела, нейтрализованного уксусной кислотой, при 30° в течение ночи. После этой обработки следует закрепление с помощью слабого раствора фосфата натрия и крашение, которое проводят 8% суспензом Ализарина в воде, содержащей ализариновое масло, сначала на холоду, а затем при 90°, затем

пряжу запаривают под давлением 15—20 фунтов и моют. Время от времени появлялись работы с описанием попыток уменьшить применение этого вида крашения.⁶⁴

Кубовые красители. Главным образом применяются антрахиноновые красители. Красильную ванну готовят следующим образом: краситель для получения пасты размешивают с водой (если нужно, добавляя диспергирующий агент), пасту вносят в воду, содержащую необходимое количество едкого натра и гидросульфита. Фирма IG разделяет антрахиноновые кубовые красители на три класса (IK, IW и IN), в зависимости от применяемого при кубовании количества едкого натра, которое меняется от 0,1 до 0,5%, объема красильной ванны и от температуры крашения, колеблющейся от 20 до 60°. Длина ванны равна 1:20 для открытого крашения и 1:10 для крашения в упаковочных машинах. В последнем случае концентрация входящих реагентов повышается приблизительно на 50%. Крашение начинают при получении прозрачного куба; но так как щелочь и гидросульфит расходуются в результате поглощения атмосферного кислорода, красильная ванна должна содержать избыток щелочного восстановительного агента, который устанавливается с помощью кубовой бумажки (бумажки, пропитанной Флавантроновым желтым — красителем, дающим синий куб). В случае недостатка прибавляют еще некоторое количество щелочи и гидросульфита. Концентрация гидроксильных ионов влияет на качество получаемой окраски, поэтому этот фактор должен тщательно контролироваться. Особенно трудно иметь дело со смесями кубовых красителей, поэтому кубовое крашение требует высокого мастерства, основанного на изучении свойств индивидуальных красителей. IK и IN красители требуют для выбора применения поваренной соли. После пропитывания материал отжимают для удаления избытка красильного раствора и подвергают окислению воздухом. При крашении в упаковочных машинах окисление может быть ускорено обработкой пропитанного материала, после короткой промывки, водой, содержащей приблизительно 0,05% бихромата калия и 0,1% серной кислоты или около 0,2% буры. Так же, как в случае азидных красителей, истинный оттенок окраски и максимальная прочность к свету и к трению получаются лишь при энергичной мыловке окрашенного материала. Применение антрахиноновых кубовых красителей разбирается в гл. XXX.

Растворимые кубовые красители (индигозоли, соледоны). Индигозоли и соледоны применяются главным образом для крашения хлопковой ткани в бледные тона (на джиггере или на плюсовочной машине). Красильная ванна готовится следующим образом. Краситель, глауберовую соль (15—120-кратное количество от веса красителя) и нитрит натрия (2—16 частей) растворяют в воде при 40—80°; этим раствором пропитывают окрашиваемый материал из

⁶⁴ Haller, Helv. Chim. Acta 28, 466 (1940).

возможно более короткой ванны. После этого материал отжимают и проявляют пропуская через 2—4% раствор серной кислоты при ~60°. Во избежание повреждения целлюлозы от комбинированного действия окисляющего агента и минеральной кислоты окрашенный материал немедленно обрабатывают раствором соды, промывают и мылуют на кипу.

Сернистые красители. Красильная ванна готовится следующим образом. Краситель растирают в растворе соды, к нему добавляют сначала сернистый натрий (1—3 части на одну часть красителя), а затем 10—20-кратное количество кипящей воды, после чего смесь кипятят до образования прозрачного раствора. Крашение обычно проводят на кипу, но для некоторых синих и зеленых красителей рекомендуется поддерживать температуру не выше 50—60°. Во время процесса крашения должно быть достаточное количество сернистого натрия, чтобы краситель все время находился в растворе, однако большой его избыток задерживает адсорбцию. Щелочность ванны поддерживается прибавлением соды (1—10% от веса материала). Так же, как в случае прямых красителей для хлопка, для выбора красителя необходимо добавлять поваренную соль (5—40% от веса материала). Так как при крашении сернистыми красителями с применением указанного количества соли ванны полностью не выбираются, а прибавление большего количества соли вызывает бронзирование окраски, обычно на практике при крашении Сернистым черным используются истощенные ванны. Окрашенный материал отжимают и тщательно промывают водой до получения прозрачной и почти бесцветной промывной воды. Обычно крашение сернистыми красителями не требует никаких последующих обработок, однако горячая мыловка или обработка эмульсией растительного масла и сульфированного масла при температуре ~70° придает окраске яркость и делает ткань более мягкой. Окраска Сернистым синим делается более яркой при последующей обработке бурой, но при этом уменьшается прочность к свету. Иногда применяется подцветка основными красителями или Анилиновым черным. Хлопок окрашивается Сернистым черным во всех видах, но главным образом им окрашивается большое количество непряженого хлопка, применяемого для смешивания с шерстью и с искусственной шерстью (шодди).

КРАШЕНИЕ ВИСКОЗЫ И МЕДНОАММИАЧНОГО ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА

Для того чтобы предохранить тонкое волокно от механического повреждения, необходимо процесс крашения проводить как можно быстрее. Для крашения мотков применяются обычно специальные машины; ткани из искусственного волокна подобно шерсти и шелку окрашиваются на машине, описание которой дано на стр. 294. Перед крашением проводится предварительная обработка для удаления

масла, желатины и других клейких веществ, заключающаяся в отварке раствором мыла или соды (для вискозы) или аммиака (для медноаммиачного искусственного волокна) при температуре ~95°.

Прямые красители для хлопка. Очень широко применяются для окраски этих волокон; особенно рекомендуется целый ряд ровнокроющих красителей, причем наилучшими красителями являются быстро окрашивающие красители.¹⁰ Крашение начинается почти при температуре кипения, причем ровнота крашения достигается прибавлением мыла или сульфированного масла (например, мыла «Монополь»). Желательно избегать применения соли для выбора красителя или во всяком случае сводить количество соли до минимума, особенно при крашении медноаммиачного искусственного волокна, которое обладает большим сродством к красителям, чем вискоза.

Азоидные красители. Для крашения вискозы применяется целый ряд азоидных красителей, но этот процесс крашения несколько отличается от процесса крашения хлопка. При крашении вискозы применяется более низкая концентрация как нафталя, так и раствора диазония. Отжим на центрифуге после пропитывания заменяется промывкой раствором поваренной соли, содержащей немного едкого натра. Для некоторых красителей мыловка проводится при 50—60°, так как при кипячении в результате кристаллизации пигмента в виде больших агрегатов теряется блеск волокна. Мыло можно заменить синтетическим детергентом, например натриевой солью лаурилсульфата.

Основные красители. При применении основных красителей имеется меньшая опасность получения неровной окраски. В светлые тона можно окрашивать без протравы, но естественно, что при этом прочность к мытью и к свету очень мала. Методы крашения основными красителями по протраве те же, что и для хлопка, однако следует отметить, что прочность основных красителей на вискозе больше, чем на хлопке.

Кубовые красители. Так же, как индигозоли и соледоны, они являются ценными красителями для вискозы и хлопка, так как они дают очень прочные окраски.

Сернистые красители. Имеют ограниченное применение, так как их нельзя применять для гетерогенного крашения искусственного волокна так же, как и многие прямые красители для хлопка.

Кислотные красители. Для печати по вискозе и медноаммиачному волокну можно использовать кислотные красители с применением мочевины (в загустке) для увеличения растворимости; при этом следует применять красители с большим размером частиц и после крашения или печати проводить обработку паром. При этом красители проникают в волокно и закрепляются при последующей агрегации внутри волокна.⁶⁵

¹⁰ См. стр. 300.

⁶⁵ Meitner, ICI Technical Monograph № 2.

КРАШЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН ИЗ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ⁸

Для удаления клея¹⁰ ткани из ацетилцеллюлозного волокна пропитывают эмульсией ксилотола в растворе аммиака и мыла «Монополь» при 60—80° и оставляют на несколько часов. Затем их отваривают при той же температуре в растворе, содержащем 0,2% мыла и 0,1% аммиака. Если требуется удалить блеск, то производят обработку кипящим раствором, содержащим 2% мыла из оливкового масла и около 0,25% фенола в течение 30 минут. После окончательной промывки 0,25% водным аммиаком и затем водой материал подвергают крашению. Краситель диспергируют в необходимом количестве воды, содержащей мыло или синтетический смачивающий агент. Крашение производят при обработке материала в такой красильной ванне при 80—85°, при этом волокно выбирает краситель по существу так же, как органический растворитель. Для истощения ванны не требуется никаких добавок, и окраска при этом получается достаточно ровная. Красители, обладающие легко диазотируемой аминогруппой, могут диазотироваться на волокне и для получения черных тонов сочетаться с такой азосоставляющей, как 2-окси-3-нафтольная кислота. Для диазотирования применяется раствор, содержащий 0,15% нитрита натрия и 0,45% соляной кислоты. Ванна для сочетания готовится растворением оксинафтойной кислоты в растворе карбоната натрия и затем подкислением уксусной кислотой. После погружения диазотированного материала в этот раствор на несколько минут при комнатной температуре, температуру повышают до 60° и выдерживают 30 минут.

В настоящее время применяются водорастворимые красители (Солацетовые красители, ICI, 1935), крашение которыми производится так же, как крашение хлопка прямыми красителями. Они лучше проникают и дают более ровные окраски, чем дисперсные красители, поэтому их применяют для окрашивания плотных тканей.

КРАШЕНИЕ ШЕРСТИ^{8a}

Обычной подготовительной операцией перед крашением непрядевой шерсти является отварка в растворе, содержащем около 0,75% мыла и 0,25% соды (или карбоната калия или аммиака) при 50—60°. Обычно практикуется противоточная система промывки в ряде чанов с постепенным уменьшением концентрации реагентов. Крученую пряжу, содержащую около 3% нависушенного растительного масла или синтетического смазочного вещества, применяемого при чесальном процессе, окрашивают в замасленном виде. Пряжу и ткань подвергают тщательной очистке мылом, содой или

⁸ См. стр. 298.¹⁰ См. стр. 300.^{8a} Bird, The Theory and Practice of Wool Dyeing Society of Dyers and Colourists, 1947.

синтетическим детергентом или в некоторых случаях отбеливают с помощью сернистого газа или перекиси водорода.

Непрядевую шерсть и пряжу окрашивают в открытых машинах, в машинах Хуссонга или в улаковочных красильных машинах; топс окрашивают в чанах и в машинах Хуссонга или Абботта. Для крашения ткани обычно применяют уже упоминавшуюся машину, описание которой приведено на стр. 294.

Кислотные красители. Крашение шерсти главным образом производят кислотными красителями; преимуществом применения красителей этого класса заключается в простоте процесса крашения, яркости получаемой окраски и относительно низкой стоимости красителей. Шерсть окрашивают из кислой ванны, причем при применении ровнокроющих красителей можно использовать самую дешевую кислоту — серную кислоту (3—4% от веса материала). Для замедления адсорбции и получения ровных окрасок добавляется 10—20% глауберовой соли. При крашении ткани, содержащей целлюлозные волокна, предпочитают пользоваться муравьиной кислотой; при крашении красителями, обладающими плохой кроющей способностью, и для материалов, медленно адсорбирующих красильный раствор, применяют уксусную кислоту. Кроме того, ровнота крашения достигается при применении вместо кислоты сульфата или ацетата аммония. При кипячении красильного раствора аммониевые соли медленно освобождают кислоту, благодаря чему выделение красителя, т. е. процесс крашения, также протекает медленно.

Приготовление красильной ванны заключается в растворении красителя в кипящей воде и прибавлении необходимого количества кислоты. Крашение производят при кипении до получения требуемой окраски, но температуру красильной ванны при загрузке материала, время, в течение которого температуру доводят до кипения, количество кислоты, глауберовой соли и т. д. меняют в зависимости от свойств красителя и от материала. Кислотные красители относятся к двум большим классам: 1) к красителям, дающим ровные окраски при крашении с серной кислотой и глауберовой солью благодаря своей способности мигрировать при кипении; они обладают, однако, малой прочностью к мытью и 2) к красителям, обладающим плохой кроющей способностью в результате образования в растворе больших агрегатов. Эти красители окрашивают из слабокислой ванны (с применением ацетата аммония) при постепенном повышении температуры; окраски, полученные этими красителями, весьма прочны к мокрым обработкам. Имеются красители, представляющие промежуточный тип; они окрашивают из слабокислой ванны, но полностью выбираются при прибавлении серной кислоты. Среди кислотных красителей, крашение которыми проводится с применением муравьиной кислоты или ацетата аммония, имеется целый ряд прямых красителей для хлопка. Для предохранения некоторых красителей от разложения (Сульфон цианина или

красителя типа Кумасси морского голубого) и повышения прочности окраски применяют небольшое количество бихромата натрия.

Хромовые комплексы кислотных-протравных красителей (типа Палатинового прочного и Неолановых). Они так же, как и кислотные красители, окрашивают из сернохлорной ванны и, подобно хромировочным красителям, обладают высокой прочностью. Крашение производят при кипении в ванне, содержащей 5—10% серной кислоты. После крашения материал тщательно промывают, причем желательно в последнюю промывную воду добавлять ацетат натрия или ацетат аммония.

Хромировочные красители. Протравливание можно проводить а) перед крашением (предварительное хромирование), б) после крашения (последующее хромирование) и в) во время крашения (метахромовый, монохромовый или хроматный процесс).

Первым, наиболее старым методом, применяемым в настоящее время в очень редких случаях, является метод (а). В качестве протравного агента используется бихромат натрия (2—4% от веса шерсти). Протравливание заключается в следующем: материал погружают в раствор бихромата натрия при 50° и обрабатывают при кипении в течение 1—1½ часов. При этом шерсть окрашивается в желтый цвет, и протрава в условиях, способствующих окислению, может окислительно действовать на краситель. Если это нежелательно, можно получить «зеленую протраву» при прибавлении к бихромату винной (кислый виннокислый калий), щавелевой, молочной или муравьиной кислоты, которые его восстанавливают до зеленой гидроокиси хрома. Протравленную шерсть промывают и окрашивают из уксуснокислой ванны сначала на холоду, а затем при кипении.

Для получения темных коричневых, синих и черных окрасок особенно широко применяется последующее хромирование — способ (б), который по сравнению с (а) является более выгодным и получаемые окраски более прочными. Материал вначале окрашивают из ванны, в которую добавлены глауберова соль и уксусная кислота; для выбирания красителя (если это необходимо) добавляют серную или муравьиную кислоту. После полного выбирания ванны в нее добавляют (1—2%) бихромата натрия и кипячение продолжают от 30 минут до 1 часа. Окрашенную шерсть затем быстро промывают. При крашении многими кислотными-протравными красителями, например хромотроповыми, выкраски после хромирования приобретают более глубокую окраску.

В отличие от двух первых способов метахромовый способ или хроматный процесс (в) является однованным и представляет особую ценность для получения светлых и средних тонов. При метахромовом процессе подбор тона осуществляется легче, так как в этом случае для крашения можно пользоваться равнокислотными красителями, не взаимодействующими с соединениями хрома. Однако при крашении метахромовым способом можно пользоваться

лишь некоторыми красителями, но в настоящее время количество таких красителей достаточно велико. Процесс крашения состоит в растворении красителя в кипящей воде, прибавлении метахромовой протравы (хромата натрия и сульфата аммония) и крашении при кипячении в течение 1 часа или более; можно также прибавлять глауберовую соль, уксусную кислоту или ацетат аммония. Краситель, не осаждающийся хроматом, при постепенном освобождении кислоты из аммониевой соли и превращении хромата в бихромат⁶⁶ образует на волокне нерастворимый лак. Рейс изучал зависимость между скоростью образования хромовых комплексов красителя в метахромовом процессе и их величиной.^{66a}

В случае «калькомет» процесса⁶⁷ крашение осуществляется в ванне, начальное рН которой > 7, при применении возможно меньшего количества бихромата, сульфата магния и какого-либо поверхностно-активного вещества в качестве вспомогательного вещества. В результате прибавления сульфата магния к щелочной красильной ванне образуется комплекс магний-краситель, благодаря чему рН заметно не изменяется; при рН ниже 7 магниевый комплекс является нестойким. С помощью этого способа можно успешно окрашивать шерсть хромировочными красителями, которые обычно не применяются для метахромового метода.

Основные красители. Применяются очень немногие красители (например, Виктория синий), которые дают яркую окраску и имеют высокую прочность к мытью, но низкую прочность к свету. Обычно крашение проводится без добавок, но для увеличения яркости можно добавлять мыло, а для обеспечения ровноты крашения — некоторое количество уксусной кислоты. Крашение начинают на холоду и заканчивают при 90—95°.

Кубовые красители. Индиго является ценным красителем для крашения шерсти, хотя применение его все уменьшается. Старый бродильный куб, для получения которого применялись вайда, жир из овечьей шерсти и другие естественные продукты, используется теперь очень редко. В настоящее время применяют гидросульфитно-аммиачные кубы. Краситель в концентрированном растворе вначале переводят в куб при помощи едкого натра и гидросульфита («матка») или же он применяется в виде белого индиго (лейкоиндиго), содержащего небольшое количество едкого натра; в одной из этих форм индиго и поступает в продажу. Красильную ванну составляют из 3% клея, 1—3% 25%-ного аммиака и 2% гидросульфита; затем туда же добавляют маточный куб. Крашение осуществляют при 50—55° в течение 20—30 минут. Материал затем отжимают и оставляют для окисления лейкосоединения. Для получения глубоких тонов пропитывание (или погружение) и

⁶⁶ См. также Peryman, J. Soc. Dyers Colourists 64, 283 (1948).

^{66a} J. Soc. Dyers Colourists 66, 141 (1950).

⁶⁷ Royer, Millson, Amick, J. Soc. Dyers Colourists 63, 214 (1947); см. также Millson, Royer and American Cyanamid, ам. пат. 2443166.

окисление следует повторить. Окраску «Индиго синий» часто получают на шерстяной пряже при крашении в светлый или средний тон, с помощью индиго, а затем для получения более глубокой окраски применяют кислотный или хромировочный синий краситель. Подобным же образом применяются другие индигоидные и тиоиндигоидные красители.

Растворимые кубовые красители. Индигозоли и соледоны применяются вначале как кислотные красители, т. е. ими окрашивают из ванны, содержащей уксусную кислоту или сульфат аммония; начинают крашение при 40° и затем кипятят 30—60 минут. Материал промывают и проявляют в ванне, содержащей 1—2% роданистого аммония, 0,7—3,5% бихромата натрия и 2% серной кислоты (от веса материала) при 85—90° в течение 1 часа. Сульфоцианид аммония применяется для предохранения красителей от окисления. Некоторые индигозоли (Индигозоль O, OR и Зеленый IBA) проявляют на холоду нитритом натрия и серной кислотой. Окрашенный материал затем промывают раствором соды и водой.

КРАШЕНИЕ ШЕЛКА

Хотя шелк как протеиновое волокно обладает сродством к тем же классам красителей, как и шерсть, в процессе крашения имеются все же различия. Они состоят из: а) необходимости предохранения от трения во избежание повреждения блеска, б) высокой стоимости волокна, оправдывающей применение дорогостоящих красителей для получения максимальных прочностей, и в) большей устойчивости шелка к действию едкого натра. Шелк окрашивают главным образом в виде пряжи (в мотках), ткани и трикотажных изделий. Мотки окрашивают ручным способом или в машинах, применяемых для крашения искусственных волокон, в которых палочки и ролики сделаны из стекла, фарфора и нержавеющей стали; для крашения ткани применяют машину, описание которой дано на стр. 294. Шелк, с которого клей удален с помощью обычной обработки раствором мыла (25—30% от веса материала) при 90—95° в течение 2 часов, при крашении в темные тона не требует других подготовительных операций; для окраски же в светлые тона должна проводиться повторная мыловка 15% раствором мыла. В качестве реагента, способствующего равноте крашения, можно прибавлять в красильную ванну эмульсию жирной кислоты и шелкового клея (в количестве $\frac{1}{3}$ объема), получающуюся при расщеплении подмыльа уксусной или серной кислотой.

Прямые красители для хлопка. Многие прямые красители для хлопка, применяемые для крашения шелка из нейтральной ванны, дают окраски, обладающие высокой прочностью к свету и к мытью. Некоторые красители окрашивают лучше, будучи применены как кислотные красители из уксуснокислой или муравьинокислой ванны; температура крашения поддерживается ~ 90°. Для изменения от-

тенков (особенно для получения глубоких красных и черных) и получения более высокой прочности применяют последующие обработки, например диазотирование и проявление.

Кислотные красители. Широко применяются для крашения шелка. Крашение ими производят из уксуснокислой или сернокислой ванны или из нейтральной ванны, в которую для лучшей выбираемости добавляют глауберовую соль. Крашение начинают при 40—50° и заканчивают при 90—95°. Крашение шелка из нейтральной ванны дает прекрасные результаты, особенно шелка, утяжеленного оловом, для крашения которого неприменимы красители, требующие присутствия серной кислоты, так как они или совсем не имеют или имеют очень малое сродство к такому шелку; кроме того, серная кислота действует на оловянные соли.

Протравные красители (например Ализариновый оранжевый и Галлен). Применяются для крашения шелка в том случае, если протравливание проводится в условиях, в которых не повреждается блеск волокна. В отличие от крашения шерсти в этом случае предпочитают применять способ предварительного хромирования. В качестве протравы используют соединения хрома и алюминия. Для протравливания шелковую пряжу пропитывают холодным раствором основного сульфата алюминия или хромовыми квасцами и протраву закрепляют с помощью силиката натрия.

Основные красители. Применяются для крашения шелка, для получения ярких окрасок, которые могут быть не прочными к свету. Прочность к мытью может быть повышена при последующей обработке таннином и рвотным камнем.

Кубовые красители. Более широко применяются для крашения шелка (неутяжеленной пряжи), чем для крашения шерсти. Концентрация едкого натра такая же, как в случае антрахинонового куба. При прибавлении клея температуру поддерживают ниже 50°; для выбора ванны применяют относительно большие количества поваренной или глауберовой соли, так как субстантивность лейко соединений к шелку мала. Легче проводить крашение индигоидными красителями, так как они имеют большую субстантивность и требуют меньшей концентрации едкого натра; однако антрахиноновые красители применяются чаще, так как они обладают более высокой прочностью. Ввиду того, что кубовые красители не разрушаются в процессе удаления клея с волокна, их можно использовать для крашения сырого шелка, а затем уже удаление клея проводить с готовой тканью.

Растворимые кубовые красители. Для окраски шелка применяются индигозоли или соледоны, которыми окрашивают из ванны, содержащей формальдегид-сульфоксилат (ронгалит, формозул) и уксусную кислоту, сначала на холоду, а затем при 90°. Для выбора красителя добавляют муравьиную кислоту. После крашения материал промывают и проявляют так же, как указано в случае крашения шерсти. Существует и другой способ крашения, при

котором ткань погружают в раствор, содержащий краситель, тиодигликоль, хлорат натрия, тиоцианат аммония, ванадат аммония и смачивающий агент, затем материал высушивают, обрабатывают паром в течение 30 минут, промывают и мылуют.

КРАШЕНИЕ НАЙЛОНА

Найлон окрашивают красителями для ацетилцеллюлозы из мыльной ванны при 85—90° в течение 1 часа, применяя красители, имеющие хорошую кроющую способность.

В некоторых случаях оттенки отличаются от полученных на искусственном волокне из ацетилцеллюлозы⁶⁸ и сродство красителей к найлону значительно ниже. Окраски, полученные на найлоне, имеют меньшую прочность к свету и большую прочность к мытью. Можно получить черные окраски по найлону путем диазотирования и проявления, но при этом концентрация нитрита натрия и соляной кислоты, применяемая для крашения ацетатного искусственного волокна, должна быть удвоена. Смешивать красители для крашения найлона следует с осторожностью только после изучения скорости крашения, температуры и мигрирующих свойств⁶⁹ для каждого красителя в отдельности. Прекрасной прочностью к найлону обладают солацеты. Практика показала, что кислотные красители не имеют большого применения, особенно если необходимо применять смеси красителей. Однако для получения светлых и средних тонов⁷⁰ хорошие результаты получают при применении ровнокроющих красителей, при крашении из муравьино- или уксуснокислой ванны при 80—90° без прибавления глауберовой соли или серной кислоты. Некоторые кислотные красители и прямые красители для хлопка имеют большую прочность к мытью при крашении найлона, чем в случае крашения шерсти и хлопка.

КРАШЕНИЕ ДЖУТА

Перед крашением джута в светлые тона его отбеливают до бледнокремового цвета путем обработки белильным раствором (1—2 г активного хлора на литр) при 30—40° в течение 1—2 часов, кислуют и промывают. Джут обладает сродством ко всем красителям, применяемым для крашения хлопка, как к кислотным, так и к основным. При выборе красителя основываются на его стоимости, причем главным образом пользуются яркими красителями.

⁶⁸ White, J. Soc. Dyers Colourists 55, 409 (1939); Grundy, J. Soc. Dyers Colourists 60, 205 (1944); Boulton, J. Soc. Dyers Colourists 62, 65, 77 (1946); Saville, Am. Dyestuff Repr. 35, 51, 58 (1946); Fidell, Royer, Millson, Am. Dyestuff Repr. 37, 166 (1948).

⁶⁹ Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colourists 59, 92 (1943).

⁷⁰ Применение хромовых красителей для крашения найлона см. Hadfield, Shering, J. Soc. Dyers Colourists 64, 381 (1948).

Крашение прямыми красителями для хлопка ведут из кипящей ванны с добавкой поваренной соли. Эти красители широко применяются для окраски ковров. Часто применяются и кислотные красители; в этом случае в состав красильной ванны добавляют 5% квасцов или муравьиной кислоты и крашение проводят при кипении. Яркие и интенсивные окраски получаются с основными красителями, без применения програвы, хотя их субстантивность невелика. Крашение этими красителями производят из уксуснокислой ванны, причем начинают при комнатной температуре, а заканчивают при ~70°. Для окраски джута в черный и коричневые цвета применяют сернистые красители, но при крашении следует соблюдать осторожность, не сильно повышать pH ванны во избежание повреждения волокна. Краситель растворяют в минимальном количестве раствора сернистого натрия и окрашивают при кипячении с прибавлением соли.

КРАШЕНИЕ СМЕШАННЫХ ВОЛОКОН

Трудности при крашении значительно возрастают, если крашению подвергаются ткани, содержащие более чем один вид волокна. Однако в связи с развитием производства искусственных и синтетических волокон такие смешанные волокна приобретают все большее значение. Обычно смешивают хлопок и вискозу, хлопок и шерсть (наиболее старый вид смеси), шерсть и шелк (глорна), а также смешивают ацетатное искусственное волокно с хлопком, вискозой, шелком и шерстью. Естественно, когда пряжу окрашивают отдельно и затем получают из нее ткань, то тут не возникает вопроса о крашении смешанных волокон. Также относительно проста проблема крашения, если одно из примененных волокон (обычно хлопковая основа) была окрашена в виде пряжи и затем уже ткалась с неокрашенным утком; в этом случае краситель, которым была окрашена основа, должен обладать прочностью при вторичном крашении. Большие затруднения возникают в том случае, когда окраске подвергаются ткани, приготовленные из смешанного суровья. С коммерческой точки зрения крашение смешанных волокон выгодно в том отношении, что суровые изделия можно длительно хранить на складах в массе и такие ткани можно окрашивать в любой желаемый цвет — в один или в несколько (обычно в два цвета, так как смешанные волокна чаще всего состоят из двух видов волокон). Для получения глубоких тонов при крашении смешанных волокон, состоящих из целлюлозы и протсиновых волокон, применяют единственный класс красителей — прямые красители для хлопка, при этом некоторые из них отвечают всем предъявляемым к ним требованиям. При крашении необходимо строго следить за температурой и прибавлением соли. При крашении смешанных волокон хлопок-вискоза следует осторожно подходить к выбору красителя. Обычно для этой цели используют прямые, сернистые,

азоидные, кубовые или растворимые кубовые красители. Для того чтобы на обоих волокнах получить окраску одинаковой глубины, необходимо в процессе крашения уменьшать сродство искусственного волокна к красителю. Смешанные волокна из ацетилцеллюлозы и хлопка или вискозы можно окрашивать из одной и той же ванны и получать глубокую окраску в один или в два разных цвета, применяя смесь красителя прямого для хлопка и дисперсного красителя для ацетатного искусственного волокна. При этом, если это необходимо, прибавляют диспергирующий агент для предохранения коагулирования красителя для ацетатного искусственного волокна. Смешанные волокна из хлопка и шерсти и подобные им часто окрашивают в две стадии: сначала кислотными красителями протеиновое волокно, а затем субстантивным красителем целлюлозное волокно при умеренной температуре (50—60°).

ПЕЧАТЬ ПО ТЕКСТИЛЬНОМУ МАТЕРИАЛУ

Печать⁷¹ по текстильному материалу можно рассматривать как местное крашение, так как при этом окрашиваются отдельные части ткани, образуя рисунок или узор. Окрашенные узоры можно получить и путем ткачества, но получение их с помощью печати значительно дешевле; кроме того, имеется большое количество рисунков, которые с помощью ткачества получить очень трудно. Печать по текстильному материалу относится главным образом к печати по ткани, хотя для некоторых специальных целей можно применять и печать по пряже, для чего имеются специальные печатные машины. Печать можно получить на ткани из любых волокон или смеси волокон, но главным образом она производится на обыкновенной ткани из хлопка (миткаль) и в значительно меньшем количестве на шерсти, шелке, вискозе и искусственном волокне из ацетилцеллюлозы.

Локализованную окраску в пределах узора можно получить при применении загустителя, играющего существенную роль в процессе печатания. Процесс печатания сильно отличается от процесса крашения действием загустителя. Обычно в качестве загустителя применяют крахмал (особенно пшеничный или маисовый), модифицированный крахмал (бритиш-гум или декстрин, получающийся нагреванием сухого крахмала при 150—200° или при более низкой температуре с небольшим количеством азотной кислоты), и естественную камедь (например, трагантную и аравийскую камедь). Для специальных целей применяют Коллорезин ДК, представляющий собой метилированную целлюлозу. Он образует в холодной воде коллоидный раствор, коагулирующий при нагревании или при обработке щелочью. Коллорезин V представляет собой натриевую

соль карбоксиметилового эфира целлюлозы, получающуюся из опилок букового дерева, и поэтому содержит лигнин. Иногда в качестве загустителя применяются альбумин и казеин, которые используются также в качестве закрепляющих агентов при печати нерастворимыми лаками и пигментами; в настоящее время они применяются при прибавлении в качестве связывающего агента синтетической смолы. При замешивании красителя с загустителем получается печатная краска, которую с помощью механического приспособления — деревянного трафарета или гравированного вала — наносят на ткань. Ткань сразу высушивают, и краситель таким образом остается в пределах строго ограниченного узора. При обычных методах печати после нанесения на ткань печатной краски и сушки производится обработка паром (запаривание). Применяется несколько видов аппаратов для запаривания. Для быстрого запаривания применяется зрельник, в котором ткань проходит через камеру, где она вступает в соприкосновение с мокрым паром при 100—103°. Разная скорость подачи пара дает возможность изменять время запаривания от 2 до 10 минут. В то время, как в зрельнике ткань направляется двумя рядами роликов (один наверху, другой внизу), в фестонной запарке, являющейся последним видоизменением обычного зрельника, ткань имеет меньшее натяжение: ткань завешивается на палки, перемещающиеся по верху аппарата с помощью бесконечной цепи, и свешивается в виде петель. Фестонная запарка применяется специально для продолжительного запаривания. Старинная запарка периодического действия применяется при специальных видах печати: 1) при печати мареной, когда запаривание после печати и масловки придает дополнительную яркость, и 2) при восковом батике после ручной печати деревянным трафаретом хромовочными красителями или Ализарином (например, экстрактом крушины по хромовой протраве). Запарка периодического действия представляет собой котел, в котором пар под давлением более чем 30 фунтов поступает во внутрь, ниже ложного дна и пропускается в полость крышки. После того, как туда помещается напечатанная ткань, заложенная между двумя суровыми полотнищами, запарка закрывается и в нее пускается пар. Большого внимания заслуживает современный зрельник, особенно распространенный при ручной печати кубовыми красителями и вытравке, в котором ткань закладывается радиально (с промежутками) и вносится в вертикальную цилиндрическую паровую камеру, через которую пар проходит по направлению вверх. При соприкосновении материала, на котором нанесена печатная краска с паром, пленка загустителя разрушается; при этом одновременно происходит набухание волокна и проникновение красителя во внутрь. При некоторых процессах печати, при действии пара осуществляется восстановление красителя (например, кубование красителя или разрушение азокрасителя), окисление или фиксация красителя в виде лака. После этого ткань подвергают мокрым обработкам для отмывки от загустки и действию

⁷¹ Knecht, Fothergill, The Principles and Practice of Textile Printing, 3 изд., London, 1936.

вспомогательных веществ, с помощью которых осуществляется проявление и фиксация цвета и увеличение прочности печати.

Печать осуществляется с помощью: 1) деревянных трафаретов, имеющих рельефный рисунок, ручным способом или с помощью машин, 2) валов, имеющих выгравированный рисунок, и 3) шаблонами. Печать вручную с помощью деревянных трафаретов и шаблонов широко применяется для специальных целей, но в основном печать по текстильному материалу в настоящее время осуществляется на цилиндрических, вальных печатных машинах. При этом натянутая ткань пропускается между гравированным медным валом, на котором нанесена краска, и чугунным цилиндром, который покрыт шерстяным материалом или резиной. Вокруг этого цилиндра можно поместить ряд медных валов и таким образом получить многоцветный рисунок в одну операцию. При обычной печати с помощью вала и при применении густых печатных красок гравировка вала много глубже, чем в случае ротационной печати по бумаге. Но печать по текстильному материалу можно осуществить способами, очень похожими на ротационную печать по бумаге, с применением пигментов, тонко диспергированных в смоле.

Процесс печати, включающий в себя по крайней мере три различные стадии — печать, запаривание и последующую обработку, требует гораздо большего количества кислот и щелочей, окислительных и восстановительных агентов, растворителей и вспомогательных веществ, чем крашение. Особенно важным веществом является формальдегид-сульфоксилат натрия (NaHSO_2 , CH_2O , $2\text{H}_2\text{O}$), получающийся при действии цинковой пыли на смесь формальдегида и бисульфита натрия или гидросульфита и известный под различными торговыми названиями (например Ронгалит С; Формозул; Гидралит; Сульфоксит). Это устойчивое вещество действует в качестве восстановительного агента в процессе запаривания.

Виды печати. Процессы печати обычно разделяются на четыре вида: а) прямая печать, б) крашение по напечатанной протраве, в) вытравка и г) резерв.

Прямой вид является простейшим и наиболее распространенным видом печати. При этом краска наносится прямо в одну операцию, закрепление производится во время запаривания, и если это необходимо, то применяется дополнительная обработка. Фиксация осуществляется или коагуляцией загустки и проникновением красителя в волокно (субстантивные красители) или с помощью химических реакций, например азосочетания (азондные красители), лакообразования (протравные красители), восстановления и окисления (кубовые красители) или гидролиза и окисления (индигозоли). Прямой вид печати иногда называется паровым видом, но первое определение лучше характеризует этот вид печати. Вначале, когда только появился процесс печати, разнообразие его видов ограничивалось возможностью применения небольшого количества красителей и паровой вид печати относился главным образом к прочной

и яркой печати ализариновыми лаками. При прямой печати в настоящее время могут применяться все классы синтетических красителей; процесс запаривания или вызревания необходим также и при других видах печати. Ниже приводятся два примера прямого вида печати.

1. На миткаль наносят печатную краску, составленную из кубового красителя, карбоната калия, формальдегид-сульфоксилата натрия, крахмально-трагантной загустки и глицерина; печатная краска должна быть приготовлена заранее, чтобы могло пройти частичное восстановление и краситель стал бы однородно дисперсным. После сушки горячим воздухом ткань сразу же запаривают в течение нескольких минут при $102\text{--}103^\circ$, пропускают через холодный, очень разбавленный раствор бихромата натрия и серной кислоты и мылуют при кипении.

2. На шелк наносят печатную краску, состоящую из кислотно-протравного красителя, глицерина, брита-ш-гумовой загустки, фтористого хрома и шавелевокислого аммония, ткань высушивают, запаривают в течение одного часа, промывают, мылуют при 60° , промывают и высушивают.

Крашение по напечатанной протраве. Наиболее характерным примером является печать мареной. Вначале наносят протраву (например, ацетат алюминия), которая закрепляется путем сушки, запаривания и обработки теплым раствором фосфата натрия или карбоната аммония, после чего ткань подвергают расшлихтовке (для удаления крахмальной загустки). Протравленную ткань окрашивают суспензом протравного красителя (главным образом Ализарином), к которому добавляют клей, ализариновое масло, мел и танин; затем промывают, «маслуют», сушат и вновь запаривают. Процесс завершает мыловка и обработка раствором белильной извести для очистки белого поля. Этот вид печати является одним из самых старых, но он находит применение из-за яркости и прочности получаемой печати. Многоцветная печать может быть получена при нанесении на ткань различных металлических протрав и крашении такими полигенетическими красителями, как Ализарин. К этому виду печати относится также двустадийный метод печати азоидными красителями, при котором на ткань наносят печатную краску, содержащую «нафтолы», после чего ее проявляют путем пропитки раствором диазониевой соли.

Вытравка в своем простейшем виде состоит из печати по окрашенной ткани составом, который после сушки и запаривания разрушает краситель в местах напечатанного узора. Так, для получения белой печати по красному полю надо на ткань, окрашенную азоидными красителями в красный цвет, нанести печатную краску, состоящую из крахмально-трагантной загустки, формальдегид-сульфоксилата натрия, окиси цинка, карбоната калия, натриевой соли N-бензилсульфаниловой кислоты (Солюционной соли В в качестве растворяющего агента) и антрахинона (в качестве катализатора

восстановления); после этого ткань подвергают обычному запариванию и другим обработкам. При введении в печатную краску синего кубового красителя (в отсутствие окиси цинка) места, куда нанесена печатная краска, вытравляются и получается цветная вытравка (синяя печать) по красному полю. Другой путь получения цветной вытравки состоит в следующем: поле окрашивают смесью двух красителей (например, Диаминовым небесно-голубым и Примулином), из которых только один подвергается вытравке. При применении формальдегид-сульфоксилата натрия для такой смеси красителей получается желтая вытравка по сине-зеленому полю.

Резерв. Если на ткань нанести с помощью печати водонепроницаемый воск и затем окрасить ее на холоду, то краситель окрашивает ткань в непокрытых воском местах и через трещины в слое последнего; при этом образуются неокрашенные тонкие линии или жилки по цветному полю. Это — вид механического резерва, применяемый на острове Ява, но чаще всего пользуются химическими резервами.

Если миткаль, пропитанный щелочным раствором нафта, высушить и на него нанести пасту, содержащую хлористое олово, а затем снова высушить и обработать раствором диазониевой соли, то в тех местах, куда нанесено хлористое олово, вследствие его восстановительного действия на диазониевую соль образования красителя не произойдет и получится белый резерв по цветному полю. Так же можно резервировать и проявление черного анилина при нанесении печатной краски, содержащей ацетат натрия и окись цинка, освобождающих летучий анилин, или содержащей щелочной восстановительный агент, который предохраняет от окисления хлорноватой кислотой. Проявление индигозоля можно резервировать нанесением печатной краски, содержащей карбонат калия и формальдегид-сульфоксилат натрия; при этом гидролиз и окисление индигозоля не могут иметь место. При введении в резервирующую пасту красителя, не подвергающегося действию входящих в состав печатной краски реагентов, можно получить цветной резерв по цветному полю.

Печатная краска. Печатную краску, приготовленную из растворимого или нерастворимого красителя, загустки и необходимых реагентов, размешивают в течение некоторого времени и затем тщательно протирают через тонкий миткаль. Целью этой операции является получение однородной пасты, без крупинки, так как в противном случае при печатании возникает много ошибок. Для облегчения работы при производстве печатной пасты хорошего качества пользуются имеющимися в продаже специальными марками нерастворимых красителей для печати, особенно кубовых красителей. Для применения азодных красителей в печати производятся специальные смеси, которые применимы только для печати, но не для крашения.

Совершенствование процесса печати идет естественно параллельно с развитием производства красителей и процесса крашения, но химические реакции, протекающие при печатании, являются более сложными, чем при крашении, вследствие специфических особенностей процессов печатания и большого разнообразия эффектов, которые можно при этом получить. Не считая того, что в настоящее время существует обширный ряд ярких красителей, обладающих хорошей прочностью, которыми можно пользоваться при печати, работа облегчается еще и тем, что улучшается качество загусток, протрав, проявителей, катализаторов и окисляющих агентов.

ПИГМЕНТНАЯ ПЕЧАТЬ

В настоящее время в ситцепечатании широко распространены пигментные процессы, требующие применения паст, содержащих синтетическую смолу, водонерастворимые красители и органический растворитель. Этот процесс развился из пигментного процесса печати, применявшегося в прошлом, когда в качестве закрепляющего агента применялся альбумин или казеин. Первые пасты указанного выше состава были выпущены в продажу под названием «Аридайс» (Interchemical Corporation); в патентной литературе⁷² имеются данные, свидетельствующие о проявлении несомненного интереса к пигментной печати. «Аридайс» представляют собой трехфазные эмульсии, в которых внешняя фаза представляет собой сплошной несмешивающийся с водой лак, а внутренняя — водную фазу; при этом связывающая смола вводится в виде раствора в соответствующем растворителе. В качестве смолы обычно используют алкидные смолы, а в качестве красящего вещества — антрахиноновые кубовые красители, азодные и фталоцианиновые. После печати, сушки и выдержки ткани при 120—150° в течение нескольких минут связывающее действие смолы является достаточным для получения хорошей прочности к мытью, но прочность печати к трению при этом средняя. Для консервации пигментных смол применяется инфракрасное излучение. Если бы этот метод не был ограничен получением пигментных эмульсий, несомненно он имел бы большое преимущество при ситцепечатании.⁷³ Были проведены исследования возможности применения «Аридайс» и других типов пигментных эмульсий для крашения ткани (главным образом в США).^{73а} Одним из недостатков этого способа является низкая прочность к

⁷² См., например, ам. пат. 2308763; 2322837; 2323871; 2338252; 2421000; 2474909; англ. пат. 539737; 543860; 547059; 555289; 560049; 561641; 573558; 602286.

⁷³ Преимущества и недостатки пигментной печати см. J. Soc. Dyers Colourists 61, 38, 85 (1945); Dyer, 353 (1947); Silverman, Am. Dyestuff Repr. 37, 44 (1948); Hasse, Melland Textilber 24, 277 (1943); Cassell, Am. Dyestuff Repr. 28, 341 (1939). Работа фирмы IG по пигментной печати см. BIOS 1088.

^{73а} Kuhn, Bodenschatz, ам. пат. 2488544; Interchem. Corp., англ. пат. 631882.

трению, но в связи с развитием процессов с применением смол и пластификаторов, очевидно, этот недостаток будет устранен. Преимуществом эмульсий пигмент-смола, применяемых для крашения, является возможность их использования для непрерывных процессов и массового производства, получение однородных окрасок и их прочность к свету и к мокрым обработкам.

«Орема» красители, фигурирующие в качестве нового класса красителей для текстильной печати, представляют собой тонкоизмельченные пигменты, приготовленные в виде устойчивых паст, дающих яркую печать при фиксации при 100—120°. При прибавлении загустителя (ирландский мох) могут быть применены методы жидкой пропитки.⁷⁴ «Орема» красители были сняты с продажи, очевидно, вследствие низкой прочности получаемой печати.

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КРАШЕНИИ

Кроме неорганических соединений, например гидросульфита натрия, нитрита натрия и хлористого натрия, в процессе крашения применяются органические вещества различной сложности. Они относятся к текстильным вспомогательным веществам,^{75, 76, 77} обладающим смачивающим, детергентным, эмульгирующим и защитно-коллоидным действием. Эти вещества применяются при крашении для диспергирования красителей, смачивания волокон и получения ровноты крашения. Наиболее старыми и дешевыми вспомогательными веществами являются мыла, ализариновое масло, монополевые масла и другие вещества, получающиеся при действии серной кислоты на касторовое масло и другие масла, содержащие ненасыщенные и кислые компоненты с гидроксильными группами. Вещества, с большей смачивающей способностью и большей устойчивостью получают при обработке метил- и этилолеатов и рицинолеатов серной кислотой или олеумом. В настоящее время имеется слишком большое количество смачивающих веществ, чтобы можно было их перечислить. С химической точки зрения большая их часть представляет собой анионоактивные коллоидные электролиты, относящиеся к общему типу натриевых солей сульфокислот и сернокислых эфиров ($R-SO_3Na$ и $R-O-SO_3Na$), получающиеся, например, из высших спиртов (лаурилового и цетилового спирта, 2-этилгексанола), алкилбензолов и алкилнафталинов. Применяются неионные соединения, например полиэтиленгликоли и их производные, обладающие растворяющей и смачивающей способностью, а также катионоактивные вещества, например четвертичные аммониевые

соли, обладающие большой алкильной группой. Способы получения многих вспомогательных веществ, применяемых в текстильной промышленности, приведены в последних отчетах Германской красящей промышленности.⁷⁸

УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ С ОКРАШЕННОГО МАТЕРИАЛА

В связи с тем, что текстильные материалы различно окрашиваются в зависимости от их сорта, а также в связи с общими трудностями, присущими процессам крашения и печати, неизбежно случайное получение неровных окрасок или окрасок неправильного тона и глубины. Для исправления этого можно проводить повторное крашение в более темный тон: серый, коричневый или черный, или удалить полученную окраску и окрасить вновь; обычно пользуются вторым способом — удаляют краситель и материал перекрашивают. Снятие или удаление красителя с окрашенного материала или печати является поэтому существенной частью технологии крашения и печати. Методы удаления красителя заключаются главным образом в восстановительном или окислительном его разложении. Однако если при этом возможно повреждение волокна, то краситель просто смывают в присутствии вещества, препятствующего рesorбции удаленного красителя волокном. В случае целлюлозных волокон азокрасители удаляют при восстановлении их щелочью и гидросульфитом, в случае шерсти и шелка⁷⁹ применяют формальдегид-сульфоксилат в присутствии уксусной кислоты. В качестве вещества, применяемого для снятия красителей, используют цинк формозул (Декролин, IG). Для снятия азоидных красителей применяют ценное вспомогательное вещество Лиссоламин А (ICI), четвертично-аммониевую соль (типа бромида триметилцетиламмония), содержащую длинную парафиновую цепь,⁸⁰ которая поддерживает азоидный краситель в дисперсном состоянии и облегчает действие восстановительного агента. После восстановления обычно проводят слабую отбелку. Многие кислотные красители могут быть сняты с шерсти кипячением с раствором глауберовой соли и небольшого количества аммиака. Полностью снять кубовые красители с хлопка трудно, но слабую окраску, позволяющую ткань окрасить вновь, можно получить при обработке материала раствором едкого натра и гидросульфита при температуре кипения, с прибавлением Лиссоламина V (ICI) или такого защитного коллоида, как Перегал О (IG).⁸¹ Для удаления кубовых красителей был предложен содовый

⁷⁴ Krahenbuhl, *Melliand Textilber*, 24, 315 (1943).

⁷⁵ Chwala, *Textilhilfsmittel*, Vienna, 1939 (Photo-Lithoprint Reproduction, Edwards, Ann Arbor).

⁷⁶ Venkataraman и др., *J. Soc. Dyers Colourists* 53, 91 (1937) и др.

⁷⁷ Schwartz, Perry, *Surface Active Agents*, Interscience, New York, 1949.

⁷⁸ BIOS 239, 259, 418, 421, 518, 711, 1151, 1768, 1773; Misc. Repts. 11, 12, 89; FIAT 1013; CIOS item 22, File XXX—10; XXVI—2; item 8, 22, 24, 30, File XXV—26.

⁷⁹ Starkie, *J. Soc. Dyers Colourists* 63, 340 (1947).

⁸⁰ Evans, Lawrie and ICI, англ. пат. 400239; 422466; 422556; Rowe, Owen, *J. Soc. Dyers Colourists* 52, 205 (1936).

⁸¹ См. также Geigy, швейц. пат. 217128-9.

раствор формамидинсульфиновой кислоты (продукта взаимодействия перекиси водорода с тиомочевинной).⁸² Было описано применение смеси комбинированного действия, в которой применялся активный окислительный агент (например, бура и соль перманганата) вместе с медленнодействующим восстановительным агентом (например, формальдегид-сульфоксидатом натрия переведенным в форму, нерастворимую при низкой температуре.⁸³ Дисперсные красители с искусственного волокна из ацетилцеллюлозы можно удалять с помощью мыльного раствора при нагревании $\sim 80^\circ$ в присутствии активированного угля, а также с помощью растворителей, например смеси хлористого метилена (действующего в качестве агента, вызывающего набухание волокна) и бензина.⁸⁴

ИСПЫТАНИЯ ПРОЧНОСТИ И СТАНДАРТЫ

Прочность красителя не является абсолютным качеством. Необходимо указать по отношению к какому воздействию рассматривается прочность. Прочность же по отношению к определенному воздействию (например к свету) зависит от материала (текстиль, краска, лак, пластическая масса), который окрашивался красителем. В свою очередь известно, что на текстильном материале один и тот же краситель обладает различной прочностью в зависимости от природы окрашенного волокна, характера ткачества и поверхности ткани, глубины окраски и других факторов; поэтому, когда мы говорим о прочности красителя, речь идет о прочности полученной окраски, а не о самом красителе. Однако и производство красителей и их применение в равной степени требуют стандартизации методов испытания прочности красителей. В 1911 г. в Германии была организована комиссия по разработке этого вопроса (Echtheitskommission), доклад которой, опубликованный в 1914 г., представлял собой первое систематическое изучение испытаний прочности и стандартов. Были описаны методы приготовления стандартов, проведения самих испытаний и предложены баллы, оценивающие прочность. В дальнейшем обширные исследования в этом направлении были проведены такими ведущими фирмами, как Society of Dyers and Colourists (SDC)⁸⁵ в Англии и American Association of Textile Chemists and Colourists (AATCC).⁸⁶ Комиссия по разработке методов испытаний прочности SDS, организованная в 1944 г., в сотрудничестве с AATCC сделала недавно новое

краткое сообщение по этому вопросу.⁸⁷ Прочность к свету оценивается по восьмибальной системе, а все другие прочности — по четырех- или пятибальной системе, причем прочность увеличивается с увеличением балла. В дальнейшем, если будут открыты более прочные красители, эти шкалы прочности могут быть продолжены. Для более точных определений степени прочности следует указать характер волокна, концентрацию выкраски и условия крашения. Ввиду того, что изменения глубины и тона окраски, происходящие во время испытания прочности, определяются только визуально, нельзя характеризовать их абсолютное значение, а приходится сравнивать с рядом стандартных выкрасок, с которыми одновременно проводятся те же испытания.

Для испытания прочности окрашенный материал подвергается двум родам воздействия. К испытаниям первого рода относятся испытания прочности окрашенного материала в условиях дальнейших его обработок, например для хлопка — бучения, мерсеризации, белия и отделочных операций, а для шерсти и шелка — в условиях трения, мокрой декатировки, удаления клея, окуривания, карбонизации и декатировки. Ко второму роду относятся испытания, которым подвергается уже готовый материал, например испытания прочности к мытью, стирке, морской воде, свету, поту, трению и утюжке. Некоторые официальные стандартные методы испытания этих прочностей, предложенные AATCC, приводятся далее лишь в общих чертах.

Прочность к свету. Это испытание применяется ко всем видам окрашенного текстильного материала, а также и к печати. Окрашенные образцы вместе со стандартными выкрасками выставляются на: а) солнечный свет, в помещение, освещаемое солнечным светом через оконные стекла, открытые с боков для доступа свежего воздуха, или б) искусственный свет в федометр — дуговую лампу, где образцы расположены вокруг дуги; при этом окружающий воздух увлажняется (относительная влажность менее 50%) и поддерживается при постоянной температуре (46° или ниже).^{87а} Экспозиция образцов на солнечный свет является наиболее надежным испытанием. Каждый образец помещается между непрозрачными пластинками, которые защищают его от света за исключением поверхности, составляющей около $1\frac{5}{8}$ —2 дюйма. Образцы выдерживаются до тех пор, пока не станет заметным легкое выцветание. При выцветании может происходить не только ослабление окраски, но и изменение оттенка. В табл. II приведено число часов экспозиции, по которой прочность стандарта может быть точно выражена по сравнению со стандартными выкрасками; для более удобного сравнения стандартные образцы отличаются друг от друга по экспозиции на удвоенное число часов, как указано в таблице.

⁸² du Pont, ам. пат. 2206535.

⁸³ Block, ам. пат. 2077983.

⁸⁴ Moncrieff, англ. пат. 513077.

⁸⁵ Доклады Society of Dyers and Colourists по работам Комиссии по определению стандартов к свету, поту и мытью, 1934.

⁸⁶ См. Year Book 1949.

⁸⁷ J. Soc. Dyers Colourists 64, 133 (1948).

^{87а} См. также BIOS 1818.

ТАБЛИЦА II

Стандарт	1	2	3	4	5	6	7	8
Испытания на солнечном свете в часах	1,5	3	6	12	24	48	96	192
Испытания на федометре в часах		2,5	5	10	20	40	80	160

О прочности к свету красителя судят, проводя испытание прочности полученной из него выкраски; поэтому особенно важно указать концентрацию этой выкраски, так как более слабые выкраски выцветают быстрее.

Прочность к машинной и ручной стирке (хлопок, лен). Испытание проводят в стандартном аппарате лаундерометре, где определяется прочность к нейтральному мылу при 105° F и к более жесткой стирке щелочным мылом и белильным агентом при 182° F. Лаундерометр состоит из медной водяной бани, в которой поддерживается необходимая температура воды, и в которой с постоянной скоростью равной 42 оборотам в минуту вращается латунный и алюминиевый ротор, на котором находятся 20 стандартных стеклянных банок емкостью в 1 пинту. Испытуемый образец приготавливают прикреплением к окрашенному или напечатанному образцу ткани (размером 2×4 дюйма или к окрашенной пряже того же размера) специального образца ткани из различных волокон или белого миткаля размером в 2 квадратных дюйма. Каждый образец помещают в стеклянную банку, содержащую 100 мл одного из указанных в табл. III растворов, вместе с десятью шарами из нержавеющей стали размером в 1/4 дюйма; банку закрывают и машину приводят в действие; температура и время, в течение которого проводится испытание, указаны в табл. III. Затем образец вынимают, тщательно промывают двумя порциями воды по 100 мл при 105° F, 100 мл 0,05% раствора уксусной кислоты при 80° F и 100 мл воды при 80° F, отжимают и сушат утюгом (при 275—300° F). Прочность устанавливается в соответствии с максимальным баллом образца, который в этих условиях не меняет цвета и не окрашивает прикрепленного белого образца.

ТАБЛИЦА III

Эталон. №	Температура, °F	Мыло концентрация, %	Карбонат натрия концентрация, %	Активный хлор, %	Время, мин.
I	105	0,5	Нет	Нет	30
II	120	0,5	Нет	Нет	30
III	160	0,5	0,2	Нет	45
IV	182	0,5	0,2	0,01	45

Стандарты для сравнения изготавливаются с помощью окраски: Диаминовым прочно-синим FFB (CI 71), 2% выкраска (эталон I); Примулином концентрированным (CI 812), 4% выкраска, диазоти-

рованная и проявленная β-нафтолом (эталон II); Кубовым синим 2 BD (CI 1184); 2% выкраска 100% порошком (эталон III) и Кубовым фиолетовым BN (CI 1163), 2 1/2% выкраска 100% порошком (эталон IV).

Прочность к поту. Этому испытанию подвергаются все волокна. Так как человеческий пот может быть или кислым или щелочным, то для проведения этого испытания применяют и кислые и щелочные растворы. Каждый раствор содержит 10 ч. хлористого натрия и 1 ч. двуназиевой соли фосфорной кислоты в литре. Кислый раствор содержит кроме того 1 ч. молочной кислоты, а щелочной раствор 4 ч. карбоната аммония. Испытание проводят в стеклянных трубках размером 75×15 мм или 120×22 мм, помещенных в сушильную печь при 100° F ± 2° или в эксикатор, содержащий 70% серную кислоту — при комнатной температуре. Испытуемый образец приготавливают следующим образом: берут кусок окрашенной или напечатанной ткани (или связанной пряжи) шириной в 2 дюйма и такой длины, чтобы при свертывании со специальным образцом из различных волокон такого же размера он поместился бы в трубку. Проводят четыре испытания, которые соответствуют эталонам от 1 до 4, отличающихся по времени обработки — 40 минут, 2, 6 и 18 часов. Испытуемый образец и специальный образец из различных волокон тщательно смачивают кислым раствором так, чтобы вес обоих почти утроился. Образцы свертывают вместе, закладывая испытуемый образец во внутрь, и помещают в стеклянную трубку так, чтобы одна треть ее выходила наружу, трубку вставляют в подставку и помещают в печь или сушильный шкаф. Такое же испытание проводят со щелочным раствором. После того, как образцы вынимают и высушивают без промывки, устанавливают прочность в соответствии с максимальным баллом образца, в котором окрашивание специального образца из различных волокон не больше чем 8 по нейтральной шкале Мюнзеля и в котором нет заметного сбегаия и изменения цвета.

ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДРУГИХ ЦЕЛЕЙ

Помимо применения красителей для крашения текстильных материалов они используются также для многих других целей. Их можно использовать для окраски бумаги, кожи, масел, мыла, пластических масс, для приготовления красок, лаков, печатных чернил, для подкраски пищевых продуктов, медикаментов и косметики. В последнее время красители применяют также для крашения анодированного алюминия. Применение красителей в качестве индикаторов, красящих веществ в бактериологических и гистологических исследованиях, сенсibilизаторов для светочувствительных пленок и пластинок в фотографии также основано на красящих или светопоглощающих свойствах красителей. С другой стороны, красители можно использовать и для других целей, например в качестве

веществ, обладающих антибактериальным и хемотерапевтическим действием.

Промышленное использование пигментов.^{88, 89} Принято различать красители и органические пигменты по их растворимости в воде. Красители или просто растворяются в воде или после простой химической обработки (например, восстановления сульфидом натрия или гидросульфитом), вслед за которой вновь регенерируется исходный краситель. Пигменты нерастворимы в воде и применяются для крашения в диспергированном виде. Пигменты для красок должны также быть нерастворимыми в маслах, так как в противном случае может произойти просачивание в масло (например, с одного слоя краски в следующий); они должны также обладать хорошей кроющей способностью. Красители указанного выше нерастворимого в воде типа (например, кубовые красители) можно использовать как пигменты, если их не переводить в растворимое состояние, а диспергировать в соответствующем растворителе и применять для крашения текстильных или других материалов. Растворимый краситель можно превратить в пигмент осаждением в виде лака (например в виде бариевой соли сульфокислоты или в виде фосфорновольфрамовой соли основного красителя, осажденного на субстрате),⁹⁰ и, наоборот, такой пигмент, как медная соль фталоцианина, можно превратить в краситель при введении сульфогрупп. Из этого следует, что химия красителей включает в себя и органические пигменты.

Применение органических красителей и пигментов для защитных и декоративных покрытий и для окраски таких материалов, как пластические массы и полиграфические чернила, по своему промышленному значению стоит на втором месте после применения красителей для крашения и печати текстильных материалов. Наиболее широко применяемыми пигментами являются: 1) лаки, получающиеся из основных красителей трифенилметанового или другого ряда при осаждении в рвотным камнем, смолой или жирными кислотами, или фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой и фосфорномолибденовольфрамовой кислотами; 2) лаки, приготовляемые из кислотных красителей и солей щелочноземельных или тяжелых металлов; 3) кальциево-алюминиевые лаки ализарина и его производ-

⁸⁸ Mattiello, *Protective and Decorative Coating*, II, New York, 1942.

⁸⁹ Pratt, *The Chemistry and Physics of Organic Pigments*, New York, 1947.

⁹⁰ Имеется разница между лаками, представляющими собой чистые соли красителей, и лаками, осажденными на субстратах, или красочными лаками. Так, натриевая или кальциевая соль азокрасителя является натриевым или кальциевым лаком. Слово «лак», происходящее от красителя, содержащегося в некоторых видах насекомых, определялось ASTM как «специальный тип пигмента, состоящего в основном из красящего вещества, растворимого в органическом растворителе, связанного более или менее прочно с неорганическим основанием или носителем. Он характеризуется обычно яркой окраской и резко выраженной прозрачностью при получении из него масляной краски». См. также Blumenthal, *Am. Dyestuff Repr.* 35, 529 (1946).

водных; 4) азоидные красители; 5) кубовые красители, особенно антрахиноновые и 6) фталоцианиновые.

Так же, как и в случае красителей, применяемых для крашения текстильных материалов, проводят испытание прочности пигмента, который должен быть прочным как в условиях самого процесса крашения, так и давать прочные покрытия. Так, пигмент для окраски пластических масс должен выдерживать температуру, при которой получается и формируется пластическая масса, и не меняться от действия тех веществ, которые в нее входят (например, формальдегида и перекиси бензола). Он должен быть также стоек к действию горячей воды, кислот и щелочей и другим воздействиям в зависимости от конечного назначения предмета (театральная бутафория, электрическое оборудование и т. д.). Важной характеристикой пигмента, определяющей его красящую ценность, является его дисперсность. Физические свойства пигмента зависят от условий его осаждения, поэтому диспергирующие вещества и методы измельчения, замешивания и сушки пигмента должны быть тщательно изучены.^{90a} Значительное преимущество применения пигментов и лаков для полиграфических чернил и аналогичных веществ заключается в том, что при этом можно использовать водную пасту пигмента сразу после осаждения и в смеси типа Бекер-Перкинса, снабженного паровой рубашкой, замешать с растворителем (льняным маслом) и поверхностно-активным веществом. Пигмент при этом переходит в масло и вода отделяется в виде слоя, который можно декантировать. Этот процесс получения пигмента исключает необходимость сушки и дает возможность получить его в растворителе в тонкодисперсном состоянии. Последние следы влаги могут быть удалены при нагревании под вакуумом.

Красители, растворимые в маслах и восках (например индулины и нигрозины), применяются при производстве лаков для обуви и мебели, для копировальной бумаги, цветных карандашей, свечей, восков для печатей, смазочных масел и чернил для перьев для самопишущих приборов.⁹¹

Окрашенные дымы. Летучие окрашенные пигменты применяются в военное время для производства окрашенных дымов для сигнализации. Для получения дыма смесь пигмента, хлората калия и сахара зажигают, поэтому необходимо, чтобы пигмент был устойчивым к действию высоких температур; однако очень немногие пигменты обладают необходимыми свойствами, цветом, летучестью и термической устойчивостью. Примерами таких красящих веществ, пригодных для образования дыма, являются 1-амино-4-оксиантрахинон (виново-красный), 1,2,4-триоксиантрахинон (коричневый), 1,5 и 1,8-бис-*m*-толуидиноантрахинон (фиолетовый) и 2-бром-1-амино-4-толуидиноантрахинон (синий).

^{90a} Stead, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.* 30, 337 (1947).

⁹¹ Обзор разнообразного применения красителей см. Gill, *J. Soc. Dyers Colourists* 64, 213 (1948).

Красящие вещества для камуфляжа. Для того чтобы нельзя было обнаружить военные объекты, с помощью инфракрасной фотографии применяют⁹² дисперсии фталоцианинов и зеленого пигмента (железного комплекса 1-нитрозо-2-нафтол).

Фотография. В гл. XXXVIII рассматриваются цианиновые красители, применяемые в качестве сенсibilизаторов; красители применяются также для приготовления противоореольных материалов, ручной раскраски и ретуширования фотографических отпечатков. При этом используются некоторые красители, применяемые для крашения текстильных материалов (например кислотные красители), а также и специально изготовленные, отвечающие необходимым требованиям. Образование цвета в цветной фотографии рассматривается в гл. XXXIX.

Флуоресцирующие красители. Применяются для крашения и печати тканей для театральных костюмов, получения ковra цветов при киносъемке и для других целей, например при некоторых измерениях, в которых желательна люминесценция в темноте. Люминесцентные красители, активированные ультрафиолетовым светом, применялись во время войны для ночного освещения улиц и указательных значков и на железнодорожном полотне для обнаружения диверсии.⁹² «Люмогены», примененные немцами, относятся к различным химическим типам. В течение долгого времени для этих целей использовалась интенсивная зеленая флуоресценция Флуоресцина, например для обнаруживания течи в трубе и прохождения воды через подземные каналы. Во время войны летчики снабжались пакетом Флуоресцина, который они бросали в воду, если они сами были вынуждены сесть на воду. Таким образом, спасающие могли ориентироваться по зеленому пятну, которое было видно на большом расстоянии.⁹¹

Естественное испарение морской воды и других натуральных соленых вод при производстве поваренной соли и других солей может быть увеличено при прибавлении красителя, способствующего увеличению количества поглощенной световой энергии.⁹³ Было найдено, что особенно эффективным^{93a} действием обладает Соливан зеленый (ICI), который имеет высокую прочность к свету и хорошо поглощает инфракрасные лучи.

Индикаторы и аналитические вещества. Многие красители применяются в качестве индикаторов pH (например Фенолфталеин и другие фталениновые красители, Метиловый оранжевый, Метиловый красный, Бриллиантовый желтый, Конго красный), индикаторов, применяемых при окислительно-восстановительных процессах (например Метиленовый синий, Индигокармин, Ксиленовый цианол FF),

⁹² CIOS XXVII—84.

⁹¹ См. стр. 351.

⁹³ Halperin, Chem. Eng. 54, июнь, стр. 94 (1947).

^{93a} Dyer 103, 759 (1950).

адсорбционных индикаторов в объемном анализе (например, Дихлорфлуоресцеин, Эозин и Бенгальская Роза при титровании галоидов азотнокислым серебром), индикаторов, обнаруживающих присутствие частиц мыла в водных системах.⁹⁴ Некоторые красители, меняющие цвет при определенной температуре, используются для обнаружения температурных изменений в различных частях механизмов. Многие красители применяются в качестве аналитических веществ⁹⁵ для открытия и определения металлов. Примерами являются: Нафтоловый желтый S (Co, Hg, K, Rb); Оранжевый IV (Zn, Mg); Клайтоновый желтый (Mg); Бензо-прочный желтый 5GL (Cr, Cu, Fe, Ni); Прямой зеленый B (Cu); Эрнхромовый сине-черный B (Co); Кислотный ализариновый желтый RC (Cr); Хромотроповый 2B (Ge, B); Алмазный черный F (многие металлы); Сафранин (Sb, Hg, Ag); Галлоцианин (многие металлы); Метиленовый синий (многие металлы, а также и отрицательные ионы); Родамин В (многие металлы); Нафтазарин (Al, Be, Mg); Ализарин и его производные (Al и другие металлы). Многие промежуточные продукты для получения красителей применяются также в качестве аналитических веществ.⁹⁶

Красящие вещества для пищевых продуктов. Было давно известно, что пища должна отвечать следующим требованиям: быть питательной, вкусной и ароматной. В дополнение к этому она становится приятнее, если она окрашена. Практически встречаются обычно следующие окрашенные пищевые продукты: леденцы, кондитерские изделия, колбасный фарш, растительные масла, животное масло и маргарин, а также различные напитки. Вначале применялись и применяются еще и в настоящее время естественные красящие вещества (например, Аннатто, Хлорофилл, Кошениль, Шафран и Куркума). Однако в настоящее время синтетические красители нашли себе широкое применение в результате тех преимуществ, которыми они обладают, например большим разнообразием оттенков, дешевизной и простотой применения. Однако не все синтетические красители можно применить для окраски пищевых продуктов, так как многие красители токсичны. Красители для окраски пищевых продуктов должны производиться с высокой степенью чистоты и не должны содержать вредных составных частей, например мышьяка и свинца. В США могут быть использованы лишь приведенные ниже⁹⁷ красители с пометкой «Красители с гарантией». Для всех красителей, применяемых для окраски пищевых продуктов, допускается максимальное количество мышьяка в виде As₂O₃ 0,00014% и свинца 0,001%. Допускаются лишь следы других тяжелых металлов,

⁹⁴ Corrin, Harkins, JACS 69, 679 (1947); см. также Arkin, Single-terry, JACS 70, 3965 (1948).

⁹⁵ Welcher, Organic Analytical Reagents, IV, New York, 1948.

⁹⁶ Organic Analytical Reagents, I, II, III.

⁹⁷ Свойства и спецификацию см. Jacobs, Synthetic Food Adjuncts, New York, 1947.

осажденных в виде сульфидов, и не допускаются бариевые лаки. При окраске пищевых продуктов количество красителя не должно превышать 2 гран на фунт. Имеется всего лишь 69 красителей, которые можно использовать для крашения аптекарских и косметических товаров, и 29 — для медикаментов с условием, что ни один краситель, полученный из каменноугольной смолы, не может быть использован для окраски веществ, применяемых для введения в глаза. Этим списком особых красящих веществ пользуются и при выборе красителей для окраски кукол и игрушек для детей, которые любят брать их в рот, и для предметов, касающихся человеческой кожи. При производстве красителей отбирают специальные пробы, чтобы соответствующие организации могли установить, удовлетворяет ли данный краситель необходимым требованиям.⁹⁸ Имеется 18 таких синтетических красителей: Нафтоловый желтый S (CI 10); Нафтоловый желтый S, калиевая соль (CI 10); Желтый АВ (CI 22); Желтый ОВ (CI 61); Тартразин (CI 640); Сунсетовый желтый FCF; Оранжевый I (CI 150); Оранжевый SS; Пунцовый 3R (CI 80); Амарант (CI 184); Эритрозин (CI 773); Пунцовый SX; Жировой красный XO; Яркий синий FCF; Индиго-кармин (CI 1180); Гвинея зеленый В (CI 666); Светлозеленый SF желтоватый (CI 670) и Прочный зеленый FCF.

В Великобритании красители специально не отмечают, как годные для окраски пищевых продуктов, но многие красители запрещены, среди них пикриновая кислота (CI 7); Виктория желтый (CI 8); Манчестерский желтый (CI 9); Ауранция (CI 12) и Аурин (CI 724). Запрещены также соединения мышьяка, сурьмы, кадмия, хрома, меди, ртути, свинца и цинка. Желательно руководствоваться американским методом спецификации красящих веществ, по которому красители считаются безвредными лишь после тщательного фармакологического и токсикологического испытания. Следует вообще рассмотреть, не будет ли безвреднее и практичнее использовать для окраски пищевых продуктов естественные красящие вещества, содержащиеся в растительных материалах, употребляемых в пищу.⁹⁹

Красители, применяемые в медицине. Открытие Эрлихом избирательного крашения нервных клеток Метиленовым синим и более поздние исследования, установившие способность красителей окрашивать и парализовать некоторые микроорганизмы, привели к использованию красителей в качестве антибактериальных и хемотерапевтических веществ. В то время как красителями продолжают пользоваться для окраски и других целей в патологических и медицинских исследованиях, применение их в хемотерапии значительно

уменьшилось вследствие открытия более эффективных веществ, например сульфаниламидов, пенициллина и стрептомицина. Все еще широко применяются ртутьхромовые и акридиновые производные, например Акрифлавин; среди красителей, имеющих некоторое применение в качестве бактерицидов, можно указать на трифенилметановые красители: Малахитовый зеленый, Яркий зеленый, Метиловый фиолетовый, Кристаллический фиолетовый и Гентин фиолетовый. Аминоазотолуол и его моно- и диацетильные производные (Азодермин, Димазон, Пеллидол) и Бибрихский алый применяются для стимулирования заживления ран. Пиридиум (3-фенилазо-2,6-диаминопиридин, солянокислый) является мочеполовым антисептиком. Многие другие азокрасители применялись ранее в качестве лекарственных средств, например Трипановый красный и Трипановый синий, которые применяют при сонной болезни, Пронтозил (2,4-диаминоазобензол-4'-сульфамид монохлоридрат, — первый сульфамид, который был применен в терапии) и Неопронтозил (азокраситель, получающийся из диазотированного сульфаниламида и 2-ацетамидо-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты).

⁹⁸ Calvery, Am. J. Pharm. 114, 324 (1942).

⁹⁹ Ср. Cox, Chemistry and Industry 30 (1944); см. также Nature 149, 537 (1942); Desai, Venkataraman, J. Indian Chem. Soc., Ind. & News Ed. 5, 165 (1942).

Глава VII

ЦВЕТ И ЕГО ИЗМЕРЕНИЕ

Если свет, распространяемый земным или небесным телом, наблюдать через спектроскоп, то в зависимости от природы излучающего тела наблюдается или сплошная цветная полоса, или отдельные цветные области, образующиеся в результате рассеивания сложного света в призме спектроскопа. Так, среди земных источников пламя каменного угля дает сплошную красную полосу, постепенно переходящую в желтую; свет свечи, газовый и электрический свет дают спектры, распространяющиеся в зеленую, синюю и фиолетовую области. Это видимый спектр, содержащий хорошо известный ряд цветов радуги. С другой стороны, вакуумные лампы, содержащие некоторые газы и пары металлов, дают отдельные линии и полосы в видимой части спектра. За красным концом видимого спектра, с одной стороны, и фиолетовым, с другой, находится соответственно инфракрасная и ультрафиолетовая области излучения, которые не воспринимаются человеческим глазом. При изучении цвета обычно ограничиваются видимым излучением.¹

По классической теории света видимое и невидимое излучение отождествляют с электромагнитными волнами определенной длины. Волны, длиной от тысяча метров и более, понижающиеся до нескольких сантиметров, представляют собой радиоволны. Область между 1 см и 0,001 мм, представляющая тепловое и инфракрасное излучение, имеет практическое применение. Для измерения волн еще меньшей длины принята меньшая единица — микрон (μ), равный 0,001 мм. Ближайшая инфракрасная часть спектра, находящаяся сразу за видимой красной областью, характеризуется длинами волн от 1,00 до 0,80 μ . Отсюда по направлению к более коротким волнам мы проходим через все цвета спектра: красный, оранжевый, желтый, зеленый, синий и фиолетовый, приблизительно с длинами волн, соответственно равными 0,65 μ , 0,60 μ , 0,58 μ , 0,52 μ , 0,45 μ и 0,40 μ . Для того чтобы избежать дробных значений для измерения относительно коротких волн, применяют меньшие еди-

ницы — 0,001 μ ($\mu\mu$ или $m\mu$) или 0,0001 μ (Å , ангстрём). Таким образом 1 $m\mu = 10^{-6}$ мм = 10 Å . Область более коротких волн, находящаяся за фиолетовой областью, состоит из ультрафиолетовой части, мягких X-лучей, жестких X-лучей, γ -лучей и космических лучей, причем волны последних имеют крайне малую длину — порядка 0,01 Å .

ИЗЛУЧЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

Непрерывный спектр, получающийся от светящегося предмета, не является однородным по интенсивности. Если энергию излучения измерять соответствующими приборами, то в зависимости от температуры, достигаемой телом, для большинства светящихся тел с температурой ниже 3000°, наблюдается максимум выделенной энергии в области инфракрасного спектра при длине волны от 2,0 до 1,0 μ . С возрастанием температуры предмета сильно увеличивается и энергия излучения, причем ее максимум сдвигается из инфракрасной в видимую часть спектра. Зависимость между энергией, приходящейся на волны определенной длины, и температурой излучающего тела (черное тело) выражена законом Планка. При высоких температурах цвет тела характеризует его температуру (цветовую температуру). Таким образом, были измерены температуры многих небесных тел, включая солнце, температура поверхности которого равна 5000° с максимумом энергии в желтой области спектра. Измерения показали, что температура поверхности некоторых звезд (белые карлики) равняется 40 000°, причем их цвет воспринимается как голубовато-белый. При электрическом нагревании полости платинового блока до различных температур образуется источник светового излучения, близко напоминающий идеально-черное тело Планка.

Некоторые другие источники света излучают в изолированных областях спектра. Примерами могут служить вакуумные трубки, содержащие газы и пары при очень низком давлении; при электрическом возбуждении они излучают линии и полосы обычно в ближней инфракрасной части, в видимой и в ближней ультрафиолетовой частях спектра. В противоположность термически возбужденным молекулам раскаленного вещества излучателя Планка, в вакуумных трубках энергию атомов и молекул в газообразном состоянии повышает электронное возбуждение. После периода возбуждения, который длится около 10^{-7} или 10^{-8} секунды, энергия атомов и молекул падает до более низких состояний, распространяя излучение, соответствующее разности энергии между более высоким и более низким состояниями. Эта концепция, высказанная Бором, выражается зависимостью

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

¹ Библиографию по изучению цвета и связи последнего с химическим строением см. Godlove, Textile Research J., 17, 185 (1947); см. также Hardy, Handbook of Colorimetry M. I. T. Cambridge, 1936; Мунгау, Спенсер, Color in Theory and Practice, London, 1939; Wright, The Measurement of Color, London, 1944; Evans, An Introduction to Color, New York, 1948; Report on Color Terminology, The Physical Society, 1948.

где E_2 и E_1 представляют собой энергию атома или молекулы на более высоком и более низком уровнях; h — постоянную Планка; ν — частоту излучения, соответствующую распространению волны, длиной λ и c — скорость света; $h\nu$ — квант излучения.

Свет натрия состоит главным образом из желтого излучения с длиной волны 5,889 и 5,896 Å; ртуть излучает свет в видимой части спектра с длиной волны от 5,769 до 5,790 Å (желтый), 5,461 Å (зеленый) от 4,358 до 4,339 Å (синий) и от 4,078 до 4,047 Å (фиолетовый). В случае неона наблюдается другая картина: излучение возбужденного неона состоит из большого числа линий в красной части спектра. Подобным же образом азот, окись углерода и другие газы так же, как и многие пары, излучают полосы света в отдельных частях спектра, расположенных в определенном порядке. Это примеры спектральных полос, источником которых являются молекулы, например, N_2 и CO , отличающиеся от таких линейных спектров атомов, как Na и Hg. Многоцветные полярные сияния вызываются молекулами азота верхних слоев атмосферы при их возбуждении электрически заряженными частицами, испускаемыми солнцем во время солнечных магнитных бурь, которые происходят в периоды наибольшего количества солнечных пятен. Хвосты комет несут возбужденные ионизированные молекулы (CO^+), которые обнаруживаются благодаря характерным полосам в спектре. Полосы излучения, получающиеся от двуатомных молекул CH , C_2 , OH , CN , NH и т. д., содержатся в спектре пламени газов или паров.

Если термически возбужденное светящееся тело, типа черного тела Планка, при высокой температуре окружить сравнительно более холодными газами, то атомы и молекулы будут поглощать характерные для них части спектра от непрерывного спектра более нагретого тела, и поглощения излучения будут казаться темными линиями и полосами, наложенными на непрерывные спектры. Образование фраунгоферовых линий солнечного спектра вызывается элементами, находящимися в газообразном состоянии, которые окружают горячую фотосферу солнца, распространяющую непрерывное излучение. В спектре солнца и звезд в различных фазах развития имеются также полосы молекулярного поглощения, вызванные такими двуатомными молекулами, как OH , C_2 , CH , CN и TiO . Планета Венера в спектре отраженного солнечного света дает полосы, характерные для молекул двуокиси углерода, а по спектрам поглощения больших планет — Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна — можно утверждать о присутствии в их атмосфере аммиака и метана. В таких случаях первоначальный цвет термически излучающего тела изменяется от влияния среды, которая частично поглощает непрерывное излучение в некоторых частях спектра.

Спектр поглощения и спектр излучения имеют одну и ту же энергетическую зависимость, с той разницей, что атомы и молекулы поглощают свет с переходом к более высокому энергетическому состоянию, а излучают свет в процессе перехода к более низкому энергетическому уровню.

СТАНДАРТНЫЕ ИСТОЧНИКИ ОСВЕЩЕНИЯ

Видимый цвет предмета изменяется в зависимости от характера источника освещения; так предмет, имеющий в обыкновенном белом свете красный цвет, может казаться в свете ртутной лампы темно-коричневым или черным, синий предмет также может казаться коричневым или черным в свете натриевой лампы. Поэтому, когда судят о цвете предмета, необходимо учитывать характер источника света.

Источник, дающий белый свет, является естественно наиболее подходящим, так как оценки цвета производятся обычно при «белом» источнике света, например электрической лампе, солнечном или дневном свете. Кроме того, падающий свет должен содержать весь ряд спектральных цветов в правильном соотношении для того, чтобы точно выявить особенности цвета рассматриваемого предмета. Электронно возбужденные источники света не годятся в качестве источников света, хотя современная трубчатая флуоресцентная лампа, в которой внутренний источник ультрафиолетового света возбуждает слои флуоресцентных порошков, находящихся в трубке так, что получается впечатление дневного света, — уже приближается к источнику белого света.

Основным источником света является солнечный или дневной свет, но ввиду того, что он изменяется в зависимости от географического места и времени года, предложены другие источники освещения, дающие энергетическое распределение всех цветов в необходимых соотношениях. Международная Комиссия по освещению (1931) установила в качестве осветителя 3 образца, названных источниками *A*, *B* и *C*, имеющими энергетическое распределение в видимой части спектра, соответствующее излучению черного тела Планка, при 2848, 4800 и 6500° К. Источник *A* представляет собой обычную газонаполненную лампу с вольфрамовой нитью, в которой температура нити поддерживается 2848°, при соответствующем контроле потребляемого тока. Он может быть превращен в источник *B* (солнечный свет) или *C* (дневной свет) при помощи жидких светофильтров, полученных из сульфата меди, сульфата кобальта, аммония, серной кислоты, пиридина, маннита и воды, причем их концентрации изменяются в зависимости от цвета, требуемого для стандарта *B* или *C*. Источник *B* с помощью фильтров передает белый свет, который по цвету и энергетическому распределению соответствует среднему полуденному солнечному свету. Свет источника *C*, передаваемый через фильтр, дает цвет дневного света,

который богаче синими составными частями. Применяемые в качестве фильтров растворы можно заменить стеклянными фильтрами. Однако характеристики их световой передачи должны быть тщательно проверены. Раскаленный волосок, заключенный в синее

стекло, дает лампы «дневного света», которые и идут на продажу. Источник *B* или *C* принят в красильном производстве; источник *A* из-за большого содержания в нем красных и желтых излучений является «слишком желтым» по сравнению с солнечным и дневным светом, более богатыми зелеными и синими излучениями. Кривые относительного спектрального энергетического распределения для этих трех источников представлены на рис. 1.

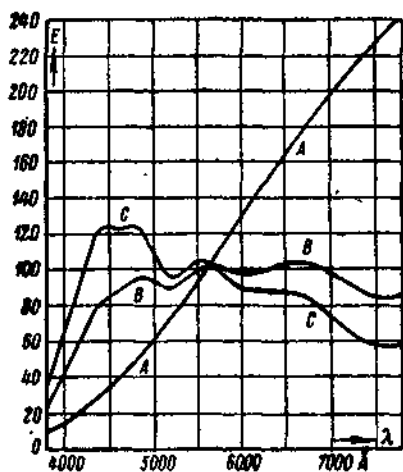


Рис. 1. Относительное спектральное распределение источников *A*, *B*, *C* (ICI).

предметов) только некоторые из составных частей падающего света, состоящего из всех цветов спектра. Свет поглощается избирательно, и предмет принимает цвет непоглощенных излучений, которые он отражает. Поглощенные и непоглощенные излучения белого света являются поэтому по характеру дополнительными. Если провести спектроскопическое исследование света, отраженного цветным телом при освещении источником белого света, то оказывается,

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

Предмет, наблюдаемый в обычном белом свете, кажется окрашенным, если он отражает (или пропускает в случае прозрачных предметов) только некоторые из составных частей падающего света, состоящего из всех цветов спектра. Свет поглощается избирательно, и предмет принимает цвет непоглощенных излучений, которые он отражает. Поглощенные и непоглощенные излучения белого света являются поэтому по характеру дополнительными. Если провести спектроскопическое исследование света, отраженного цветным телом при освещении источником белого света, то оказывается,

ТАБЛИЦА I

Длина волны поглощения и видимый цвет

Поглощенный свет		Наблюдаемый цвет
Длина волны, Å	Соответствующий цвет	
4000—4300	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
4300—4900	Синий	Желтый до оранжевого
4900—5100	Сине-зеленый	Красный
5100—5300	Зеленый	Пурпуровый
5300—5600	Желто-зеленый	Фиолетовый
5600—5900	Желтый	Синий
5900—6100	Оранжевый	Зеленовато-синий
6100—7300	Красный	Сине-зеленый

что некоторые из цветов полного спектра отсутствуют. В свете, отраженном красным предметом (рис. 2), отсутствует сине-зеленый цвет. Поэтому красный и сине-зеленый цвет являются дополнительными цветами. В табл. I приведен ряд областей с указанием длины волны, а также поглощенный цвет и наблюдаемый, т. е. дополнительный цвет. Эти обозначения цветов являются приблизительными и субъективными. Кроме того, поглощение часто происходит в нескольких областях видимого спектра; наблюдаемый цвет зависит также от интенсивности поглощения.

Измерение поглощения света. Характерные особенности поглощения света веществом измеряются с помощью спектрофотометра, представляющего собой спектрограф с измерительным устройством.² Для изучения распределения цвета достаточно наблюдать видимый спектр. С помощью этого прибора измеряется интенсивность пропускаемого (или отраженного) света по сравнению с интенсивностью падающего света в очень малых интервалах длин волн. Спектрофотометрические измерения могут быть сделаны визуально, с помощью фотографии или фотоэлектрически. Применяются также самопишущие приборы с фотоэлектрическим механизмом.

Зависимость между падающим и отраженным излучением при данной длине волны выражается законом Ламберта (I)

$$I = I_0 e^{-k d} \quad \text{или} \quad E = \lg \frac{I_0}{I} = 0,4343 k d \quad (I)$$

где E — «экстинкция» или «плотность»; I_0 и I — соответственно интенсивность падающего и пропущенного (или отраженного) света; k — константа поглощения среды и d — толщина слоя в см. Для растворов в определенном растворителе с незначительным поглощением закон (I) изменяется дополнительным введением коэффициента, характеризующего концентрацию растворенного вещества. Тогда окончательное выражение (закон Ламберта—Бера) получается в следующем виде (II)

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c t \quad (II)$$

² Brode, Chemical spectroscopy 2 изд., New York, 1943.

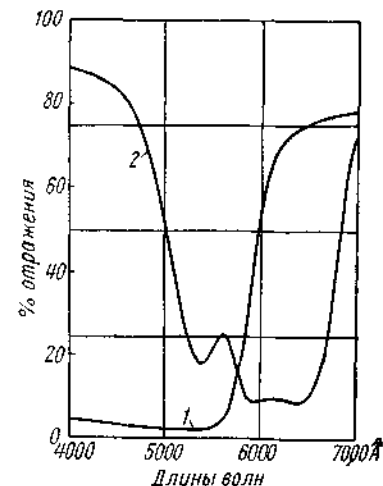


Рис. 2. Кривая (1) спектрального отражения хлопковой ткани, окрашенной в красный цвет (Нафтол AS и Алый GG; Райт). Фиолетовая кривая (2) для образцов кварцевого лунно-белого стекла для калибровки инструмента.

где ϵ — коэффициент молекулярной экстинкции, заменяющий константу поглощения k уравнения (1); c — концентрация растворенного вещества в молях на литр и t — толщина слоя в см. Отношение $\lg \frac{I_0}{I}$ представляет собой «оптическую плотность» среды или раствора, откуда может быть вычислен коэффициент пропускания. Таким образом, среда, оптическая плотность которой при данной длине волны равна 0,1 или 2, имеет коэффициент пропускания 1, 0,1 или 0,01, что соответствует 100, 10 или 1% пропускания.

Для прозрачных материалов и особенно для растворов обычная запись представляет кривую поглощения, где коэффициенты молекулярной экстинкции ϵ , вычисленные из уравнения, выражающего закон Ламберта-Бера, наносятся на график, по 1) длине волны λ или 2) волновому числу $\nu = \frac{1}{\lambda}$ (число волн в 1 см) или 3) частоте $\frac{c}{\lambda}$ (c — скорость света, 3×10^{10} см в сек.). За единицу частоты принято число Френеля F (колебания в секунду $\times 10^{-12}$). Когда коэффициенты экстинкции меняются в широких пределах (например, от 10 до 100000), значения \lg располагаются по ординате. Преимущество нанесения длин волн по абсциссе заключается в том, что при исследовании определенной области можно точно определить положение полосы поглощения. С другой стороны, волновое число или единицы частоты излучения являются более выгодными в тех случаях, когда при исследовании молекулярной структуры нужно отметить определенное количество последовательных промежутков в тонкой структуре полосы поглощения или в относительном сдвиге полосы поглощения.

В табл. II даны волновые числа и частоты некоторых длин световых волн в видимой, ближней и средней ультрафиолетовой областях спектра.

ТАБЛИЦА II

Данные волны, волновые числа и частоты

Длина волн, Å	Волновое число, см ⁻¹	Частота, в френелях
8000	12500	373
7000	14286	429
6000	16666	500
5000	20000	600
4000	25000	750
3000	33333	1000
2000	50000	1500

Кривая поглощения света окрашенным веществом в видимой части спектра при превращении в соответствующую кривую отражения (или пропускания) дает точные соотношения, в которых различные составные части дают полный цвет. Эта кривая определяет цвет вещества однозначно.

Для окрашенных поверхностей непрозрачных предметов спектрофотометрические наблюдения обычно представляют кривой, ордината которой указывает величину оптической плотности или коэффициента отражения, а абсцисса — длины волн падающего света. В самопишущем спектрофотометре Харди, изготовленном Главной электрической компанией, белый свет, как обычно, с помощью призмы разлагается на свои составные части. При помощи автоматического приспособления свет, с

определенной, меняющейся длиной волны падает на образец и отраженный свет измеряется фотозлектрически и непрерывно записывается на вращающемся барабане. На рис. 3 изображены спектральные кривые отражения (в %), полученные на приборе Харди для двух зеленых тканей, подобранных при дневном свете. Каждая кривая определяет цвет образца однозначно; на рис. 3 показано, что образцы, которые кажутся одинаковыми при визуальном наблюдении при дневном свете, дают разные кривые, так как выкраска была произведена различными красителями или смесью красителей. Образец, кривая отражения которого имеет один максимум, обычно кажется одинаково окрашенным при различных условиях освещения, тогда как у образца с двумя максимумами при этом наблюдается изменение цвета.

Далее будут приведены другие методы определения цвета с применением приборов, отличающихся от спектрофотометра и более простых в обращении. Кроме определения цвета, измерения поглощения света в видимой части спектра в сочетании с измерениями в инфракрасной и ультрафиолетовой областях дают исчерпывающие данные для характеристики структуры молекулы.³

Изменения в спектре поглощения, вызванные изменением строения молекулы, характеризуются или сдвигом частоты, или изменением интенсивности поглощения, или и тем и другим. Эти явления обычно изучаются в определенных условиях. Сдвиг полосы поглощения по направлению к более низким частотам, соответствующим углублению цвета от желтого через красный и синий до зеленого, называется *батохромным* эффектом. Противоположный эффект, представляющий повышение цвета или сдвиг частоты поглощения по

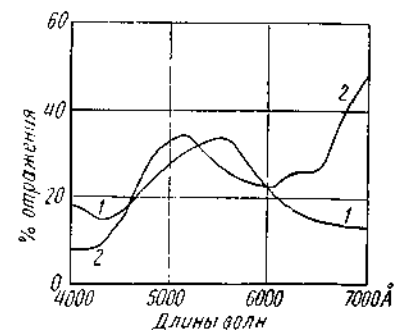


Рис. 3. Кривые спектров отражения двух зеленых тканей, окрашенных (1) Нафтоловым зеленым В 1,74%; (2) смесью Кислотного фиолетового 4BC 0,076%, Кселенового прочно-желтого 2 GP 0,74%, Дисульфидового синего VS 0,56% и Кселенового прочно-оранжевого PO 0,02% (Райт).

³ См. гл. VIII.

направлению к более высоким частотам, носит название *гипсохромного* эффекта. Увеличение интенсивности поглощения, т. е. увеличение коэффициента экстинкции полосы поглощения, носит название *гиперхромного* эффекта; противоположный эффект называется *гипохромный*.

— **Человеческий глаз и восприятие цвета.** При помощи глаза человек ощущает свет и цвета окружающего мира. Не считая сетчатки, глаз имеет простое устройство. Он состоит из роговицы, радужной оболочки и хрусталика. Свет преломляется роговицей, и хрусталик дает изображение предмета на сетчатке, в то время как радужная оболочка регулирует необходимое количество света для четкого восприятия, при этом ее функция является аналогичной функции ирисовой диафрагмы в фотографическом аппарате. Хрусталик обладает способностью аккомодации, и при помощи рефлекторного изменения своей кривизны предмет автоматически получается в фокусе на расстоянии 24 см. Глаз корректирует сферическую аберрацию, но не хроматическую; поэтому для получения в фокусе на сетчатке красного предмета надо затратить большие мускульные усилия, чем в случае синего. Ощущение укороченного расстояния связано с мускульным напряжением, и если два предмета, красный и синий, одинаковые по величине и помещенные на одном и том же расстоянии, рассматриваются вместе, то создается оптическая иллюзия: красный предмет кажется меньшим, так как представляется, что он отстоит дальше.

Палочки и колбочки. Сетчатка составляет внутреннюю поверхность стенки глазного яблока; она состоит из нескольких слоев клеток, покрытых волокнами зрительного нерва, которые через центральный зрительный нерв идут в головной мозг. Важные элементы, дающие глазу способность видеть, находятся в последнем слое сетчатки. Они представляют собой окончания характерных клеток и известны под названием палочек и колбочек вследствие их формы. Они выделяют окрашенные жидкости; так из палочек сетчатки было выделено вещество розового цвета — зрительный пурпур, или родопсин. Оно представляет собой сложный протеин, в котором протетическая группа является производным витамина А. Родопсин меняет свою окраску до бледножелтой и превращается в альдегид витамина А.⁴ В темноте окраска восстанавливается, но для полного ее восстановления требуется определенный промежуток времени, необходимый для того, чтобы глаз получил способность видеть в темноте или «приспособился к темноте». Приспособляемость к темноте, недостаток которой вызывает слепоту в ночное время, связана с непрерывным снабжением сетчатки глаза витамином А в виде зрительного пурпура. Малое количество витамина А уменьшает приспособляемость глаза к темноте, и это обстоятельство используется для диагностики авитаминоза А.

⁴ Wald, J. Gen. Physiol. 21, 810 (1938); Morton, Nature 153, 69 (1944).

Характеристики пропускания света палочками и колбочками различны. Хотя оба элемента имеют примерно одинаковый по интенсивности максимум пропускания, этот максимум находится при λ 5100 Å в сине-зеленой области для палочек и при λ 5550 Å — в зеленой области для колбочек (рис. 4). Полученные таким образом кривые известны под названием кривых цветового и сумеречного зрения. При обыкновенном дневном свете и обычном освещении, соответствующем до 0,1 свечи на кв. фут преобладает цветовое зрение, тогда как значительно ниже этого предела при 0,0001 свечи на кв. фут действует сумеречное зрение. В затемненном свете поэтому палочки более активны, чувство цвета потеряно и окрашенные предметы кажутся серыми. Как бы ни были предметы ярко окрашены при дневном свете, они кажутся при слабом освещении серыми, как в сумерки. Для точного восприятия цвета поэтому требуется освещение, нижний предел которого имеет величину около 10^{-1} свечи на кв. фут. При этом посредством элементов колбочек начинает функционировать цветовое зрение.

Все цвета воспринимаются человеческим глазом только благодаря наличию в сетчатке колбочек. Соответственная нормальная кривая глаза при дневном свете (фактор видимости) для отдельных длин волн видимого спектра почти тождественна с цветовой кривой колбочек (рис. 5). Ниже пороговой освещенности — около 10^{-4} свечи на кв. фут человек начинает видеть сумеречным зрением с большей чувствительностью в сине-зеленой области (эффект Пуркинье).

Рис. 5. Фактор видимости (Мюррей и Спенсер).

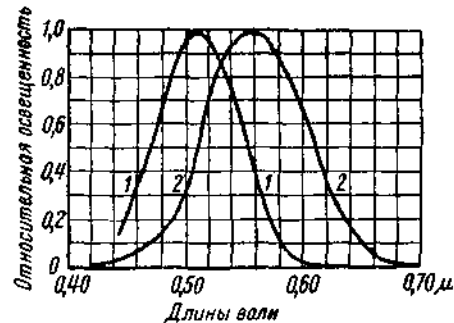
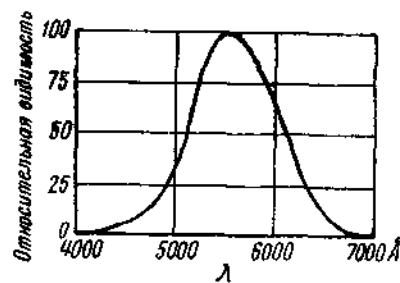


Рис. 4. Кривая равной энергии освещенности, измеренная (1) для палочкового (сумеречного) зрения вне желтого пятна сетчатки (2) для колбочкового (цветового) зрения в пределах желтого пятна.

Трехцветная теория восприятия цвета. Любой цвет за исключением белого может быть воспроизведен соответствующим смешением двух или трех основных цветов (красного, желтого и синего), с применением в некоторых случаях отрицательного количества одного из основных цветов (в виде дополнительного цвета). При смешении первых двух получаются различные оттенки оранжевого цвета.

При смешении второго и третьего получаются все зеленые цвета; первый и второй дает пурпуровые. При смешении всех трех цветов в соответственных отношениях образуется серый цвет различных оттенков, наиболее темным из которых является черный. Эти эффекты согласуются с законом субтрактивного смешения цветов, вследствие чего полученное ощущение цвета является результатом поглощения или вычитания некоторых цветов спектра и избирательным отражением или пропусканьем других, как это указывалось ранее. С другой стороны, когда смешиваются цветные пучки лучей и рассеиваются веществом, не обладающим избирательным отражением, например куском окиси магния или белой тканью, полученное ощущение цвета подчиняется аддитивному закону смешения цветов. Для аддитивного смешения необходимо иметь три основных цвета: красный, зеленый и синий, и они должны быть выбраны таким образом, чтобы каждый приблизительно покрывал третью часть видимого спектра. Смесь красного и зеленого при сложении дает ощущение желтого, а смесь всех трех основных цветов в правильном соотношении дает ощущение белого. В субтрактивной системе каждый основной цвет поглощает приблизительно третью часть, а отражает или пропускает две трети видимого спектра. В субтрактивных системах цветной фотографии в качестве наиболее пригодных субтрактивных основных цветов используются пурпуровый, желтый и сине-зеленый цвета. Например, смесь пурпурового и сине-зеленого цвета в субтрактивной системе приводит к синему цвету.

Так как цветовое зрение обусловлено наличием колбочек, то предполагают, что с ними связаны три типа точных механизмов, приблизительно соответствующих восприятию красного, зеленого и синего ощущений⁵. Неизвестно, имеется ли три вида таких колбочек или каждая колбочка содержит все необходимые механизмы для трех отдельных восприятий. Возможно, что колбочки содержат окрашенные секреты, подобные зрительному пурпуру палочек, но чувствительные только к излучениям с максимумами в красной, зеленой и синих областях. Эти три механизма возбуждаются цветом независимо, пропорционально трем основным составным частям, дающим суммарный цвет. Три восприятия снова соединяются в мозговых центрах, в результате чего суммарное изображение цвета, полученное от трех ощущений, кажется глазу в его натуральном цвете. Этот процесс аналогичен воспроизведению цвета в печати. В своем простейшем виде он встречается при фотографировании цветных предметов отдельно, с помощью трех цветных экранов, соответствующих трем основным цветам, а также при печатании изображения предмета последовательно тремя трафаретами с помощью желтых, пурпуровых и сине-зеленых «прозрачных» чернил так, чтобы отпечатки были наложены один на другой. Если подлинный цвет

⁵ Трехцветная теория цветного зрения принята не всеми; ср. Nature 162, 639 (1948); Stiles, Nature 160, 664 (1947).

предмета распределены по трем основным цветам в правильном соотношении, то можно получить почти правильное воспроизведение.

Цветовая слепота. Дополнительное подтверждение трехцветной теории восприятия цвета получено благодаря явлению частичной или полной цветовой слепоты. Люди, страдающие полной цветовой слепотой, видят только различные оттенки серого цвета там, где нормальный глаз различает красный, зеленый и синий цвета. Если человек не воспринимает только один из трех основных цветов, он называется дихроматом, так как видит только два цвета. Монохромат видит только один цвет; люди с нормальным восприятием цвета являются трихроматами. Большинство людей, страдающих цветовой слепотой, являются дихроматами. Дихроматы подразделяются на невоспринимающих красный цвет — красная слепота (протанопы), невоспринимающих зеленый цвет — зеленая слепота (дейтеранопы) и на невоспринимающих синий цвет — синяя слепота (тританопы). Тританопы встречаются очень редко. Данные, полученные для европейских стран, показывают, что цветовой слепотой, являющейся обычно наследственной, страдают 8% мужчин и 1,5% женщин. Для того чтобы выявить это заболевание, человека обычно заставляют различать некоторые рисунки на мозаичном узоре, состоящем из серых и цветных крапинок различных размеров. По этому же типу составлены морские карты Ишихара для определения цветовой слепоты, которыми пользуются при наборе во флот.

Трехцветная теория восприятия цвета дает простое объяснение цветовой слепоты. Отсутствие одного (или больше) механизма из трех механизмов колбочек, соответствующего красному, зеленому и синему возбудителю света, приводит к потере ощущения цвета, которому соответствует отсутствующий механизм.

ИЗМЕРЕНИЕ ЦВЕТА

Рассмотрим теперь, как можно количественно измерить цвет предмета и однозначно его определить. Уже указывалось, что определение цвета может быть проведено однозначно с помощью кривой поглощения или отражения света в видимой части спектра. Этот метод имеет то преимущество, что не зависит от природы источника света, так как он определяет сумму поглощения по всем длинам волн видимого излучения. Однако в связи с практическими проблемами цвета часто применяют методы измерения цвета, основанные на трехцветной теории восприятия цвета. Если в качестве основных цветов выбраны красный, зеленый и синий, то цветовое ощущение определяется, как состоящее из этих трех цветов в определенном соотношении. Если комбинировать цвета в каком-либо другом соотношении, то получается ощущение, отличающееся своими цветовыми качествами.

Выбраны три длины волны видимого спектра, соответствующие трем основным цветам, и определены коэффициенты, пользуясь

которыми при сложении двух или трех основных цветов можно получить все основные цвета спектра. Наиболее подходящим прибором для этого оказался трехцветный колориметр Райта. Графически результаты представляют в виде трех кривых, выражающих изменения этих коэффициентов (рис. 6). Было найдено, что для некоторых цветов, особенно красных и зеленых, чтобы получить необходимое цветовое сочетание, нужно к самим спектральным цветам добавить определенное количество основных цветов. Поэтому в красных и зеленых частях кривых цветопередачи коэффициенты имеют отрицательное значение; для того чтобы этого избежать, координаты меняют таким образом, чтобы коэффициенты для основных цветов приняли положительные значения. При этой перемене

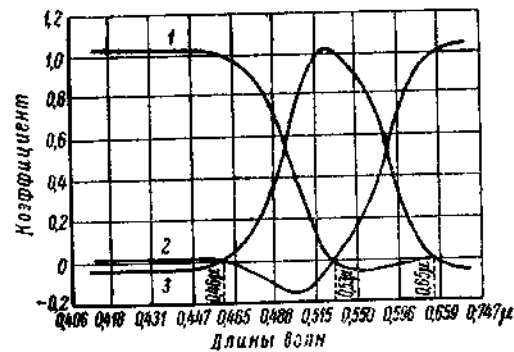


Рис. 6. Значение коэффициента кривых по результатам десяти наблюдений (Райт).

1 — синяя; 2 — красная; 3 — зеленая.

координат основные цвета перестают соответствовать известным цветам спектра, однако характер цветопередачи остается тем же самым. Новые основные цвета, соответствующие красному, зеленому и синему, обозначаются соответственно символами X , Y и Z . Качество цвета в трехцветных единицах записывается в виде уравнения $C = xX + yY + zZ$, где $x + y + z = 1$, а для белого $0,333X + 0,333Y + 0,333Z = S_E$.

Таким образом любой цвет может быть определен однозначно с помощью его трехцветных коэффициентов, если его яркость измеряется независимо по отношению к такому стандартному белому веществу, как окись магния. Принятый метод включает фактор яркости в коэффициент для Y передачи, соответствующий зеленому, оставляя X и Z без каких-либо коэффициентов. Эти основные цвета обозначаются Интернациональной комиссией по освещению, как X , Y , Z .⁶

Цветовая диаграмма. Значения цвета могут быть графически представлены диаграммой, имеющей форму равностороннего треугольника: треугольник цвета. Точки трех вершин соответствуют трем основным направлениям X , Y и Z . Стороны треугольника представляют различные смеси двух составных частей XY , YZ , XZ , тогда

⁶ По величине яркости многих красителей различных оттенков Викиерштаф считает, что красители, имеющие только одну полосу поглощения в видимом спектре, являются более яркими, чем имеющие две полосы; Proc. Phys. Soc., London 57, 15 (1945).

как точки, расположенные внутри треугольника, изображают различные цвета, с определенным значением x , y и z . Белый цвет с равными количествами основных цветов расположен в центре треугольника. Когда цвета спектра нанесены на эту диаграмму, то получается непрерывная кривая — траектория спектра, которая близко проходит к сторонам YZ и XZ . Пурпуровые цвета, расположенные вдоль стороны XZ , отсутствуют на траектории, так как их нет в спектре. Треугольник цвета удобнее заменить обычной системой двух координат x и y , так как третья величина z может быть всегда получена из уравнения. Траектория спектра может быть нанесена на эту систему в виде диаграммы цвета, на которой помещены все цвета (рис. 7).

Прибором для прямого определения трехцветных коэффициентов служит трехцветный колориметр. Цвет образца подбирается визуально с помощью фотоэлемента смещением окрашенных пучков света. Источником света служит лампа накаливания с вольфрамовой нитью, напряжение на которой сохраняется постоянным, так что ее интенсивность не изменяется в течение всего измерения. С помощью соответствующих фильтров получают три отдельных пучка лучей — красный, зеленый и синий. Интенсивность каждого пучка регулируют подвижными щелями. Показания прибора, полученные для каждого из трех примененных основных цветов, после подбора цвета образца (освещенного одним из трех стандартных источников света A , B и C) переводят из коэффициентов калибрования прибора в трехцветные коэффициенты, которые зависят от значения распределения энергии стандартного источника света и качества передачи каждого из фильтров.

Хотя с помощью трехцветных коэффициентов окрашенного образца и можно получить однозначное определение его цвета, но эти коэффициенты не могут дать исчерпывающих характеристик, которые можно получить с помощью кривых спектрофотометрического поглощения. С другой стороны, эти коэффициенты могут быть вычислены из кривой поглощения, если для вычисления значений энергии применяются коэффициенты отражения (или пропускания) испытуемого образца на коротком участке спектра; значения

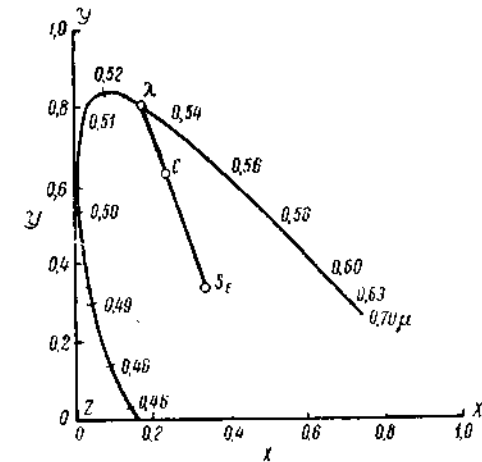


Рис. 7. Траектория цветов спектра в XYZ диаграмме цвета и описание цвета по отношению к траектории и точке белого цвета S_E (Райт).

энергии вычисляются для каждого из трех основных цветов применяемого осветителя. Поэтому, где это только возможно, желательно пользоваться спектрофотометрическим методом измерения цвета; полученные результаты могут быть выражены в обеих формах. Затем для определения точки, соответствующей измеряемому цвету (точка С рис. 7), применяется диаграмма цвета. Если белая точка S_E применяемого для измерения осветителя также отмечена на диаграмме, то линия, соединяющая обе эти точки, пересечет траекторию спектра в точке, отвечающей определенной длине волны света, соответствующей преобладающему оттенку испытуемого материала. Кроме того, чистота цвета, которая является суммой его смеси с белым, выражается отношением расстояния между белой точкой и точкой образца к расстоянию между точкой образца и точкой главной длины волны. Таким образом, цвет можно определять в виде главной длины волны и его чистоты (рис. 7).

Системы Мюнзеля и Ловибонда. На практике часто пользуются определениями цвета, основанными на произвольной системе его измерения. Одной из них является система Мюнзеля, которая изображается в трех измерениях в виде так называемого дерева Мюнзеля.⁷ Вертикальный «ствол» этого дерева разделен на 10 равных частей, нижняя часть которого окрашена в черный цвет, а верхняя — в белый. Промежуточные части от вершины до основания представляют собой оттенки серого цвета, которые прогрессивно темнеют. Каждая «ветвь», перпендикулярная к стволу, представляет цвет или оттенок, в то время как расстояние от ствола вдоль каждой ветви указывает чистоту или насыщенность цвета, характерного для этой ветви. Чем больше расстояние от ствола, тем больше чистота цвета. Хотя на любом горизонтальном сечении дерева возможно бесконечное число цветов от красного до пурпурового, на практике предусматриваются только десять главных сегментов круга (К, Ж-К, З-Ж, З, С-З, С, Ф-С, Ф и К-Ф — смысл символов очевиден). Каждый из этих десяти сегментов, в свою очередь, разделен на десять частей, так что в целом можно изобразить 100 цветов от красного до пурпурового. Эти цвета в комбинации с десятью серыми «значениями» на стволе и двенадцатью, насыщенными на каждой ветви, дадут $100 \times 10 \times 12 = 12000$ окрашенных образцов. Но так как многие цвета спектра являются ненасыщенными, их значения насыщенности малы; действительное число образцов Мюнзеля, которое встречается на практике, составляет, самое большое, половину вычисленного числа. Но это достаточно для обычных требований. Так, сине-зеленый образец, подобранный с помощью системы Мюнзеля, помещенный в пятой секции ствола вдоль середины ветви С-З, определяется как С-З 5/6, т. е. сине-зеленый цвет со значением 5 и насыщенностью 6.

⁷ Munsell Book of Color, Standard Ed., Munsell Color Co. Inc., Baltimore, Md., 1929.

На рис. 8 и 9 представлены вертикальное и горизонтальное сечения дерева Мюнзеля.

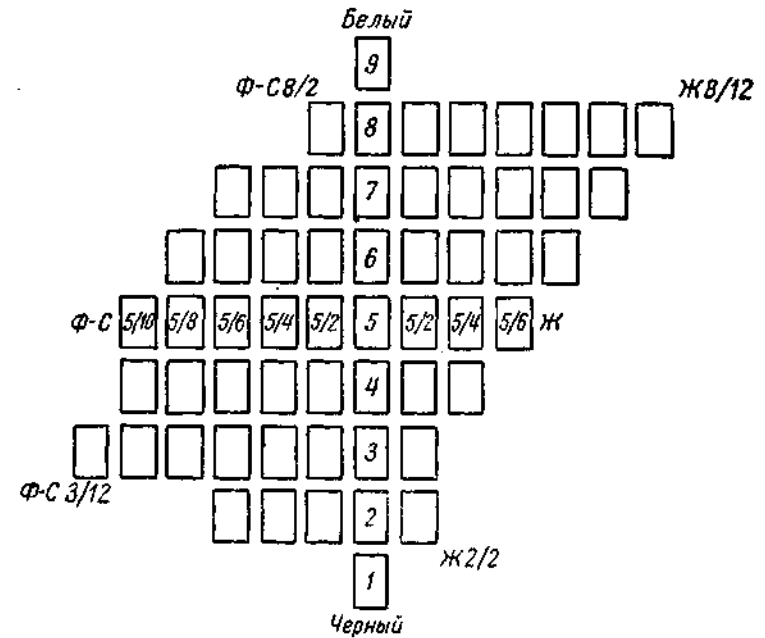


Рис. 8. Вертикальное сечение дерева Мюнзеля плоскостью Ж — Ф-С (Райт).

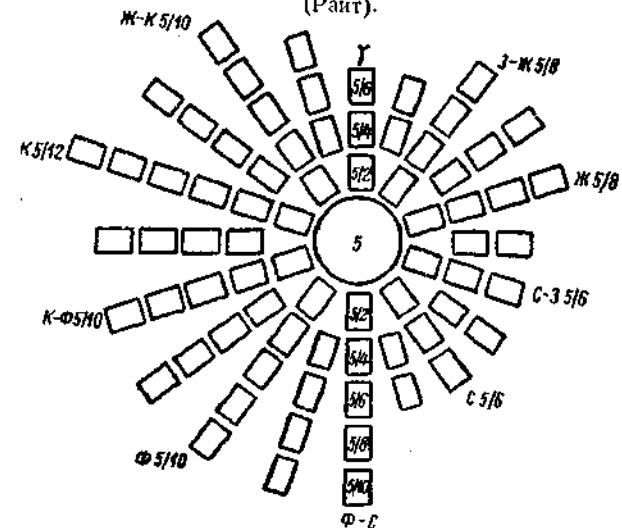


Рис. 9. Горизонтальное сечение дерева Мюнзеля плоскостью, проходящей через значение 5 (Райт).

ТАБЛИЦА III

Определения некоторых цветов, основанные на различных системах измерения цвета

Обычное название цвета	Более точное название цвета	В. С. С. №	Т. С. С. А. №	ICM определение			Система обозначения Мюнхенля		Единица Ловибонда		
				x	y	Y	оттенок	насыщенность	К	Ж	С
Коралловый	Яркокоралловый	182	70206	0,426	0,314	0,450	2,5 К	7,1/10,6	4,5	1,8	0
Цвет ноготков	Красновато-оранжевый	56	70071	0,555	0,386	0,264	1,6 Ж-К	5,7/13,8	8,5	17,0	0
Лимонный	Слабозелтый	52	70205	0,424	0,443	0,603	4,7 Ж	8,1/8,7	1,9	13,0	0
Нильский	Бледножелто-зеленый	21	70031	0,339	0,378	0,508	4,9 З-Ж	7,5/3,3	0	1,7	1,0
Фисташковый	Слабозелтовато-зеленый	9	70032	0,311	0,371	0,370	0,4 З	6,6/3,6	0	3,0	3,0
Джунглевый зеленый	Темнозеленый	27	70132	0,267	0,337	0,042	1,1 С-З	2,4/2,7	3,2	7,9	8,9
Бризово-синий	Светлозеленовато-синий	118	70021	0,239	0,293	0,340	2,7 С	6,3/5,6	0	2,2	4,7
Чисто яркосиний	Темнопурпурово-синий	197	70087	0,195	0,153	0,041	6,9 Ф-С	2,3/8,4	1,1	0,8	11,0
Сиреневый	Бледнопурпуровый	176	70055	0,300	0,271	0,300	5,5 Ф	6,0/4,8	1,5	0	0,9

Другой произвольной системой классификации цветов является система Ловибонда. По этой системе измерения цвета проводятся с помощью простого прибора — колориметра Ловибонда, действие которого основано на субтрактивном методе подбора цветов. Цвет испытуемого образца подбирают с помощью луча «дневного света», отраженного стандартной белой поверхностью и пропущенного через ряд красных, желтых и синих стекол. Цветные стекла Ловибонда для каждого из трех основных цветов имеют от 0,1 до 18 единиц, причем сумма оттенков в ряду пропорциональна числу единиц. Результат выражается общим числом единиц одного или более цветов, необходимых для подбора. В последнее время, пользуясь измененным колориметром, с помощью коэффициентов обращения и диаграмм удалось превратить единицы Ловибонда в трехцветные коэффициенты.

В табл. III приведено несколько определений цвета, основанных на различных системах его измерения, для девяти обычных цветов. Определения взяты из современной литературы по цветности.⁸

⁸ British Color Council's Dictionary of Colors, London, 1934; Textile Color Card Association Standards; Reimann, Judd, Keegan, J. optical Soc. Am. 36, 128 (1946).

Глава VIII

ЦВЕТ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Неорганические соединения, обладающие интенсивной окраской, относятся либо к ионным и комплексным соединениям металлов переменной валентности, содержащим последний в двух различных валентных состояниях, либо к не ионным молекулам, в которых непосредственно связаны атомы большого веса.

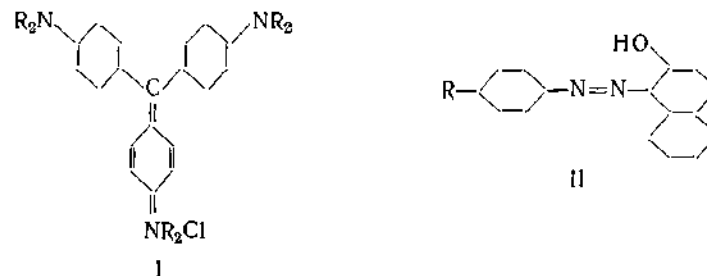
Среди органических соединений вещества алифатического ряда в большинстве бесцветны; интенсивной окраской обладают преимущественно производные бензола, нафталина, антрацена и других ароматических кольчатых систем.

РАННИЕ ТЕОРИИ^{1,2}

Еще в 1868 г. Гребе и Либерманн заметили, что все известные окрашенные органические вещества обесцвечиваются при присоединении водорода. На основании этого они пришли к выводу, что цвет является результатом ненасыщенности или «замыкания внутренних связей» атомами кислорода или азота.

Хромофоры и аукохромы. В 1876 г. Витт выдвинул теорию *хромофоров* и *аукохромов*. По этой теории все окрашенные органические вещества содержат хромофорные группы, вызывающие появление цвета: аукохромные группы усиливают действие хромофоров и придают окрашенным соединениям красящие свойства.* В качестве хромофоров Витт называл NO_2 , NO , $\text{N}=\text{N}$ и CO группы. Что касается аукохромов, то к ним он относил не только слабые солеобразующие группы типа NH_2 , NHR , NR_2 и OH , но и сильные солеобразующие группы кислотного и основного характера (например, SO_3H , COOH , NR_3), хотя последние в действительности не обладают аукохромными свойствами и ослабляют цвет. Соединение, содержащее хромофор, окрашено, но без аукохрома не может кра-

сить текстильные волокна (ср. бензол, тринитробензол, фенол и тринитрофенол). Соединения, содержащие хромофоры, Витт называл *хромогенами*. Цвет хромогена, по утверждениям последователей Витта, изменяется при введении аукохроматов.* Он зависит от природы, числа и положения аукохромов. Влияние первого фактора видно при сравнении цветов парарозанилина (красный), кристаллического фиолетового и анилинового синего (I; $\text{NR}_2 = \text{NH}_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и NHC_6H_5). Для иллюстрации влияния второго и третьего факторов Ватсон¹ приводит цвета оксиантрахинонов и их солей



Красящие свойства красителей также могут меняться в зависимости от характера содержащихся в них аукохромов. Так, производные бензол-азо- β -нафтола (II), если $\text{R}=\text{H}$ являются нерастворимыми азокрасителями, получаемыми на волокне; если же $\text{R}=\text{SO}_3\text{Na}$ или $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, то они становятся кислотными или основными красителями. Либерманн и Костанецкий (1885) сделали важное наблюдение о связи между строением и красящими свойствами и сформулировали правило, по которому гидроксил, расположенный в *орто*-положении к хромофору, сообщает красителю протравные свойства.

Хиноидная теория. В 1888 г. Армстронг постулировал, что все красители являются производными хинонов, в которых один или оба атома кислорода могут быть замещены другими атомами или группами, и что цвет красителей объясняется их хиноидным строением. Хиноидная теория углубила представления о виттовских хромофорах и позволила дать рациональное объяснение многочисленным эмпирическим наблюдениям в области химии красителей. Большинство окрашенных органических соединений и красителей может быть представлено в хиноидной форме. Многие красители чувствительны к восстановлению, и эта реакция проходит подобно превращению желтого *n*-бензохинона в бесцветный гидрохинон; многие красители при восстановлении превращаются в лейкосоединения, например

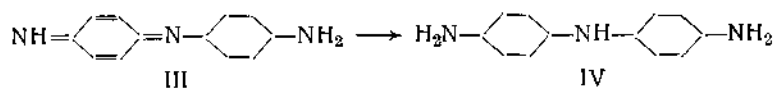
* [В *пара*- и *орто*-положении к хромофорам. — Прим. редактора].
¹ См. стр. 374.

¹ Watson, Color in Relation to Chemical Constitution, London, 1918.

² Henrich, Theories of Organic Chemistry, New York, 1922; Martinet, «Couleur et Constitution chimique», Traité de Chimie Organique, под редакцией V. Grignard, том II, вып. II, стр. 653 (1936); Ramart-Lucas, «Structure de molecules et spectres d'adsorption», ibid., том II, вып. I, стр. 59 (1936).

* [До Витта киевский профессор П. П. Алексеев высказал такие же идеи, однако не назвав при этом группы хромофорами и аукохромами. См. В. Г. Шапошников, Органические красящие вещества, стр. 34, ГИТЛ УССР, Киев, 1954. — Прим. редактора].

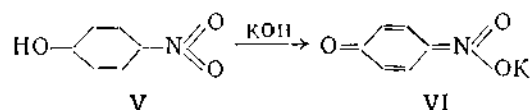
синий индамин (III) в бесцветный диаминодифениламин (IV)



Хиноидная гипотеза позволяет предвидеть различие между *o*- и *p*-хиноидными красителями. Лейкосоединения некоторых групп красителей (например азиновой и акридиновой) окисляются в красители уже при действии кислорода воздуха. Лейкосоединения других красителей (например производные трифенилметана, индамины и индофенолы) требуют более активных окислителей (бихромат, персульфат и т. д.) для перевода их в хиноидно-построенные красители, чем напоминают поведение гидрохинона. Поэтому восстановление с последующим окислением является одним из основных методов идентификации красителей.

Ограниченность хиноидной теории состоит в том, что она не дает объяснения причине возникновения цвета у хинонов, а также в том, что при ее использовании возникает ряд исключений и трудностей, например цвет азобензола или поведение производных антрахинона при восстановлении и окислении.*

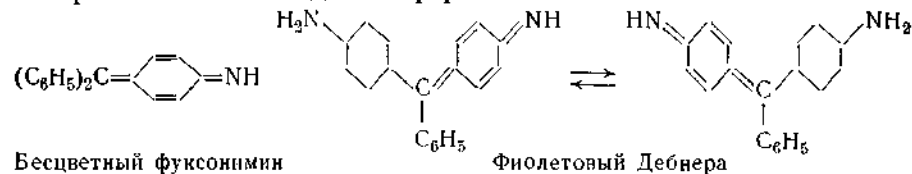
Ганч (1907 г.) объяснял углубление цвета при переходе от *o*- и *p*-нитрофенолов к их щелочным солям структурным превращением фенола (V) в хиноидную *аци*-форму (VI)



Для подтверждения своего взгляда о способности к таутомеризации нитрофенолов Ганч выделил неустойчивые красные алкильные эфиры *аци*-формы, быстро изомеризовавшиеся в нормальные бесцветные эфиры.

Учитывая, что NO_2 - и ONa -группы порознь не вызывают появления видимой окраски, Ганч высказал общее предположение, что внутри молекулы должно осуществляться взаимодействие между группами, приводящее к образованию новой структуры соединения. Таким образом, он считал, что изменение цвета является результатом изменения строения; это явление он назвал «хромоизомерией». Например, в спектрах поглощения дифенилвиолуровой кислоты Ганч обнаружил полосы, характерные для нитрозо- и изонитрозоформ.³ Байер⁴ объяснял превращение бесцветного фуксонимина в интенсивно окрашенный фиолетовый Дебнера при введении амино-

групп как результат осцилляции молекулы последнего между двумя изображенными хиноидными формами



Вскоре после теории Витта Ницкий (1879) предположил, что цвет красителя углубляется (от желтого, через красный к зеленому) при введении групп возрастающего молекулярного веса. Несмотря на то, что «правило Ницкого» часто справедливо, углубление цвета зависит не только от веса вводимой группы, но и от ее природы. В гомологических рядах типа $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{X}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, где X хромофорная группа, глубина окраски возрастает с увеличением чисел *a* и *b*.

Хевит и Митчел,⁵ изучая спектры поглощения азокрасителей, сделали важное наблюдение о том, что «увеличение длины сопряженной цепи связей влечет понижение частоты главной осцилляции и углубление цвета». Проведя большую работу, Сиркар уточнил «правило Хевита» и показал, что глубина окраски пропорциональна длине сопряженной цепи связей в той части молекулы, которая содержит ауксохром.⁶ Согласно Ватсону и Мику,⁷ «красители, имеющие во всех возможных таутомерных формах хиноидное строение, обладают глубокой окраской; исключениями являются вещества простого строения и малого молекулярного веса». Чем длиннее сопряженная цепь связей, участвующих в таутомерии, тем глубже окрашено соединение. «Вибрация, передающаяся по сопряженной цепи в том и другом направлении, ... является причиной цвета красителей». В ионизированных красителях «атомы не вибрируют, — существуют только ритмические колебания связей. В неионизированных молекулах единственным атомом, находящимся в колебании, является атом водорода, участвующий в таутомерии».

Теория Дильтея и Вицингера. Дильтей и Вицингер,⁸ в отличие от витовских ненасыщенных групп, считают хромофорами координативно-ненасыщенные атомы. Поглощение света усиливается при переходе координативно-ненасыщенного атома в ионное состояние; поэтому самым сильным поглощением света обладают вещества «ионоидного» характера. Гипотеза о том, что интенсивно-окрашенные соединения должны иметь строение ионов или внутренних солей, противоречит многим фактам. Нейтральные вещества, например желтый *p*-нитроанилин и оранжево-красный-4'-нитро-4'-амино-

* [Однако хиноидная теория позволяет наиболее строго классифицировать красящие вещества (см. А. Е. Порай-Кошица, Избранные произведения, стр. 122; Изд. АН СССР, 1949). — Прим. редактора].

³ Hantzsch, Ber. 43, 666 (1910).

⁴ App. 354, 152 (1907).

⁵ JCS 91, 1251 (1907).

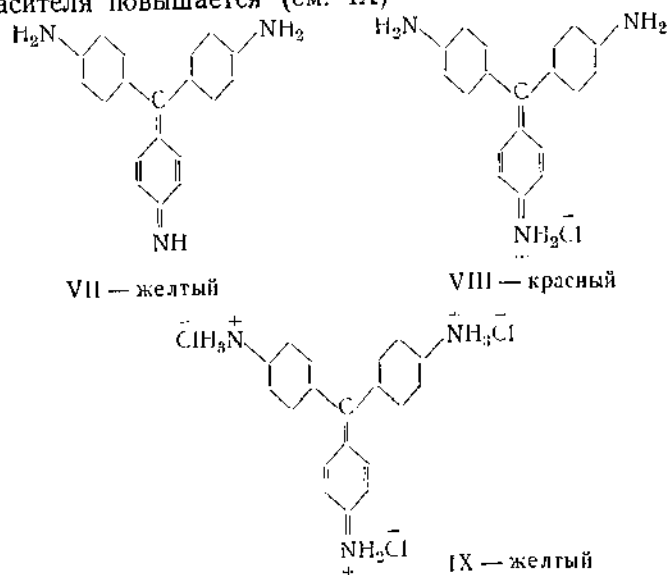
⁶ JCS 109, 757 (1916).

⁷ Watson, JCS 105, 1759 (1914); Watson, Meek, JCS 107, 1567 (1915).

⁸ Diltthey, Ber. 53, 261 (1920). Вицингер, Органические красители, Химгоспер, 1936, Berlin u. Vohn, 1933; J. pr. Chem. 157, 1940 (1941).

стильбен, становятся слабозелеными или бесцветными при присоединении протона. В явлении галохромии нейтральные органические вещества, приобретающие яркую окраску при присоединении протона, окрашиваются таким же образом и столь же интенсивно при действии не содержащих протона нейтральных веществ типа треххлористого бора или хлорного олова.⁹

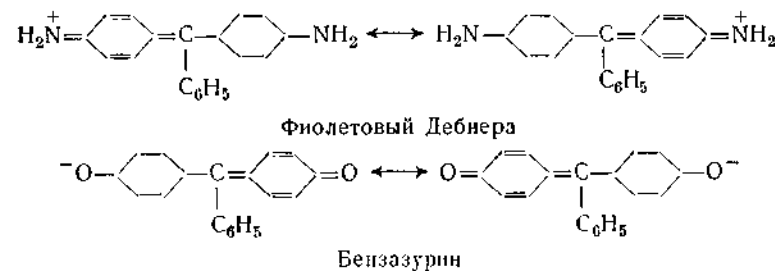
Теория Штиглица. Вклад Штиглица¹⁰ в теорию цветности является как бы мостом, соединяющим старые теории с современными. Так как многие красители обесцвечиваются при восстановлении и при окислении, он рассматривает их как бы находящимися в промежуточном состоянии. Они содержат способные к окислению и восстановлению группы, которые он отождествляет с хромофорами и ауксохромами. Результатом присутствия этих групп является внутримолекулярный перенос электронов. Валентные электроны, не занятые в образовании ординарных связей, поглощают от ультрафиолетовой области до более низких частот, вызывая появление цвета. Изменение цвета, происходящее под действием кислот или щелочей, например в трифенилметановых красителях, объясняется по Штиглицу тем, что солеобразование усиливает или ослабляет хромофорный и ауксохромный характер групп. У основных красителей группы розанилина действие кислоты на окисленную (хиноидную) часть красителя (VII) вызывает углубление цвета с переходом в (VIII); но когда солеобразование затрагивает ауксохромные аминогруппы, препятствуя их восстановительному действию, цвет красителя повышается (см. IX)



⁹ Lewis, Calvin, Chem. Revs. 25, 273 (1939).

¹⁰ Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 9, 303 (1923); J. Franklin Inst. 200, 35 (1925).

Ауксохромы и сопряжение. Еще в 1914 г. Адамс и Розенштейн¹¹ предположили, что цвет Кристаллического фиолетового является результатом осцилляции электронов. Бари (1935) применил эту мысль к ряду красителей, пользуясь представлениями



о крайних резонансных структурах.¹² В основных красителях колебания электронов осуществляются в катионе красителя. Из последних Бари разбирает катионы Фиолетового Дебнера и Акридинового оранжевого. В кислотных красителях типа Бензаурина эти колебания связаны с анионом. Бари объясняет, что роль ауксохрома состоит в том, что он делает возможным осцилляцию.

Проблема цветности красителей является крайне сложной, поскольку теория должна охватывать в количественном и качественном аспекте цветность всех известных типов окрашенных органических соединений. Кислотные и основные красители — две самостоятельные группы, и было бы ошибочным непосредственно переносить закономерности связи между цветом и строением с одной группы на другую. Бари, например, рассматривал Галлацетофенон как кубовый краситель и попытался приписать аналогичные структуры антрахиноновому кубовому красителю Индантрону. В современном подходе к теории цветности прогрессивными являются попытки проследить связь между строением и цветом с помощью квантово-механического расчета поглощения света сложными молекулами и конъюгированными системами, с последующим сопоставлением полученных данных с наблюдаемыми спектрами.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Сопоставление спектра поглощения органического соединения и особенно сложной молекулы красителя с его химическим строением и электронным состоянием необходимо производить с осторожностью и с учетом ряда факторов. Должна быть обеспечена чистота соединения, в том числе и красителя, что часто является нелегкой задачей.

¹¹ JACS 36, 1472 (1914).

¹² JACS 57, 2115 (1935).

Даже аналитически чистый краситель может содержать смесь различных видов молекул: *цис-транс* изомеры (например, в случае азосоединений и стильбенов); оксиазо-хинонгидразонные таутомеры, в случае *о*- и *п*-оксиазосоединений, кето-энольные, амидимидольные и лактам-лактильные таутомеры; мономеры и полимеры. Спектры поглощения многих красителей меняются от действия кислот, щелочей и амфотерных соединений.

Спектры поглощения обычно наблюдаются в растворах, что вызывает дополнительные осложнения. Даже тщательно очищенный растворитель, обладающий однородным поглощением в исследуемой области, в некоторых случаях дает нежелательные искажения. Влияние растворителей на спектры поглощения некоторых соединений приведены на рис. 1 (по Клигстеду).¹³

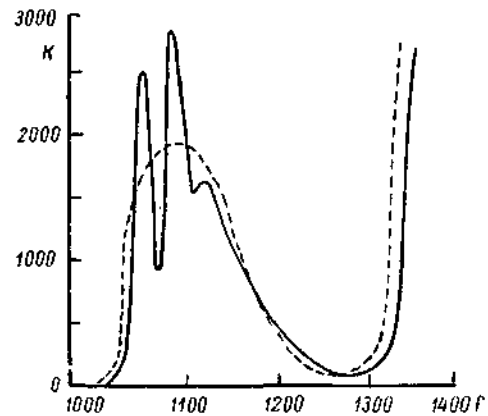
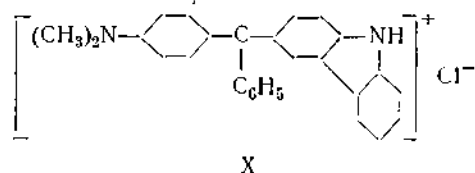


Рис. 1. Влияние растворителя на полосы поглощения. Поглощение фенола в спирте (—) и гексане (---) (Клигстед).

Образование сольватов можно устранить, используя в качестве растворителей очищенные углеводороды, например *н*-гексан, но красители часто оказываются нерастворимыми в этих соединениях. Двухэлектронная ковалентная связь не поглощает свет с длиной волны между 2000—10 000 Å, и поэтому в качестве растворителей можно использовать очищенную воду, этанол, целлозольв, диоксан. Если в качестве растворителей использовать хлорированные ароматические углеводороды, нитробензол, конц. серную кислоту и т. п., работа усложняется необходимостью учитывать спектральную характеристику самого растворителя, водородные связи между растворителем и веществом, образование оксониевых солей и другие типы влияния, могущие изменить характер спектра поглощения. В особых случаях, в таких, например, как трифенилметановый краситель (X)



¹³ Compt. rend. 176, 1550 (1923).

в котором ионный заряд распределен более на одном конце молекулы, чем на другом, на характер спектра могут оказывать влияние и диэлектрические свойства растворителя (рис. 2).¹⁴

На поглощение неионизированного красителя растворитель оказывает большое влияние, если полярная структура, с которой связан цвет, стабилизируется растворителем. Так, Феноловый синий дает растворы от красно-фиолетовых в циклогексане до темносиних в воде. Значение λ_{max} меняется следующим образом: 5520 Å в циклогексане, 5820 Å в ацетоне, 6120 Å в метаноле и 6680 Å в воде. Батохромное влияние растет с увеличением диэлектрической константы растворителя (2, 21, 31 и 80, соответственно). Брукер и Спрегью¹⁵ считают, что структура (Б), связанная с глубоким цветом Фенолового синего, относительно неустойчива, но стабилизируется благодаря дипольной ориентации молекул растворителя и усиливается с увеличением полярности последнего

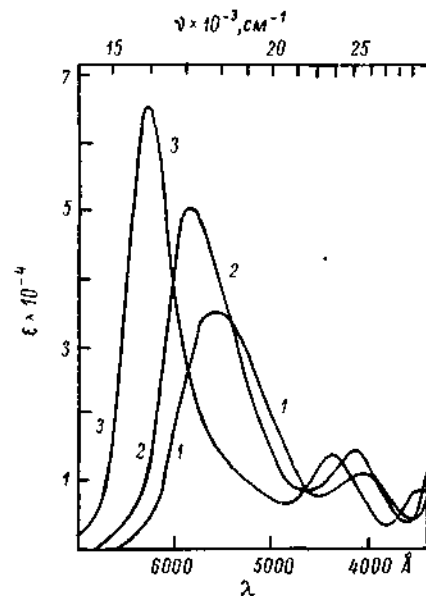
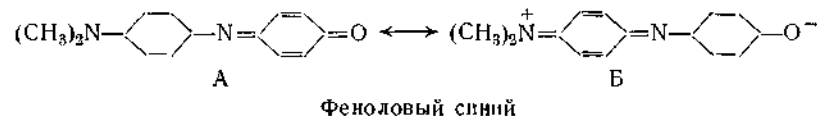


Рис. 2. Кривые поглощения красителя (X) 1—в воде, 2—в метаноле и 3—в хлороформе.

Полосы поглощения антрацена и фенантрена также подвергаются характерным изменениям по положению и интенсивности при использовании различных растворителей, однако влияние растворителя в данном случае не связано с его дипольным моментом, коэффициентом рефракции или плотностью.¹⁶

По закону Бера кривая изменения коэффициента молярной экстинкции от длины волны не должна зависеть от концентрации раствора;¹⁷ но многие красители не подчиняются закону Бера и

¹⁴ Branch, Tolbert, Lowe, JACS 67, 1693 (1945); см. также Katsenellenbogen, Branch, JACS 69, 1978 (1947).

¹⁵ JACS 63, 3214 (1941).

¹⁶ Maddamo, Schnurmann, J. Chem. Phys. 17, 108 (1949).

¹⁷ См. гл. VII.

различные типы красителей показывают значительные отклонения. Одной из причин этого является обратимая агрегация молекул красителя. В растворителях с большой диэлектрической постоянной, например в воде, Метиленовый синий существует в виде димерного иона; в спирте полоса, характерная для димера Метиленового синего, резко выражена при низкой температуре; в растворителях с малой диэлектрической постоянной образуются молекулярные димеры и полимеры, в результате чего синий цвет раствора меняется до розового.^{18, 19}

Если применить соединение в мономолекулярной форме не реагирующий и не поглощающий свет растворитель и если учесть существование других молекулярных соединений, то в видимой и ультрафиолетовой области можно обычно наблюдать отдельные электронные полосы поглощения, объективно соответствующие максимуму перехода различных электронных структур молекул. Широкие электронные полосы иногда содержат тонкую структуру, которая может быть усилена при очень низкой температуре (см. рис. 6, стр. 402). Каждое электронное состояние может быть связано с многими колебательными и вращательными состояниями молекулы и тонкая структура свойственна колебательной активности. В сложной молекуле энергия электронного возбуждения может быть растратчена в виде многих колебательных движений сравнительно малой энергии. Это растрачивание и вызываемое им нарушение структуры полос поглощения облегчается при вводе в молекулы насыщенных групп, атомов галогена, нитрогруппы и других групп, способных к колебаниям при малых энергиях. Люис и Кальвин показали близкое родство между флуоресценцией органических соединений и появлением тонкой структуры в их полосах поглощения; предотвращение флуоресценции и исчезновение тонкой структуры приписывается быстрому переходу энергии электронной осцилляции в колебания атомов.

УРОВЕНЬ ЭНЕРГИИ И СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Молекулы, подобно атомам, могут находиться в различных электронных состояниях и поглощение света связано с переходом из одного состояния в другое; однако, так как молекулы содержат два или более ядер, они обладают также квантованной энергией вращения и колебания. Из двух главных типов спектров — излучения и поглощения — цвет органических соединений связан со спектрами по-

¹⁸ Lewis и сопр., JACS 65, 1150 (1943).

¹⁹ Изучение влияния растворителей на спектры поглощения полиметиновых красителей см. Sheppard и сопр., JACS 64, 2922 (1942); 66, 2003 (1944). Изучение спектральных изменений красителей, которые не подчиняются закону Бера, в смесях с коллоидальными растворителями см. Michaels, Granick, JACS 67, 1212 (1945); см. также Capol, Thomas, J. Chem. Phys., 17, 1336 (1949).

глощения, которые возникают вследствие поглощения света и перехода в более высокое энергетическое состояние. Частота (ν) или длина волны λ поглощенного света определяют разность энергии молекулы E_1 и E_2 в начальном и конечном состояниях по уравнению $E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, в котором h — постоянная Планка и c — скорость света. Для окраски красителей наибольшее значение имеет поглощение света в видимой области, в то время как поглощение в ультрафиолетовой области важно для изучения особенностей химического строения, которые сдвигают поглощение из ультрафиолетовой в видимую область; инфракрасные спектры используются главным образом для определения присутствия некоторых групп (например, O—H, N—H, C=O, C=N) в сложных молекулах. Из трех типов спектров, характеризующих изменения вращения, колебания и электронных состояний — последние располагаются главным образом в ультрафиолетовой и видимой области. Вращательные спектры расположены в дальнем инфракрасном, а колебательные (или колебательно-вращательные) в ближнем инфракрасном участке спектра. Энергия поглощения света с длиной волны в 4000 Å (конец фиолетового видимого спектра и 8000 Å) конец красного соответственно составляют 71 и 35,5 ккал на моль. Возбуждение (фотоионизация) электронов ординарной ковалентной связи требует значительно большей энергии и происходит в дальней ультрафиолетовой области (вакуумная ультрафиолетовая область или область Шумана). Возбуждение подвижных электронов двойных связей требует меньшей энергии и этилен поглощает уже около 1750 Å, что соответствует около 160 ккал на моль. При возрастании числа сопряженных двойных связей или при замене C=C связей такими связями, как N=N, расход энергии может стать меньшим, чем 71 ккал, и вещество начнет поглощать свет в видимой области.

Несмотря на недостаток знаний энергии возбуждения таких сложных молекул, как окрашенные органические соединения, и на невозможность строгого квантово-механического расчета молекул красителей, были достигнуты известные успехи в расчете спектров некоторых сопряженных систем, характерных для молекул красителей путем совместного применения индуктивных методов органической химии и квантово-механических принципов.²⁰⁻²² Волновое уравнение механики подсказало «выбор правил», которые «разрешают» или «запрещают» электронные переходы на разные уровни.

Переход между двумя состояниями возможен только в том случае, когда квантовые числа этих состояний связаны определенными соотношениями. Волновая механика представляет электрон как

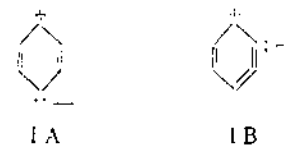
²⁰⁻²² Обзоры по вопросам цвета и строения со специальным рассмотрением их в плане квантовой механики, см. (20) Massol, Quart. Revs. 1, 16 (1947); (21) Обзор цветности и электронного строения сложных молекул, Chem. Revs. 41, 201—419 (1947); (22) Ferguson, Chem. Revs. 43, 385 (1948).

«стоячую волну», квантовое состояние которой описывается волновой функцией, и возможность «комбинации» состояний определяется ее симметрией. Однако, если симметрия последней нарушена при возбуждении колебательных уровней, столкновениях, действии электрического поля и т. д., «запрещенные» переходы могут быть «разрешены».

Только для молекулы водорода (содержащей два ядра и два электрона) и молекулярного иона водорода (содержащего два ядра и один электрон) волновая функция может быть рассчитана непосредственно и точно решением волнового уравнения Шредингера. Для всех других молекул употребляются приближенные методы. Для органических и особенно ароматических молекул приняты два метода расчета.²³⁻²⁵ Первый опирается на способ, использованный Гейтлером — Лондоном при расчете молекулы водорода. В нем энергия системы из двух ядер и двух электронов вычисляется как функция расстояния между ядрами. При сближении двух атомов водорода происходит так называемое резонансное взаимодействие, вследствие которого энергия молекулы водорода E оказывается меньшей, чем сумма энергий двух изолированных систем E_0 . Разность $E_0 - E$, определяющая прочность связи, называется *энергией резонанса* или энергией резонансной стабилизации. Этот метод (АО — атомных орбит или валентных связей) применим главным образом для двухэлектронной или ковалентной связи и имеет большое значение в органической химии.

Второй метод — метод молекулярных орбит (МО; ЛКАО — линейная комбинация атомных орбит; ЛКАО МО) разработан Хюккелем, Хундом, Мюлликеном, Ленардом-Джонсом и Коулсоном. По этому методу молекула органического вещества математически конструируется из ядер, занимающих определенное положение друг относительно друга, идвигающихся вокруг них электронов.²⁶ По терминологии метода молекулярных орбит нелокализованные, подвижные или ненасыщенные электроны называют π -электронами, а электроны ординарных связей — σ -электронами; эти же символы относятся к связям, различая σ - и π -связи. Например, молекула бензола состоит из шести ядер углерода, расположенных в углах правильного шестиугольника, и секстета электронов вокруг них; симметрия и энергетическое состояние шести электронов могут быть вычислены с помощью волновой механики. В методе молекулярных орбит волновая функция составляется для изолированного электрона, находящегося в поле фиксированных ядер; при этом взаимодействием электронов пренебрегают. Каждая орбита может быть занята двумя

электронами с противоположными спинами. Каждая МО может быть представлена как линейная комбинация атомных орбит, а волновая функция молекулы составляется из функций молекулярных орбит. В функцию включаются как ионные, так и гомополярные состояния: для двуатомной молекулы АВ волновая функция включает следующие состояния: A^+B^- , A^-B^+ и A^0B^0 ; для бензола учитываются структуры (IA) и (IB). В трактовке



спектров поглощения МО имеет преимущества перед методом Гейтлера — Лондона, который игнорирует ионные состояния; оба эти метода имеют ограниченные пределы количественного применения для таких сложных молекул, как красители, и оба подвергаются изменениям. Метод валентных связей, согласующийся с химической концепцией валентности и со структурными образцами органической химии, совершенствуется путем учета ионных структур.

СОПРЯЖЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

После расчетов Гейтлера — Лондона, показавших, что ковалентная связь образуется парой электронов с противоположными спинами, а прочность связи является результатом квантово-механического взаимодействия, концепция резонанса и ее приложение к органической химии развивались Паулингом и другими,^{27, 28} подкрепляя и распространяя электронные воззрения Робинсона, Ингольда и Арндта. Если возможно предложить для молекулы две или более обоснованные электронные структуры и если при этом соблюдаются известные другие условия, нормальное состояние молекулы не может быть представлено одной изолированной структурой, но должно быть описано всеми этими структурами. Молекула представляет собой резонансный «гибрид» различных структур (или систем спаренных электронов; «набор канонических структур») и более стабильна (т. е. имеет меньшую энергию), чем гипотетическая молекула, имеющая строение, соответствующее индивидуальной структуре. Энергия стабилизации молекулы есть «энергия сопряжения».^{27, 28a} В крайних электронных структурах должно быть одинаковое или очень близкое к нему относительное расположение атомных ядер и одинаковое

²³⁻²⁵ Сравнение этих методов см. (23) van Vleck, Schermann, *Revs. Modern Phys.* 7, 167 (1935); (24) Wheland, *J. Chem. Phys.* 2, 474 (1934); (25) Bowen, *Annual Repts. Chem. Soc., London* 40, 12 (1943); см. также Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc., London* 60, 257 (1948).

²⁶ Обзор представлений о некоторых молекулах с помощью метода молекулярных орбит см. Coulson, *Quart. Revs.* 1, 144 (1947).

²⁷ Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат. 1947.

²⁸ Уэланд, *Теория резонанса и ее применение в органической химии*, ИЛ, 1948.

^{28a} Kistiakowsky и др., *JACS* 58, 146 (1936); Bremner, Thomas, *Trans. Faraday Soc.* 44, 338 (1948).

число неспаренных электронов. Наибольшие результаты дает резонанс структур приблизительно одинаковой стабильности; структуры меньшей стабильности (т. е. большей энергии) дают малый выигрыш энергии; однако такие структуры могут оказаться особенно важными с точки зрения цветности и химической реакционной способности. Об относительной стабильности отдельных структур можно легко составить грубо-приблизительное суждение, пользуясь следующими положениями.

1. Атом водорода может образовать лишь одну ковалентную связь. «Водородная связь»,²⁹ которая связывает мостиком два электроотрицательных атома внутри- или межмолекулярно, образуется из ковалентной связи с одним атомом и ионной связи с другим (донорным) атомом; она важна в химии красителей, особенно протравных, с ней также связано сродство красителей к волокну.

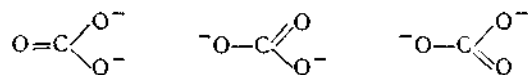
2. Правило октета: углерод, азот, кислород и другие атомы первого периода таблицы элементов могут образовать не более четырех ковалентных связей; структурами, в которых один из этих атомов окружает более восьми электронов, можно пренебречь; структуры, в которых один из этих атомов имеет менее восьми электронов, являются менее устойчивыми, чем структуры, в которых электронный октет заполнен.

3. Структуры с большим числом связей обычно бывают более стабильными.

4. Среди структур с одинаковым числом связей менее стабильными являются структуры, которые содержат «формальные» заряды на атомах, за исключением атомов, обладающих электроположительностью или электроотрицательностью, достаточными для образования ионной связи. Формальный заряд $F = (n - b - u)$, где n — число валентных электронов, b — число связей и u — число неограниченных электронов.

5. Из двух структур, содержащих отрицательный заряд на более и менее электроотрицательном атоме, первая является более устойчивой.

Примеры сопряженных соединений. Карбонат-ион является резонансным гибридом трех эквивалентных структур. Рентгеноструктурный анализ³⁰ кристаллов карбонатов показал, что все три атома кислорода находятся на одинаковом расстоянии от



атома углерода и друг от друга; все атомы расположены в одной плоскости и ось симметрии проходит через углеродный атом. Таким

²⁹ Rodebush, «The Hydrogen Bond» in *Advances in Nuclear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1940; Hunter, *Annual Repts. Soc. London* 43, 141 (1946).

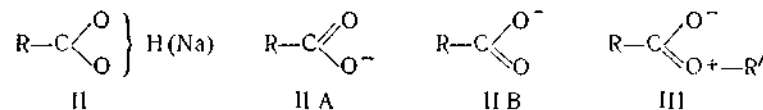
³⁰ Elliot, *JACS* 59, 1380 (1937).

образом, подтверждается, что в этой симметричной системе каждая из трех С—О связей имеет одинаковую длину (1,31 Å), причем она меньше среднего значения, полученного из длин одной двойной и двух обычных связей между углеродом и кислородом. В обычных системах межатомное расстояние для С—О связи 1,43 Å и для С=О связи 1,21 Å. Укорочение обычной связи и выравнивание длин обычной и двойной связей являются характерным следствием сопряжения.

Заметная разница в поведении карбоксильной группы и ее эфира, например при действии реактива Гриньяра, не вытекает из классической формулы $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$, в которой $\text{R}' = \text{водороду или алкиль-}$

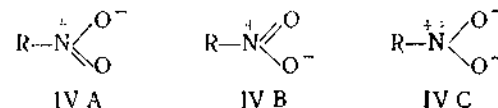


ной группе. Ганч обнаружил, что эфиры поглощают в ультрафиолетовой области значительно сильнее, чем кислоты и соли, и так как поглощение света указывает на ненасыщенность, он пришел к выводу, что эфиры являются настоящими карбонильными соединениями, в то время как кислоты и соли имеют строение (II). Карбоксильный ион в настоящее время считается



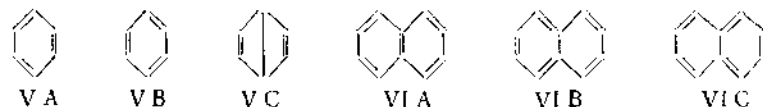
резонансным гибридом структур (IIA) и (IIB), в результате чего углеродный атом соединен с каждым кислородом гибридизированной укороченной связью; однако оба расстояния С—О в недиссоциированной карбоксильной группе не эквивалентны. Поскольку стабильность связана с сопряжением, карбоновая кислота обладает пониженной реакционной способностью по отношению к взаимодействиям, идущим за счет С=О группы. Другим фактором, уменьшающим реакционную способность карбонильной связи в карбоновых кислотах, является водородная связь. Эфиры также стабилизируются резонансом со структурой (III), но здесь резонанс ослабляется за счет энергии, необходимой для разделения зарядов, в то время как в карбоновой кислоте ионизация приводит к эквивалентным структурам (IIA) и (IIB). Увеличение энергии сопряжения в ионе фактически оказывается движущей силой ионизации не только карбоновых кислот, но и фенолов и енолов.

Два атома кислорода в нитрогруппе являются эквивалентными благодаря равноценности структур (IVA) и (IVB) с очень малым

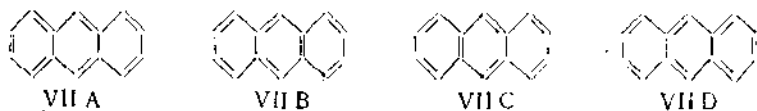


участием (IVC). В *p*-динитробензоле³¹ нитрогруппы находятся в одной плоскости с бензольным кольцом; оба кислородных атома нитрогруппы находятся на расстоянии 1,23 Å от атома азота, в соответствии с предложенным Паулингом механизмом резонанса, в котором участвуют две основные структуры (IVA) и (IVB).

Сопряжение в молекуле бензола в рамках двух структур Кекуле (VA и VB) является полным, так как эти структуры эквивалентны и имеют одинаковую энергию; если учесть также менее стабильные структуры типа (VC), молекула стабилизируется энергией сопряжения в 41 ккал



Высокая устойчивость ароматических кольчатых систем, так же как их оптические и другие свойства, объясняется характером сопряжения в этих молекулах. По данным дифракции электронов и рентгеновских лучей молекула бензола является плоской; шесть углеродов расположены по углам правильного шестиугольника со стороной в 1,39 Å, в то время как межатомные расстояния C—C в этане = 1,54 Å, а C=C в этилене = 1,34 Å. Основными электронными структурами нафталина, обладающего энергией сопряжения 77 ккал, являются (VIA, B и C). Энергия сопряжения антрацена 116 ккал, основные четыре его структуры (VIIA-D)



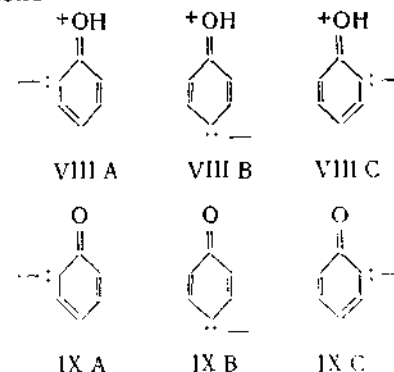
Индуктивный эффект и эффект сопряжения. Распределение электронного заряда важно с точки зрения цвета и химической реакционной способности, в частности реакций замещения в ароматических соединениях. В дополнение к эффекту сопряжения (С-эффект), который передается через сопряженную цепь связей, существует также индуктивный эффект (И-эффект), который может передаваться через простые связи и может рассматриваться как общий эффект поля, приводящий к поляризации молекулы, зависящей от окружающей среды.

И- и С-эффекты заместителей в ароматическом кольце влияют на состояние электронов в разных положениях и, следовательно, на оптические и другие свойства. С-эффект влияет на *o*- и *p*-положения и может усилить или ослабить И-эффект, распространяющийся во всех направлениях. Эти эффекты хорошо видны при ароматическом

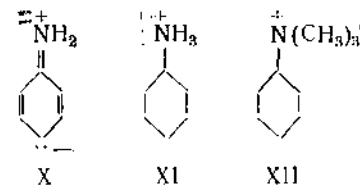
³¹ Llewellyn, JCS 890 (1947).

замещении и при электронных взаимодействиях различных групп (аукохромно-хромофорные эффекты) в молекуле красителя, определяющих его цвет.

Обычно при ароматическом замещении атакующий атом или группа (например, NO₂, SO₃H, диазониевая группа, а также :Cl, который при хлорировании в ядро содержит всего шесть электронов, в то время как второй атом хлора, образующийся из молекулы Cl₂, содержит полный октет и уходит в виде иона) являются «ищущими» электроны (электрофильными, катионоидными) и становятся в положение с более высоким содержанием электронов. Так, в феноле структуры (VIII A, B и C) являются значительными в резонансе, в результате чего возрастает электронная плотность в *o*- и *p*-положениях; гидроксильная группа в феноле является *o*- и *p*-направляющей. В фенолят-ионе



энергия сопряжения примерно на 8 ккал больше, чем в феноле, вследствие большего значения структур (IX A, B и C) по сравнению с VIII, для образования которых необходимо разделение зарядов. Поэтому *o*- и *p*-замещение в фенолят-ионе идет значительно легче. Анилин напоминает фенол, так как сопряжение в нем аналогично (см. X), но анилиниевый ион (XI) (например, анилин в присутствии больших количеств серной кислоты, предназначенной для сульфирования) сильно отличается от фенолят-иона. Положительно заряженный атом азота в (XI) не может вступить в сопряжение с бензоль-

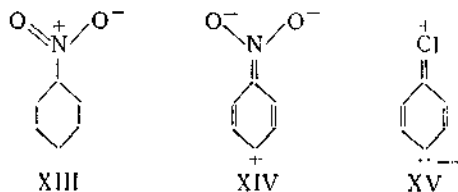


ным кольцом, но индуктивный эффект оттягивает электроны из кольца. Дефицит электронов оказывается наибольшим в *o*- и *p*-положениях, менее дезактивируется *m*-положение, благодаря чему в

это положение и идет замещение. Ион фенилтриметиламмония (XII), в котором атом азота несет более сильный положительный заряд, чем в (XI), является более сильным *m*-ориентантом.

Ясно, что группы, стремящиеся притянуть электроны, должны дезактивировать ядро в реакциях замещения электрофильными реагентами, причем *m*-замещение должно идти легче, чем *o*- и *p*-замещение.

В нитробензоле главными участниками сопряжения являются структуры типа (XIII), в которых индуктивный эффект положительно заряженного атома азота такой же, как и в (XII); но здесь небольшое значение имеют также структуры типа (XIV), характеризующие сопряжение нитрогруппы с бензольным кольцом, и этот



эффект усиливает индуктивное влияние нитрогруппы. В хлорбензоле электрофильный индуктивный эффект атома хлора противопоставлен и перекрывается эффектом сопряжения (см. XV) так, что замещение идет в *o*- и *p*-положения. Участие структур типа (XV) в резонансе хлорбензола видно по межатомному расстоянию C—Cl, которое составляет 1,69 Å, в то время как обычная связь C—Cl имеет длину 1,76 Å.³²

Группы с подвижными электронами, которые могут участвовать в сопряжении с кольцом или смещаться в кольцо (например, —F, —Cl, —NH₂, —OH, содержащие неподеленные пары электронов; ненасыщенные группы типа —CH=CH—, сопряженные с кольцом), играют важную роль при поглощении света; главным образом, они вызывают батохромный и гиперхромный эффекты.

Дипольные моменты и сопряжение. Дипольные моменты являются важными для цветности органических соединений, особенно для интенсивности полос поглощения. Если вещества помещены в электрическое поле, полная молярная поляризация (*P*), измеряемая диэлектрической постоянной (ϵ), представляет сумму наведенной поляризации (P_e) и поляризации (P_p), связанной с полярным характером молекулы (т. е. с постоянно существующим диполем в молекуле). Их связь представлена уравнением (I)

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_e + P_p = \frac{4\pi}{3} N(\alpha + \mu^2/kT), \quad (I)$$

в котором *M* — молекулярный вес, *d* — плотность, α — поляризуемость молекулы, *N* — число Авогадро, μ — дипольный момент моле-

³² Brockway, Palmer, JACS 59, 2181 (1937).

кулы, *k* — молекулярная газовая постоянная (константа Больцмана) и *T* — абсолютная температура. Поляризуемость α характеризует легкость, с которой электроны (и атомы) в молекуле могут смещаться из их нормальных положений. Есть несколько методов, с помощью которых можно определить в отдельности поляризуемость (α) и дипольный момент (μ).

Экспериментальное измерение дает суммарный дипольный момент молекулы, индивидуальный же момент связи может быть выведен для простых молекул типа воды и аммиака. Для двуатомной молекулы момент связи идентичен с измеренным дипольным моментом. Симметрично построенные молекулы, например CCl₄, CO₂ и CS₂, показывают отсутствие общего дипольного момента. С другой стороны, вода и сероводород имеют дипольные моменты; следовательно, три атома не могут располагаться на одной прямой и моменты двух диполей не нейтрализуют друг друга. Дипольный момент молекулы нормально представляет собой векторную сумму диполей отдельных связей, и некоторая разница наблюдаемого и вычисленного дипольного момента может быть отнесена за счет электронного взаимодействия внутри молекулы.

У алкил- и арилхлоридов вектор дипольного момента направлен вдоль связи R—Cl, но хлорбензол имеет момент 1,55 D (D — Дебай, единица измерения = 10⁻¹⁸ C. G. S. E.), в отличие от хлористого метила, имеющего 1,86 D.³³ Меньший дипольный момент получается вследствие участия структур типа (XV); по этой же причине атом хлора менее реакционноспособен, чем в хлористом метиле. В нитробензоле индуктивный эффект и эффект сопряжения (см. XIII и XIV) приводят к тем же результатам, так что его дипольный момент (3,95) примерно на 0,64 больше, чем у нитропарафинов.

Бензол не имеет дипольного момента и знак диполя в замещенном бензоле, характеризующий направление смещения электронов, указывает на аддитивность моментов связей или групп в двузамещенных бензолах (табл. I). Отрицательный знак момента нитро-

ТАБЛИЦА I

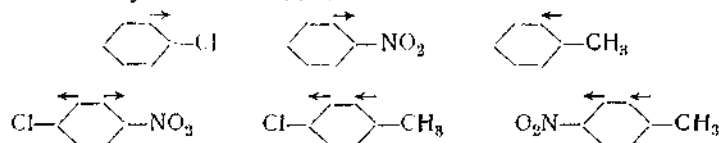
Дипольные моменты замещенных бензола³⁴

	Найдено	Вычислено
C ₆ H ₅ CH ₃	0,4	—
C ₆ H ₅ Cl	1,55	—
C ₆ H ₅ NO ₂	3,95	—
C ₆ H ₅ NH ₂	1,52	—
C ₆ H ₅ OH	1,61	—
<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄ —CH ₃	1,90	1,95
<i>n</i> -O ₂ N—C ₆ H ₄ —CH ₃	4,4	4,35
<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄ —NO ₂	2,5	2,40
<i>n</i> -O ₂ N—C ₆ H ₄ —NH ₂	6,10	5,47
<i>n</i> -O ₂ N—C ₆ H ₄ —OH	5,04	5,56

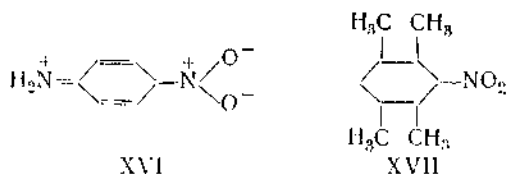
³³ Sutton, Trans. Faraday Soc. 30, 789 (1934).

³⁴ Birtles, Hampson, JCS 10 (1937), Ingham, Hampson, JCS 981 (1939).

бензола вытекает из дипольного характера ($-\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$) нитрогруппы. Этим методом атомы и группы могут быть расположены в порядке их электроотрицательности, которая может быть проверена по их влиянию на силу кислот и оснований



Если электродонорная и электроакцепторная группы стоят в *п*-положении друг к другу, как в *п*-нитроанилине, дипольный момент молекул больше, чем сумма моментов монозамещенных бензолов вследствие электронного взаимодействия, представленного структурой (XVI)



Стерическим эффектом такого сопряжения является копланарность, и обратно, если имеются пространственные препятствия для сопряжения, как, например, в нитродуроле (XVII), его дипольный момент падает до 3,39, приближаясь к дипольному моменту нитропарафина. Метильные группы в *о*-положении нарушают плоскую конфигурацию молекулы так, что сопряжение нитрогруппы с бензольным кольцом становится меньшим, чем в нитробензоле.

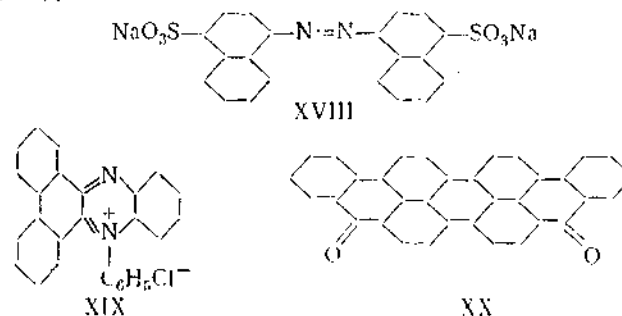
ХРОМОФОРЫ И АУКСОХРОМЫ

Насыщенные молекулы обычно не поглощают света, исключая дальнего ультрафиолетового. Действие введенного хромофора сдвигает поглощение в области меньших частот. Все окрашенные органические соединения имеют ненасыщенный характер, и хромофор можно охарактеризовать как группу, содержащую одну или несколько кратных связей. Как видно, это определение более или менее близко к представлениям Витта о хромофоре. Отдельная хромофорная группа, например виниленовая ($-\text{CH}=\text{CH}-$), поглощает в ультрафиолетовой части спектра,³⁵ и для того, чтобы вызвать видимую окраску соединения, необходимо два или более сопряженных хромофора. Ненасыщенность в молекулах красителя обычно ассоциируется с атомами кислорода и азота, которые связывают отдельные звенья молекулы в единую сопряженную цепь. Поэтому в молекуле красителя хромофорная система или системы являются более

³⁵ Обзор данных по ультрафиолетовым спектрам поглощения и их связь со строением молекул см. Braude, Annual Repts. Chem. Soc. London, 42, 105 (1945).

важными, чем одиночные хромофоры. При увеличении числа хромофоров и замене слабых хромофоров более сильными, как это будет показано далее, происходит углубление цвета.

Дать определение ауксохромов значительно сложнее, чем хромофоров, и в вопросе о природе и роли ауксохромов была некоторая путаница. Уже говорилось о том, что Витт употреблял этот термин для таких групп, как амино- и гидроксильная группа, которые являются «слабо солеобразующими», обуславливают красящие свойства окрашенных соединений и усиливают действие хромофора. Эти два эффекта различны и самостоятельны и их необходимо рассматривать отдельно. Одна из функций ауксохромов — способность образовывать соли. После того, как отказались от методов, при которых нерастворимый краситель наносился на текстильный материал в виде пигмента, содержащего смоляную связку, крашение текстильного волокна стали проводить в водных растворах. Поэтому молекула красителя должна содержать группу, обеспечивающую его растворимость в воде (в нейтральной, кислой или щелочной среде), непосредственно или после предварительной химической обработки, например восстановления гидросульфитом и щелочью или сернистым натрием. Красители поэтому содержат солеобразующие группы или группы, которые могут быть превращены в солеобразующие перед крашением. В числе ауксохромов, указывавшихся Виттом, были сульфогруппа, карбоксил, четвертичные аммониевые группы и т. д., роль которых состоит в том, чтобы окрашенное соединение можно было использовать в качестве красителя; влияние этих групп на окраску молекул могло быть разнообразным — вариохромным (ср. положительными и отрицательными ауксохромом Вичингера). В связи с изложенным интересны два красителя, не содержащие ауксохромов в понимании Витта: 1,1'-азонафталин-4,4'-дисульфокислота (XVIII), окрашивающая шерсть в оранжевый цвет, и флавиндилин (XIX), основной краситель для хлопка, протравленного танином. Красители другого типа — кубовые — не содержат ауксохромов в исходном состоянии и приобретают их лишь перед крашением в процессе растворения. Дибензантрон (XX) — интенсивно синий краситель без ауксохромов; при действии гидросульфита и щелочи он переходит в дигидросоединение



содержащее две гидроксильные группы, играющие роль ауксохромов.

Вспомогательные группы, не являющиеся солеобразующими и поэтому не относящиеся к категории ауксохромов Витта, могут вводиться в молекулы красителей с целью увеличения сродства к текстильному волокну, или «субстантивности». В этом смысле такие группы могли бы быть включены в число ауксохромов. Примером их является амидная ($-\text{CO}-\text{NH}-$)-группа. Явление субстантивности и теория крашения хлопчатобумажных волокон будут рассмотрены в гл. ХLI, хотя эти вопросы в некоторой степени связаны и с цветностью, так как известно, что батохромный и гиперхромный эффекты, особенно последний, часто наблюдаются параллельно с увеличением субстантивности.

С точки зрения цветности органических соединений ауксохром лучше всего определить как замещающий атом или группу, которая повышает интенсивность (ϵ) поглощения света, вызываемого хромофором. Ауксохром может также и сдвигать главную полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) в длинноволновую область так же, как и второй хромофор, сопряженный с первым, может повышать интенсивность и сдвигать полосу в длинноволновую область. Поэтому имеются совершенно одинаковые доводы как в пользу того, чтобы связывать хромофоры с батохромным эффектом, а ауксохромы — с гиперхромным эффектом, так и наоборот — связывать хромофоры с гиперхромным, а ауксохромы с батохромным эффектом.

Введенный ауксохром может повысить интенсивность поглощения только определенных хромофоров и только в том случае, когда он находится в подходящем положении к ним; тот же заместитель может понизить поглощение других хромофоров. Поэтому термин «ауксохромный эффект» является более выразительным, чем «ауксохром», поскольку атом или группа могут функционировать как «ауксохром» только в определенных условиях. Из этого следует, что эффект ауксохромов и хромофоров должен быть согласованным, и Брукер³⁶ поэтому предложил общий термин *ауксохромофорная система** для точного определения сочетаний ауксохромов и хромофоров.

Разница между ауксохромом³⁷ и хромофором в поглощении света скорее количественная, чем качественная, так как ауксохромы, за исключением алкильных групп и атомов хлора, имеющих особенности, которые будут обсуждаться отдельно, вызывают сильное поглощение в ультрафиолетовой области. Тем не менее, целесообразно

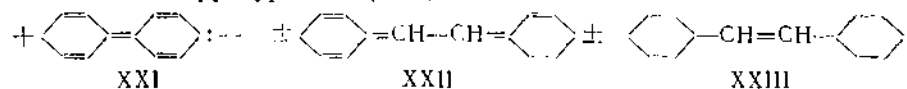
³⁶ «Resonance and Organic Chemistry» in *Advances in Nuclear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry*, New York, 1945.

* [Значительно раньше идея о единстве хромофоров и ауксохромов была развита В. А. Изманльским (см. ЖРФХО 47, 63 (1915). — *Прим. редактора*).

³⁷ Обсуждение ауксохромных свойств в зависимости от положения замещающего элемента в периодической системе см. Bowden, Graube, Jones, JCS 948 (1946).

разделять ауксохромы и хромофоры по их электронному строению на два типа групп и специфическим эффектом ауксохромов считать усиление интенсивности поглощения. В то время как хромофоры являются группами, содержащими кратные связи, и чаще всего обладают электронно-притягивающими свойствами, ауксохромы являются атомами или группами с ординарными связями и неподеленными парами электронов. Поэтому в ауксохромофорной системе подвижность электронов и поглощение света вызывается электронным взаимодействием между ауксохромами и хромофорами, при которых усиливается значение поляризованных структур молекулы.

Дифенил поглощает свет в 100 раз сильнее, чем бензол, и этот сильный ауксохромный эффект фенильной группы объясняется электронным взаимодействием, в результате которого возрастает значение ионных структур типа (XXI)



Для стильбена резонансные структуры типа (XXII), связанные с поглощением света, участвуют в нормальном состоянии молекулы (XXIII), но вследствие большой энергии разделения зарядов — только в небольшой степени; межатомное расстояние в $1,44 \text{ \AA}$, определенное с помощью лучей Рентгена, показывает только около 18% двосвязности между бензольным кольцом и алифатическим углеродным атомом.

Роль структур типа (XXIII) можно увеличить, уменьшая их энергию введением электрофильной или электронно-донорной группы на один из концов молекулы, если эти группы могут закрыть отрицательный или положительный ее заряд легче, чем атом углерода.^{37а} Кривые поглощения³⁸ стильбена и трех его *n*-замещенных приведены на рис. 3. В *n*-нитростильбене (XXIV) батохромный эффект вызывается введенным хромофором, — нитрогруппой; в *n*-диметиламино-

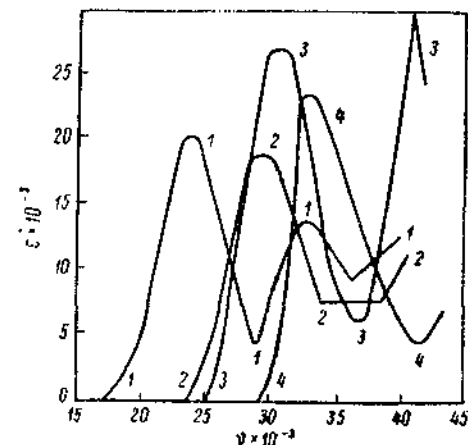
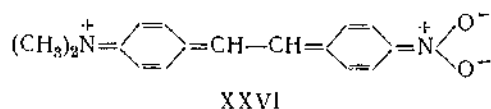
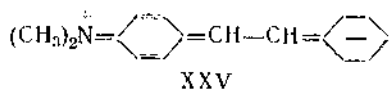
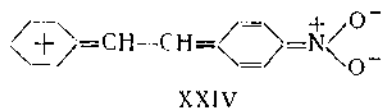


Рис. 3. Кривые поглощения четырех производных стильбена в спирте (Гертель и Лурман): 1 — *n*-нитро-*n*-диметиламино-стильбен; 2 — *n*-нитростильбен; 3 — *n*-диметиламино-стильбен; 4 — стильбен.

^{37а} Изучение распределения заряда и поглощения света аминостильбена и аналогичных молекул см. Coulson, Jacobs, JCS 1983 (1949).

³⁸ Hertel, Lührmann, Z. physik. Chem. 44, 261 (1939).

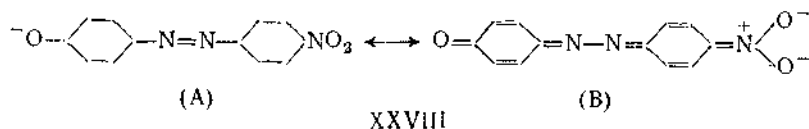
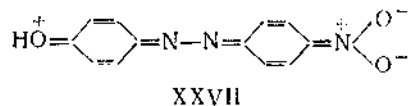
стильбене (XXV) аналогичный эффект вызывается ауксохромом, диметиламиногруппой. Смещение поглощения в длинноволновую область почти одинаково в обоих случаях, однако интенсивность, как постулировалось ранее, возрастает от введения ауксохрома, в то время как хромофор, нитрогруппа, вызывает гипохромный эффект. В 4-нитро-4'-диметиламиностильбене (XXVI) батохромный эффект выражен резче, чем в (XXIV) и (XXV)



и больше, чем сумма эффектов нитро- и диметиламино-групп, так как вследствие электроно-притягивающего характера двух атомов кислорода и электронодонорных свойств двух атомов азота, структура (XXVI) приобретает большое значение в электронном строении молекулы. Это влияние, вызывающее усиление поглощения света, аналогично обсуждавшемуся ранее явлению с дипольными моментами.

Аналогичные эффекты наблюдаются в спектрах поглощения щелочных растворов *n*-оксиазобензола, *n*-нитроазобензола, 4-нитро-4'-оксиазобензола и других соединений. Если продолжить рассуждения, касавшиеся производного стильбена (XXVI), то 4-нитро-4'-оксиазобензол (XXVII) глубже окрашен, чем оксисоединение; в присутствии щелочи эти вещества сильно углубляют цвет.

Более глубокий цвет иона по сравнению с недиссоциированным соединением (XXVII) объясняется тем, что электронные структуры (XXVIII A и B), отличающиеся только положением заряда, имеют низкую энергию перехода

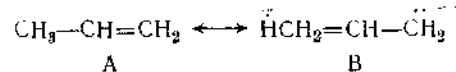


Влияние алкильных групп на поглощение света. Кривые поглощения ацетона и гексэтилацетона, приведенные на рис. 4, пока-

зывают влияние, оказываемое алкильными группами, на интенсивность и длину волны поглощения.

Далее, первая полоса поглощения бензола имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 2560 Å и $\epsilon_{\text{макс}}$ 250, а соответствующая полоса толуола — $\lambda_{\text{макс}}$ 2620 Å и $\epsilon_{\text{макс}}$ 300. Люис и Кальвин⁹ объясняют это влияние алкильных групп индуктивным эффектом, возмущающим электронные пары соединения без существенного изменения их характера. Влияние ауксохромных групп, не содержащих свободных электронных пар, находит более точное объяснение в теории σ - π -сопряжения.

Способность алкильных заместителей в хромофорных системах усиливать поглощение, согласуется с их *o*- и *n*-ориентацией при замещении в бензольном кольце. Метильная группа в бензольном кольце увеличивает электронную плотность в *o*- и *n*-положениях; этот эффект особенно заметен в мезитиле, который способен сочетаться с диазотированным 2,4-динитроанилином. Толуол обладает дипольным моментом (0,4 D), причем метильная группа положительна по сравнению с фенилом; это дало основание считать, что причиной эффекта является гиперконъюгация^{28, 39}. Гиперконъюгация — это электронное взаимодействие, происходящее с ковалентными насыщенными группами, особенно с метильной группой, постулированное для таких соединений, как, например, пропилен; она объясняет, почему теплота гидрирования олефина падает при присоединении алкильных групп к ненасыщенным атомам углерода. Можно представить, что в пропилене кроме нормальной структуры (A) участвует менее стабильная резонансная структура (B)



По мере роста объема алкильных групп от метила к этилу и т. д. батохромный эффект становится меньше. Это было показано на примере *n*-алкилбензолов (от толуола до *n*-гексилбензола), в ряду которых колебательная тонкая структура спектра бензола исчезает очень быстро.⁴⁰ Трет-бутилбензол при 25° бромруется в

⁹ См. стр. 378.

²⁸ См. стр. 385.

³⁹ Deasy, Chem. Revs. 36, 146 (1945); Mulliken Rieke, Brown, JACS 63, 41 (1941); Bateman, Koch JCS 600 (1944); 216 (1945); Backer, Nathan, JCS 1844 (1935); см. также Crawford, Quart. Revs. 3, 226 (1949).

⁴⁰ Pestemer, Gübitz, Monatsh. 64, 426 (1934).

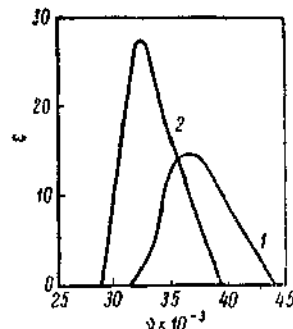


Рис. 4. Кривые поглощения (Люис и Кальвин): 1 — ацетона и 2 — гексэтилацетона в гексане.

115 раз быстрее, чем бензол,⁴¹ спектроскопические наблюдения показывают также наличие гиперконъюгации трет-бутильной группы, которая, однако, меньше, чем у первичного и вторичного бутила.⁴² Прайс изучал влияние алкильной группы на спектры поглощения и на потенциалы ионизации молекул многих классов соединений; он нашел, что алкильные группы стабилизируют ионные и возбужденные состояния главным образом в результате гиперконъюгации и переноса заряда.⁴³ Батохромный эффект метильной группы сильнее в 1-, чем в 2-метилнафталине;⁴⁴ в данной молекуле соотношение конъюгации и гиперконъюгации заместителя тем больше, чем больше заряд положения, связанного с метильной группой, и батохромный эффект изменяется пропорционально этому индексу конъюгации.

Хлор в качестве ауксохрома. Связи С—Сl и С—Br вызывают очень слабое поглощение в области около 2000 Å.

Неподеленные электроны атома хлора способны слабо, но все же образовать полярные структуры типа (XV); им, однако, противостоит отрицательный индуктивный эффект, и хлор обычно является очень слабым ауксохромом.⁴⁵ Например спектры 2-хлор-фенантрена и фенантрена так близки, что следует думать, что двойная связь между атомом галогена и кольцом не оказывает заметного влияния на активное состояние молекулы.⁴⁶ Вследствие своего объема атом хлора в о-положении к хромофору (например в азокрасителе) подавляет сопряжение, благодаря чему ослабевает поглощение.

ЭЛЕКТРОНЫ КАК КВАНТОВЫЕ ОСЦИЛЛЯТОРЫ

Люис и Кальвин⁹ в 1939 г. сформулировали четкую теорию цветности органических соединений, согласно которой электроны в молекуле действуют как осцилляторы, подчиняясь простым правилам квантования. Поглощение света происходит при возбуждении электронных колебаний, пределами которых являются главные полярные электронные структуры; типы колебаний видны из структур, составляющих основное и возбужденное состояние молекул. * Эта теория объяснила большое количество фактов и ее ценность состоит в установлении соотношения между спектральными характеристиками

⁴¹ Berliner, Bondhus JACS 70, 854 (1948).

⁴² Matsen, Robertson, Chuoke, Chem. Revs. 41, 273 (1947).

⁴³ Preece, Chem. Revs. 41, 257 (1947).

⁴⁴ Pullman Compt. rend. 224, 1354 (1947).

⁴⁵ См. также Hamer, Matsen, JACS 70, 2482 (1948).

⁴⁶ Jones, JACS 67, 2143 (1945).

⁹ См. стр. 378.

* [В 1910 г. эти взгляды в иных терминах были сформулированы А. Е. Порай-Кошицем в его осцилляционной теории цветности (см. ЖРФХО 42, 1237—1279 (1910); А. Е. Порай-Кошиц, Избранные произведения, Изд. АН СССР, 1949, стр. 70—115, 437—441, ср. также В. В. Перекалин, Сборник «Памяти А. Е. Порай-Кошица», стр. 337, Госхимиздат, 1949. — Прим. редактора].

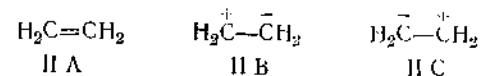
основных классов красителей и их химическим строением. Вместе с тем, применение квантово-механических методов к проблеме молекулярной структуры и ее спектра показало недостаточность теории Люиса—Кальвина ввиду ее качественного характера.

Кривые поглощения этана, циклогексана, этилена, бутадиена и циклопентадиена даны на рис. 5. Для этана можно написать две



и это сказывается на поляризуемости связей в молекуле и поглощению света. Две самые низкие кривые на рис. 5 характеризуют поглощение насыщенных систем; электроны в обычных связях не реагируют на свет с длиной волны более 2000 Å.

В кривой циклогексана наблюдается смещение к длинным волнам, вследствие байеровского натяжения в кольце. Кривая этилена характеризует изолированную двойную связь, в которой резонанс проявляется в значительной степени. В переходе электронных состояний, вызывающем поглощение света, основное и возбужденное состояния характеризуются структурами (II A, B и C) и менее стабильными структурами, которые можно оставить без рассмотрения; основная структура представлена формулой (A), в то время как (B) и (C) являются двумя



возбужденными состояниями, вызываемыми переходами π-электронов. Бутадиен поглощает меньшие частоты, чем этилен, и две верхние кривые на рис. 5 характеризуют сопряженные системы. Стабилизация возбужденных состояний в бутадиене больше, чем в этилене, вследствие образования структур типа (III A и B), заметно не отличающихся по энергии. Поэтому в спектрах бутадиена и циклопентадиена, по сравнению с этиленом, обнаруживается новая интенсивная полоса поглощения, являющаяся «основной полосой» поглощения этих веществ. Появление этой основной полосы

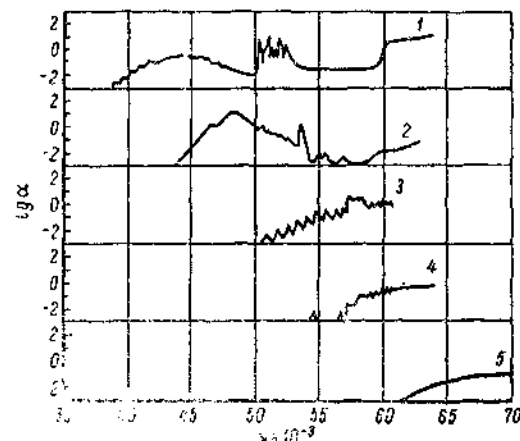
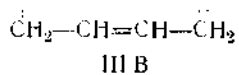
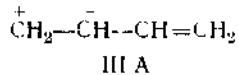


Рис. 5. Кривые поглощения (Люис и Кальвин): 1 — циклопентадиена; 2 — 1,3-бутадиена; 3 — этилена; 4 — циклогексана; 5 — этана.

показывает, что в бутadiене и циклопентадиене отдельные двойные связи перестали быть индивидуальными осцилляторами и что сопряженная система при поглощении света ведет себя как единое целое. С увеличением длины сопряженной системы основная полоса поглощения смещается в длинноволновую область



Хромофорные свойства этилена связаны с поляризуемостью его двойной связи. Поэтому другие системы, содержащие легче поляризуемую двойную связь, должны поглощать свет с меньшей частотой, т. е. являться более сильными хромофорами, чем производные этилена.⁴⁷ Это видно из табл. II, в которой сопоставлена длина волны первого максимума поглощения стильбена и соединений, содержащих C=N, C=O, N=N и C=S-связи.

ТАБЛИЦА II

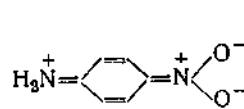
Соединение	Первый максимум поглощения (Å)	Видимый цвет
Стильбен $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	2950	Нет
Бензальанилин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	3300	Нет
Бензофенон $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	3300	Нет
Азобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{N}=\text{N}}{\parallel}-\text{C}_6\text{H}_5$	4500	Оранжевый
Тиобензофенон $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	6200	Синий

Один из постулатов теории Люиса—Кальвина состоит в том, что «каждое смещение из идеального состояния облегчает дальнейшее смещение». Иными словами, каждое нарушение электронной симметрии связей увеличивает подвижность электронов.⁴⁸ Одной из иллюстраций этого принципа является тот факт, что *n*-нитроанилин имеет значительно больший дипольный момент, чем сумма моментов нитробензола и анилина; большое значение структуры (IV), от которой зависит дипольный момент и увеличение подвижности электронов, проявляется также в заметном усилении поглощения света.

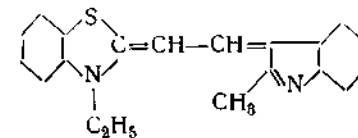
⁴⁷ См., например, Hertel, Z. Elektrochem. 47, 28 (1941).

⁴⁸ Обсуждение хромофорных свойств дианила, диена и азина, возрастающих в указанном порядке, см. Ferguson, Goodwin, JACS 71, 633 (1949).

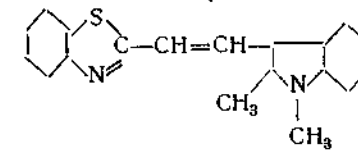
Близкие по строению красители (VI) и (V) имеют $\lambda_{\text{макс}} = 3920 \text{ \AA}$ и 5060 \AA и дипольные моменты 4,06 D и 7,68 D, соответственно⁴⁹



IV

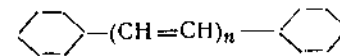


V



VI

Осцилляторы, близкие к линейным. Для молекул, в которых осцилляция электронов, связанная с поглощением света, распространяется почти линейно и в которых имеется непрерывная цепь чередующихся простых и двойных связей, оказалось возможным найти эмпирическое соотношение между длиной сопряженной цепи и частотой поглощения.



VII

Было изучено три основных типа таких линейных осцилляторов. Для простейшего типа, дифенилполиенов (VII), оказалось,⁵⁰ что с увеличением числа *n* частота полосы поглощения последовательно уменьшается (рис. 6). Резкие очертания и структуру кривых на рис. 6 Хаусер и Кун объясняют атомными колебаниями, характерными для олефинов, в эфирно-спиртовом растворе при -196° .

При построении для 70 соединений графической зависимости между частотой первого максимума поглощения и числом *n* (в которое в случае дифенилполиенов включен произвольный «цветовой эквивалент» в 1,5 двойных связи на каждую концевую фенильную группу, а для других рядов, например карбоновых кислот, включено действительное число двойных связей в концевых группах) все точки располагаются приблизительно на одной кривой, представленной на рис. 7.

Опуская концевые группы, в общем виде цепь полиена (VIII) может быть представлена структурой (A) и полярными структурами типа (B) и (C), являющимися предельными структурами. Цепь из

⁴⁹ Brooker и др., JACS 62, 1116 (1940), см. также Kushner, Smyth, JACS 71, 1401 (1949).

⁵⁰ Hausser, Kuhn и др. Z. techn. Physik 15, 10 (1934); Z. physik. Chem. B29, 363 (1935).

n сопряженных двойных связей может рассматриваться как простейший линейный осциллятор, или, проще, как система из n

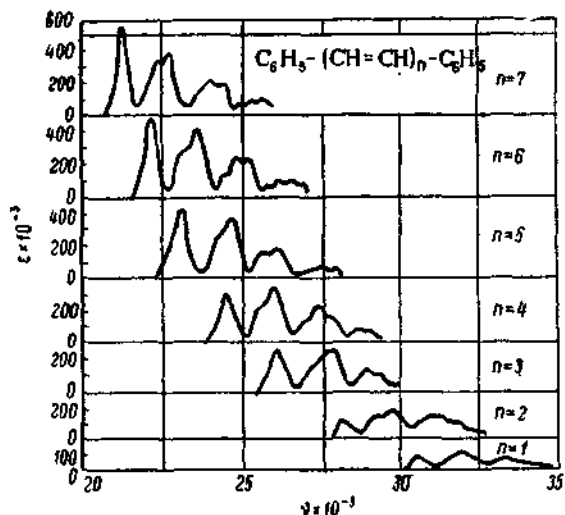
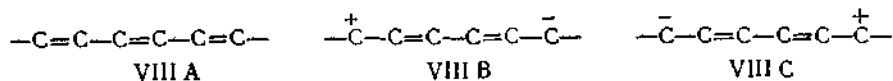


Рис. 6. Кривые поглощения в видимой области и близком ультрафиолете дифенилполиенов в спирто-эфирной смеси при -196° .

объединенных осцилляторов (VIII), находящихся точно в фазе. Основная частота ν (частота света, способного возбудить осциллятор с квантового числа 0 до 1) дана в уравнении (1), в котором k — постоянная связи и m — суммарная масса эффективных электронов. Постоянная осциллятора k связана с его поляризуемостью α уравнением $k = e^2/\alpha$.

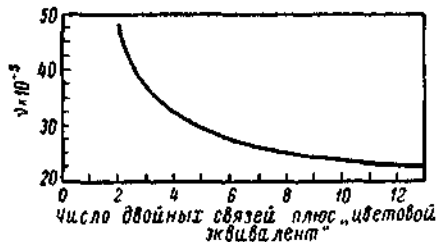


Рис. 7. Зависимость частоты первого максимума поглощения от общего числа сопряженных двойных связей для 70 соединений полиенового типа.⁵⁰

ряда молекул (VII) будет выражаться уравнением (2), которое отличается от (1) простой заменой m на nm . Длина волны первого

⁵⁰ См. стр. 401.

максимума поглощения будет представлена уравнением (3), и если все постоянные заменить одной k^1 , получается соотношение $\lambda^2 = k^1 n$. На рис. 8 представлено соотношение между λ^2 и n по дан-

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m} \quad (1) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/nm} \quad (2) \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\nu} \quad (3)$$

ным рис. 6; как видно, для дифенилполиенов имеется линейная зависимость между этими величинами. Перерыв ряда по оси n приводит к тому, что если λ^2 и не оказывается более в линейной зависимости от n , то все же остается пропорциональна последнему, например, фенильная группа эквивалентна 2,35 двойных связей.

Брукер⁵¹ нашел, что рассматриваемая функция исключительно нечувствительна к величине λ : зависимость λ^3 от n (см. рис. 8) представляет собой почти прямую линию и только линия λ^4 имеет некоторый изгиб в сторону, противоположную той, в которую изгибается кривая зависимости λ от n .⁵² Кун,^{52a} рассматривая цепь полиенов как ряд линейно соединенных осцилляторов (каждый осциллятор является двойной связью в сопряженной системе), получил зависимость (4)

$$\lambda_1 = \frac{1,57 \cdot 10^8}{\sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi}{n+1}}} \quad (4)$$

Считая, что главной электронной структурой полиенов (VIII) является классическая структура (A), Люис и Кальвин предполагают, что даже в возбужденных состояниях электроны не переходят из положений, указанных в этой структуре, и взаимодействие электронов происходит, в основном, в пределах одного звена. Ион цианина (IX) содержит различные типы осцилляторов. Вместо одной главной струк-

⁵¹ Частное сообщение.

⁵² См. также Anslow, J. Applied Phys. 16, 41 (1945); Compton, Bergman and J. Org. Chem. 12, 363 (1947).

^{52a} Helv. Chim. Acta 31, 1780 (1948).

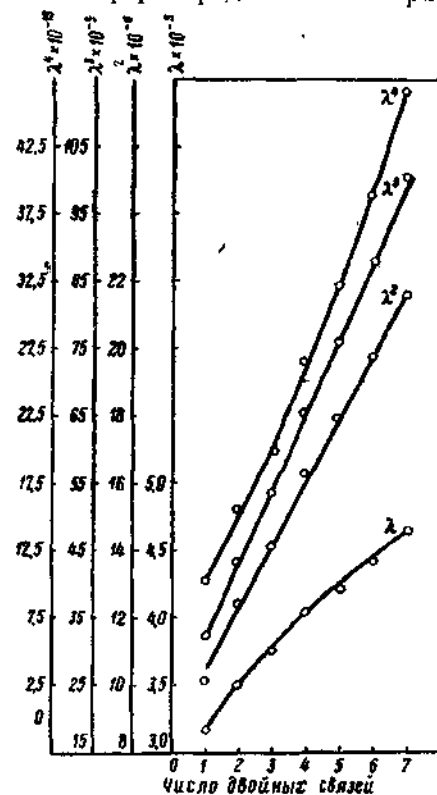
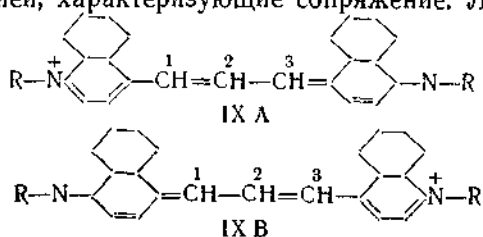


Рис. 8. Связь между числом звеньев полиеновой цепи в дифенилполиенах с λ (длина волны в Å первой полосы поглощения), λ^2 , λ^3 , λ^4 .

туры здесь представлены две эквивалентные структуры (А и В) с низкой энергией, характеризующие сопряжение. Люис и Кальвин



предполагают, что распределение электронной плотности между углеродными атомами 1—2 и 2—3 одинаковое, что вытекает из представления о среднем (между А и В) строении красителя.

Так как электронное облако распределено более или менее однородно по длине цепи, то сила, действующая на электрон, зависит

главным образом от положения соседних электронов и осцилляции в этом случае становится подобной продольным колебаниям эластичной нити, частота которых обратно пропорциональна длине нити. Для цианинового иона (IX) длина волны первого максимума поглощения должна поэтому возрастать пропорционально числу двойных связей между двумя атомами азота. Данные Хамера⁵³ показывают зависимость, приведенную на рис. 9.

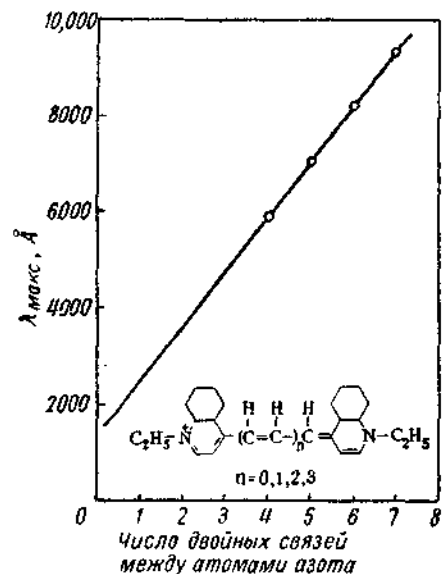


Рис. 9. Зависимость длины волны первой полосы поглощения от числа двойных связей между атомами азота для ряда карбоцианинов.

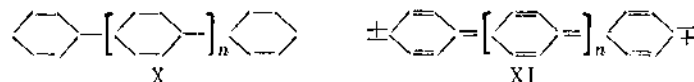
Люис и Кальвин считают полифенилы (X) третьим типом осцилляторов почти линейного типа. Слабое поглощение бензола свя-

⁵³ Hamer и др. Proc. Roy. Soc. London A154, 703 (1936); A163, 138 (1937).

⁵⁴ См. далее.

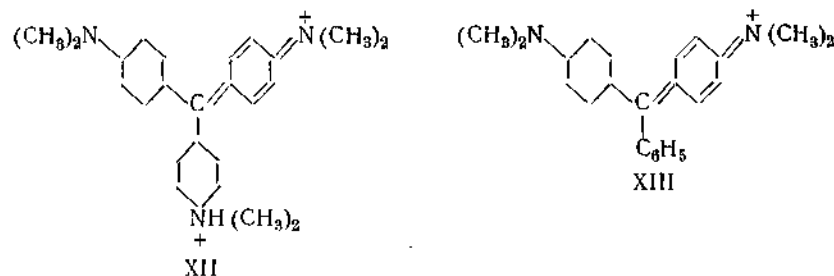
⁵⁵ Ferguson, Branch, JACS 66, 1475 (1944).

зано с большим значением структур Кекуле; в производных бензола и других циклических резонаторов поглощение растет с ростом значения ионных структур. Структуры типа (XI) для полифенилов, от которых зависит поглощение света, могут увеличиваться только за



счет подавления структур Кекуле. Если n мало, увеличение длины молекулы от введения фениленовой группы вызывает такое большое усиление поляризуемости, что препятствует сопряжению в рамках структур Кекуле, и это вызывает заметное увеличение длины волны первого максимума поглощения. Если n велико, соотношение этих двух противоречивых эффектов меняется; введение новой фениленовой группы вызывает столь малое увеличение поляризуемости, что оно не в состоянии подавить сопряжение внутри введенной группы. Вследствие этого различия между свойствами полифенилов, как линейных осцилляторов, и дифенилполиенов k полифенилов возрастает с ростом n в уравнении (3), благодаря чему увеличение $\lambda_{\text{макс}}$ с ростом n прогрессивно уменьшается. Для ряда n -полифенилов Гильям и Хай⁵⁶ нашли, что $\lambda_{\text{макс}}$ меняется следующим образом: дифенил 2515; трифенил 2800; тетрафенил 3000; пентафенил 3100; гексафенил 3175 Å.

Кислотно-основные индикаторы. Сразу же после признания того, что ионы красителей типа трифенилметановых являются сопряженными ионами, оказалось возможным связать их поведение как кислотно-основных индикаторов с влиянием ионов водорода и гидроксила на их сопряжение. Адамс и Розенштейн¹¹ изучали изменение

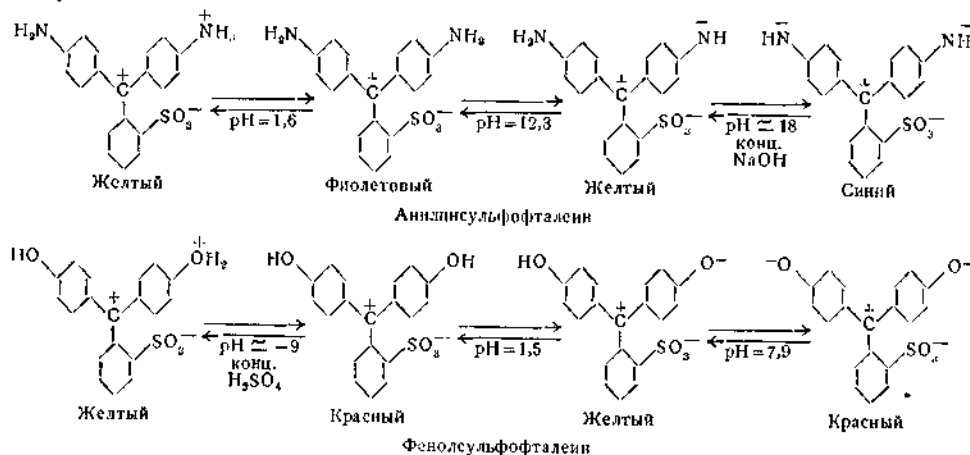


цвета Кристаллического фиолетового в кислых растворах и пришли к выводу, что спектр поглощения меняется благодаря последовательному присоединению протонов к катиону. Так, ион Кристаллического фиолетового в кислом растворе после присоединения одного протона к группе $N(CH_3)_2$ (см. XII), которая после этого не может участвовать в сопряжении, имеет спектр поглощения очень

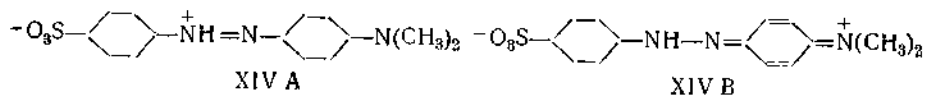
⁵⁶ JCS 1170 (1939)

¹¹ См. стр. 379.

близкий к спектру иона Малахитового зеленого, для которого главная структура представлена (XIII). Шварценбах⁵⁷ изучил с этой точки зрения изменение окраски многих индикаторов. В качестве примера можно привести Анилинсульфоталейн и Фенолсульфоталейн



Метилоранжевый в щелочном растворе имеет желтый цвет и находится в азоформе.⁵⁸ При действии кислоты (рН около 3,1) цвет углубляется до красного; азот азогруппы присоединяет протон и образовавшийся двузарядный ион (XIV) описывается структурами (A) и (B)



Шварценбах⁵⁹ предложил теорию цветности, основанную на изменениях цвета в зависимости от рН и других свойствах красителей. Изучая действие рН в пределах от -10 до $+17$, используя неводные растворители, он обнаружил периодичность изменения цвета. В случае красителей с двумя ауксохромными группами за батохромным изменением цвета всегда следует гипсохромное, которое вновь переходит в батохромное. Чем больше число ауксохромных групп, тем больше повторений периодов. Положение длинноволновой полосы поглощения зависит от симметрии окрашенного соединения, которая определяет энергию сопряжения различных крайних структур. Положение полосы поглощения зависит

⁵⁷ Schwarzenbach и др. *Helv. Chim. Acta* 20, 490, 498, 627, 654, 1591 (1937).

⁵⁸ Обсуждение нескольких форм Метилоранжевого в связи с его реакционной способностью при фотоокислении фенилгидразина см. Livingston, *Pariser, JACS* 70, 1510 (1948).

⁵⁹ *Z. Elektrochem.* 47, 40 (1941).

также от длины сопряженной цепи между ауксохромными группами и, благодаря специфическим эффектам, от строения и природы этих групп. Энергия сопряжения многих окрашенных частиц может быть оценена по их константам диссоциации.

ИЗОЛИРУЮЩИЕ ГРУППЫ

Если в молекуле имеется две или больше хромофорных системы, их эффект является грубо-аддитивным в том случае, когда эти системы разделены двумя и более простыми связями, например насыщенными группами $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, которые прерывают сопряжение и как бы изолируют друг от друга два электронных осциллятора. Эти соображения иллюстрирует рис. 10.⁶⁰ Красители (II) и (III) поглощают почти такие же частоты, причем интенсивность (ϵ) поглощения у (II) примерно вдвое больше, чем у (III). Краситель (I), в котором цепь сопряжения ничем не прервана и является объединенным осциллятором, поглощает свет меньшей частоты, чем (II) и (III). Спектр 6,15-дигидрогексацена (IV) близок к суммарному спектру нафталина и антрацена.⁶¹ Дифениловый эфир, *n*-дифенил-оксибензол и 4,4'-дифеноксидифениловый эфир имеют близкие спектры.⁶²

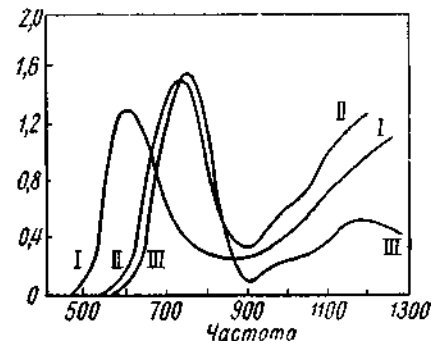
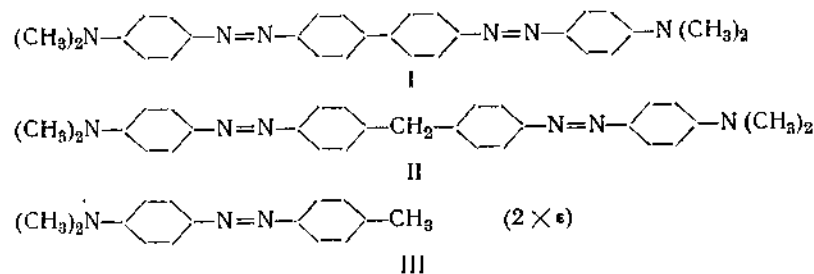


Рис. 10. Кривые поглощения некоторых азокрасителей в спирте.

Группа NH также была бы преградой для батохромного эффекта, но она вызывает гиперхромный эффект вследствие увеличения значения полярных структур⁶³



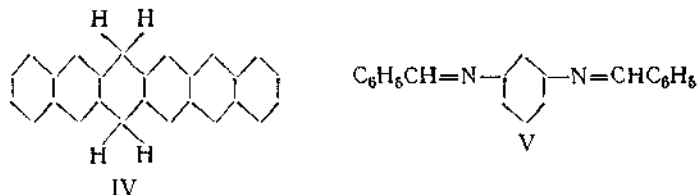
⁶⁰ Piper, Brode, *JACS* 57, 135 (1935).

⁶¹ Clar, *Ber.* 75, 1283 (1942).

⁶² Mayer-Pitsch, *Z. Elektrochem.* 49, 368 (1943).

⁶³ Изманльский, Симонов, *ЖОХ*, 16, 1659 (1946).

Бензольное кольцо блокирует хромофоры если они расположены в *мета*-положениях; так, бензальанилин и (V) поглощают свет при-



близительно одной длины волны ($\lambda_{\text{макс}} = 2630 \text{ \AA}$ и 2670 \AA ; $\epsilon_{\text{макс.}} = 16\,800$ и $33\,800$).⁵⁵

Объединение двух и более красителей в одну молекулу с помощью методов, при которых не создается единой цепи сопряжения, а получаются изолированные хромофорные системы, имеет большое значение для изменения свойств и оттенка красителя. В крашении и печати индивидуальный оттенок (т. е. оттенок, получаемый индивидуальным красителем) ценится значительно выше, чем получаемый при применении смеси двух и более красителей. О большом числе высокомолекулярных красителей, приготовляемых путем связывания более простых красителей при помощи фосгена, хлористого цианура и др., будет сказано в последующих главах; эти красители обладают прекрасными свойствами благодаря изолирующему действию таких групп, как $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, *m*-фенилен, триазиновое кольцо и т. д.

В связи с изложенным уместно указать, что эффект изоляции хромофоров зависит как от характера хромофоров, так и от свойств разделяющих групп. Если цепь хромофора является высокоподвижной системой, некоторые электронные взаимодействия могут сохраниться даже при разделении цепи на два изолированных хромофора, не сопряженных друг с другом.⁶⁴ Поглощение света соединением, имеющим два несопряженных хромофора, тем ближе к сумме поглощений, чем полнее разделены хромофоры в молекуле.⁶⁵

Полосы «частичных осцилляций». Вместе с основными полосами поглощения с низкой частотой сопряженная система способна иногда давать «частичную полосу» (неустойчивая слаболокализованная полоса), вызываемую одним из хромофоров.^{9, 66} Например диацетил (кривая 1 на рис. 11) дает основную полосу около 4200 \AA в видимой области и «частичную» полосу, близкую к полосе ацетона (кри-

⁵⁵ См. стр. 404.

⁶⁴ См. также Braude, ICS 1902 (1949); Kumler, Strait, Alpen, JACS 72, 1463 (1950); Ramart-Lucas, Guilmarf, Compt. rend. 229, 1336 (1949).

⁶⁵ Ramart-Lucas, Bull. soc. chim. France 51, 289 (1932).

⁹ См. стр. 378.

⁶⁶ Kortüm, Z. Elektrochem. 47, 55 (1941).

вая 3; $\epsilon \times 2$), которая связана с изолированной карбонильной группой.⁶⁷ Кривая на рис. 11 характеризует поглощение дипропионилэтана, которое идентично с поглощением ацетона (кривая 3), но обладает вдвое большей интенсивностью; это может служить еще одним примером эффекта изоляции хромофоров, о котором говорилось ранее.

Идентификация «частичной» полосы сопряженной системы с результатом действия специфического эффекта сильного хромофора переключается со старой интерпретацией спектра поглощения, при которой последний рассматривался как состоящий из характеристических частот групп, находящихся в соединении. Появление таких частичных полос не должно рассматриваться как результат изоляции хромофорной группы от остальной части молекулы, так как молекула в целом вызывает появление главной полосы. Полосы поглощения в ультрафиолетовой

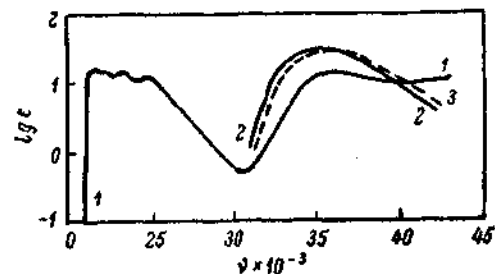


Рис. 11. Влияние разделения карбонильных групп на поглощение:
I — $\text{CH}_3\text{COCOC}_2\text{H}_5$; II — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$;
III — $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ (2E)
Растворитель гексан.

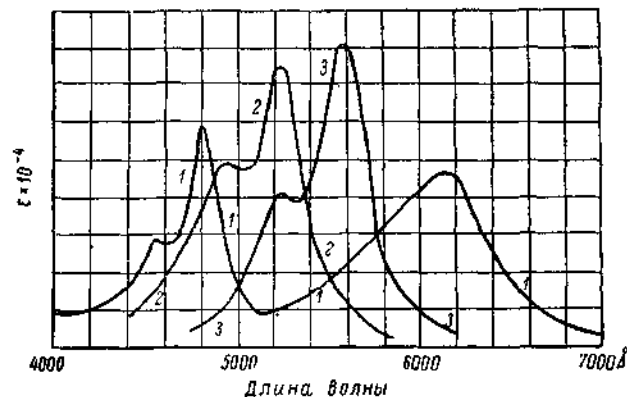
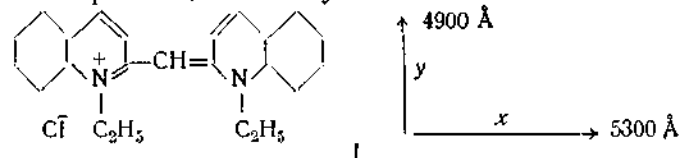


Рис. 12. Кривые поглощения трех цианинов в спирте:
1 — (VIII); 2 — (VII); 3 — (VI).

области большей частью характеризуют индивидуальные хромофоры, в то время как в видимой области поглощение связано с сопряженной системой, действующей как единый осциллятор.

⁶⁷ Изучение спектров поглощения различных α, β -ненасыщенных дикетонов см. Woodward, JACS 64, 76 (1942); Gillam и др. JCS 486 (1942); 432 (1945); Wilds и др. JACS 69, 1985 (1947).

(I) Шайбе⁷¹ смог охарактеризовать полосы x , y и z и связать их со строением и ориентацией молекул



В очень разбавленном водном растворе краситель показал x -полосу при 5300 \AA и y -полосу при 4900 \AA ; однако когда изучались более концентрированные растворы, в которых краситель образовал фибриллярный коллоид, появлялась новая узкая и очень интенсивная полоса около 5700 \AA (рис. 13). Это z -полоса, которая обуславливается поглощением света вдоль длины коллоидных частиц, образовавшихся при агрегации большого числа молекул красителя как бы в виде стопки, причем обращенные плоскостью одной молекулы к плоскости другой. Межмолекулярное электронное взаимодействие между плоскими молекулами, сложенными друг на друга в виде очень толстой книги, вызывает поляризацию в указанном направлении и появление новой полосы. Рис. 14^{71а} иллюстрирует расположение молекул (I) и три направления поляризации, вызывающих x -, y - и z -полосы.

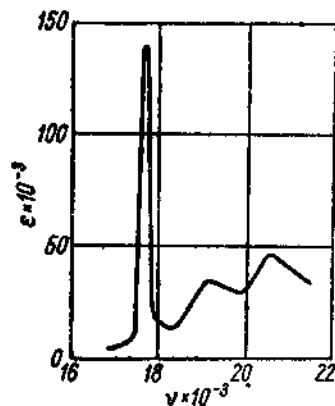


Рис. 13. Полосы флуоресценции 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида ($0,01 \text{ м}$ в воде при 20°).

Молекулярным электронным взаимодействием внутри полимеров, в которых отдельные молекулы соединены плоскость с плоскостью. Перенос энергии возбуждения от молекулы к молекуле в органических кристаллах наблюдался в антрацен-нафталиновой и других системах измерением флуоресценции, вызываемой ультрафиолетовым и видимым светом.⁷²

Роль, которую играют π -электроны в длинноволновом спектре, изучалась в гексаметилбензоле;⁷³ последний является плоской молекулой. Был определен спектр поглощения этого соединения с использованием поляризованного света, электрический вектор которого был в одном случае параллелен, а в другом — перпендикулярен плос-

⁷¹ Angew. Chem. 52, 631 (1939); см. также Jelley, Nature 139, 631 (1937).

^{71а} Рисунок взят из книги Branch, Calvin The theory of Organic Chemistry (1941).

⁷² Bowen и др. Proc. Phys. Soc. London 62A, 26 (1948).

⁷³ Scheibe, St. Hartwig, Müller, Z. Elektrochem. 49, 372 (1943).

кости молекулы; в последнем случае экстинкция равнялась примерно $1/10$.

Длинноволновое поглощение Флуоресцеина при 4950 \AA производится поляризацией в плоскости молекулы вдоль линии наибольшего протяжения молекулы, т. е. является x -полосой; испускаемая красителем зеленая флуоресценция также является результатом поляризации по той же линии. Ультрафиолетовая полоса поглощения иона

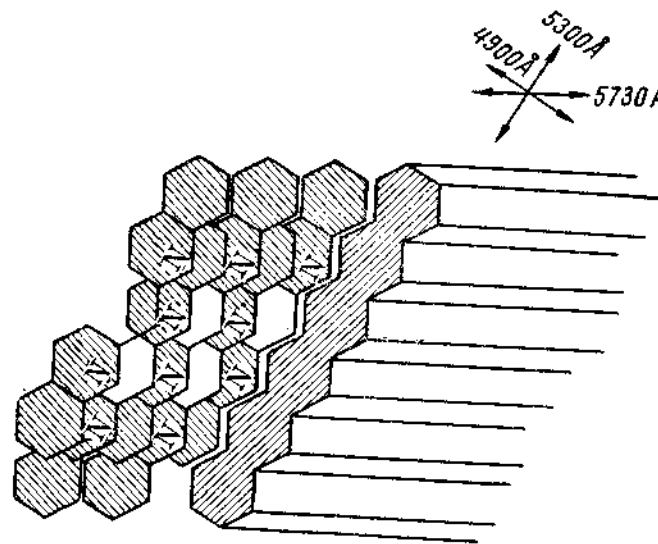


Рис. 14. Поглощение и структура полимера 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорида.^{71а}

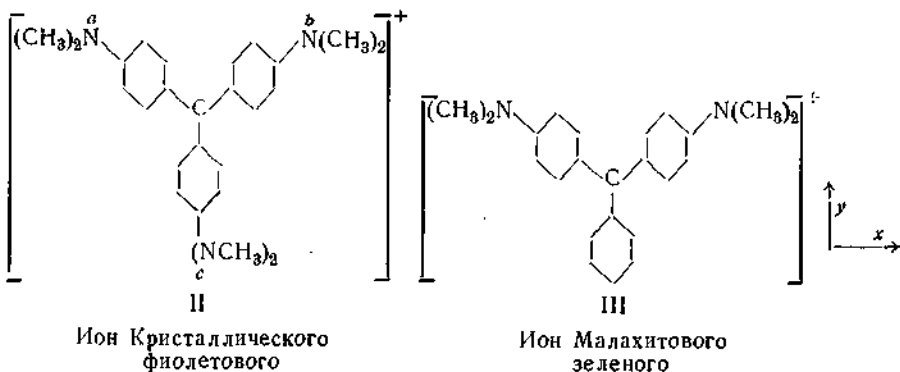
Флуоресцеина при 3125 \AA вызывается поглощением света, поляризованного вдоль короткой оси молекулы (y -полосы); однако, поглощение света этой частоты вызывает появление также зеленой флуоресценции; это указывает на частичное превращение y -осцилляции, вызываемой светом, поляризованным вдоль короткой оси, в x -осцилляцию, энергия которой затем переходит в зеленую флуоресценцию.⁷⁰

Ион Кристаллического фиолетового (II), имеющий центр симметрии,⁷⁴ обладает одинаковой поляризуемостью во всех направлениях плоскости, так что x - и y -полосы совпадают ($\lambda_{\text{макс}} 5900 \text{ \AA}$). Малахитовый зеленый (III) является несимметричным и имеет две

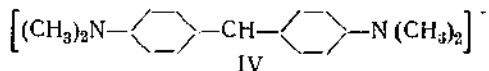
⁷⁰ См. стр. 411.

⁷⁴ Это неверно для β -изомера Кристаллического фиолетового, как найдено Lewis, Magel, Lipkin, JASC 64, 1774 (1942).

хорошо различимые полосы в видимой области (6250 и 4230 Å; рис. 15, кривая 3). Можно думать, что направление x относится к осцилляции между атомами азота, а в направлении y включена



незамещенная фенильная группа. * Если поляризацию в направлении y Малахитового зеленого усилить введением метоксильной или метильной группы в третье фенильное ядро, y -полоса смещается в область более низкой частоты, в то время, как x -полоса передвигается в противоположном направлении (рис. 15; кривые 1 и 2). Кривая 4 на рис. 15 характеризует ион гидрола Михлера (IV), в котором вместо незамещенного фенильного ядра Малахитового зеленого стоит



атом водорода; протяженность осцилляции в y -направлении очень сокращена и поэтому вторая полоса становится очень слабой и смещается в ультрафиолетовую область.⁷⁰

Если цвет соединения связан с переносом заряда из центральной части молекулы, частота поглощения должна возрастать под влиянием уменьшения эффективного заряда и падать при воздействиях, вызывающих увеличение этого заряда. Этот эффект объясняет более глубокий цвет Малахитового зеленого ($\lambda_{\text{макс}} = 6230 \text{ \AA}$)

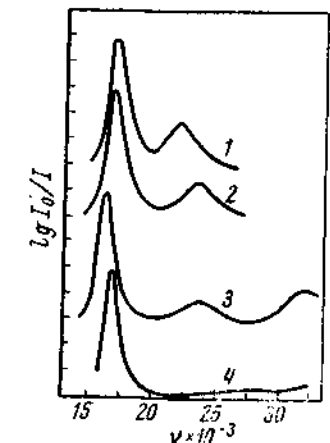
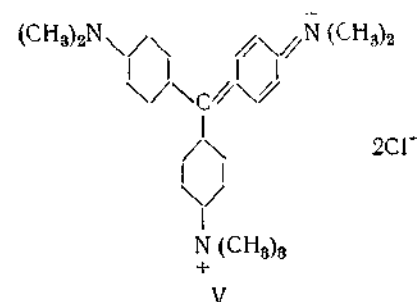


Рис. 15. Полосы x и y :

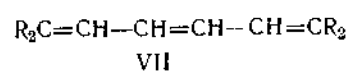
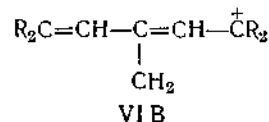
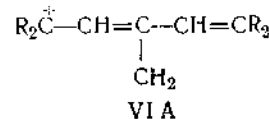
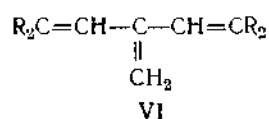
1 — *p*-метокси-малахитового зеленого; 2 — *p*-метил-малахитового зеленого; 3 — малахитового зеленого (идентичен с кривой кислотного зеленого); 4 — иона гидрола Михлера. 1, 2 и 3 в спирте; 4 — в ледяной уксусной кислоте.

действиях, вызывающих увеличение этого заряда. Этот эффект объясняет более глубокий цвет Малахитового зеленого ($\lambda_{\text{макс}} = 6230 \text{ \AA}$)

по сравнению с Кристаллическим фиолетовым ($\lambda_{\text{макс}} = 5900 \text{ \AA}$), который было невозможно объяснить в рамках старых теорий цветности, так как второй краситель имеет дополнительный аузокром. Сопряжение, с которым связан цвет соединения, является более эффективным в ионе Малахитового зеленого (III). Если установлено, что основная полоса вызывается электронной осцилляцией в одном направлении, фаза осцилляции иона Кристаллического фиолетового (II), в котором положительный заряд находится на одном из атомов (например c), не будет согласовываться с фазой осцилляции с участием атомов (a) и (b). Отсюда можно прийти к выводу, что всего около двух третей положительного заряда занято в общей осцилляции, вызывающей основную полосу поглощения Кристаллического фиолетового, в то время как в главной осцилляции Малахитового зеленого принимает участие весь заряд. С этим и связана более глубокая окраска последнего. * Батохромный эффект при переходе от Кристаллического фиолетового к Метилловому зеленому можно объяснить аналогично. В ионе Метиллового зеленого (V), так же как в ионе Малахитового зеленого (III), весь катионный заряд



участвует в осцилляции по x -оси, так как четвертичная аммониевая группа не принимает участия в осцилляционной системе. Триен (VI) поглощает гораздо более низкие частоты, чем линейный триен (VII). В (VI) раскрытие центральной двойной связи вводит положительный или отрицательный заряд в остаток молекулы



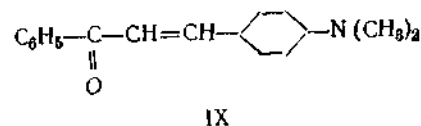
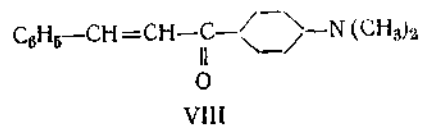
* [См. прим. редактора на стр. 411].

⁷⁰ См. стр. 411.

* [См. прим. редактора на стр. 411.]

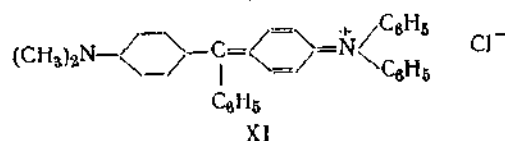
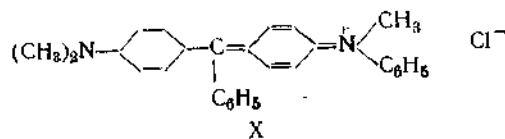
Иллюстрацией этого могут служить формулы (VIA) и (VIB); возрастание заряда, с осцилляцией которого связан цвет, приводит к батохромному эффекту.⁹

Другой пример представлен (VIII) и (IX); x -полоса для (IX) имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 4190 Å, для (VIII) — 3870 Å; y -полоса соответственно



2640 Å и 3030 Å, что связано с более высокой поляризуемостью по оси y -соединения (VIII).⁷⁵

Диаминотрифенилметановые красители содержат в спектре между 8000 и 2400 Å три основные полосы — x , y и x' (второго порядка). Если одну или более метильных групп в Малахитовом зеленом заменить фенолом, произойдет гипсохромное изменение, которое объясняется различием в основности диметиламино- и дифениламиногрупп. Величина $\lambda_{\text{макс}}$ x - и y -полосы несимметрично замещенных аналогов (X) и (XI) заметно отличается от вычисленных значений⁷⁶



На рис. 16 кривые 1 и 2 показывают спектры (X) и (XI) и дают возможность сравнить $\lambda_{\text{макс}}$ родственных симметричных красителей, изомерных с (X) и (XI).⁷⁷ Как установил Брукер, асимметрия этих красителей вызывает различную основность ауксохромных ато-

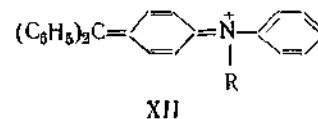
⁹ См. стр. 378.

⁷⁵ Katzellenbogen, Branch, JACS 69, 1615 (1947).

⁷⁶ «Брукеровская девиация» будет обсуждаться в дальнейшем.

⁷⁷ Tolbert, Branch, Berlenbach, JACS 67, 891 (1945); см. также Branch, Tolbert, Lewis, JACS 67, 1693 (1945); Katzellenbogen, Branch, JACS, 69, 1978 (1947).

мов азота; это различие основностей определяет решающим образом величину энергии сопряжения кольчатых систем, с которыми атомы азота непосредственно связаны или на которые они влияют. Однако в хиноидном ионе трифенилметанового красителя N-фенильная группа удлиняет цепь сопряжения, как это видно из (XII), и это



компенсирует батохромное влияние меньшей основности атома азота. Благодаря этому суммарный эффект здесь оказывается заметно меньшим, чем наблюдаемый при N-фенилировании анилина. При изучении кристаллов многоядерных ароматических углеводородов (например хризена) в поляризованном свете Кришна и Сезан⁷⁸ нашли, что для больших плоских молекул поглощение и флуоресценция максимальны, когда электрический вектор света параллелен их плоскости, и минимальны, когда — перпендикулярен.

В кристаллах, которые были пригодны для изучения оптической анизотропии (по их целостности, индивидуальности и кристаллическому состоянию), ориентация молекул определялась с помощью лучей Рентгена. Раман сделал следующее важное заключение: «типы молекулярных структур соединений углерода, которые способны быть окрашенными, должны также обладать исключительно высокой степенью анизотропии.⁷⁹ Таким образом, группы и структуры, необходимые для интенсивного поглощения света, одновременно повышают электрическую и магнитную анизотропию молекул».⁸⁰

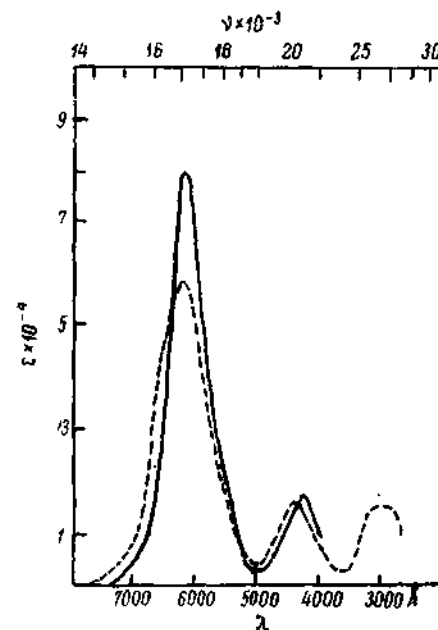


Рис. 16. Брукеровская девиация спектров поглощения в метиловом спирте соединений:

(X) ——— и (XI) - - - - -.

⁷⁸ Current Sci. (India) 3, 26 (1934); Proc. Indian Acad. Sci. 8A, 487 (1938).

⁷⁹ Nature 123, 494 (1929).

⁸⁰ Raman, Bhagavantam, Indian J. Phys. 4, 57 (1929).

В спектре поглощения антрацена (рис. 17) коротковолновая группа максимумов (*a, b*) и длинноволновые максимумы (*c, d*) связаны соответственно с активацией электронов (см. структуры XIII A, B и C), поляризующихся в двух взаимно перпендикулярных направлениях, находящихся в плоскости молекулы. Сравнивая спектры антрацена и 9-антральдегида (XIV), в котором альдегидная группа вызывает небольшой bathochromic сдвиг длинноволновой полосы с одновременным подавлением тонкой структуры, Джонс⁸¹ приходит к выводу, что длинноволновая полоса связана с электрическим моментом, направленным приблизительно в вертикальном направлении (*y*-полоса).

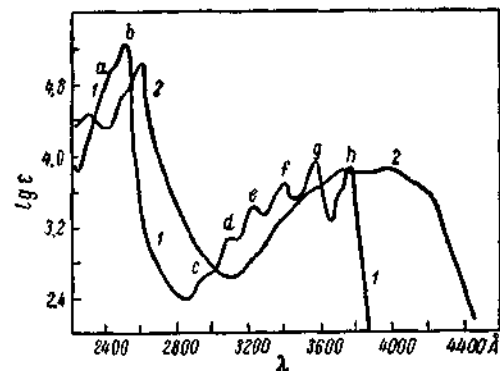
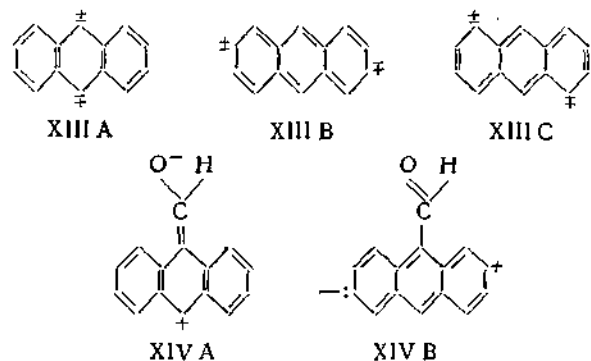


Рис. 17. Ультрафиолетовый спектр поглощения (1) антрацена и (2) 9-антральдегида в этаноле.

обладать значительно меньшей энергией и иметь большее значение в возбужденном состоянии 9-антральдегида, чем соответствующая структура антрацена (XIII A); в результате полоса поглощения, связанная с осью *y*, должна испытать значительно большее смещение, чем полосы, определяющиеся поляризацией в направлениях *x* и *z*. Разница в энергиях структур (XIII B) для антрацена и (XIV B) для 9-антральдегида должна быть относительно мала, и поэтому наблюдается смещение полосы в коротковолновую область (*x*-по-



⁸¹ Jones, JACS 67, 2127 (1945); Chem. Revs. 41, 353 (1947).

лоса). Этот вывод Джонса подтверждается еще и тем, что дипольные моменты структур (A) и (B) для антрацена (XIII) по расчету равны соответственно 15,0D и 34,50D. Интенсивность поглощения непосредственно связана с дипольными моментами и больший дипольный момент (B) ясно показывает, что *x*-поляризация обнаруживается коротковолновой полосой высокой интенсивности; *y*-поляризация, дающая меньший дипольный момент, вызывает длинноволновое поглощение малой интенсивности.^{81a}

Применяя метод молекулярных орбит к ультрафиолетовым спектрам поглощения для полиаценов от нафталина до пентацена, Коульсон⁸² нашел, что самые длинные волны связаны с переходом подвижных электронов симметричных уровней $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ и поляризации вдоль высоты молекулы. Вторая полоса связана с переходом $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и поляризацией по длинной части молекулы. Согласно теории Люиса — Кальвина, осцилляция с меньшей энергией должна распространяться по длине молекулы; как видно из изложенного ранее, это хорошо согласуется с цветностью полиенов, но оказывается неверным для полиаценов. Метод валентных связей,⁸³ в котором основное состояние и наименьшие возбужденные состояния рассматриваются как комбинация структур Кекуле, не может быть использован для оценки перехода в *y*-направлении. Однако если в этом методе учесть ионные структуры (например A, B и C для антрацена), как широко представленные в возбужденном состоянии,⁸⁴ выводы, получающиеся по методам валентных связей и молекулярных орбит, совпадают.^{82, 85} Структуры типа A важны для *y*-поляризации; B — главным образом для *x*-поляризации и C — для обеих. В то же время структура A содержит два бензольных кольца, C — только одно и B — ни одного; это указывает на относительно низкую энергию структуры A, вследствие чего *y*-переход имеет тенденцию к смещению в длинноволновую область.

ПОЛОСЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

По квази-классической теории Люиса и Кальвина возбуждение светом вызывает колебания электронов, распространяющиеся вдоль *x*- и *y*-осей. Это может рассматриваться как (квантованный) переменный ток, распространяющийся вдоль осей. Большое возбуждение вызывает вторичную осцилляцию с большей амплитудой. Есть случаи «запрещенных» возбужденных состояний, относящихся к другому основному состоянию (например имеющие различную

^{81a} Govinda Ran, Venkataraman, Current Sci. (India) 19, 9 (1950).

⁸² Proc. Phys. Soc. London 60, 257 (1948). См. также Kleivens, Platt, J. Chem. Phys. 17, 470 (1948).

⁸³ Förster, Z. physik. Chem. B41, 287 (1938).

⁸⁴ A. и B. Pullman, Experientia 2, 364 (1946).

⁸⁵ Craig, Compt. rend. 227, 126 (1948).

четность), и Люис установил, что такие переходы не обнаруживаются в обычных спектрах красителей. В кривых поглощения различных каротиноидов в ультрафиолетовой части есть полоса, которую Люис и Кальвин рассматривают как полосу второго порядка (x' -полоса). Характерные полосы в коротковолновой части спектров дифенилполиенов приняты аналогично за поглощение второго порядка.⁸⁶

Камлер⁸⁷ наблюдал вторые полосы ($\lambda_{\max} = 2040\text{--}2750 \text{ \AA}$) в спектрах ряда *n*-дизамещенных производных бензола и также определил их как x' -полосы; основные x -полосы имеют $\lambda_{\max} = 2620\text{--}4280 \text{ \AA}$. Полосы x' , которые так же, как и полосы первого порядка, связаны с основной осцилляцией всей молекулы в целом, обычно затемняются полосами частичной осцилляции. Однако в спектрах красителей, у которых x -полосы находятся в красной части, обнаруживаются ясно очерченные x' -полосы. Люис и Бигелейзен⁸⁸ нашли, что восемь красителей, приведенных в табл. III, обнаруживают четкие x' -полосы. В кривых Флуоресцина, Родамина В и Малахитового зеленого (см. рис. 15, кривая 3) были идентифицированы x' -полосы, которые удалось отличить от соседних y -полос с помощью метода флуоресцентной поляризации. Красители в табл. III представляют ряд, в котором ϵ'/ϵ довольно велико, а ν'/ν постепенно растет с увеличением длины волны полосы поглощения. Эта тенденция определяется по Люису и Кальвину потенциальной диаграммой электронных смещений в молекулах красителей, которые проходят влево и вправо от симметричного состояния.

ТАБЛИЦА III

Красители	Растворитель	$\nu/\text{см}^{-1}$	$\nu'/\text{см}^{-1}$	ν'/ν	ϵ'/ϵ
1. Флуоресцин	Разбавленная щелочь	20400	35100	1,72	0,144
2. Родамин В	Разбавленная щелочь	18000	32300	1,80	0,137
3. Кристаллический фиолетовый	Этанол	16940	32900	1,94	0,258
4. Гидроль Михлера	Ледяная уксусная кислота	16670	33300	2,00	0,165
5. Малахитовый зеленый	Этанол	16000	31700	1,98	0,197
6. Метиленовый синий	Этанол	15200	30700	2,02	0,109
7. Капри-синий	Этанол	15100	32750	2,17	0,153
8. Метиленовый синий (D'H ⁺⁺)	3M H ₂ SO ₄	13500	29500	2,20	0,110

Зависимость между геометрией молекул и их спектральными характеристиками подробно изучалась на каротиноидных пигмен-

тах.⁸⁹ Природный *транс*-каротиноид при нагревании или действии иода частично превращается в смесь *цис-транс*-изомеров, что вызывает падение интенсивностей и длин волн максимумов поглощения.⁹⁰ Во всех случаях стереоизомерии полиенов *транс*-формы,

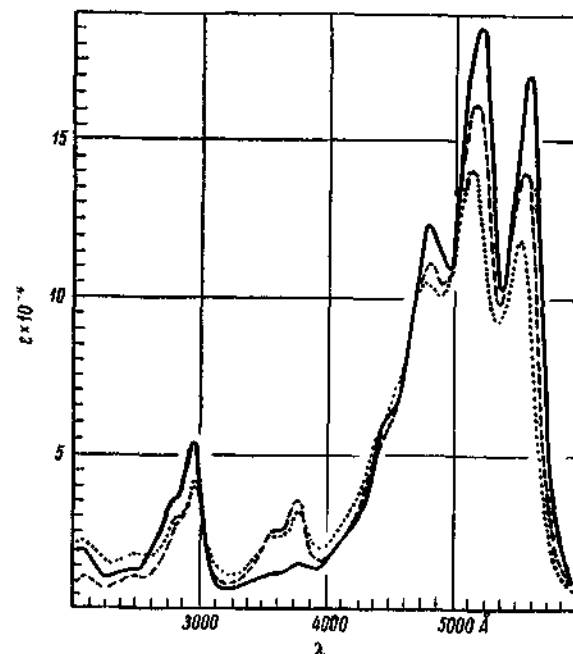


Рис. 18. Кривые молекулярных экстинкций ликопина в гексане:

— *транс*-форма; --- после 45-минутного кипячения в темноте; ... после обработки иодом при комнатной температуре.

обладающие более плоским строением, должны обладать большей глубиной и интенсивностью окраски.

Так, в области 3600 Å новый максимум поглощения («*цис*-пик») получается в том случае, когда *цис*-изомеризация прошла за счет одной или более двойных связей, так что укорачивание («завертывание») молекулы уже достигает заметных размеров. *Цис*-пик (рис. 18) обладает максимальной интенсивностью в неоликопине А (рис. 19). Цехмейстер и Паулинг дали теоретическое объяснение образования *цис*-пика, по которому наблюдаемый спектр поглощения света каротиноидов связан с переходом нормального электронного

⁸⁹ Zechmeister, Chem. Revs. 34, 267 (1944); Pauling, Helv. Chim. Acta 32, 2241 (1949).

⁹⁰ Pauling, Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe, 3, 203 (1939); Mulliken, J. Chem. Phys. 7, 364 (1939); Revs. Modern Phys. 14, 265 (1942).

⁸⁶ См. Heilbron, Jones, Raphael, JCS 139 (1944).

⁸⁷ JACS 68, 1184 (1946).

⁸⁸ JACS 65, 2107 (1943).

состояния в три возбужденных электронных состояния (рис. 20).⁹¹ Переход $0 \rightarrow 1$ связан с основной полосой поглощения (около 4700 Å на рис. 18 для ликопина), $0 \rightarrow 2$ — с *цис*-пиком и $0 \rightarrow 3$ —

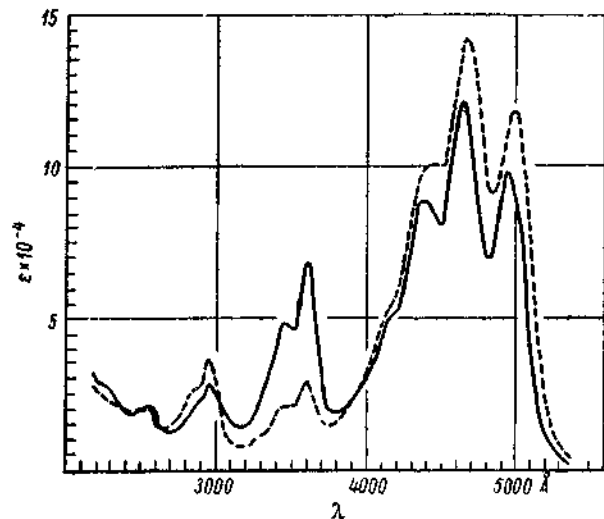


Рис. 19. Кривые молекулярной экстинкции неопокопина А: — без пленки; — после обработки пленкой.

с третьей полосой (около 2900 Å). Эти широкие полосы явно обнаруживают тонкую структуру. Квантово-механический расчет показывает, что три перехода вызывают осцилляцию электрического

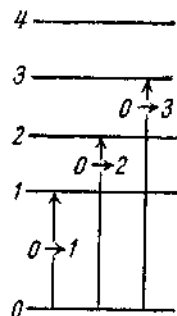


Рис. 20. Электронная энергия уровней молекулы каротиноида, связанная с тремя видами поглощения ($0 \rightarrow 1$ — основное поглощение; $0 \rightarrow 2$ — „*цис*-пик“ или первый обертоп; $0 \rightarrow 3$ — второй обертоп).

заряда вдоль ненасыщенной цепи; эти осцилляции могут распространяться тремя путями, показанными на рис. 21.

Простая осцилляция от начала до конца цепи соответствует переходу $0 \rightarrow 1$. Следующий вид — осцилляция электронов от начала и от конца цепи к середине и обратно; таким образом переход $0 \rightarrow 2$ не вызывает роста дипольного момента и поэтому не дает полосы поглощения в случае *транс*-молекулы или других

молекул с центром симметрии. Молекула, имеющая *цис*-строение за счет центральной двойной связи, условно показанная на рис. 22, об-

⁹¹ Zechmeister и др., JACS 65, 1940 (1943).

ладает дипольным моментом при переходе $0 \rightarrow 2$ вследствие ее изгиба; этот момент направлен перпендикулярно к линии АВ. Этот изомер должен показывать самый большой *цис*-пик среди всех возможных изомеров и позволяет отождествить ликопин с неопокопином А. *Цис*-пики обоих изомеров являются мало интенсивными: грубоприближенно

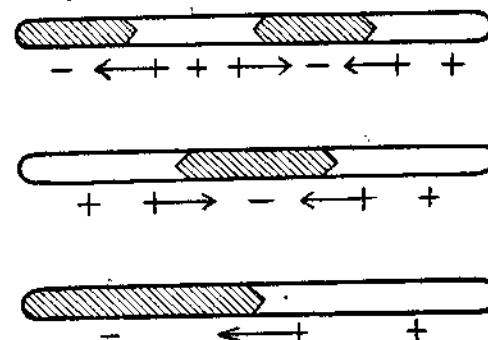


Рис. 21. Диаграмма, показывающая классические типы колебания подвижных „ненасыщенных“ электронов сопряженной системы вдоль цепи. Эти три типа вызывают три вида поглощения света у каротиноидов.

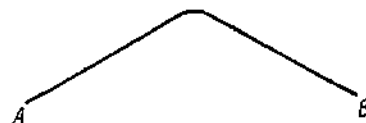
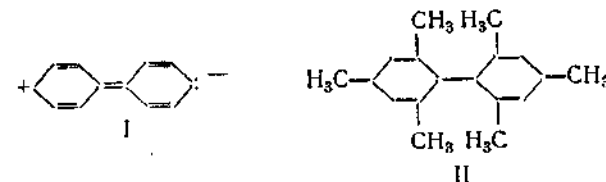


Рис. 22.

интенсивность их должна быть пропорциональна квадрату расстояния между центром сопряженной системы и средней точкой прямой, соединяющей оба ее конца.

СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, СОПРЯЖЕНИЕ И ЦВЕТ

Поскольку электронные осцилляции, захватывающие всю молекулу и вызывающие усиление поглощения света, зависят от сопряжения, стерические факторы, которые могут облегчать или подавлять сопряжение, оказывают влияние на цвет соединения. Это положение, найденное при сравнении падения поглощения света и стерического действия, подавляющего сопряжение, было установлено для многих соединений. Поглощение дифенила связано со структурами типа (I) в возбужденных состояниях молекулы. Пло-



ское строение необходимо для осуществления эффективного сопряжения, а стерические препятствия могут вызвать его нарушение. Если два бензольных кольца повернуты в разные плоскости, как в димезитиле (II), поглощение последнего ближе к мезитилу,

чем к дифенилу.⁹² Влияние на спектр поглощения усиливается по мере увеличения размеров блокирующих групп в *o*-положениях.⁹³

Антрацен, 9-фенил-антрацен и 9,10-дифенил-антрацен имеют очень близкие спектры поглощения, так как мезо-фенильные ядра не располагаются в одной плоскости с ядром антрацена и сопряжение, подобное тому, которое наблюдается в дифениле, является невозможным; однако спектры поглощения 1,4,9,10- и 1,4,5,8-тетрафенилантраценов, показывающие, что специфическое влияние фенильных групп вызывает искажение антраценового ядра, говорят в пользу того, что эти молекулы могут быть и одноплоскостными.^{94, 95} Однако здесь могут быть обсуждены и другие возможности.

Из кривых поглощения *транс*- и *цис*-стильбена (рис. 23)⁹⁶ видно, что *цис*-соединение поглощает большие частоты и дает меньшую интенсивность, чем *транс*. Молекула *транс*-стильбена является плоской и ее эффект сопряжения сказывается на положении интенсивности основной полосы.

Копланарности *цис*-стильбена мешают *o*-расположенные атомы водорода и в результате этого подавляется сопряжение и уменьшается поглощение света.⁹⁷

У дисазокрасителей, производных бензидина, можно усилить изоляцию частей молекулы по 1,1'-дифенильной связи, вызвав нарушение копланарности введением в *o*-положения к ней метильных групп.⁹⁸ Нелинейность 2,2'-диоксибензальазиновой молекулы вызывает разделение главной полосы поглощения 4,4'-изомера на две полосы — одну в области более коротких, другую — более длинных волн.⁹⁹

Есть случаи, при которых стерические препятствия для плоского строения красителя (например вытеснение двух ядер цианина из

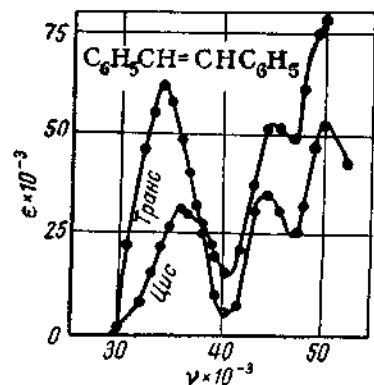
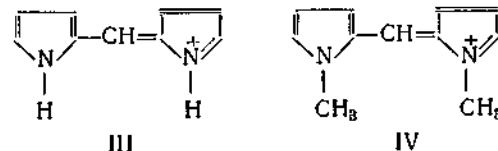


Рис. 23. Кривые поглощения *цис* и *транс*-форм Стильбена.⁹⁶

плоскости)¹⁰⁰ приводят к смещению максимума поглощения в длинноволновую область. Ион (III) имеет $\lambda_{\text{макс}} = 4700 \text{ \AA}$, в то время как (IV) имеет $\lambda_{\text{макс}} = 5100 \text{ \AA}$; (III) может быть плоским при незначительном изгибе N—H-связей,

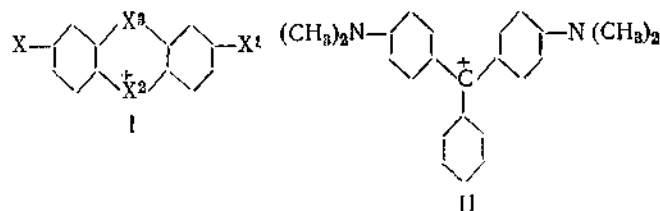


но метильные группы в (IV) препятствуют копланарности пиррольных колец. Выведение из плоскости увеличивает потенциальную энергию основного состояния (IV), так что различие между энергиями основного и возбужденного состояний падает и поглощение смещается в длинноволновую область.¹⁰¹

Сопряжение, копланарность и цвет связаны также со способностью красителей адсорбироваться целлюлозой (см. гл. XLI).

МЕТОДЫ РАСЧЕТА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Как уже сообщалось, квази-классическая теория Люиса—Кальвина позволила установить точную зависимость между длиной волны максимума поглощения и числом двойных связей для полиеновых соединений и симметричных цианинов. Теория предложила также количественное решение многих проблем, касающихся цвета красителей. Люис¹⁰² добился новых успехов для большого семейства красителей, имеющих общий скелет (I), вычислив длину волны главной полосы поглощения при помощи двух правил. Для более чем семидесяти красителей разница между вычисленным и найденным значением составляла менее 30 \AA .



Правила состоят в следующем: 1) длина волны тем больше, чем больше величина характеристического положительного заряда, приходящаяся на все ауксохромы (это вытекает из следующего правила, приведенного на рис. 25 (стр. 430): чем круче градиент

⁹² Pickett, Walter, France, JACS 58, 2296 (1936); см. также Ferguson, Robinson, JACS 71, 742 (1949).

⁹³ Williamson, Rodebush, JACS 63, 3018 (1941).

⁹⁴ Jones, JACS 67, 2127 (1946); Hirschberg, Trans. Faraday Soc. 44, 285 (1948).

⁹⁵ Изучение влияния стерических препятствий в производных нафталина см. Friedel, Orchin, Reggel, JACS 70, 199 (1948).

⁹⁶ Smakula, Wassermann, Z. physik. Chem. A155, 353 (1931).

⁹⁷ См. также Wiegand, Merkel, Ann. 557, 242 (1947).

⁹⁸ Brode, Morris, JACS 70, 2485 (1948); J. Org. Chem. 13, 207 (1948).

⁹⁹ Blout, Gofstein, JACS 67, 15 (1945).

¹⁰⁰ Brooker и др., Chem. Revs. 41, 325 (1947).

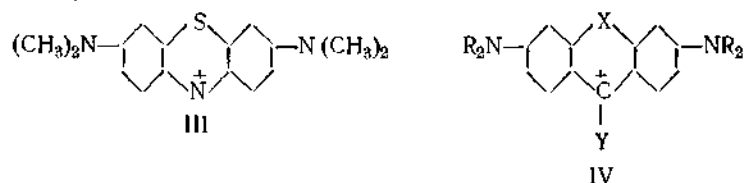
¹⁰¹ Brunings, Corwin, JACS 64, 593 (1942).

¹⁰² JACS 67, 770 (1945).

между крайними и средней электронными структурами, тем глубже окраска); 2) влияние различных групп на длину волны является аддитивным. Это второе правило является эмпирическим и неприменимо к таким большим и важным группам красителей, как азо-, индигоидные и антрахиноновые красители.

В соответствии с теорией Льюиса возбужденное состояние, вызываемое поглощением света, характеризуется осцилляцией электронного облака вдоль некоторой оси молекулы; в Малахитовом зеленом (II) первая полоса поглощения (χ -полоса) связана с горизонтальной осцилляцией, о чем уже говорилось ранее. Характеристический положительный заряд, формально находящийся на центральном углеродном атоме в (II), вследствие сопряжения распределен внутри иона, главным образом на двух ауксохромах $N(CH_3)_2$.

Так как все молекулы этого семейства имеют почти одинаковые горизонтальные размеры, принимается, что длина волны χ -полосы зависит только от величины характеристического заряда на двух ауксохромах. Те влияния, которые повышают этот заряд, увеличивают и длину волны, и наоборот — те влияния, которые понижают заряд, уменьшают длину волны. Легко убедиться, что это правило качественно согласуется с имеющимися данными. Например, если в (I) $X^2 = O, S$ или NR , то наблюдается смещение полосы поглощения в коротковолновую область; вследствие основного характера этих групп они приобретают часть характеристических зарядов, благодаря чему последний и становится меньшим на ауксохромах



Углубление цвета происходит, если в положении X^2 заменить CR на N . В первом типе (II) является одной из важных электронных структур молекулы; в Метиленовом синем же (III) имеет очень малое значение, так как азот обладает значительно меньшей тенденцией вести себя как кислота, и для Метиленового синего $\lambda_{\text{макс}} = 6650 \text{ \AA}$. При присоединении протона к центральному азоту Метиленового синего часть характеристического заряда от азота переходит в остаток молекулы, так что в сильной кислоте Метиленовый синий имеет $\lambda_{\text{макс}} = 7420 \text{ \AA}$.

Наблюдение, что изменение в X и X^1 или в X^2 и X^3 вызывает одинаковое изменение длины волны, независимо от характера молекулы (I), позволило Льюису получить аддитивные константы максимумов поглощения известных красителей, с помощью которых можно было рассчитать максимумы других соединений. Для этого

в качестве стандартного ауксохрома была взята группа NR_2 (причем небольшие изменения в длине волны, вызываемые различными алкил-аралкилгруппами, были оставлены без внимания), а в качестве стандартного красителя — краситель типа Малахитового зеленого (IV, в котором отсутствует X); приведенные константы находились путем внесения различных структурных изменений в молекулу красителя общей формулы (IV).

Хотя по химическому поведению O^- является более основным, чем NH_2 , в этом ряду красителей оба ауксохрома производят одинаковый эффект. Если λ -положение в незамещенном фенильном ядре Малахитового зеленого занято $\overset{+}{N}H_3$ или $\overset{+}{N}R_3$, индукционный эффект последних увеличит долю положительных зарядов на NR_2 -группах, и это увеличит длину волны поглощения. Если λ -положение занято SO_3^- -группой, то ее влияние такое же, как действие $\overset{+}{N}H_3$ - и $\overset{+}{N}R_3$ -группы, но несколько слабее. Этот эффект меньше, чем вызываемый нитрогруппой.

При o -замещении того же фенильного ядра Малахитового зеленого возникает интересный стерический эффект: фенильное ядро выводится из копланарной конфигурации и теряет значение в общем сопряжении молекулы. Вследствие этого растет положительный заряд NR_2 -групп с одновременным углублением цвета.

ТАБЛИЦА IV

Структурные изменения в IV	Смещение $\lambda, \text{ \AA}$
Замена R водородом	— 130
Замена обеих NR_2 -групп на O^-	— 690
$X=O$ или S	— 720
$X=NR$	— 1570
Замена CY на N	+ 1080
$Y = \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \overset{+}{N}R_3$	+ 140
$Y = \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} SO_3^-$	+ 60
$Y = \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} R$ ($R=CH_3, Cl$ и т. д.)	+ 110

Единственным классом красителей, в котором Льюис отметил заметное расхождение между наблюдаемым и вычисленным значением длины волны, оказались акридиновые красители (IV; $X=N$; $Y=H$). Это также единственный класс во всем семействе красителей общей формулы (I), в котором на обоих X^2 и X^3 сосредоточена значительная часть характеристического положительного заряда. Поэтому вероятно, что в акридиновых красителях

электронная осцилляция с меньшей энергией, вызывающая первую полосу, направлена не по горизонтальной, а по вертикальной оси. Вычисляемые значения при этом должны были бы относиться не к первой длинноволновой полосе, которая здесь является y -полосой, а ко второй или промежуточной полосе, которая представляет x -полосу. В действительности, для Акридинового желтого (солянокислого 3,6-диамино-2,7-диметилакридина) Форманек нашел вторую полосу при 4170 Å, близко расположенную к вычисленной Люисом 4110 Å.

«ВЫРОЖДЕНИЕ» КРАЙНИХ СТРУКТУР В СВЯЗИ С ПОГЛОЩЕНИЕМ

Если система может быть описана более чем одним состоянием с одинаковой энергией (например два состояния молекулы водорода), говорят, что они «вырождаются». Наибольшее электронное взаимодействие достигается при полностью «вырожденных» состояниях, и степень «вырождения» зависит от числа состояний с одинаковой энергией и от энергии других состояний, участвующих в сопряжении.

Красители, структуры которых «вырождены» в большой степени, обладают глубокой окраской. С другой стороны, если главные электронные структуры, которые в молекуле красителей вызвали нарушение симметрии, «вырождаются», поглощение должно сдвигаться в коротковолновую область. В симметрично построенных красителях, например в Малахитовом зеленом, крайние структуры с низкой энергией являются идентичными, и квантово-механическое их вырождение должно быть полным. Брукер изучал ряд цианиновых красителей, для которых невозможно представить две одинаковые крайние структуры, и обнаружил, что неидентичность крайних электронных структур может иметь большое влияние на поглощение красителей.^{36, 103}

Виниленовое смещение. Подобно дифенилполиенам, имеются другие типы соединений, содержащих сопряженные цепи, которые можно удлинить, вводя дополнительно виниленовые ($-\text{CH}=\text{CH}-$) группы. Такие красители имеют общую формулу $\text{A}(-\text{CH}=\text{CH})_n-\text{B}$, и, как уже обсуждалось при дифенилполиенах, увеличение числа n вызывает углубление цвета. Это виниленовое смещение, значение которого может меняться в зависимости от А и В.

Максимумы поглощения пяти таких рядов приведены на рис. 24. Первые два ряда (I и II) представляют симметричные полиметиновые красители, в которых последовательное смещение велико и смещение на одну виниленовую группу почти постоянно. Эти две серии не совпадают (конвергентны).

В последующих трех рядах (III, IV и V), которые описываются как конвергентные, bathochромное смещение на одну виниленовую группу значительно меньше, чем в предыдущих рядах, и последовательное смещение уменьшается по мере увеличения n . Таким образом в виниленовых рядах, для которых крайние структуры с низкой энергией «не вырождаются», максимум поглощения является конвергентным.

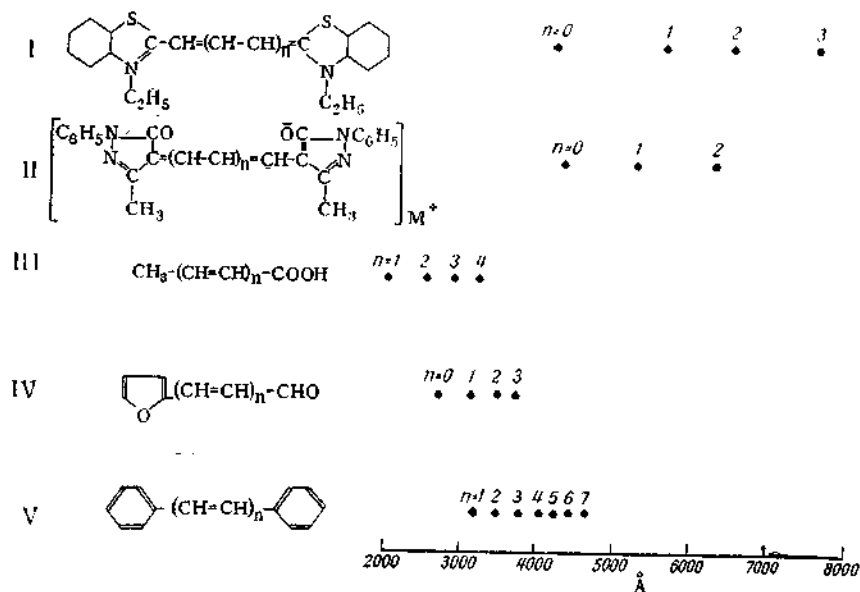


Рис. 24. Максимум поглощения в Å пяти виниленовых гомологов: ряды (I) и (II) — в метаноле; (III) и (IV) — в этаноле; (V) — в бензоле.

Квантово-механическое рассмотрение систем типа (VI) показывает, что когда цепь удлиняется, резонансное расщепление крайних структур одинакового энергетического уровня падает, как условно показано на рис. 25. Поэтому стабилизация падает по мере восхождения ряда; это важный пример углубления цвета в рядах с падающей энергией сопряжения. В полиенах (например V) энергия сопряжения растет вместе с глубиной цвета по мере увеличения n .

Для многих несимметричных цианинов, например (VII), $\lambda_{\text{макс}}$ вычисляется очень близко арифметически по значениям $\lambda_{\text{макс}}$ двух симметричных красителей (VI) и (VIII), по отношению к которым (VII) может рассматриваться как структурный гибрид. Однако если ввести нитрогруппу в положение 6 бензотиазольного кольца (VII), максимум поглощения нового красителя (IX) нельзя более рассчитать из максимумов (VIII) и (X), структурным гибридом которых является IX. При попытке расчета обнаруживается

³⁶ См. стр. 394.

¹⁰³ Revs. Modern Phys. 14, 275 (1942).

значительное отклонение $\lambda_{\text{макс}}$, наблюдаемого от вычисленного. Наблюдаемое поглощение находится в более коротковолновой области, причем расхождение растет вместе с n . Когда $n=2$, рас-

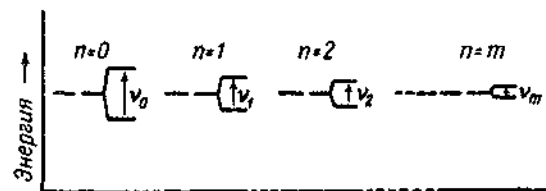
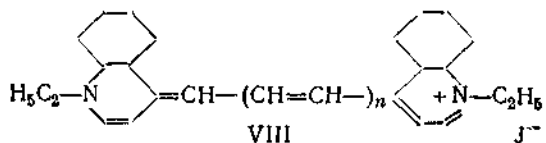
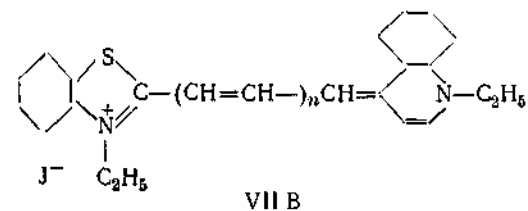
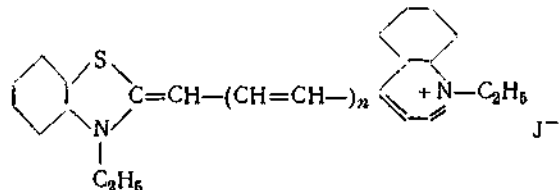
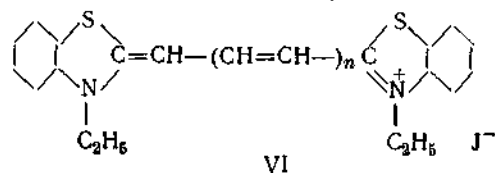


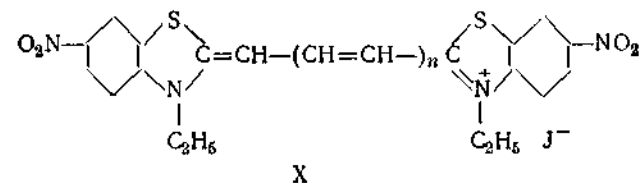
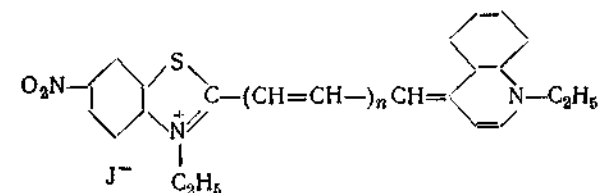
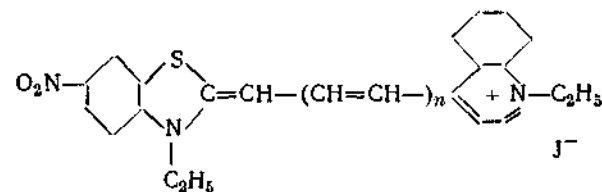
Рис. 25. Грубо-количественное изображение падения резонансного расщепления энергетических уровней виниленовых гомологов ряда симметричных цианиновых красителей (VI) (Брукер).

хождение так велико (675 Å), что несимметричный краситель поглощает в более коротковолновой области, чем оба родственных симметричных красителя.

Брукер показал, что расхождение («девиация») вызывается нарушением баланса основностей гетероциклических ядер в (IX),



вследствие уменьшения основностей бензтиазольной системы, вызванного нитрогруппой. Более высокоосновное хинолиновое

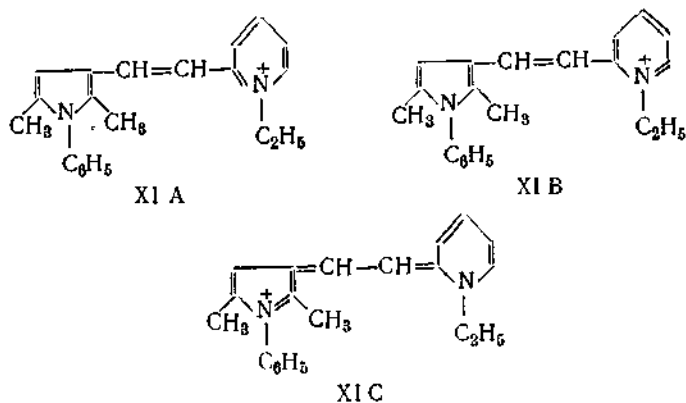


кольцо сильнее притягивает положительный заряд, структура (IXA) становится доминантной структурой красителя (IX), отчего ряд становится конвергентным.

Стабилизация колец добавочной двойной связью. Большее притяжение одним из гетероциклических колец положительного заряда в несимметричном цианине, которое носит название «Брукеровской девиации»,* не является идентичным с основностью, которую обычно понимают как средство к протону, хотя и связано с ней. При рассмотрении основных электронных структур иона несимметричного красителя, например (XI A, B и C), видно, что (A) и (B) имеют очень близкие структуры, различающиеся лишь в пиридиниевом кольце, обладающем меньшей энергией, чем

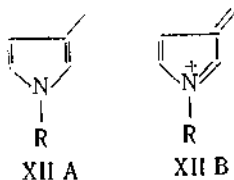
* [В 1937 г. А. И. Киприанов исследовал это явление, назвав его «гипсохромным смещением максимума поглощения»; ср. Киприанов и Пилигина. Ученые записки Харьковского Гос. Университета 10, 91 (1937); см. также А. И. Киприанов ДАН УССР, Отд. Физ.-Хим. и Матем. Наук 12, стр. 1 (1940). — Прим. редактора].

пирролиниевое кольцо (С). Система поэтому является невырождающейся и поглощает более короткие волны, чем вычисленные.



Особая стабилизация структур (А) и (В) производится бензойной стабилизацией пиридинового кольца; в (С) незаряженное пиридиновое кольцо обладает малой энергией сопряжения подобно дигидробензолу. Брукер обозначает особую стабилизацию, вызванную добавочной двойной связью в кольце буквами *adbs* (addition-double-bond stabilization). В симметричном цианине *adbs* каждого кольца одинакова; из несимметричных цианинов, например, (VII) не показывает девиации, так как оба его кольца обладают одинаковой или близкой к одинаковой *adbs*. Возрастание разницы между значениями *adbs* двух колец должно вызвать усиление девиации. Изучая большую группу несимметричных цианинов, в которых одно гетероциклическое кольцо не изменялось, а вместо второго вводилось пятнадцать различных гетероциклических систем, Брукер нашел, что девиация колеблется от 45 до 855 Å по мере возрастания *adbs* в соответствии с предсказаниями, вытекающими из исследования резонансных характеристик гетероциклических ядер.

Концепция *adbs* не всегда применима; так, в случае перехода от (XIIA) к (XIIВ) нет увеличения числа двойных связей в кольце¹⁰⁴

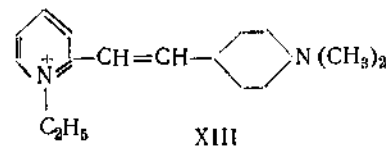


¹⁰⁴ Врукер, частное сообщение.

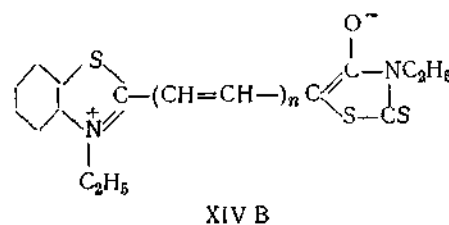
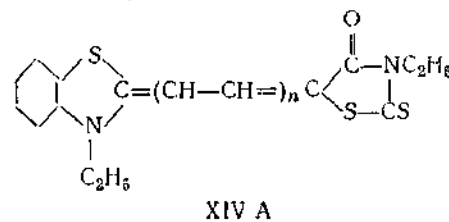
Сравнительно недавно Брукер¹⁰⁵ предложил для этих случаев название «N^{IV} минус N^{III} стабилизация», которая обозначает разницу в энергии стабилизации между кольцами с 4-ковалентным и 3-ковалентным азотом.

Об эффекте замещения в цианинах одного гетероциклического остатка другим можно судить, пользуясь обобщением в виде следующего правила: изменение структуры симметричного красителя вызывает малый эффект девиации; но такое же изменение структуры сильно-несимметричного красителя вызывает значительно больший эффект девиации. Иными словами, эффект девиации тем больше, чем меньше «вырождение» крайних структур и чем больше девиация соединения, взятого в качестве исходного продукта.

Брукер показал, что выводы, сделанные в его исследованиях несимметричных цианинов, применимы и в других конвергентных рядах, например для стерильных красителей (XIII)



Мероцианины (например XIV) представляют собой азотсодержащие гетероциклы, связанные с компонентой цепного или кольчатого строения, содержащей карбонильную группу. Поглощение вызывается осцилляцией электронов (А) ↔ (В). Структура (В) является

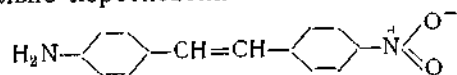


диполем и поэтому нормально должна иметь значительно большую энергию, чем (А); однако оба гетероциклических кольца в этой структуре имеют дополнительную двойную связь и *adbs* двух колец более или менее значительно увеличивает значение дипольной струк-

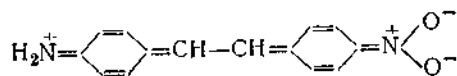
¹⁰⁵ JACS 67, 1881 (1945).

туры. Здесь интересно заметить, что в то время как высокая *adbs* азотсодержащих гетероциклов увеличивает их основность, высокая *adbs* колец, содержащих С=О группу, приводит к повышению кислотности.

Величина *adbs* колец полезна для оценки относительной стабильности электронных структур, как это было сделано для мероцианинов; ее можно в аналогичных случаях использовать и для других типов красителей. Так, в 4-нитро-4'-аминостильбене (XV) оба бензольных кольца имеют большую энергию стабилизации в беззарядной структуре (А), вследствие чего это соединение поглощает в относительно коротковолновой области.^{106, 107}

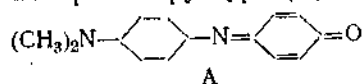


XV A

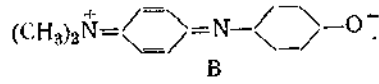


XV B

В Феноловом синем одной из причин глубокого цвета относительно простой молекулы является то, что резонансная стабилизация бензольного кольца имеет место и в беззарядной структуре (А) и в полярной структуре (В)¹⁵



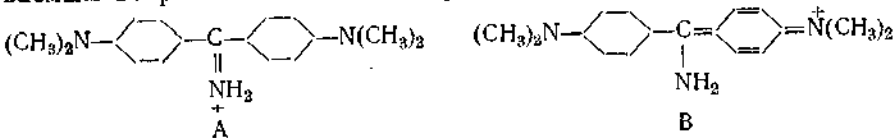
A



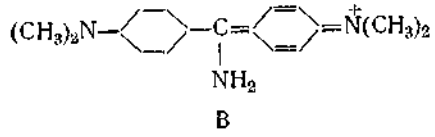
B

Феноловый синий

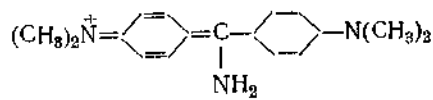
Относительно слабый цвет Аурамина также связан с рассматриваемым вопросом.¹⁰⁷ Ионный заряд может распределяться между



A



B



C

Аурамин

тремя атомами азота (см. А, В и С), и с учетом других соображений⁹ ясно, что структура (А) является наиболее выгодной,

¹⁰⁶ Calvin, Buckles, JACS 62, 3324 (1940).

¹⁰⁷ Brooker, Sprague, JACS 63, 3203 (1941).

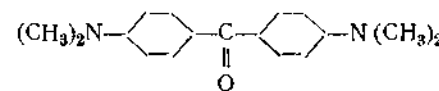
¹⁵ См. стр. 381.

⁹ См. стр. 378.

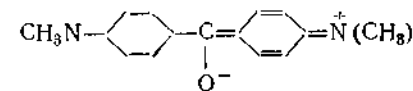
поскольку в ней оба бензольных кольца имеют бензонидное строение; поэтому Аурамин поглощает относительно высокие частоты.

Если аминогруппа ацилирована,¹⁰⁸ характеристический положительный заряд переносится полностью на диметиламиногруппы так, что структуры (В) и (С) стабилизируются и краситель приобретает синий цвет.¹⁰⁹

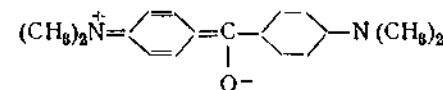
Реакционную способность групп и цвет многих органических соединений часто можно объяснить, если учесть относительное значение бензонидной и хинондной структур в сопряженной системе молекулы. Примером может служить отсутствие цвета у кетона Михлера (XVI). В переходах электронов (А, В, С), который определяет характеристику поглощения вещества, главной структурой должна быть (А), так как в ней оба кольца имеют бензонидное



XVI A



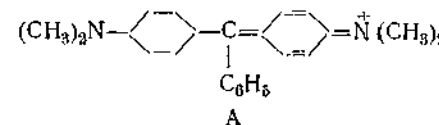
XVI B



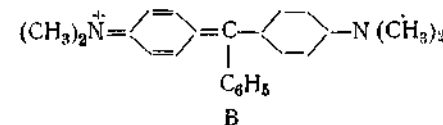
XVI C

строение; кроме того энергия разделения зарядов в структурах (В) и (С) также является фактором, понижающим их участие в сопряжении.¹⁰⁷

Связь глубины окраски с разностью энергии между крайними и переходной структурами. Адамс и Розенштейн,¹¹ а также Бари¹² предположили, что интенсивная окраска красителя, например Малахитового зеленого, связана с осцилляцией, описываемой структурами (А) и (В)



A



B

Ион красителя, таким образом, имеет, подобно бензолу, две структуры с малой энергией, с той разницей, что в красителе обе крайние структуры получаются при переносе заряда с одного конца молекулы на другой.

¹⁰⁸ Sempfer, Ann. 381, 234 (1911).

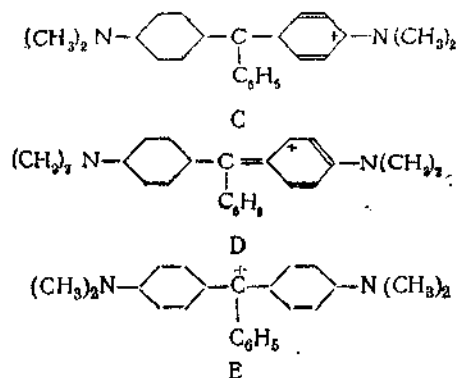
¹⁰⁹ Ср. Taylor, Baker, Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen, стр. 96, Oxford, 1937.

¹⁰⁷ См. стр. 434.

¹¹ См. стр. 379.

¹² См. стр. 379.

Паулинг,¹¹⁰ который обсуждал возможность такого переноса электронов с одного на другой конец молекулы по сопряженной цепи, установил ряд переходных стадий этого переноса, которыми являются карбониевые ионы (C, D и E)



Они значительно менее стабильны, чем аммониево-ионные структуры; однако, благодаря участию этих различных структур, разница в энергетическом уровне основного состояния и первого возбужденного состояния мала. Результатом этого является длинноволновое поглощение и зеленый цвет продукта; вероятность переноса вызывает большой момент, благодаря которому получается высокая интенсивность поглощения.

Изучение характеристик поглощения молекулы с учетом участия переходных структур в резонансе крайних структур позволяет объяснить различное поглощение света некоторыми красителями очень близкого строения.^{36, 103} На рис. 26 приведены два симметричных цианиновых красителя (XVII) и (XVIII) с одинаковой длиной цепи. Краситель (XVII) на концах цепи имеет тиазолиновые кольца, а краситель (XVIII) — тиазолные. В каждом случае можно представить две крайние структуры вместе с одной из переходных структур. В (XVII) карбониевая структура (B) обладает только несколько более высокой энергией, чем аммониевые структуры (A) и (C); уменьшение энергии стабилизации за счет колец, если положительный заряд переносится от N к C, невелик. Поэтому квантово-механическое расщепление энергетических уровней относительно велико, что вызывает поглощение света в более коротковолновой области; наблюдаемое $\lambda_{\text{макс}} = 4450 \text{ \AA}$. С другой стороны, в (XVIII) переход от структуры (A) к карбониевой структуре (B) сопровождается заметной потерей в энергии стабилизации кольца, из которого уходит положительный заряд. Поэтому, в отли-

чие от (XVII), в (XVIII) энергия (B) заметно выше, чем у крайних структур (A) и (C). Вследствие этого расщепление энергетических уровней в (XVIII) меньше и поглощение происходит в области более длинных волн (5425 \AA).

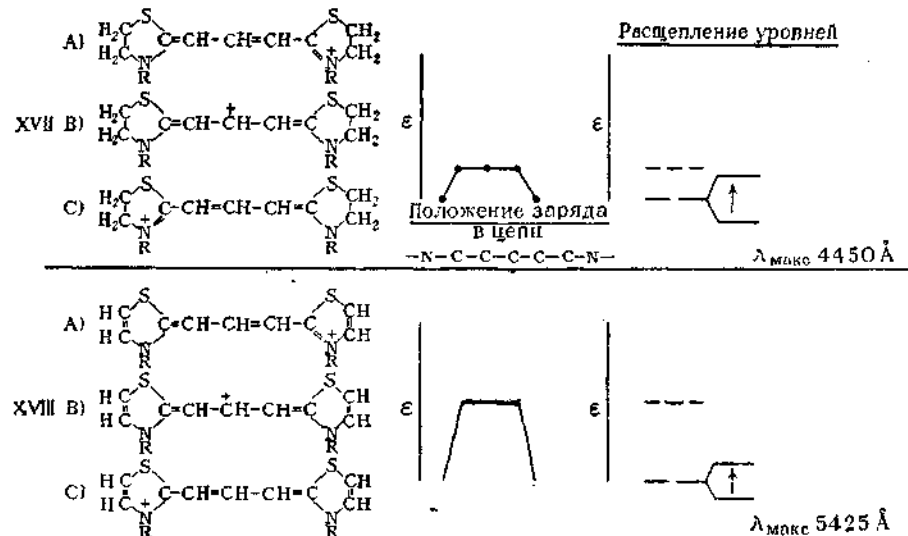


Рис. 26. Сравнение двух красителей близкого строения. Правило: чем круче энергетический градиент, тем глубже окраска (Брукер).

Как правило, среди симметричных красителей близкого строения глубже должны быть окрашены те, у которых различие в энергиях крайних и переходных резонансных структур больше.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Поскольку концепция резонанса позволила понять обширный ряд закономерностей, связывающих строение молекул и их спектры поглощения, можно попытаться использовать более количественный подход для изучения ограниченных рядов соединений.

Спектры поглощения бензола и многоядерных ароматических соединений. Изучение спектра ароматических углеводородов и их производных очень важно для химии красителей, так как большинство красителей является производными ароматических углеводородов.

Спектры поглощения отдельных углеводородов измерялись^{111, 81, 94} с тем, чтобы полученные характеристики отдельных

¹¹⁰ Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 25, 577 (1939).

⁸⁶ См. стр. 394.

¹⁰³ См. стр. 428.

¹¹¹ Cp. Jones, Chem. Revs. 32, 1 (1943).

⁸¹ См. стр. 418.

⁹⁴ См. стр. 424.

систем конденсированных колец использовать для идентификации углеводов, обладающих, например, карциногенным действием.^{84, 112} Из табл. V (стр. 439) ясно, что длина волны полосы поглощения растет с увеличением числа бензольных колец. Это наблюдение позволило высказать некоторые правила об углублении цвета красителей; например в области азокрасителей хорошо известно, что производные нафталина окрашены глубже, чем их бензольные аналоги. Батохромное смещение больше у линейных углеводов, чем у их ангулярных изомеров.

Клар¹¹³ нашел, что для ряда линейных бензоидных углеводов максимум поглощения с наименьшей частотой (ν_p) находится из уравнения (I)

$$\sqrt{\frac{R_p}{\nu_p}} = n \quad (I)$$

в котором R_p — числовая константа и n — число бензольных колец. Реакционная способность (например по отношению к кислороду в присутствии света, действию малеинового ангидрида и т. д.) линейно-конденсированных кольчатых систем также растет вместе с числом колец.

Спектры поглощения некоторых ароматических углеводов были рассчитаны методами квантовой механики. Для молекулы бензола были использованы оба метода расчета — метод молекулярных орбит (МО- или ЛКАО-метод) и метод валентных связей (ВС-метод или метод атомных орбит — АО-метод). В первом методе орбиты π -электронов (электроны «ароматического секстета») рассматривались и рассчитывались по нескольким низшим орбитам, получаемым линейными комбинациями шести равных атомных р-орбит с учетом копланарности кольца. Во втором методе использовалась концепция квантово-механического взаимодействия между валентными связями структур, причем энергетический уровень^{114, 115} вычислялся в единицах параметра α , получаемого сравнением теплоты гидрирования бензола и циклогексadiens. Энергия структуры уменьшается на $-\alpha$ (α является отрицательной), когда два электрона соседних атомов образуют ковалентную связь, и повышается на $-\alpha/2$, если они не спарены. Поэтому энергия одиночной структуры Кекуле меньше на $-1,5\alpha$ (т. е. энергия меняется от 0 до $+1,5\alpha$) по сравнению со структурой, содержащей только ординарные связи. При сопряжении идентичные энергетические уровни

⁸⁴ См. стр. 419.

¹¹² Сопоставление электронной структуры и карциногенной активности многоядерных углеводов, см. Pullman, Bull. assoc. franç. étude cancer, 34, 245 (1947).

¹¹³ Ber. 73, 81, 104, 596 (1940); 76, 257, 458 (1943).

¹¹⁴ Sklar, J. Chem. Phys. 5, 670 (1937); 7, 984 (1939); 10, 135, 521 (1942); Revs. Modern Phys. 14, 232 (1942).

¹¹⁵ См. также Förster, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939).

двух «вырождающихся» структур Кекуле расщепляются на более низкий энергетический уровень (основное состояние) и более высокий энергетический уровень (первое возбужденное состояние), которые рассчитываются сложным математическим способом, причем разница составляет $2,4\alpha$.¹¹⁶ Отсюда вытекает, что частота поглощения первого максимума поглощения должна составлять $2,4\alpha/h$; если принять α за 49 ккал на моль, то длина волны полосы поглощения должна составлять 2450 \AA , что хорошо совпадает с найденной — 2550 \AA .

Аналогичный квантово-механический расчет был сделан для ряда многоядерных ароматических углеводов с учетом числа и относительного значения различных электронных структур в сопряжении молекулы. Вычисленные и найденные длины волн первого максимума поглощения приведены в табл. V.²⁸

ТАБЛИЦА V

Длина волны первой полосы поглощения углеводов, вычисленная методом ВС

Углеводород	$\lambda_{\text{макс}}$ в \AA Вычислено		Найдено
	Склером	Форстером	
Бутадиен	1900	—	2100
Гексатриен ¹¹⁷	2570	—	2600
Октатетраен ¹¹⁷	3120	—	3020
Фульвен	3 ¹ 50	—	3650
Бензол	2470	2450	2600
Циклоскатетраен ¹¹⁸	3320	3860	4000
Стирол	2570	—	2850
Азулен	6910	7800	6990
Нафталин	2680	2950	2750
Дифенил	2570	—	2515
Антрацен	—	3650	3700
Фенантрен	—	3000	3400
Нафтацен	—	4500	4600
Пирен	—	3450	3300
Пентацен	—	5450	5800

Так как наблюдается хорошее совпадение между найденными и вычисленными значениями, несмотря на приближенность математической обработки необходимо отметить, что избранный метод широко учитывал лишь ковалентные структуры и пренебрегал

¹¹⁶ Разница между этим значением и $-1,5\alpha$ для низшей энергии одиночной структуры Кекуле, составляющая $-0,9\alpha$, представляет энергию сопряжения. Если учесть не имеющие большого значения в сопряжении бензола структуры Дьюара, энергия сопряжения получается несколько большей.

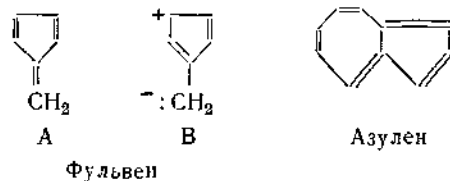
²⁸ См. стр. 385.

¹¹⁷ М. Ковнер, Acta Physicochim. 19, 385 (1944); ср. ДАН 35, 54 (1932).

¹¹⁸ Maccoll, Nature 157, 695 (1946).

ионными структурами. Значение такого ограничения в приложении к молекулам красителей уже обсуждалось ранее. Полосы поглощения связаны с возбужденными состояниями, включая ионные структуры, которые не учитываются при вычислении по этому методу; поэтому расчет и не дает с необходимой точностью положение первого максимума поглощения. Можно полагать, что начало поглощения должно обнаружиться при длине волны большей, чем вычисленная. Доудел, Пульман и другие внесли изменения в метод валентных связей (метод «молекулярных диаграмм»), позволившие при расчете учесть возбуждение структуры.^{84, 85, 119}

Фульвен и октатетраен (по сравнению с бензолом) и азулен (по сравнению с изомерным нафталином) показывают зависимость поглощения света от относительной стабилизации основного и возбужденных состояний, но не от «энергии сопряжения», о чем говорилось ранее. Если сопряжение стабилизирует возбужденное состояние больше, чем основное состояние, поглощение смещается в длинноволновую область. Структуры Кекуле играют большую роль в резонансной стабилизации бензола и поэтому разница между энергией основного и первого возбужденного состояния настолько велика, что поглощение происходит в ультрафиолетовой области. В случае фульвена главной структурой основного состояния является (A), в то время, как первое возбужденное состояние стабилизируется резонансом ионных структур типа (B); поэтому фульвен поглощает в видимой области и имеет желтый цвет



Циклооктатетраен^{118, 120} имеет энергию сопряжения 12 ккал, в то время как бензол имеет 41 ккал; первый поглощает более длинные волны. Меньшая стабилизирующая энергия циклооктатетраена связана с неплоским строением кольца или с потерями в возбужденном состоянии. Подобные же рассуждения относятся и к азулену,¹²¹ который имеет синий цвет и обладает энергией сопряжения 46 ккал/моль по сравнению с 77 для нафталина.

Ароматические гетероциклы. Так как гетероциклические системы часто встречаются в красителях, уместно привести данные об их

⁸⁴ См. стр. 419.

⁸⁵ См. стр. 419.

¹¹⁹ P. и R. Daudel, J. Chem. Phys. 16, 639 (1948)

¹¹⁸ См. стр. 439.

¹²⁰ Prosen, Johnson, Rossini, JACS 69, 2068 (1947).

¹²¹ Heilbronner, Wieland, Helv. Chim. Acta 30, 953 (1947); см. также Манп, Platt, Klevens, J. Chem. Phys. 17, 481 (1949).

спектрах.¹²² Основные данные, собранные Брауде,³⁵ приведены в табл. VI.

ТАБЛИЦА VI

Характеристики поглощения гетероциклических систем

Гетероциклические системы	$\lambda'_{\text{макс}}$ Å	$\epsilon'_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$ Å	$\epsilon_{\text{макс}}$
Пиррол	~ 2100	15,000	2400	300
Фуран	~ 2000	10,000	2500 т	1
Тиофен	—	—	2350	4500
Имидазол	< 2100	> 5000	—	—
Тиазол	—	—	2400	4000
Индол	2150	25,000	2650 т	6300
Тионафтен	2250	30,000	2600 т	10,000
Карбазол	—	—	2420	24,000
			2910	1900
Дифениленоксид	—	—	2500 т	20,000
			2800 т	16,000
Пиридин	1950	7500	2500 т	2000
Пиримидин	—	—	2450 т	3000
Хинолин	—	—	2750 т	4500
Изохинолин	—	—	3110 т	6300
			2620 т	2300
1, 2, 3-Бензтриазол	—	—	3180 т	3200
			2700 т	4500
Акридин	2500	160,000	3600 т	1000
Феназин	2500	120,000	3700	1600

Примечание: «т» обозначены полосы, обнаруживающие тонкую структуру.

Гетероциклические системы, в которых атом азота замещает метиновую группу, имеют спектры, близкие к спектрам углеводов. Интенсивность иногда бывает больше у азотсодержащих гетероциклов, однако разница невелика. Большая поляризуемость азометиновой связи, по сравнению с этиленовой, обнаруживающаяся, например, при сравнении цвета стильбена и бензальанилина, играет малую роль в циклических резонаторах.

Шифрин¹²³ рассчитал длину волны первой полосы поглощения пиридина, хинолина, акридина и феназина, считая что атом азота в гетероциклической молекуле аналогичен СН-группе и содержит один π -электрон.

Маккол¹²⁴ проверил утверждение об эквивалентности атома азота и СН-группы, изучая спектры поглощения бензола, пиридина и пиримидина в газовой фазе, причем обнаружил батохромный

¹²² См. Cavaliere и др., JACS 70, 3875 (1948); Steck, Ewing и др., JACS 70, 3410 и предыдущие сообщения; JACS 69, 801 (1947); JACS 70, 2818 (1948).

³⁵ См. стр. 392.

¹²³ ДАН СССР 29, 27 (1940).

¹²⁴ JCS 670 (1946).

сдвиг, усиливающийся по мере последовательного замещения СН-групп азотом.

Квантово-механическая обработка спектральных данных несимметричных цианинов. Данные Брукера были подвергнуты квантово-механической обработке Склером,¹²⁵ который получил уравнение, согласующееся с обобщениями, найденными эмпирически.

Если e_1 и e_2 — энергетические уровни крайних структур несимметричного цианина, «невырождаемость» будет составлять $e_1 - e_2$. Если перенос энергии в двух связанных с предыдущим красителем симметричных цианинах равен $\alpha\sigma N_1$ и $\alpha\sigma N_2$, то вычисляемое среднее значение равно $\left(\frac{\alpha\sigma N_1 + \alpha\sigma N_2}{2}\right)$. Употребляя ряд допущений, перенос энергии в несимметричном цианине ΔE_N , вызывающий наблюдаемое поглощение, можно выразить уравнением (2)

$$2\Delta E_N = [(e_1 - e_2)^2 + (\alpha\sigma N_1)^2]^{\frac{1}{2}} + [(e_1 - e_2)^2 + (\alpha\sigma N_2)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Брукеровская девиация, выраженная в частоте, должна быть пропорциональна разнице между ΔE_N и $\frac{\alpha\sigma N_1 + \alpha\sigma N_2}{2}$. Из уравнения вытекают три следствия, которые согласуются с экспериментально найденными.

1. Величина $(e_1 - e_2)^2$ является положительной и наблюдаемые частоты поглощения должны быть всегда больше, чем арифметически вычисленные; иными словами, девиация всегда должна быть направлена в сторону коротких волн.

2. Величина $(e_1 - e_2)^2$ должна расти вместе с ростом «невырождаемости» крайних структур; поэтому девиация растет с ростом асимметрии молекулы.

3. В виниленовых гомологах серии несимметричных цианинов, например (IX), $(e_1 - e_2)$ надо было бы считать постоянной для всех значений n ; однако величины $\alpha\sigma N_1$ и $\alpha\sigma N_2$ уменьшаются вместе с n и поэтому девиация возрастает с ростом длины цепи.

Уравнение позволяет также объяснить «правило восприимчивости». Последнее состоит в том, что электронное взаимодействие $\alpha\sigma$ и разность энергий $e_1 - e_2$ входят в перенос энергии в виде квадратного корня из суммы квадратов. Когда разность $e_1 - e_2$ мала по сравнению со значением $\alpha\sigma$, увеличение $e_1 - e_2$ оказывает меньшее влияние на величину ΔE_N , чем в том случае, когда $e_1 - e_2$ близко по значению к $\alpha\sigma$.

Изложенное иллюстрируется на рис. 27, взятом из статьи Герцфельда и Склера,¹²⁵ в котором представлена зависимость переноса энергии от $e_1 - e_2$ при фиксированных значениях $\alpha\sigma N_1$ и $\alpha\sigma N_2$ (по-

следние на рис. 27 взяты равными). Ясно, что вследствие квадратичной зависимости эффект переноса энергии при возрастании $e_1 - e_2$ на величину Δe будет значительно меньше, если значение $(e_1 - e_2)$ равно нулю или мало, чем если оно будет вполне заметным.

Квантово-механический расчет идеализированных систем.

Квантово-механический расчет был выполнен Форстером¹²⁶ для двух моделей. Одна представляла собой сопряженную цепь из нечетного числа СН-групп с ауксохромами типа NH₂ или OH на обоих концах, представленную в цианинах. Другая была аналогична, но с ответвляющейся цепью в середине, представляя [C(C₆H₅)₃]⁺ и его моно-, ди- и тризамещенные производные.

Обе модели поглощали в длинноволновой области при увеличении длины цепи и силы ауксохромных групп в соответствии с известными свойствами окрашенных соединений. Теоретически правило замещения выводится на основании того, что при введении первой ауксохромной группы полоса поглощения незамещенного иона разделяется на два участка, один в области коротких, другой — длинных волн. При введении второй ауксохромной группы оба участка смещаются в длинноволновую область; при введении третьего ауксохрома оба участка сливаются в один с промежуточной волной поглощения. Модели оказались пригодными в качестве отправной точки для расчетов многих усложненных систем.

Бейлис^{127, 128} предложил «металлическую» модель для спектров сопряженных полиенов. π -Электроны, принадлежащие двойным связям *транс*-сопряженных полиенов, представляют собой единый электронный газ в поле однородной потенциальной энергии, длина которого приблизительно равна длине сопряженной системы. Были установлены энергетические уровни, правило подбора и переход интенсивностей. Модель показала, что сила осциллятора главной полосы поглощения *транс*-сопряженных полиенов определяется формулой $f = 0,134(2N + 1)$, где N — число двойных связей. Вычисленные значения хорошо совпадают с экспериментально найденными. В отличие от методов валентных связей и молекулярных орбит, в этом

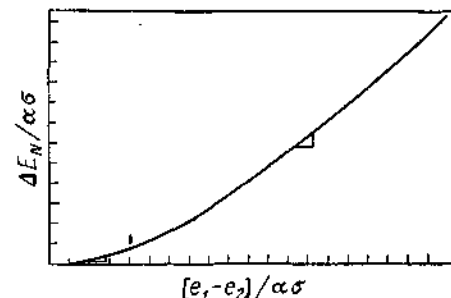


Рис. 27. Зависимость переноса энергии ΔE_N от разности энергий $e_1 - e_2$. Каждое деление шкалы представляет одну десятую. Абсцисса идет от 0 до 1,9, ордината от 1,0 до 2,2.

¹²⁵ Z. Physik. Chem. B47, 245 (1940); Z. Elektrochem. 47, 52 (1941).

¹²⁷ J. Chem. Phys. 16, 287 (1948); 17, 1353 (1949).

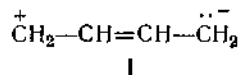
¹²⁸ C. M. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484 (1949) — о применении модели свободного электронного газа для полиаенов.

¹²⁵ J. Chem. Phys. 10, 521 (1942); Herzfeld, Sklar, Revs. Modern Phys. 14, 294 (1942).

методе не нужно использовать эмпирические параметры. Кун¹²⁹ критикует свободно-электронную модель в ее применении к полиенам, но находит, что она приблизительно соответствует ряду других окрашенных молекул, например симметричным карбоцианинам, у которых две электронные структуры катиона эквивалентны. Он показал, что можно рассчитать положение максимума поглощения симметричных полиметинов, синего гидрола Михлера и его производных, Малахитового зеленого и других трифенилметановых красителей, используя модель молекулы красителя, аналогичную свободно-электронной модели металлов. Подобным же образом были рассмотрены порфирины и фталоцианины. На основе этой модели Кун рассчитал также силу осциллятора и интенсивность первой полосы поглощения.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Проблема интенсивности полос поглощения и ее связи со строением поглощающих свет молекул является значительно более сложной, чем проблема частоты поглощения и строения, в изучении которой были достигнуты значительные успехи. Интенсивность поглощения так же, как и длина волны, связана с электронными состояниями молекулы, однако количественное изучение этого вопроса проведено в значительно меньшей степени. Если длина волны полосы поглощения зависит от инкремента энергии электронного перехода, с которым связано поглощение света, то интенсивность поглощения определяется вероятностью этого перехода. У бутадиена интенсивность поглощения на одну двойную связь больше, чем у этилена, и вообще в большинстве случаев интенсивность поглощения растет с увеличением длины сопряженной цепи. Высокая интенсивность теоретически связана со структурами (например I) с большим дипольным моментом,^{130, 131} имеющими большое значение в первом возбужденном состоянии



Ионный заряд, занимающий различные положения в главных электронных структурах, например катионов основных красителей Малахитового зеленого, Кристаллического фиолетового и Метиленового синего, повидимому связан с интенсивным поглощением. Паулинг¹³² теоретически вывел, что эта интенсивность поглощения достигается при заметной разнице в положении заряда в различных структурах.

¹²⁹ J. Chem. Phys. 16, 840 (1948); 17 1198 (1949); Helv. Chim. Acta 31, 1441 (1948).

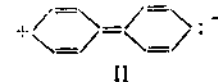
¹³⁰ Mulliken, J. Chem. Phys. 7, 121 (1939).

¹³¹ Reports on Progress in Physics 8, 231 (1941).

¹³² Gilman's Organic Chemistry, 2-ое изд. II, гл. 26. New York, 1943.

Интенсивность поглощения в расчете на одно бензольное кольцо в дифениле больше, чем в бензоле, и растет в ряду бензол < нафталин < антрацен и т. д. Интенсивность полосы поглощения показывает, что переход «разрешен». Если «запрещенный» переход становится «частично разрешенным», появляется очень слабое поглощение. Это имеет место в случае перехода, связанного с полосой при 2600 Å для бензола, которая получается благодаря частичному нарушению гексагональной симметрии электронных орбит при колебательном возбуждении углеродного скелета кольца. Родебуш⁹³ и другие показали, что стерическое подавление сопряжения в дифениле при *o*-замещении вызывает в спектрах поглощения большее снижение интенсивности полос поглощения, чем смещение этих полос в коротковолновую область.

Мулликен¹³³ объяснил это наблюдение. Первая полоса поглощения дифенила, обладающая большой интенсивностью, связана с переходом в возбужденное состояние, которое представляет собой одну из ионных структур (II). Первая полоса поглощения бензола с ма-



лой интенсивностью связана с переходом в возбужденное состояние, которое главным образом получается из резонанса структур Кекуле. В непланарных дифенилах ионная структура (II) является менее стабильной, чем в самом дифениле. Поглощение смещается в коротковолновую область; однако, так как бензольные кольца теперь не имеют эффективного сопряжения друг с другом, усиливается поглощение, свойственное самому бензолу, и сохраняется поглощение при длине волны, характерной для дифенила, но значительно меньшей интенсивности.¹³⁴

Чако и Форстер^{115, 135} попытались теоретически рассчитать интенсивность и ширину полос поглощения. С помощью классической теории процесса поглощения света Чако нашел зависимость между полушириной полосы поглощения (расстояние на кривой между точками, где $\epsilon = 1/2\epsilon_{\text{макс}}$), частотой (ν_j), «силой осциллятора» — f_j и величиной (γ_j), характеризующей размеры полосы.

В классической теории f_j представляет число электронов в молекуле, которые вызывают поглощение света, а в квантовой теории эта величина трактуется как вероятность перехода. Полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях являются слабыми по

⁹³ См. стр. 424.

¹³³ Приведено в ссылке²⁸, см. стр. 385.

¹³⁴ J. Chem. Phys. 2, 644 (1934).

¹¹⁵ См. стр. 438.

¹³⁵ См. также ссылку²⁰ и Morton, Annual Repts. Chem. Soc. London 38, 7 (1941).

сравнению с полосами в дальнем ультрафиолете, которые связаны с коэффициентом преломления. Из теории дисперсии следует, что если e — заряд и m — масса электрона

$$2n^2k = \frac{e^2}{\pi m} N' \frac{f_j \gamma_j \nu}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu_j^2 \nu^2} \quad (1)$$

Так как $\epsilon = 4\pi nk/\lambda$ и $N' = N\mu$ ($\mu = \text{молекулы/мл}$)

$$\epsilon = \frac{2e^2}{cm} \frac{N}{n} \frac{f_j \gamma_j \nu^2}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu_j^2 \nu^2} \quad (2)$$

Для узкой полосы

$$\int \epsilon d\nu = \frac{\pi e^2}{cm \nu_j^2} \cdot \frac{N}{n} \cdot f_j \quad (3)$$

которая не зависит от γ .

Из этого вытекает, что

$$\epsilon_{\text{макс}} = \frac{2e^2 N}{cm \nu} \cdot \frac{f_i}{\nu^2} \cdot \frac{1}{\gamma_j} \quad (\nu = \nu_j) \quad (4)$$

или

$$\gamma_j \epsilon_{\text{макс}} = \frac{2}{\pi} \int \epsilon \cdot d\nu \quad (5)$$

Если γ не зависит от ν по всей полосе, полуширина $\Delta\nu = 2\gamma$. Эти уравнения применимы для газообразного состояния, в то время как интенсивность обычно измеряется в растворе, вследствие чего необходимы соответствующие поправки. Чако считает, что влияние растворителя нельзя учесть, так как Лоренц-Лоренцевские силы, действующие на поглощающие свет молекулы, вызывают поляризацию окружающих молекул. Мулликен и Рике¹³¹ предложили принимать коэффициент преломления растворителя за 1 и не вносить поправки. Из уравнения (1), если принять, что один электрон на молекулу участвует в поглощении и что полуширина полосы $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$, вычисляется $\epsilon_{\text{макс}} \sim 10^5$. Это верхний предел наблюдаемых значений поглощения в видимой и ближайшей ультрафиолетовой области, причем то же значение можно рассчитать, пользуясь квантовой механикой. Для большинства веществ наблюдаемое значение $\epsilon_{\text{макс}}$ значительно меньше этой величины. Брауде^{135а} рассчитал коэффициенты экстинкции возможных переходов для различных эффективных «хромофорных рядов» и их направление поляризации при поглощении света; для полиенов и многоядерных ароматических углеводородов вычисленные и найденные значения хорошо совпали.

¹³¹ См. стр. 444.

^{135а} JCS 379 (1950); Nature 155, 753 (1945).

Мулликен^{130, 131, 136} рассмотрел в квантово-механическом аспекте интенсивности поглощения, используя метод молекулярных орбит. Большинство полос поглощения в видимой и ближайшей ультрафиолетовой области может характеризоваться переходом от нормального или гомополярного состояния (N) к ионному возбужденному состоянию (V_1). Согласно методу молекулярных орбит переход происходит благодаря перемещению π -электронов из связей молекулярных орбит в несвязанное состояние. Интенсивность поглощения в основном связана с наибольшей длиной волны перехода ($N \rightarrow V_1$). Изучая с этой точки зрения спектры поглощения каротиноидов, Мулликен установил, что «чем длиннее молекула, тем больше интенсивность, сосредоточенная в длинноволновой части спектра, и тем интенсивнее цвет». В случае некоторых простейших молекул он произвел квантово-механический расчет интенсивности полос поглощения.¹³⁷

Склер¹³⁸ рассчитал интенсивности длинноволновых переходов для производных бензола, пользуясь методом несимметричных молекулярных орбит. Индуктивный эффект и эффект сопряжения замещающих групп в бензольном кольце и их связь с ауксохромными свойствами групп обсуждались ранее. Изменение интенсивности обычно связано с эффектом сопряжения, эффектом миграции электронов. Так, аминогруппа в анилине действием неподеленной пары электронов вызывает заметное усиление интенсивности перехода при 2600 Å, запрещенного для бензола. Если анилин перевести в анилиниевый ион, последний уже не содержит этой электронной пары и его спектр близок к спектру бензола. Исследования Склера показали, что большой ауксохромный или «интенсификационный» эффект вызывается группами, которые содержат неподеленную пару электронов; смещение последней в ядро и обуславливает низкий потенциал ионизации.

Очень слабая полоса около 2900 Å, присущая карбонильным соединениям, является результатом наличия пар электронов у атома кислорода; переход одного из этих электронов на тот же уровень, на который поднимается при возбуждении электрон углерод-кислородной двойной связи (однако под действием менее энергичных квантов), называют $N \rightarrow A$ переходом¹³⁹ (переход электрона несвязанной орбиты, локализованной у атома кислорода, на антисвязанную орбиту π -типа в связи C=O). Применяя величину ди-

¹³⁰ См. стр. 444.

¹³¹ См. стр. 444.

¹³⁶ J. Chem. Phys. 7, 14, 339, 570 (1939); 8, 234 (1940).

¹³⁷ См. также Platt, Kleven, J. Chem Phys 16, 832 (1948) и предыдущие статьи.

¹³⁸ J. Chem. Phys. 7, 984 (1939); 10, 135 (1942).

¹³⁹ McMurry, Mulliken, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 26, 312 (1940); Walsh, Proc. Roy. Soc. London A185, 176 (1946).

польного момента или ионизационного потенциала, можно количественно охарактеризовать «полярность карбонила» молекул и связать ее с положением полос поглощения.¹⁴⁰

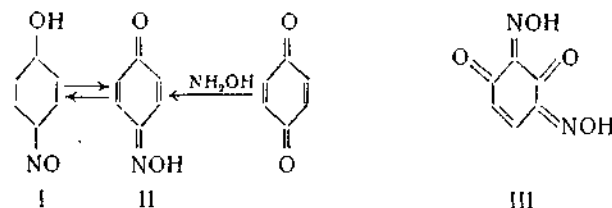
Пользуясь принципами квантовой механики, можно рассчитать для некоторых красителей разность энергии так же, как и другие характеристики электронных переходов между основным и возбужденным состоянием сложных молекул красителей, так что и длина волны и интенсивность поглощения будут тесно связаны со строением молекулы. Тем не менее продолжающиеся поиски эмпирических зависимостей между строением и спектрами являются весьма полезными, особенно, если они могут дать и количественные зависимости, как это было в случае групп красителей, изучавшихся Люисом и Брукером. Кванто-механический расчет простых молекул и обсуждение электронных структур сложных красителей являются двумя различными приближенными методами, следуя которым за последние годы сложная теория цветности органических молекул приобрела ясные очертания.

¹⁴⁰ Walsh Trans. Faraday Soc., 43, 158 (1917); см. также McMurtry, J. Chem. Phys. 10, 655 (1942).

Глава IX

НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ

Нитрозокрасители представляют очень небольшую и технически ограниченно-применимую группу. При действии азотистой кислоты фенолы и нафтолы легко нитрозируются и получающиеся соединения являются таутомерами (I и II), что доказано получением этих же продуктов при действии гидроксилamina на соответствующие хиноны. Фенол нитрозируется в *o*-положение и образующийся *o*-нитрозофенол служит для получения индофенолов.¹ *o*-Нитрозофенолы образуют металлические комплексы и обладают свойствами протравных красителей. Они являются полигенетическими красителями, так как дают различно окрашенные комплексы с различными метал-



лами; однако из них только зеленые железные лаки довольно тупого оттенка представляют некоторый интерес в крашении и печатании.

Сродство *o*-нитрозофенолов к некоторым ионам металлов так велико, что достаточно встряхнуть раствор *o*-нитрозофенола в петролейном эфире с водным раствором соли, чтобы получить немедленно и количественно соответствующий металлический комплекс.²

Теоретически интересной является реакция одновременного введения в бензол нитрозо- и гидроксильной групп при действии нитрозильного радикала и окисляющего агента. Нитрозильный радикал получается при восстановлении азотистой кислоты или при окислении гидроксилamina, и реакция проводится в присутствии медной соли, дающей возможность получения только *o*-соединения.³

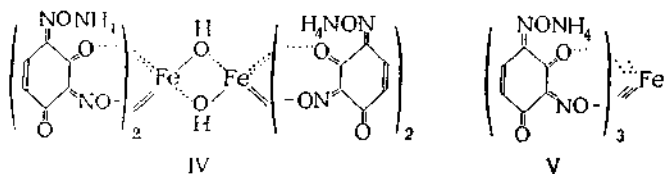
2,4-Динитрозорезорцин (III; Фитц, 1875) легко получается с выходом, близким к количественному, при действии серной кислоты на охлаждаемый льдом водный раствор резорцина и нитрита натрия.

¹ См. гл. XXXV и XXXVI.

² Gronheim, J. Org. Chem. 12, 1 (1947).

³ Baudisch, Naturwissenschaften, 27, 769 (1939); JACS 63, 622 (1941); Arch. Biochem. 5, 401 (1944).

Лучше применять свежеприготовленный продукт в виде 50% водной пасты. Коричнево-желтое соединение носит название Прочно-зеленого О (СІ 1), так как употребляется для крашения и печати в зеленый цвет по железной протраве и одно время находило значительное применение в ситцепечатании. При набивке по хлопку щелочного раствора этого соединения и последующей запарке оно связывается с целлюлозой (или, может быть, полимеризуется в стабильный, нерастворимый продукт), образуя прочные коричневые выкраски, служащие протравой для основных красителей. Строение железных лаков (III) изучалось Морганом и Моссом.^{4,5} Интенсивно-зеленый лак был получен при действии раствора сернистой железомонийной соли на аммиачный раствор (III); анализы и реакции железной соли, полученной кипячением лака с концентрированной соляной кислотой, показали, что лак имеет строение (IV). Нормальный железный лак (V) был получен при действии на (III) железных квасцов



Строение и свойства кобальтовых и железных лаков приводят к выводу, что (III) образует одну хелатовую связь⁵ и одну солеую, как это показано в (IV) и (V). Только изонитрогруппа, расположенная в середине молекулы, участвует в образовании хелатовых комплексов, в то время как крайняя играет роль кислотного радикала.

Нитрозоафтолы. При нитрозировании α-нафтола получается смесь 2- и 4-нитрозопроизводных. Раньше эта смесь находила применение в протравном крашении под названием Гамбина R (СІ 3).

1-Нитрозо-2-нафтол (VI; Фуке, 1875; Гамбин Y; Прочно-зеленый для печати; СІ 2) получается подкислением водного раствора, содержащего β-нафтол, щелочь и нитрит натрия;⁶ во время войны его употребляли для целей маскировки, так как по различным протравам дает мягкие оттенки различных цветов, близких к природным (железо — зеленый; хром — коричневый; цинк — желтый). Бисульфитное производное, легко переходящее в зеленый железный лак, называется Солью зеленого пигмента. Если на водный раствор последней подействовать сульфатом железа, а затем едкой щелочью, выделяется железный лак, обозначаемый как Пигмент зеленый В

⁴ JCS 121, 2857 (1922).

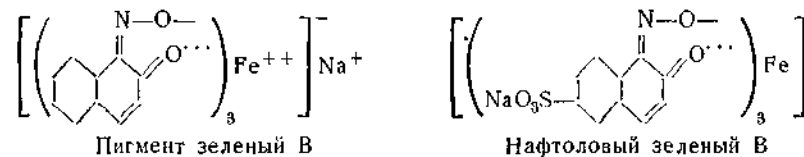
⁵ См. также гл. XIV.

⁶ Марвел и Портер, Синтезы органических препаратов I, стр. 300, ИЛ, 1949.

(BASF, 1921; ST 2). Пигмент зеленый В получается в очень мелких частицах, пригодных для наполнения резины, если на суспензию бисульфитного соединения (VI) в водном ализаринном масле подействовать раствором оксалата железа и щавелевой кислоты с последующим осаждением продукта раствором соды.

Пигмент зеленый 3В (BASF, 1919; ST 2N) представляет железный комплекс 1-нитрозо-2-нафтол-3-карбоновой кислоты. Взаимодействие (VI) с бисульфитом натрия и подкисление дает 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту, широко применяемую в синтезе протравных азокрасителей. Интересной реакцией (VI), применимой также к 1-арилазо-2-нафтолу, является их превращение при действии цианидов щелочных металлов в 1-амино-4-циано-2-нафтол.⁸

1-Нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислота (VII), получающаяся нитрозированием кислоты Шеффера, находит значительно большее применение, чем несурфированный продукт



В виде растворимого железного комплекса он носит название Нафтолового зеленого В (Гофманн, 1883; СІ 5) и получается действием хлорного железа на (VII). Большой интерес к Нафтоловому зеленому В связан с тем, что он является одним из самых прочных кислотных зеленых красителей для шерсти. Нафтоловый зеленый В — исторически первый растворимый краситель, содержащий координативно-связанный металл, является предтечей металлосодержащих азокрасителей типа Неолановых. Железный лак, получаемый из (VII) действием сульфата железа, извести и соды, носит название Пигмента зеленого PLX (IG).⁹

Нафтоловый зеленый В употребляется для ускорения испарения воды Мертвого моря под влиянием солнечного света при производстве поваренной соли, хлористого калия и т. д. При применении в концентрации 1 : 300 000 он вызывает поглощение около 90% видимой и инфракрасной части солнечного излучения.^{9а}

Темнокрасный осадок, который количественно получается при взаимодействии солей кобальта с (VI) в разбавленной уксусной кислоте, употребляется для открытия и количественного определения кобальта в присутствии никеля. Установлено,¹⁰ что 2-нитрозо-1-нафтол является еще более чувствительным реагентом на кобальт. Были

⁷ Ам. пат. 2092750 (du Pont).

⁸ Bradley, Robinson and ICI, англ. пат. 381602.

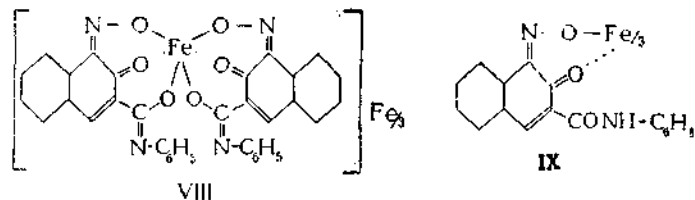
⁹ BIOS 961.

^{9а} Ind. Eng. Chem. 42, 7A (1950).

¹⁰ Jung, Cardini, Fuksman, Anales assoc. quim. argentina 31, 122 (1943).

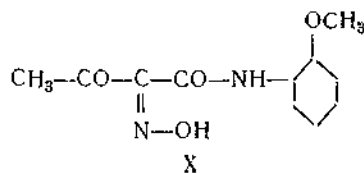
также предложены колориметрические и фотометрические методы определения железа ¹¹ и к обальта ¹² с помощью нитрозо-R-соли.

Лаки 1-нитрозопроизводных арилидов 2-окси-3-нафтойной кислоты. Нафтол AS и его аналоги ¹³ в спиртовом растворе, при действии различных количеств железной соли в присутствии азотистой кислоты, образуют железные комплексы двух основных типов, представленные (VIII) и (IX). ¹⁴ В образовании комплекса первого типа принимает участие амидная группа в имидольной форме; это подтверждается тем, что N-бензил-Нафтол AS образует, даже при избытке хлорного железа, комплекс только типа (IX)



Яркозеленые пигменты описанного строения при использовании для окраски белого портландцемента дают очень прочный к свету и воде зеленый цвет. ¹⁵

Нитрозопроизводное ацетоацетил-о-анизида (X) образует синевато-зеленый железный лак, обладающий высокой светопрочностью; Фирц-Давид считает, что при образовании этого лака идет деметилирование (X). ¹⁶



При обработке шерсти и шелка нитритами и затем солями металлов идет нитрозирование тирозина и получившийся продукт образует комплексы с металлами. Этим способом могут быть получены прочные окраски. ¹⁷

¹¹ Sideris, Young, Chun, Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 16, 276 (1944).

¹² Haywood, Wood, J. Soc. Chem. Ind. 62, 37 (1943); Willard, Kaufman, Anal. Chem. 19, 505 (1947).

¹³ См. гл. XXII.

¹⁴ Kudva, Shah, неопубликованная работа.

¹⁵ Forster, Kudva, Venkataraman, J. Indian Chem. Soc. Ind. and News, Ed. 6, 119 (1943).

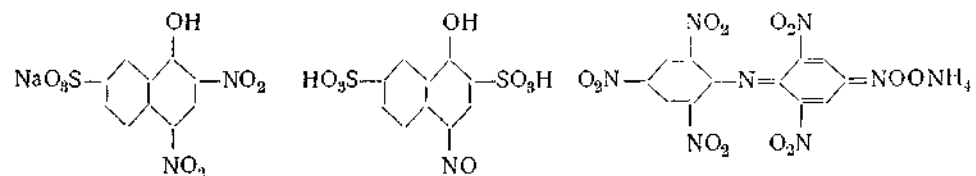
¹⁶ Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband, стр. II, Berlin, 1935.

¹⁷ Nilssen, Society of Dyers and Colourists Symposium on Fibrous Proteins, стр. 142, 1946.

Глава X

НИТРОКРАСИТЕЛИ

Нитроокрасители представляют собой фенолы или амины, содержащие нитрогруппы в *o*- и *p*-положениях. Водорастворимые представители этой серии являются кислотными красителями, а нерастворимые соединения — ценными пигментами. Пикриновая кислота, первый синтетический краситель, более для этих целей не употребляется; пикраминная кислота служит промежуточным продуктом для протравных азокрасителей. Щелочные соли динитрокрезола имели известное применение в крашении и для окраски пищевых продуктов, но более не используются из-за токсичности. Хорошо известны ценные взрывчатые свойства пикриновой кислоты и других нитрофенолов. Некоторые нитрофенолы применяются в качестве антисептиков, для уничтожения сорняков и в качестве инсектицидов, ¹ например: 3,5-динитро-*o*-крезол, являющийся фунгицидом и употребляющийся в борьбе с саранчой и грызунами; 2,4-динитро-1-нафтол (Желтый Марциуса; Манчестерский желтый; Марциус, 1864) предохраняет шерсть от моли. Манчестерский желтый ядовит



Нафтоловый желтый S

I

Ауранция

и его применение в качестве пищевого красителя запрещено. Единственный нитрофенол, который продолжают применять в качестве красителя, это Нафтоловый желтый S (Каро, 1879; CI 10); он получается действием азотистой кислоты на 1-нафтол-2,7-дисульфокислоту с последующей обработкой нитрозосоединения (I) азотной кислотой. При действии азотной кислоты на 1-нафтол-полисульфокислоты нитрогруппа вытесняет сульфогруппы только из того ядра, в котором находится гидроксильная группа. Нафтоловый желтый в виде натриевой или калиевой соли является дешевым красителем для шерсти и шелка и дает чистые желтые оттенки; в смеси с синими красителями он применяется для окраски в зеленый цвет. Он

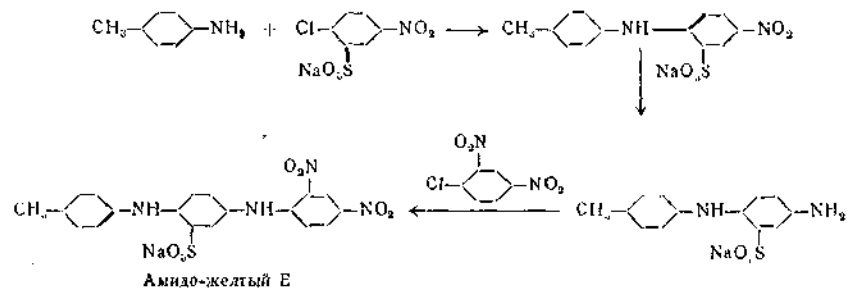
¹ Pastac, Chimie et industrie 51, 49 (1944).

используется также в качестве пищевого красителя и для получения лаков.

Нитроамины являются лучшими красителями, чем нитрофенолы. Старый краситель для кожи — Ауранция (CI 12), аммонийная соль гексанитродифениламина, которая получалась нитрованием дифениламина, вышла из употребления, так как вызывает экзему; однако она представляет интерес как взрывчатое вещество.

Амидо-желтый E (Шмидлин, 1911) (MLB; CI 11), получаемый по приведенной схеме, является хорошо выравнивающимся и выбирающимся красителем для шерсти; выкраски обладают удовлетворительной прочностью к свету и мытью, но плохой к щелочам.

Следует отметить, что старые марки Амидо-желтого E не содержали метильной группы и готовились конденсацией 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты с хлординитробензолом. Более прочные красители этой серии — Полярный желто-коричневый (Gy)



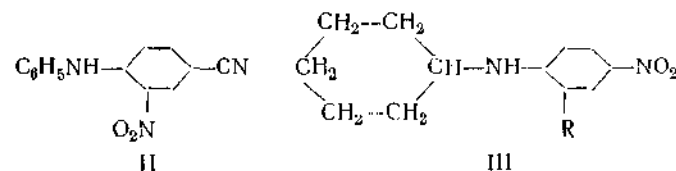
и краситель для шерсти и кожи Антралановый коричневый 4G (IG). Полярный желто-коричневый готовится конденсацией 4-хлорнитробензол-3-сульфокислоты (двух молей) с *n*-фенилдиаминном, восстановлением продукта в диамин и заключительной конденсацией с двумя молями 2,4-динитрохлорбензола



Антралановый коричневый 4G получается конденсацией 4-амино-4'-ацетиламинодифениламин-2-сульфокислоты с диэтиламиндом

2-хлорнитробензол-5-сульфокислоты; ^{2,3} влияние ацетиламиногруппы увеличивает сродство к шерсти, ровноту и приятный оттенок окраски, что видно при сравнении Антраланового коричневого 4G с Игеналевым коричневым 3G, не содержащим ацильного остатка и являющимся красителем для кожи.

Среди нерастворимых красящих веществ, употребляющихся для крашения ацетилцеллюлозы (см. гл. XXI) в водных суспензиях, одними из первых были нитродифениламины, обладающие хорошим сродством к ацетатному шелку и светопрочностью. Например, Золотисто-желтый VIII (2,4-динитро-4'-оксидифениламин) ⁴ и Золотисто-оранжевый III (4-хлор-2-нитро-3-этоксидифениламин) выпускаются одной из английских фирм. ⁴ Нитрил (II) обладает значительно меньшей красящей способностью, однако интересен вследствие хорошей светопрочности. ⁵ Употребляется ⁶ производное циклогексил-амина (III; R=NO₂). Новые патенты свидетельствуют о продолжающемся интересе к нитрокрасителям. ⁷ Нитроамины, содержащие трифторметильную группу, являются желтыми или оранжевыми красителями для ацетатного шелка



Примером таких красителей может служить (IV). ⁸ Продукты конденсации производных тетрагидрохинолина с хлорнитробензолами являются красителями для шерсти, шелка и ацетатного шелка. ⁹

Производные нитродифениламина, например (V), содержащие карбоксильную или сульфогруппу, образуют алюминиевые и барьерные лаки хорошей светопрочности. ⁶ Эти же производные могут с успехом употребляться в качестве желтых или коричневых красителей для ацетатного шелка, хотя прочность к мытью у них мала вследствие большой кислотности (см. гл. XXI). Целитовый прочно-коричневый R (IG) ¹⁰ получается взаимодействием *n*-аминодифенил-

² Англ. пат. 451183.

³ BIOS 1548.

⁴ Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes, Institute of Chemistry, London, 1938.

⁵ FIAT 1313.

⁶ Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband, Berlin, 1935.

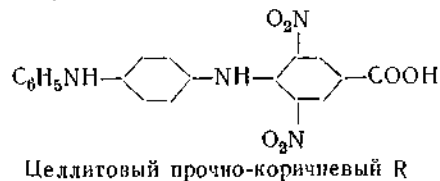
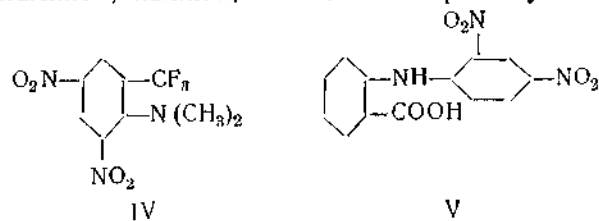
⁷ Например, Eastman Kodak, ам. пат. 2496695; 2470095.

⁸ Daudt, Woodward and du Pont, ам. пат. 2212825.

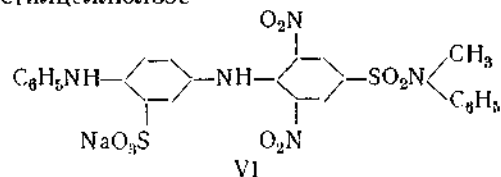
⁹ Dickey, James and Eastman Kodak, ам. пат. 2251922.

¹⁰ Report 19, Textile Series, Office of the Quartermaster General, U. S. Dept. of Commerce.

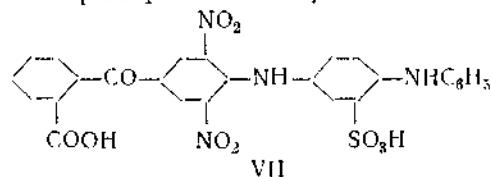
амин с 4-хлор-3,5-динитробензойной кислотой; другими примерами красителей этого типа являются (VI) и (III; R=SO₃Na). Последний синтезируют конденсацией 4-хлорнитробензол-3-сульфокислоты с циклогексиламином, являющимся ценным промежуточным продук-



том для красителей этого типа, обладающих одинаковым сродством к шерсти и ацетилцеллюлозе¹¹



Введение сульфогруппы в Целлюловый прочно-коричневый R с помощью применения 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты приводит к ценному красителю для шерсти Амидо-нафтоловому коричневому 3G.³ Было найдено, что 2-нитро-4'-алкилдифениламин-4-сульфокислоты являются светопрочными кислотными красителями.¹² Нитрокрасители типа (VII), содержащие бензонилбензойную группировку, являются коричневыми красителями хорошей светопрочности.¹³ Амиды и эфиры нитродифениламинкарбоновой кислоты (например



VIII) рекомендуются в новых патентах для окраски ацетилцеллюлозы из водных суспензий; желтые выкраски обладают прочностью

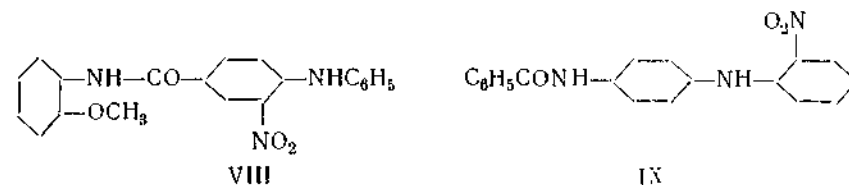
¹¹ IG, герм. пат. 507831.

³ См. стр. 455.

¹² Seymour, Salvin, ам. пат. 2443666.

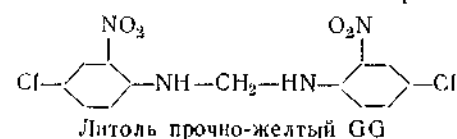
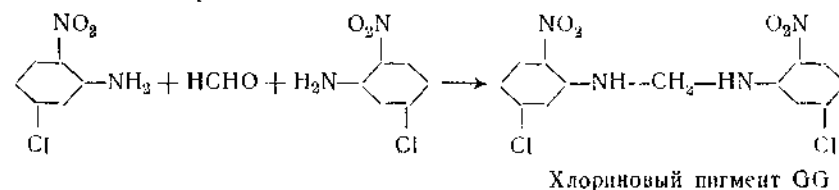
¹³ Geigy, англ. пат. 589057.

к свету, мытью и запарке, причем эти красители не закрашивают целлюлозу и животные волокна.¹⁴ Соединение (IX) окрашивает ацетилцеллюлозу в яркожелтый цвет¹⁵



Желтые дифениламинные красители, получаемые конденсацией первичных ароматических аминов с производными *o*-нитрохлорбензола, содержащими сульфамидную или гидразиносульфамидную группу, применяются для окраски ацетилцеллюлозы, нейлона, шерсти и шелка.¹⁶

Некоторые окрашенные нитропродукты употребляются в качестве пигментов. Хлориновый пигмент GG (Фуссенеггер, 1908; BASF; CI 13) и Литоль прочно-желтый GG (BASF; CI 14; Сириус желтый GG) получают конденсацией хлорнитроанилинов с формальдегидом в серной кислоте¹⁷



Нитрогруппы можно вводить и в красители других химических классов для изменения или улучшения их красящих свойств и прочностей. Так, Оранжевый IV, чувствительный к действию кислот, путем нитрования переводится в смесь нитропродуктов (Индийский желтый, Жасмин, Цитронин), прочных к кислотам. Другие примеры использования нитрогрупп в азокрасителях и азопигментах будут приведены позже. Ализариновый оранжевый (3-нитроализарин) выпускался ранее в качестве яркожелтого протравного красителя.

¹⁴ Olpin, Argyle, ам. пат. 2368723; англ. пат. 550251.

¹⁵ Argyle, ам. пат. 2388663.

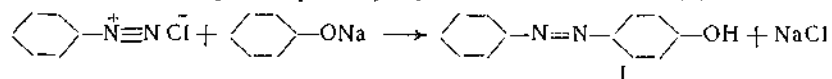
¹⁶ McNally, Dickey and Eastman Kodak, англ. пат. 585940; Seymour и др., ам. пат. 2474333.

¹⁷ Rowe, Levin, J. Soc. Dyers Colourists 38, 203 (1922).

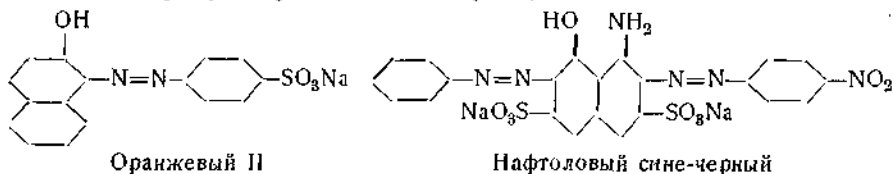
Глава XI

АЗОКРАСИТЕЛИ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Азокрасители, количество коммерческих представителей которых значительно превышает тысячу веществ всех типов, содержащих от одной до многих азогрупп, являются численно самым важным классом синтетических красящих веществ; в денежном выражении их производство занимает второе место после кубовых антрахиноновых красителей. Более 50% красителей, приведенных в Colour Index, отнесены к классу азокрасителей; от половины до трех четвертей всех применяемых в настоящее время красителей являются различными представителями этого же класса. Азокрасители отчетливо определяются как класс, характеризующийся наличием одной или более азогруппы $-N=N-$. Они не имеют аналогов среди природных красящих веществ. Все они готовятся однотипным способом, включающим две реакции: 1) диазотирование ароматических первичных аминов; 2) сочетание диазониевой соли с фенолом или ароматическим амином со свободными *o*- или *p*-положениями или с некоторыми другими компонентами, обладающими реакционной способностью, например ариламидами β -кетоникислот. 2) Диазотированный анилин (хлористый бензолдиазоний) сочетается с фенолом в щелочном растворе, образуя *p*-оксиазобензол (I).



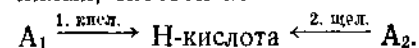
Диазотирующийся амин (А) является первой компонентой, а вещество, с которым идет сочетание, — второй, или концевой, компонентой (К), и реакция обозначается условно следующим образом: $A \rightarrow K$. Например, схема получения Оранжевого II условно обозначается так: сульфаниловая кислота \rightarrow β -нафтол. Этот метод представления продукта реакции или серии реакций сочетания особенно



¹ См. гл. IV.

² См. гл. XII—XXII, в которых приведены примеры азосоставляющих и условия сочетания.

полезен для полиазокрасителей, для которых делаются понятными последовательность и pH сочетания. Так, приготовление дисазокрасителя сочетанием двух различных диазониевых солей с одной второй компонентой, например Н-кислотой, обладающей двумя положениями, способными к сочетанию, обозначается следующим образом:



Во многих случаях структурную формулу такого красителя, как Нафтоловый сине-черный, нет нужды писать, так как она вполне точно отображается схемой: *p*-нитроанилин $\xrightarrow{1. \text{кисл.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{2. \text{щел.}}$ анилин. Обозначения *кисл.* и *щел.* приведенные над стрелками, показывают, что первое сочетание проводится в кислой среде, а второе — в щелочной. Особое значение имеют для синтеза азокрасителей, так как в них приведены необходимые для этого промежуточные продукты. Цвет и красящие свойства азокрасителей определяются природой промежуточных продуктов и способом, которым они связаны друг с другом; то и другое указано в схеме.

Сочетание диазосоединений, являющееся основной реакцией, представляет широкие возможности разнообразить выбор компонент, а следовательно цвет и красящие свойства получающихся красителей. Хотя еще недавно ощущался недостаток зеленых красителей определенных типов, в настоящее время азосерия располагает красителями всех оттенков, за исключением яркозеленых кислотных красителей для прямого крашения шерсти, которые пока не получены. В смысле разнообразия условий применения азокрасители дают значительно больше возможностей, чем все остальные группы красителей. Эти красители можно использовать для всех видов природных и синтетических волокон; среди них есть субстантивные, или прямые, красители для хлопка, кислотные красители, протравные красители (металлизирующиеся на волокне или содержащие металл) и нерастворимые красители, которые можно использовать в виде пигментов или непосредственно получать в самом волокне. При использовании компонент с основными свойствами можно получать основные красители, хотя здесь они не имеют такого большого значения, как основные трифенилметановые и другие группы основных красителей. Многие красители для бумаги, кожи, резины и других материалов принадлежат к классу азокрасителей. Некоторые азокрасители, особо очищенные, употребляются для крашения пищевых продуктов. Азокрасители находят также применение в качестве индикаторов, лекарственных веществ, для окраски бактериологических и гистологических препаратов. Азопигменты, или нерастворимые азосоединения, а также лаки, получаемые комбинацией азокрасителей и металлических солей, широко используются в лакокрасочной промышленности.

Азокрасители готовятся из промежуточных продуктов, для синтеза которых необходимо провести ряд реакций, осуществляемых в

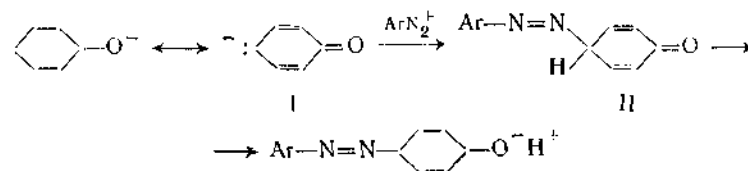
разнообразной аппаратуре; однако аппаратура^{3,4} для проведения реакций диазотирования и сочетания обычно представляет собой деревянный чан с мешалкой. Чаны могут быть покрыты резиной или керамической плиткой и располагаются таким образом, чтобы раствор диазосоединения мог быть самотеком прилит к раствору азосоставляющей и чтобы аналогичным образом, если нужно, можно было бы произвести второе и третье азосочетание. Большие количества льда и соли, потребляемые в производстве азокрасителей, обычно заставляют иметь аппаратуру для производства льда и его раскола, а также желоба, по которым лед и соль могут подаваться к чанам. Фильтрпрессы, сушилки и оборудование, с помощью которых все красители растираются и размещиваются для получения товарного продукта стандартного качества, дополняют аппаратуру цеха. Если промежуточные продукты имеют установленную чистоту, главными факторами, определяющими успех процесса сочетания, который обычно проходит количественно, является контроль температуры, pH и выделения красителя при высаливании в хорошо фильтрующемся виде. Азокрасители стандартизируются путем смешивания с поваренной солью или безводным сульфатом натрия. Типичный процесс производства Метанилового желтого, Оранжевого II и Нафтолового сине-черного описан в главе XII.

РЕАКЦИЯ АЗОСОЧЕТАНИЯ

Эффективным агентом реакции сочетания, проходящей гладко и быстро, является положительно поляризованный диазониевый радикал ArN_2^+ , который благодаря большой электрофильности атакует анионоидные или нуклеофильные центры молекулы, например *o*- и *p*-положения фенолята натрия или анилина. Механизм реакции диазониевых солей с ароматическими фенолами или аминами еще не полностью освещен и есть различия в объяснении известных фактов. Хотя качественные наблюдения касаются рекордного количества случаев взаимодействия различных диазотированных аминов с разнообразными фенолами и аминами, а в некоторых случаях^{5,6} проведены и кинетические исследования, было бы интересным иметь более обширные данные о сочетании компонент с определенными и прогрессивно варьируемыми изменениями в строении. Имеющихся сведений, однако, достаточно для того, чтобы показать, что реакция азосочетания проходит по механизму, согласующемуся с теорией замещения в ароматическом ряду.

Фенолы сочетаются с диазониевыми солями в щелочном растворе. Щелочная реакция водных растворов углекислых солей диазониев, электропроводность растворов диазониевых солей и другие

свойства¹ показывают, что диазосоединения в водных растворах распадаются на ионы. В фенолят-ионе (I) положение 4 обладает высокой электронной плотностью и реакция азосочетания начинается



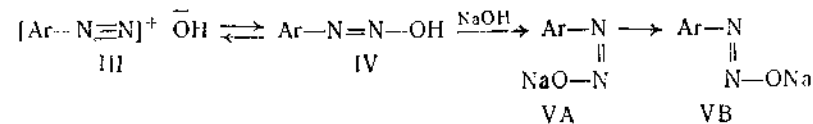
атакой этого электроотрицательного положения положительно-поляризованным катионоидным радикалом диазония. После отрыва протона от активного комплекса (II) образуется азосоединение.

Диазониевый ион может быть представлен двумя электронными структурами (III A) и (III B), из которых (III A), как более стабильная, имеет большее значение; однако нестабильная структура (III B), содержащая атом азота с секстетом электронов, связывается этим



атомом с анионоидным атомом углерода фенолят-иона,⁷ образуя азосвязь $Ar-N=N-Ar'$.

Диазониевый ион (III) в водном растворе обратимо образует диазогидрат (IV), который существует в двух стереоизомерных формах и является слабой кислотой. В сильнощелочном растворе кислоты образуется диазотаты (VA и VB), и равновесие между ионом (III), являющимся эффективным агентом сочетания, и диазогидратом (IV) смещается в зависимости от природы арильной группы и pH среды



Хотя диазониевые соли большей частью являются неустойчивыми при pH реакции сочетания и (III) и (IV) могут подвергаться разложению,¹ обычно сочетание идет так быстро при низкой температуре, что оно успевает закончиться раньше, чем произойдет разложение заметного количества диазониевой соли. Необходимо иметь незначительный избыток щелочи, чтобы фенол находился в растворе в виде соли; однако большой избыток щелочи замедляет реакцию сочетания вследствие образования *анти*-диазотата (VB), неспособного

^{3,4} Для сравнения объема производства азокрасителей концерн IG см. BIOS (3) 961; (4) 1548.

⁵ Cp. Conant, Peterson, JACS 52, 1220 (1930).

⁶ Wistar, Bartlett, JACS 63, 413 (1941).

¹ См. стр. 458.

⁷ Hauser, Breslow, JACS 63, 418 (1941).

к сочетанию. Наиболее подходящим является рН в пределах 7—9, и практически реакцию сочетания фенолов обычно проводят в содовом растворе.

Выход в реакции сочетания зависит от электрохимического характера diaзониевой группы, который определяется индуктивным эффектом и эффектом сопряжения заместителей, находящихся в ядре; он зависит также от электроотрицательности и доступности атакуемых diaзонием положений фенола или нафтола и от рН реакционной смеси. Кроме энергии, с которой вступает в реакцию сочетания diaзониевая соль, должна быть принята во внимание легкость сочетания второй компоненты — азосоставляющей. Если сочетающимися компонентами являются слабо поляризованная diaзониевая соль и азосоставляющая, реакционные положения которой имеют недостаточно электроотрицательный характер, то реакция сочетания проходит очень медленно или вообще не идет. С другой стороны, если сочетающиеся компоненты — активный diaзониевый катион и фенол, в котором *o*- или *n*-положения обладают высокой электронной плотностью, сочетание идет так же быстро, как ионные реакции в неорганических реакциях двойного обмена.

Конант и Петерсон⁵ нашли, что реакция сочетания diaзотированных сульфаниловой кислоты, *n*-броманилина, анилина, *n*-толуидина или *o*-анизидина с нафтолсульфокислотами при рН от 4,5 до 9,15 является бимолекулярной и что скорость сочетания находится в простой функциональной зависимости от активности ионов водорода буферного раствора.

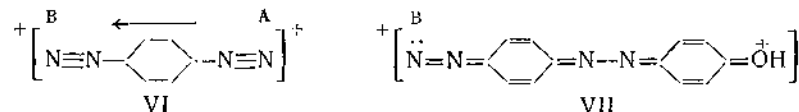
В большинстве случаев diaзониевые соли из аминов с отрицательными заместителями, таких как нитроанилины, нитрохлоранилины и анилинсульфокислоты, сочетаются очень быстро благодаря индуктивному эффекту и эффекту сопряжения заместителей.⁸ Особенно эффективной является нитрогруппа, содержащая положительно-поляризованный атом азота, вытягивающий электроны из кольца и повышающий положительный заряд diaзониевого иона. Если нитрогруппа находится в *o*- или *n*-положении, эффект сопряжения кроме того усиливает положительный заряд на diaзониевой группе, которая благодаря этому перестает быть катионоидной и становится сильным катионом.⁹ Атомы галоида в ядре, имеющие сильный электроотрицательный характер, обладают индуктивным эффектом, направленным в ту же сторону; однако благодаря слабому эффекту сопряжения, действующему в обратном направлении, атомы галоида оказывают меньшее влияние на способность diaзосоединений к сочетанию, чем нитрогруппы. Diaзотированный 2,4-динитроанилин более реакционноспособен и сочетается более энергично, чем diaзосо-

единения из *o*- или *n*-нитроанилинов; diaзотированный 2,4,6-тринитроанилин сочетается еще более энергично и даже способен сочетаться с углеводородом мезитилом. Diaзониевые соли *n*-нитроанилина и других аминов, содержащих отрицательные заместители, сочетаются с β -нафтолом (и с анизолом) даже в сильноокислой среде, например в таких растворителях, как концентрированная серная кислота и фосфорная кислота.¹⁰

Diaзониевые соли анилина и ряда его *n*-замещенных обладают следующим соотношением скоростей в реакции сочетания: NO₂ — 1300; SO₃⁻ — 13; Br — 13; без заместителей — 1; CH₃ — 0,4; CH₃O — 0,1. Применяя пять различных азосоставляющих, Конант и Петерсон показали, что приведенное соотношение скоростей для различных diaзониевых солей сохраняется с колебаниями в пределах 25%.

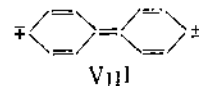
При сочетании бисdiaзотированного диамина, например бензидина, первая diaзониевая группа сочетается быстрее, а вторая значительно медленнее. Бисdiaзотированный *n*-фенилендиамин также сочетается с двумя различными скоростями; одна diaзониевая группа в нем поляризована очень сильно, так что она сочетается с β -нафтолом или анизолом, подобно diaзотированному *n*-нитроанилину, даже в крепкой серной кислоте.

Это, несомненно, вызывается индуктивным влиянием одной diaзониевой группы на другую, как показано на (VI), так что одна из групп (A) приобретает усиленный положительный заряд, благодаря которому она становится способной к сочетанию с молекулой неонизированного фенола. После образования моноазокрасителя (VII) положительный заряд diaзогруппы (B) уменьшается благодаря эффекту сопряжения, показанному в структуре (VII), и эта



группа может сочетаться только в благоприятных условиях, например со щелочным раствором β -нафтола, причем медленнее, чем diaзотированный анилин. Проводя сочетание метилового эфира β -нафтола с бисdiaзотированным *n*-фенилендиамином в сернокислом растворе, Шуттиссен¹⁰ обнаружил, что сочетание сопровождается деметилированием.

Поведение бисdiaзотированного бензидина аналогично поведению *n*-фенилендиамина; хорошо известно, что при получении дисазокрасителей из бензидина второе сочетание идет значительно медленнее, чем первое. Однако так как малое значение структуры (VIII)



⁵ См. стр. 460.

⁸ См. гл. VIII.

⁹ См. также Б. А. Порай-Кошиц и И. В. Грачев, ЖОХ 16, 571 (1946); С. Ф. Бурмистров, ЖОХ 18, 1361 (1948).

¹⁰ Schoutissen, JACS 55, 4541 (1933).

в сопряжении дифенила ослабляет электрофильное влияние одной диазогруппы на другую, положительный заряд на обеих диазогруппах не так велик, чтобы это соединение, подобно бисдиазотированному *n*-фенилендиамину, могло сочетаться в кислом растворе с неинионизированным β -нафтолом.

Место сочетания. Положение, в которое вступает азогруппа при реакции азосочетания, определяется по общему правилу, вытекающему из механизма этой реакции. Диазониевая группа атакует положение, которое активируется благодаря наличию в нем высокой электронной плотности. Поэтому сочетание происходит в *o*- или *n*-положение к окси- или аминогруппе в азосоставляющей; если эти положения заняты, сочетание или не идет, или один из заместителей вытесняется вступающей азогруппой. Сочетание никогда не проходит в *m*-положение к направляющей группе.

Сочетание с фенолом и его производными. Из *o*- и *n*-положений, обладающих высокой электронной плотностью, пара является значительно более благоприятным, и этим реакция азосочетания отличается от нитрования и других реакций фенола, при которых образуется смесь *o*- и *n*-замещенных. Это показывает значение эффекта сопряжения в фенолят-ионе, который направляет сочетание к концевому углеродному атому сопряженной системы двойных связей. С хлористым бензодиазнием сочетание идет почти исключительно (с выходом более 99%) в *n*-положение с образованием *n*-оксиазобензола; *o*-соединение выделяется перегонкой с паром. Если *n*-положение занято, как, например, в *n*-крезоле, сочетание идет в *o*-положение. *o*-Сочетание фактически имеет значительно большее значение для техники, чем *n*-сочетание, так как *o*-оксиазокрасители обладают существенными преимуществами в оттенке и красящих свойствах. Если заняты *n*- и оба *o*-положения, сочетание или не проходит, или идет с вытеснением одной из групп.

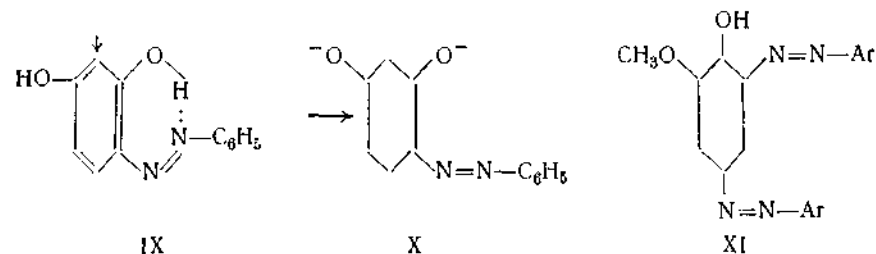
Если свободны все *o*- и *n*-положения и применяют два моля диазониевой соли, можно получить 2,4-дисазопроизводное; с тремя и более молями диазониевой соли образуется 2,4,6-трисазокраситель, однако в виде лишь небольшой примеси к дисазокрасителю; таким образом третье сочетание идет с заметным трудом.

Салицилат натрия сочетается менее активно, чем фенолят натрия, вследствие образования водородной связи, а также благодаря дезактивирующему влиянию карбоксильного иона. Тем не менее сочетание идет достаточно быстро для технического применения и используется при получении азокрасителей с протравными свойствами. Способность салициловой кислоты сочетаться только с одним молем диазосоединения исключительно в *n*-положение к гидроксильной группе используется для получения 5-аминосалициловой кислоты. В отличие от этого нитрование салициловой кислоты дает смеси 3- и 5-нитропроизводных, которые приходится разделять.

Резорцин является важной компонентой для получения азокрасителей; резорцин и *m*-фенилендиамин являются двумя производ-

ными бензола, которые позволяют получать первичные дисазокрасители, используя одну азосоставляющую, способную дважды сочетаться. Хотя резорцин и *m*-фенилендиамин фактически могут сочетаться с тремя молями одинаковых или различных диазониевых солей, третье сочетание обычно не производят. Получаемые красители применяют обычно для крашения кожи.

Сочетание резорцина с одним молем диазотированного анилина при pH около 7 дает 4-бензолазорезорцин; хроматография показывает в нем примесь 2-азосоединения. Резорцин сочетается так легко, что даже с одним молем диазосоединения образует около 10% дисазокрасителя.¹¹ Если сочетание с двумя молями дисазосоединения проводить при pH, равном 5—8, главным продуктом является 2,4-дис(бензолазо)-резорцин. Первым образуется 4-бензолазорезорцин, вступление новой азогруппы в который происходит в положение 2. Это объясняется образованием хелатовой связи, показанной в (IX), благодаря которой одна из структур Кекуле приобретает большее значение в электронном состоянии бензольного кольца. Поэтому сочетание идет по двойной связи углеродного атома, содержащего гидроксильную группу. В сильнощелочном растворе водородная связь разрывается и сочетание проходит так же, как и в резорцине, в *o*-, *n*-положение к двум гидроксильным группам,¹² как это показано в (X).



Резорцин можно сочетать в одну операцию или последовательно с тремя молями диазониевой соли. Второе сочетание протекает быстро и до конца, а третье — значительно хуже. При сочетании с диазотированным анилином трисазокраситель получается с 25% выходом; если использовать более активное диазосоединение, можно получить лучший выход, однако далеко не количественный.¹¹

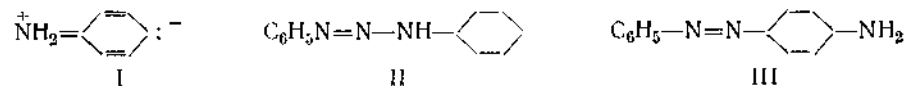
Пирокатехин сочетается медленно, в то время как гваякол при сочетании образует моно- и дисазокраситель (XI) в зависимости от количества взятой диазониевой соли. Гидрохинон восстанавливает диазониевые соли.

Сочетание ароматических аминов. Ароматические амины сочетаются с солями диазосоединений в нейтральной или слабощелочной

¹¹ G. G. G. G., неопубликованная работа.

¹² Cp. Baker, JCS 1684 (1934); Hodgson, Marsden, J. Soc. Dyers Colourists 60, 120 (1944).

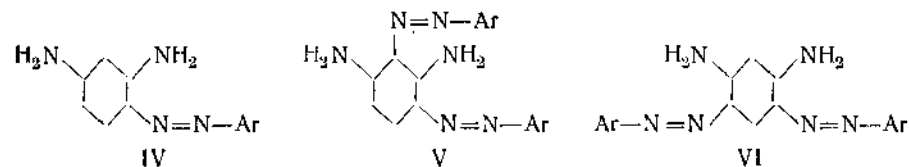
среде (рН от 4 до 7).² При рН ниже 6 сочетание замедляется с ростом кислотности, так как содержание свободного амина определяет скорость сочетания.⁶ Диазогруппа вступает в *n*-положение, а если оно занято — в *o*-положение. Это может быть объяснено электронными структурами (например I) свободного амина, напоминающими



таковые фенолят-иона. Однако в фенолят-ионе значение электронных структур этого типа значительно больше, так как здесь не происходит разделения зарядов; вследствие этого активация *o*- и *n*-положений в анилине осуществляется значительно слабее и амины сочетаются заметно медленнее, чем фенолы в щелочной среде.

Однако нейтральные амины часто сочетаются значительно быстрее нейтральных фенолов вследствие большего значения структуры (I) по сравнению с аналогичной структурой недиссоциированного фенола. Было высказано предположение, что диазоаминосоединение (II) образуется в качестве первого продукта сочетания диазосоединений с первичными и вторичными аминами и затем в кислой среде перегруппировывается в аминоазосоединение (III). С более активными диазосоединениями и более реакционноспособными аминами, например *m*-фенилендиамин и 2,5-диметоксианилином, диазоаминосоединения если и образуются, то немедленно изомеризуются в аминоазосоединения. При превращении диазоаминосоединений в аминоазосоединения в качестве промежуточного продукта получается свободный диазониновый радикал; это подтверждается тем, что в присутствии азосоставляющей, более активной, чем остаток амина (например β-нафтола), получается β-нафтольный азокраситель. Эти факты были использованы для стабилизации диазониновых солей в виде диазоаминосоединений и применения последних в смеси со щелочью и «нафтолами» для азойдной печати.

Диазониновые соли быстро разлагаются при действии *o*- и *n*-фенилендиаминов. В отличие от последних *m*-фенилендиамин мгновенно сочетается с диазосоединениями, образуя 4-моноазосоединение (IV) или смесь 2,4- и 2,6-дизазосоединений (V) и (VI) в зависимости от количества взятой диазониновой соли. Красители обоих

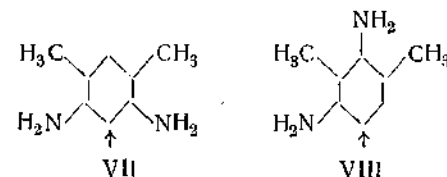


² См. стр. 458.

⁶ См. стр. 460.

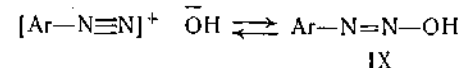
типов являются важными, причем второе сочетание может быть проведено на ткани. Строение дисазокрасителей из *m*-фенилендиамина не доказано, хотя одним красителям приписано строение (например в Colour Index) 4,6-замещенных, а другим 2,4-замещенных. По пространственным представлениям более вероятным является вступление азогрупп в положения 4,6.

Производные *m*-фенилендиамина, содержащие заместители в 4,6-положениях, слабо сочетаются с диазониновыми солями, давая с плохим выходом 2-азосоединения; сочетание в этом случае идет через промежуточное образование диазоаминосоединений. Проводя сочетание 4,6-диамино-*m*-ксилола (VII) с диазотированным анилином, Морган¹³ получил коричнево-желтый осадок, с выделением азота превращающийся в смолу. При извлечении бензолом из него удается выделить небольшое количество азокрасителя. В отличие от этого 2,6-диамино-*m*-ксилол (VIII) легко сочетается в положение 4



Если для получения аминоазосоединений (III) из первичных и вторичных аминов необходимо при сочетании тщательно избегать условий, в которых образуются диазоаминосоединения (II), для третичных аминов типа диметиланилина в этом нет нужды. Каррер¹⁴ нашел, что при сочетании дибутил- и диамиланилина с диазотированной сульфаниловой кислотой отщепляется одна алкильная группа. Хиккинботтом и Ламберт,¹⁵ однако, показали, что третичные амины, изучавшиеся Каррером, а также и другие, с алкильными группами большей длины, сочетаются нормально, без отщепления алкильной группы.

В нейтральной среде диазониновый радикал по обратимой реакции ковалентно связывает гидроксил, давая диазокислоту (IX), которая способна к дальнейшим превращениям.¹ В диазониновой соли,



полученной из анилина или более основного первичного амина, положительный заряд азогруппы должен быть соответственно меньшим и равновесие будет смещаться в сторону (IX). Если последний

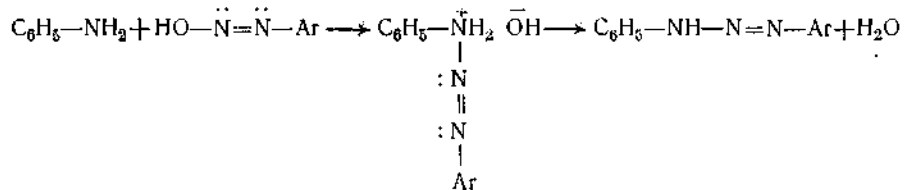
¹³ JCS 81, 88 (1902).

¹⁴ Ber. 48, 1398 (1915).

¹⁵ JCS 1383 (1939); см. также Philippi, Ulmer-Pfenk, Ber. 74, 1529 (1941); Holzach, Simon, Ber. 75, 166 (1942).

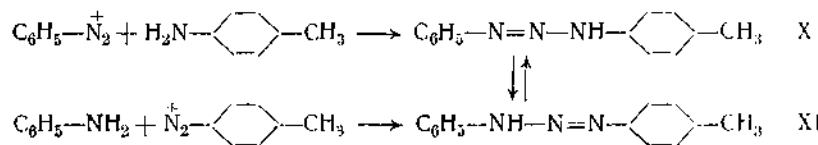
¹ См. стр. 458.

реагирует с анилином, диазогруппа связывается с атомом азота первичного амина, отщепляется молекула воды и получается относительно устойчивое диазоаминосоединение. Диазониевые соли из ами-



нов, содержащих электроотрицательные заместители в ядре, обладают более сильным положительным зарядом на диазониевой группе и тенденция к связыванию с первичной аминогруппой анилина у них меньше; если диазониевая группа способна функционировать как сильная катионоидная группа или катион, она атакует отрицательно поляризованное положение в ядре раньше, чем аминогруппу. Прямое вступление диазониевого радикала в ядро облегчается, если электронная плотность атакуемого положения возрастает от действия электронодонорных групп, находящихся в *o*-положении к месту сочетания (или в *m*-положении в направляющей аминогруппе). Поэтому *m*-фенилендиамин сочетается легко и не образует диазоаминосоединений.

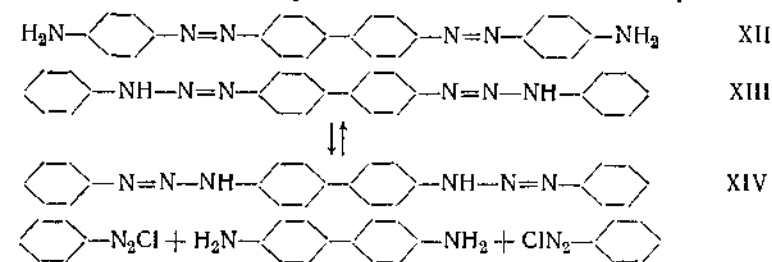
Система $\text{Ar}'-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{Ar}''$ таутомерна с $\text{Ar}'-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}''$ и преобладающее направление, в котором происходит таутомеризация, зависит от относительной стабильности двух форм. При конденсации диазотированного анилина с *n*-толуидином и при конденсации диазотированного *n*-толуидина с анилином получается одно и то же соединение. В продукте преобладает таутомер (X) вследствие большей основности *n*-толуидина, так как в триазеновых



структурах (X) и (XI) азот, принадлежащий *n*-толильному ядру, сильнее притягивает к себе протон и стабилизирует структуру (X). Однако структуры (X) и (XI) находятся в равновесии и их соотношение зависит не только от стабильности, но и от растворителя, pH и температуры. Триазеновая система аналогична трехуглеродной системе с той разницей, что первая более поляризована.

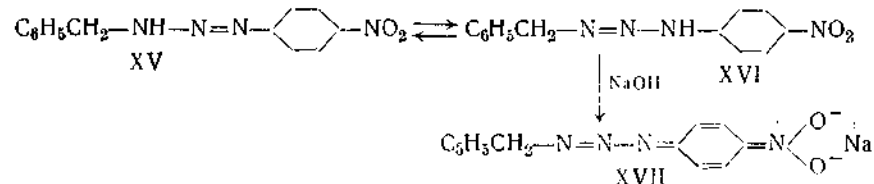
Аналогичные рассуждения о сравнительной стабильности таутомеров могут быть использованы для объяснения известной аномалии, которая обнаруживается при взаимодействии анилина с бисдиазотированным бензидином. При этом не получается ни краситель (XII) ни диазоаминосоединение (XIII); продукт реакции пред-

ставляет смесь бензидина и хлористого бензолдиазония.¹⁶ Вероятно,

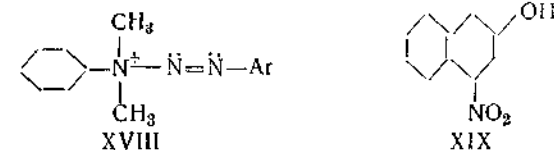


первоначально получающееся диазоаминосоединение (XIII) таутомерно переходит в более стабильную форму (XIV), так как бензидин более основен, чем анилин. Соляная кислота, находящаяся в реакционной массе, расщепляет (XIV) на бензидин и хлористый бензолдиазоний. Это явление переноса диазогруппы наблюдается в ряде случаев и вызывает в производстве некоторых дисазо- и полиазокрасителей низкий выход продуктов.

Из триазеновой системы $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$ протон может переходить в другую часть молекулы под влиянием сильного нуклеофильного притяжения. Конденсация бензиламина с хлористым *p*-нитрофенилдиазонием приводит к (XV), который под влиянием раствора едкого натра переходит в красный продукт строения (XVII) через промежуточное образование бензидиандиазоаминобензола (XVI)¹⁷



В третичных аминах два обстоятельства облегчают сочетание в ядро. Первым является более анионоидный характер углеродного атома в положении 4 по сравнению с анилином. Второе обстоятельство — это неспособность положительно заряженного координационного комплекса (XVIII), могущего образоваться при присоединении диазогруппы к азоту третичного амина, превращаться в более стабильное диазоаминосоединение

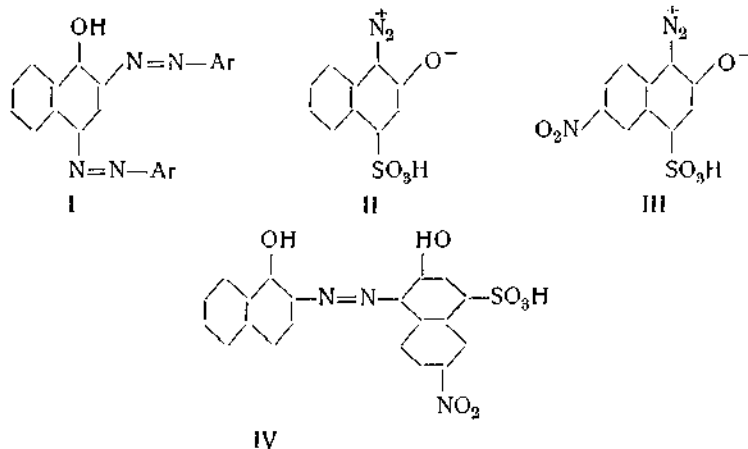


¹⁶ Другие примеры переноса диазогруппы см. Norman, JCS 115, 675 (1919).

¹⁷ Bayer, JACS 64, 1318 (1942).

Влияние заместителей в фенолах и аминах. *m*-Нитроанилин, метаниловая кислота и *m*-хлоранилин в обычных условиях не способны сочетаться. *N,N*-диэтилметаниловая кислота сочетается с диазотированным 2,4-динитроанилином (см. Colour Index, 50). *m*-Аминофенол сочетается легко, а *o*-изомер только в особых условиях.² 1-Нитро-3-нафтол (XIX) сочетается с трудом или совсем не сочетается. Все эти факты объясняются влиянием заместителей на положение, в которое гидроксильная или аминогруппа направляют реакцию азосочетания. Такие группы, как нитро- или сульфо-, понижающие электронную плотность положений, в которые может идти сочетание, препятствуют вступлению диазогруппы. Так, в 1-нитро-3-нафтоле (XIX) индуктивный эффект и эффект сопряжения нитрогруппы понижают электронную плотность в положении 4 и инактивируют его по отношению к атакующему диазониевому иону.

Сочетание нафтолов и нафтиламинов. α -Нафтол и α -нафтиламин сочетаются главным образом в положение 4 и в небольшой степени в положение 2. α -Нафтол с большим избытком диазониевой соли образует 2,4-дисазосоединения (I). Однако большое техническое значение имеют продукты сочетания α -нафтола не в положение 4, а в положение 2. Продукты такого строения образуются при использовании диазотированной 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (II) и ее 6-нитропроизводного (III); первый сочетается с α -нафтолом преимущественно в положение 2, а второй — исключительно в это положение,¹⁸ давая *o,o'*-диоксиазокрасители (IV), обладающие протравными свойствами. Если провести сочетание α -нафтола в сильно-щелочной среде с диазониевой солью из 2-аминофенол-5-(или 6)-сульфокислоты, содержащей в положении 4 галоид, нитро-, алкил- или ациламиногруппу, азогруппа также образуется в положении 2¹⁹



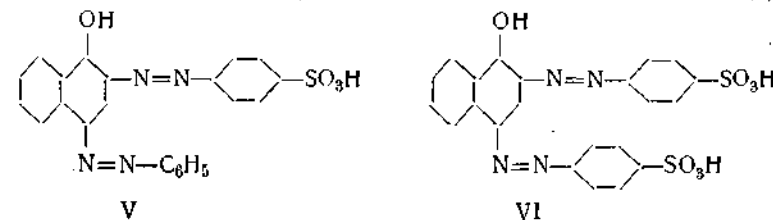
² См. стр. 458.

¹⁸ Fierz-David, Brüttsch, Helv. Chim. Acta 4, 380 (1921).

¹⁹ Sandoz, англ. пат. 546499.

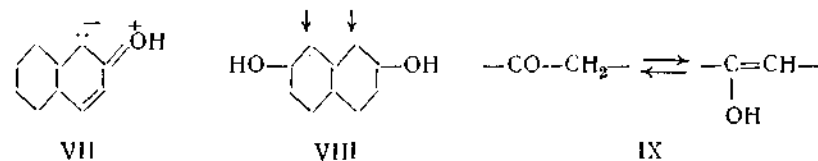
Если α -нафтол или α -нафтиламин содержат сульфогруппу в положении 3, 4 или 5, сочетание также идет главным образом или исключительно в положение 2. Относительные количества 4-азосоединений, получающихся из 3- и 5-сульфокислот, зависят от диазониевой соли, однако здесь необходимы дальнейшие исследования. 1-Нафтол-3-сульфокислота, содержащая галоид или аминогруппу в 5,6,7 или 8 положениях, сочетается в положение 4, так как описан ряд *N*-ацилированных 4-амино-1-нафтол-3-сульфокислот, которые были получены восстановлением азокрасителей, синтезированных сочетанием диазотированного *m*-нитроанилина с замещенными 1-нафтол-3-сульфокислотами.²⁰

При сочетании 4-бензолазо-1-нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой образуется (V); его малый выход объясняется тем, что основной продукт представляет собой смесь (I, где



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) и (VI); здесь наблюдается курьезный случай взаимного вытеснения арилазогрупп.

β -Нафтол и β -нафтиламин сочетаются только в положение 1; структура (VII) стабилизируется энергией сопряжения соседнего бензольного кольца, что невозможно при активации для атаки электрофильным заместителем любого другого положения молекулы

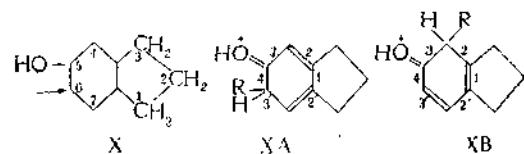


Это справедливо также для β -нафтолят-иона, в котором, однако, положение 1 активируется значительно сильнее, чем в недиссоциированном β -нафтоле, и реакция сочетания идет легче. Если положение 1 занято алкильной группой, которая благодаря гиперконъюгации препятствует эффекту, показанному в (VII), сочетание не идет. Однако 2,2'-диокси-1,1'-динафтилметан легко сочетается, образуя 1-арилазо-2-нафтол. Если положение 1 занято галоидом, альдегидной, карбоксильной или ацетильной группой, при сочетании заместитель вытесняется диазо-группой. β -Нафтол- и β -нафтиламин-8-сульфокислоты сочетаются в положение 1, однако с трудом

²⁰ Sandoz, англ. пат. 539078.

вследствие дезактивирующего влияния сульфогруппы в пери-положении. Эту особенность можно использовать для отделения 8-сульфокислот от изомеров. По этой же причине R-кислота сочетается значительно легче изомерной G-кислоты и они могут быть разделены этим способом.

2,7-Диоксинафталин (VIII) сочетается в положения 1 и 8; если они заняты алкильными группами, сочетание не идет.²¹ Способность алифатических соединений, содержащих кето-энольные таутомерные системы (IX), сочетаться с диазосоединениями в то время как соединения типа $-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ не сочетаются, показывает, что азосочетание имеет место только у энолов. По аналогии избирательное сочетание β -нафтола в положение 1 и 2,7-диоксинафталина в положения 1 и 8 можно интерпретировать как результат фиксации двойных связей в соответствующих положениях. Тенденция к такой избирательной фиксации двойных связей в нафталине, антраcene и других соединениях обнаруживается и в других реакциях замещения, а также при циклизации производных этих углеводородов, при которых аугулярные соединения получаются легче линейно-построенных.²² 5-Оксигидринден (X) легко сочетается с диазониевыми солями в положение 6²² и только с трудом в положение 4. Азосочетание здесь является чувствительным местом для установления того, ординарной или двойной связью соединены углеродные атомы, один из которых содержит гидроксильную группу, и для установления предпочтительных положений ординарных и двойных связей в ароматических кольчатых системах



Эти наблюдения могут трактоваться без постулирования статического состояния системы с фиксированными связями.²³ * В случае соединений, подобных 5-оксигидриндену и β -нафтолу, в которых два о-положения доступны для сочетания и последнее проходит легко и избирательно в одно из этих двух положений, указанное течение ре-

²¹ Fieser, Lothrop, JACS 57, 1459 (1935).

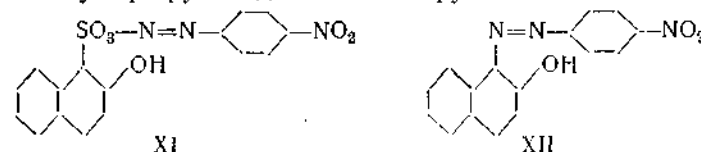
²² См. Mills, Nixon, JCS 2510 (1930); обзор явления фиксации ароматических двойных связей см. Rangaswami, Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. 14A, 547 (1941).

²³ См. Anantkrishnan, Current Sci. (India) 16, 141 (1947); Berthier, Pullman, Bull. soc. chim. France 88 (1950).

* [Нарушение выравнинности связей в бензольном кольце молекул с конденсированными ядрами Л. С. Эфрос объясняет влиянием смежного кольца на состояние π -электронного облака бензольного кольца. В зависимости от сродства смежного кольца к электронам могут осуществляться три типа нарушения выравнинности связей бензольного кольца: гидриденный, нафталиновый и бензотриазольный. См. ЖОХ 23, 1552 (1953). — Прим. редактора].

акции можно объяснить или различной стабильностью реакционных комплексов или различием в энергии активации, связанном с большим числом электронных структур, которыми активируется одно из положений. Предпочитаемое положение становится единственным, в которое идет сочетание под действием активного диазоницевого катиона. Лонге-Хиггинс и Коулсон^{24, 25} с помощью метода молекулярных орбит рассчитали, что в гидриндене порядок связей и их длина очень мало отличаются от бензольных. Поэтому названные авторы попытались дать другое объяснение «эффекту Миллса-Никсона». Реакция катионоидного реагента с 5-оксигидринденом может проходить через образование переходных комплексов (XA и XB). Стерические влияния в гидриндене вызывают некоторое укорочение связей 1, 2 и 2' по сравнению со связями 3, 3' и 4. Поэтому образование (XB) потребовало бы затраты большей энергии активации, чем (XA). Однако нет удовлетворяющих объяснений блокирования реакции азосочетания алкильной группой в 1-метил-2-нафтоле и вытеснения хлора, ацетильной и карбоксильной групп из положения 1 в 2-нафтоле, так же как и ряда других аномалий при реакции азосочетания.

2-Нафтол-1-сульфокислота не сочетается с диазотированным *n*-нитроанилином и в кислом растворе образует диазосульфонат (XI). Если это соединение растворить в щелочи и раствор подкислить, выпадает Пара-красный (XII); таким образом здесь наблюдается вытеснение сульфогруппы диазоницевоу группой.¹



β -Нафтол и β -нафтиламин, содержащие сульфогруппу в положении 8, сочетаются медленно, что, вероятно, вызывается стерическим влиянием сульфогруппы, которая в других положениях не оказывает влияния на скорость реакции. 2-Нафтиламин-8-сульфокислота при обработке диазоницевоу солью имеет тенденцию к образованию диазоаминосоединений, а не азокрасителей. β -Нафтиламины, содержащие заместители в положении 1, обычно не реагируют с диазоницевоу солями. Однако 1-хлор-2-нафтиламин вступает в необычную реакцию с диазотированным 1-нитро-2-нафтиламином, образуя диазоницевоу соль 1-хлор-2-нафтиламина.¹³

1,5-Диоксинафталин (XIII) в слабощелочной среде сочетается в положение 4, а в сильнощелочной — в положение 2.²⁶ В первом

²⁴ Trans. Faraday Soc. 42, 756 (1946).

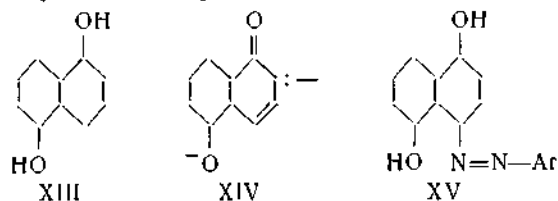
²⁵ См. также Pullman, Bull. soc. chim. France 337 (1947); Parkes, JCS 2143 (1948).

¹ См. стр. 458.

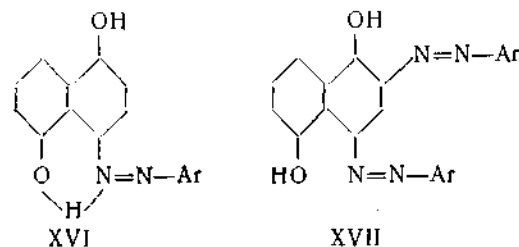
¹³ См. стр. 467.

²⁶ Fischer, Bauer, J. prakt. Chem. (2), 94, 13 (1916); 95, 261 (1917).

случае соединение ведет себя подобно α -нафтолу, сочетающемуся обычно в *п*-положение. В щелочи большей концентрации ионизируются оба гидроксила и эффект (XIV) активизирует положение 2, а



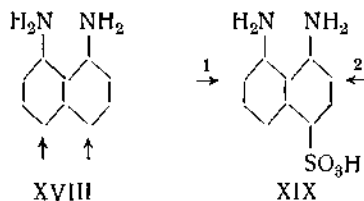
не пери-положение к ионному кислороду. Со слабо поляризованными диазониевыми солями в обоих случаях получаются только моноазокрасители. Однако если на 4-моноазокраситель (XV) подействовать активным диазосоединением, то идет второе сочетание



в положение 2 того же кольца. Водородная связь между гидроксильной группой и азогруппой в пери-положении (XVI) инактивирует гидроксил в положении 5, и сочетание идет под влиянием гидроксила, находящегося в положении 1 с образованием (XVII). 1,5-Диокси-3,7-дисульфокислота сочетается с двумя молями одинаковых или разных диазониевых солей, образуя дисазокрасители.²⁷

1,6-Диокси-2-нафталин сочетается в положение 4, а с большим избытком диазониевой соли способен образовать трисазокраситель, содержащий азогруппы в положениях 4, 2 и 5.

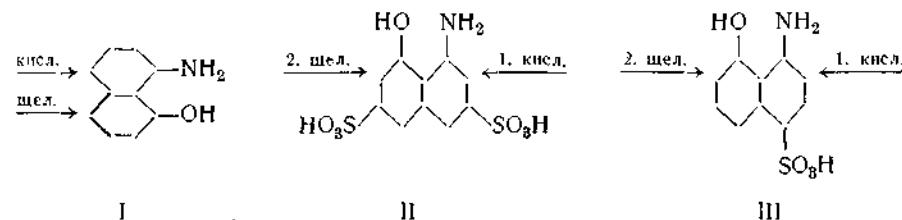
Диамины нафталинового ряда подчиняются общим правилам для моноаминов. 1,8-Нафтилендиамин дает вначале 4-моноазо-, а затем 4,5-дисазосоединения (XVIII). 1,8-Нафтилендиамин-4-сульфо-кислота сочетается в 7 и 2,7-положения (XIX); благодаря инактивирующему влиянию сульфогруппы сочетание в положение 7 требует меньшей



²⁷ Schindhelm, Schultis and General Aniline Works, am. pat. 2151531.

энергии активации и идет в первую очередь. 2,6- и 2,7-Диамино-нафталины сочетаются в положения 1,5 и 1,8, так же как и их гидроксильные аналоги.

Сочетание аминафтолов и их сульфокислот. Эти реакции очень важны для получения различных азокрасителей. При сочетании в кислой среде ориентирующей является аминогруппа, а в щелочной — гидроксил; при последовательном проведении реакции обычно можно получать дисазокрасители. При этом необходимо вначале проводить медленно идущее сочетание в кислой среде, а затем сочетание в щелочной среде, проходящее значительно легче. 1-Амино-8-нафтол (I) в кислой среде сочетается в положение 4 и в щелочной среде в положение 5; при последовательном проведении реакций



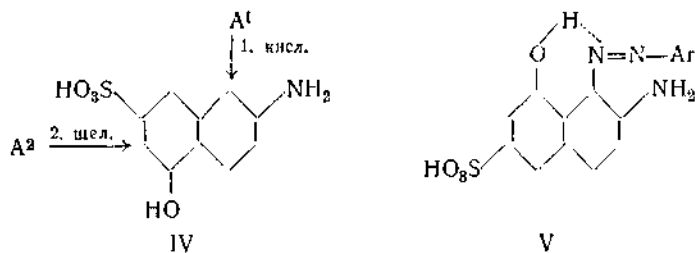
получаются дисазокрасители. 1-Амино-5-нафтол, сочетаясь с 1 молю диазониевой соли при различных значениях pH, образует *о*- и *п*-оксиазо- и *о*-аминоазокрасители. Диазотированный *п*-нитроанилин при всех значениях pH дает почти исключительно оксиазосоединения; *п*-изомер преобладает в щелочной среде, а выход *о*-изомера возрастает с уменьшением pH. Хлористый бензолдиазоний при pH = 6 дает *о*-аминоазосоединение.²⁸ Благодаря влиянию сульфогрупп, обсуждавшемуся ранее, H-кислота (II) и S-кислота (III) сочетаются в положения 2 и 7. Двойственное сочетание возможно также в случае J-кислоты (IV) и этим путем получают некоторые товарные образцы красителей. Кислотное сочетание J-кислоты важно еще потому, что получаемые продукты могут быть превращены в триазолы, способные сочетаться в щелочной среде с образованием ценных красителей. В то время как нормальное щелочное сочетание J-кислоты идет в *о*-положение к гидроксилу, Ваннер²⁹ обнаружил, что диазотированная 4-аминоазобензол-2-сульфо-кислота частично сочетается в *п*-положение.

γ -Кислота, в отличие от J-кислоты и H-кислоты, не образует дисазокрасителей; неспособность моноазокрасителя (V) вступать во

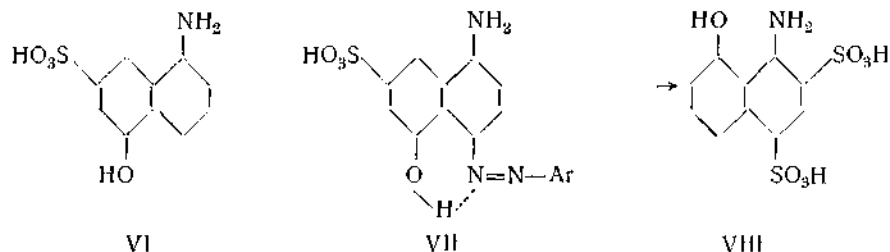
²⁸ А. Е. Порай-Кошиц, Б. А. Порай-Кошиц, В. В. Перекалин, Л. С. Эфрос, ЖОХ 15, 446 (1945); 17, 1758, 1802 1807 (1947); 18, 929 (1948).

²⁹ Диссертация, Zürich, 1924, цитируется по Фири-Давиду, Künstliche Organische Farbstoffe, стр. 105, Berlin, 1926.

второе сочетание в щелочной среде, вероятно, зависит от водородной связи между 8-гидроксильной группой и азотом азогруппы. Это



подтверждается поведением М-кислоты (VI), которая в кислой среде сочетается в *o*-положение к аминогруппе и в щелочной — в

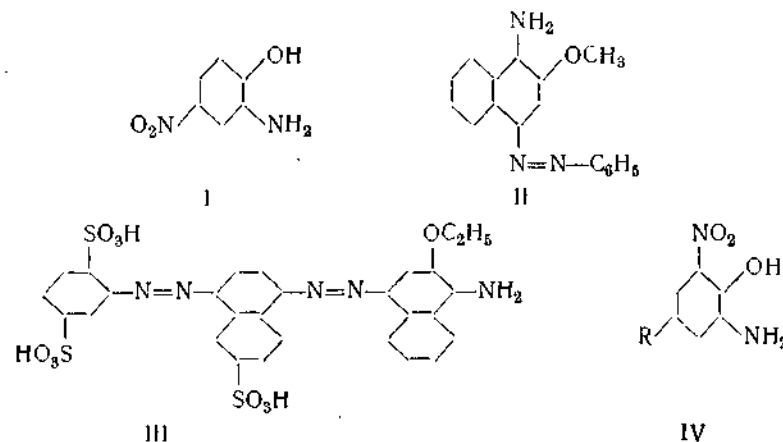


o-положение к оксигруппе; однако моноазокраситель (VII), как и (V), способен вновь сочетаться.

Чикаго-кислота (VIII) сочетается только в положение 7; 1-амино-2-нафтол-4-сульфонокислота в реакцию сочетания не вступает.

Сочетание в растворе пиридина. β-Нафтол, нормально сочетающийся в щелочном растворе, может сочетаться также в сухом пиридине; отрыв протона пиридином вызывает ионизацию, необходимую для течения реакции. Водный пиридин может облегчать азосочетание в тех случаях, когда реакция идет плохо или не идет в водной щелочи или соде, причем роль пиридина еще не выяснена.^{26, 30} В ряде случаев медленное сочетание в водно-щелочной среде ускоряется при добавлении пиридина; есть примеры, когда сочетание, идущее с очень малым выходом при длительном размешивании водно-щелочного раствора фенола или нафтола с диазониевой солью, идет с количественным выходом в пиридиновом растворе. Предложения по использованию пиридина при реакции азосочетания, главным образом приведенные в патентной литературе,³¹ касаются сочетания диазосоединений типа диазотированных *p*-аминоазобензола, аминоазонафталина, аминодисазокрасителей или про-

изводных *o*-аминофенола. Диазосоединения, содержащие в *o*-положении к диазогруппе окси- или алкоксигруппу, при сочетании в пиридине дают больший выход азокрасителей. Примерами являются диазосоединения из 4-нитро-2-аминофенола (I), из моноазокрасителя (II) и из дисазокрасителя (III). В патенте³² амин (IV), в котором R-алкильная группа, содержащая три или более углеродных атомов, диазотируется и сочетается в присутствии пиридина с подходящими азосоставляющими; получающиеся красители применяются с метакромной протравой



Медный комплекс дисазокрасителя, содержащий свободную аминогруппу, диазотируется и сочетается с фенол-*J*-кислотой в пиридиновом растворе.³³ Смесь пиридина с водным аммиаком применяется в качестве среды для сочетания бисдиазотированного дианилидина с двумя молями моноазокрасителя (антралиловая кислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ *J*-кислота).³⁴ Из числа товарных красителей получают с использованием пиридина Бензомедно-прочносиний F3GL³⁵ и Сириусовый синий 6G.

Недавно запатентован трисазокраситель, получающийся по схеме: анилин-2,5-дисульфокислота → α-нафтиламин → 2-этокси-1-нафтиламин-6-сульфонокислота → фенол-*I*-кислота.³⁶ В последней стадии при проведении реакции в водно-щелочной среде реакция сочетания практически не идет; 20% выход получается, если реакцию проводить в 50% водном пиридине, содержащем аммиак. Для сочетания дисазокрасителя (1-амино-2-нафтол-4-сульфонокислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ → *m*-аминофенол → кислота Клеве) с фенол-*J*-кислотой используется

²⁶ См. стр. 474.

³⁰ Heller, J. prakt. Chem. (2) 77, 190 (1908).

³¹ Bayer, англ. пат. 248230; 298518.

³² Geigy, англ. пат. 561228.

³³ Sandoz, англ. пат. 571334.

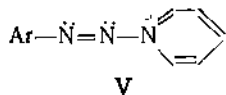
³⁴ Geigy, англ. пат. 579063; см. также англ. пат. 594325; ам. пат. 2417306.

³⁵ См. гл. XVII.

³⁶ См. гл. XV.

техническая смесь пиридиновых оснований и сода; трисазокраситель дает чистосиний медный комплекс, который прочно окрашивает хлопок.³³ В качестве концевой компоненты чаще других упоминаются производные J-кислоты вследствие потребности в оттенке и сродства к хлопку, причем с нормальными диазониевыми солями J-кислота легко сочетается.

Относительно роли пиридина при сочетании нет удовлетворительных объяснений. Она не может объясняться рН, так как неорганические буферные растворы являются неактивными. В одном патенте³⁷ при реакции сочетания диазотированных мононитро-*o*-аминофенолов с 1-окси-2-ациламино-4-алкилбензолом пиридину приписывается роль агента, связывающего кислоту. Растворяющее действие имеет некоторое значение, однако представляется, что в основе лежит взаимодействие между пиридином и диазониевой солью. Влияние *n*-азогруппы и *o*-окси- или *o*-алкоксигрупп уменьшают положительную поляризацию диазониевой группы, делают ее малоактивной и склонной к разложению. Вероятно, пиридин стабилизирует диазогруппу в виде диазопиридиниевого радикала (V),³⁸ который затем атакует анионидный углеродный атом в азосоставляющей



В то же время азосоставляющая, гидроксил которой сольватруется пиридином, делается более активной для сочетания. Основной характер пиридина облегчает также отрыв протона и стабилизацию переходного комплекса, промежуточно образующегося при сочетании.³⁹ В отличие от некоторых реакций,⁴⁰ при которых берется количество пиридина меньшее, чем 0,1 моля, при азосочетании пиридин берут с большим избытком.

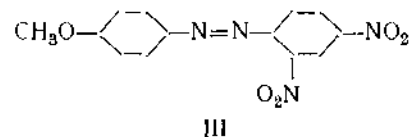
Было установлено, что при некоторых медленно идущих реакциях азосочетания пиридин можно заменить ацетоном.⁴¹

Сочетание *o*-алкилфенолов и N-ациламинов. Метилловые эфиры фенола и нафтолов в уксусной кислоте сочетаются с сильно поляризованными диазониевыми солями.^{14, 42} В этих условиях в сопряжении анизол приобретает значение структура (I), благодаря которой становится успешной атака 4 положения сильным катионом 2,4-ди-

нитрофенилдиазония. Одновременно имеет место частичное или полное деметилирование. Уксусная кислота в этой реакции не имеет



большого значения и лишь переводит оба реагента в раствор; 2-метокси-3-нафтойная кислота (II) сочетается в водно-щелочном растворе с рядом диазониевых солей, причем и здесь наблюдается деметилирование, проходящее в различной степени.⁴³ Имеющиеся данные показывают отсутствие связи между силой диазониевого катиона и степенью деметилирования. Реакции сочетания и деметилирования могут идти двумя путями. Арилдиазогруппа может вначале связаться с кислородом эфира с последующим отрывом метильной группы и переходом арилдиазогруппы к углероду в *o*- или *n*-положение. Возможно и прямое сочетание с углеродным атомом ядра с последующим деметилированием. Второй механизм представляется более правдоподобным, так как для сильно поляризованной диазониевой соли эффекта (I) достаточно, чтобы могло идти сочетание в ядро, а в полученном азосоединении (III) индуктивный эффект и эффект сопряжения нитрогрупп облегчают отрыв метильной группы



N-Ацильные производные α -нафтиламина (ацетил, бензоил или *n*-толуолсульфонил) сочетаются с диазониевыми солями, однако значительно слабее, чем незамещенные амины.⁴⁴ Перечисленные N-метиламиды неспособны сочетаться. Азокрасители из α -ацил-аминонафталинов проявляют «ангалохромиию» (по аналогии с «катгалохромией» — галохромией под влиянием катионов), углубляя цвет при действии щелочи; краситель из 1-бензамидонафталина растворяется в спирте с оранжево-желтой окраской, переходящей в красно-фиолетовую от едкого натра.

Сочетание по алифатическому или алициклическому углеродному атому. Алифатические энолы сочетаются с диазониевыми солями в щелочном растворе. Сочетание по алифатическому углеродному атому является технически важным общим методом получения желтых красителей. Вступают в реакцию 1,3-дикетоны, β -кетоникислоты

³³ См. стр. 477.

³⁷ Sandoz, англ. пат. 497129.

³⁸ Heilbron и др., JCS 349 (1940).

³⁹ См. стр. 461.

⁴⁰ Gerrard, French, Nature 159, 263 (1947).

⁴¹ Paine and ICI, англ. пат. 374498.

⁴² См. стр. 467.

⁴³ Köpfig, Köhler, Ber. 54, 981 (1921).

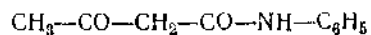
⁴³ Mason, Jambuserwala, J. Soc. Dyers Colourists 46, 340 (1930); См. также Hurd, Bonner, JACS 71, 3241 (1949).

⁴⁴ Witt, Schmitt, Ber. 27, 2370 (1894).

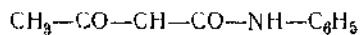
и их производные. Диазониевые соли сочетаются с ацетоуксусным эфиром, давая арилазоацетоацетаты, которые существуют в форме гидразонов.

При обработке уксусной кислотой от них отщепляется карбоксильная группа и получаются арилгидразоны α -кетопропионового альдегида ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{N}-\text{NH}-\text{Ar}$).⁴⁵

Ариламины β -кетоникислот применяются для производства пигментов и в ледяном крашении.⁴⁶ Для производства пигментов употребляется ацетоацетанилид (I) и его аналоги; (II) — Ганза желтый G — типичный желтый пигмент, получающийся сочетанием *m*-нитро-*n*-толуидина с ацетоацетанилидом.

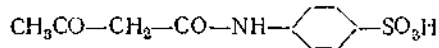


I

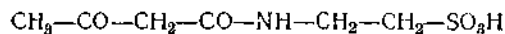


II

В ледяном крашении приходится использовать более сложные соединения, чтобы щелочные энولات их были субстантивными, а получающиеся на волокне нерастворимые пигменты достаточно прочными. В качестве компонент, образующих желтые растворимые красители, могут использоваться производные ацетоацетамида, содержащие сульфогруппу в ароматическом ядре (III) или у алифатического углерода (IV); эти соединения можно получать, действуя дикетеном на аминосульфокислоты.⁴⁷



III



IV

В то время как энолы сочетаются с диазониевыми солями, образуя азокрасители, аналогично фенолам, диэнолы показывают характерную и интересную реакцию. Если смешать растворы диазониевой соли и аскорбиновой кислоты (V), быстро и почти количественно выделяется кристаллический продукт; ряд проведенных реакций показывает, что этот продукт является арилгидразидом (VI).⁴⁸ Действие диазониевых солей на аскорбиновую кислоту нуждается в дальнейших исследованиях.

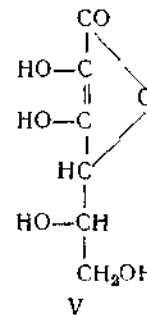
⁴⁵ Chattaway, Ashworth, JCS 475 (1933).

⁴⁶ См. гл. XXII.

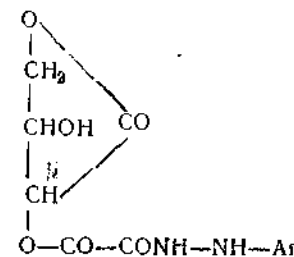
⁴⁷ MacKenzie, ам. пат. 2328353; 2332388.

⁴⁸ Weidenhagen и др., Ber. 72, 2010 (1939).

Карбоциклические β -дикетоны, подобные дигидрорезорцину или диметилдигидрорезорцину (Димедон, VII), сочетаются с диазони-

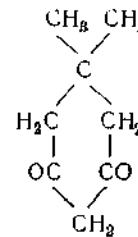


V

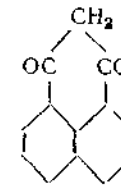


VI

выми солями и получающиеся красители применяются для крашения ацетилцеллюлозы.⁴⁹ Применение пери-нафтиндиандиона (VIII) и его производных в качестве азосоставляющих для получения азокрасителей рекомендуется в патенте;⁵⁰ (VIII) получается нагреванием



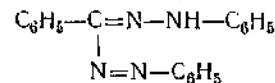
VII



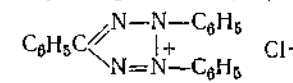
VIII

нафталевой кислоты или ее ангидрида с малоновым эфиром до 250°. Барбитуровая кислота и некоторые ее производные, обладающие реакционноспособной метиленовой группой, также сочетаются с диазосоединениями.^{51, 51a}

Диазотированный анилин сочетается с фенолгидразоном бензальдегида, образуя (IX) с 80% выходом. При обработке (IX) амил-



IX



X

нитритом и спиртовым раствором хлористого водорода идет циклизация с образованием хлорида трифенилтетразолия (X) с 67—68%

⁴⁹ Eastman Kodak, ам. пат. 2171159.

⁵⁰ Ciba, англ. пат. 514850.

⁵¹ Eastman Kodak, англ. пат. 513462.

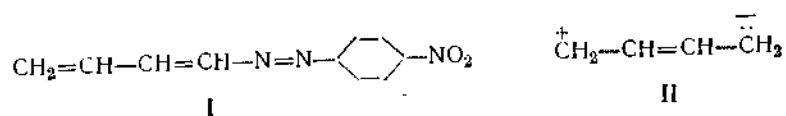
^{51a} FIAT 1313, т. III.

выходом. Соединение бесцветно, но обладает интересной и полезной способностью давать красный цвет при прорастании семян⁵² в его растворах.

Вторичные нитропарафины применяются в качестве азосоставляющих.^{53*}

Поливинилацеталь реагирует с диазосоединениями, образуя азокраситель, который не способен мигрировать и поэтому предложен как образователь цвета в фотографии.⁵⁴

Сочетание диазониевых солей с углеводородами. Сочетание диазотированного *n*-нитроанилина с бутадиевом и другими алифатическими диенами было открыто Майером и Шеллером.⁵⁵ Реакция проводилась в уксусной кислоте. Диазогруппа присоединяется к концевому углеродному атому, как показано в (I). Бутадиев реагирует в поляризованной структуре (II) с возвратом в исходное

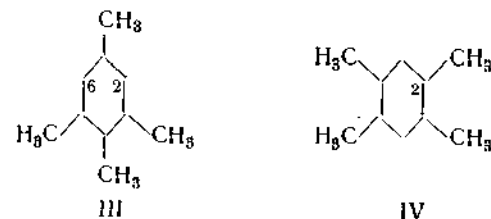


состояние после сочетания. Красители растворяются в серной кислоте с оранжево-красным цветом и образуют глубоко окрашенные комплексы с сулемой и хлористым оловом.

Диазотированный *n*-нитроанилин и 2,4-динитроанилин не сочетаются с антраценом и мезитиленом, хотя раствор окрашивается. Мейер и Тохтерман⁵⁶ смогли провести сочетание мезитилена с диазотированным пикраидом. Смит и Паден⁵⁷ сочетали это же диазосоединение с пентаметилбензолом в смеси концентрированной серной и уксусной кислот. Азосоединение в твердом виде — темно-коричневое и пурпурное в растворителях. Оно восстанавливается до *S*-пентаметиламина, который способен диазотироваться; диазосоединение реагирует с пентаметилбензолом, образуя продукт состава $\text{C}_{22}\text{H}_{30}$, не являющийся декаметилдифенилом.

Диазотированный пикраид сочетается также с изодуролом (III), но не с дуролом (IV). Различие между этими двумя продуктами объясняется тем, что в изодуроле положения 2 и 6 активными являются три метильными группами (из положений 1,3 и 5), а в

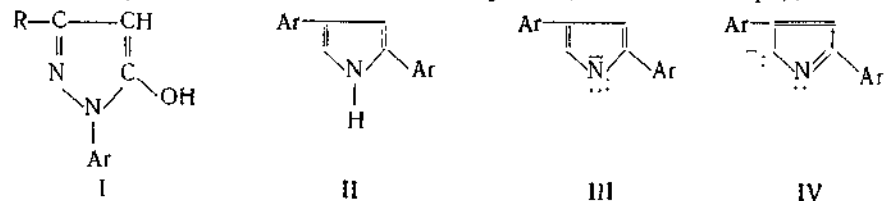
дуроле положения 2 и 5 активируются слабее, только двумя метильными группами каждое



Карциногенные углеводороды, метилхолантрен и 3,4-бензпирен, очень легко сочетаются с диазотированным *n*-нитроанилином.⁵⁸

Сочетание диазониевых солей с гетероциклическими соединениями. Гетероциклические ароматические соединения, содержащие гидроксильную или аминогруппу, сочетаются с диазониевыми солями обычным путем. 5-Пиразолон является гетероциклическими соединениями, широко используемыми в качестве азосоставляющих в синтезе товарных азокрасителей. Они сочетаются в виде 5-окси-пиразолов (I) и особенно полезны для получения красителей от желтых до красных оттенков.⁵⁹

Пиррол сочетается с диазониевыми солями в слабощелочной среде и образует α - или β -моноазокраситель, подобно *o*- и *n*-сочетанию для фенола; при этом α -соединение получается несколько легче. В щелочной среде и с избытком диазосоединения получается 2,4-дизазосоединение. Способность пиррола к сочетанию так велика, что в нем, подобно *n*-оксибензойной кислоте, диазогруппа может вытеснить карбоксильную группу. 2,4-Диарилпиррол (II), содержащий реакционноспособное положение 5, легко сочетается с диазониевыми солями.⁶⁰ Кислотные свойства пиррола возрастают от введения арильных групп в положения 2,4. В электронной структуре (IV) аниона (III) положение 5 приобретает высокую электронную плотность и легко атакуется диазониевым радикалом



При наличии подходящих арильных, алкильных или ациламино-групп в положении 3 пиррол можно использовать для получения азокрасителей для шерсти и хлопка, а также пигментов.⁶¹

⁵⁸ Fieser, Campbell, JACS 60, 1142 (1938).

⁵⁹ См. гл. XVIII.

⁶⁰ Rogers, JCS 594 (1943).

⁶¹ См. гл. XXXIX.

⁵² CIOS XXVI—73.

⁵³ Degering и др., ам. пат. 2441800; 2474779—80.

* [А. Е. Порай-Кошица и А. А. Хархаров (Сборник памяти А. Е. Порай-Кошица, стр. 150, Госхимиздат, 1949) открыли способность 2,4,6-тринитротолуола вступать в реакцию азосочетания. — Прим редактора].

⁵⁴ Dorough, McQueen, ам. пат. 2380032.

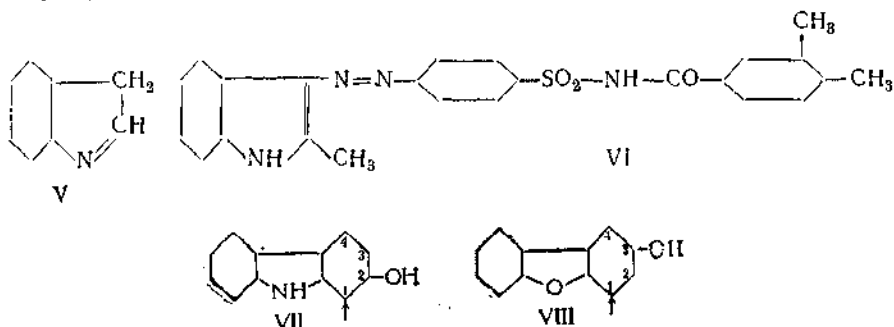
⁵⁵ Ber. 47, 1711 (1914); 52, 1468 (1919).

⁵⁶ Ber. 54, 2283 (1921).

⁵⁷ JACS 56, 2169 (1934).

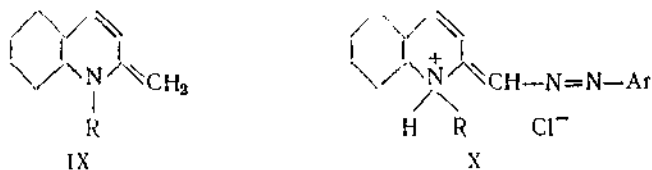
Индол в форме индолина (V), содержащий активную метиленовую группу, реагирует с алкилнитритом и этилатом натрия с образованием β -изонитропроизводного. Индол может сочетаться с диазониевыми солями. Недавно было найдено,⁶² что диазониевая соль сульфамидного препарата Иргифена (N'-3,4-диметилбензоилсульфаниламид) сочетается с 2-метилиндолом, образуя (VI), обладающий бактериостатическим действием на туберкулезную бациллу.

2-Оксикарбазол (VII), 3-оксидибензофуран (VIII) и подобные им фенолы с конденсированным гетерокольцом сочетаются в углеродное *o*-положение бензольного ядра. Ариламида карбоновых кислот (VII) и (VIII) используются в качестве Нафтолов AS (азотолов) при ледяном крашении.⁴⁶ 2,4- и 2,6-Диаминопиридины сочетаются с диазотированным анилином, образуя красители («Пиридиум»), обладающие сильными бактерицидными свойствами



Оксипиридоны применяются в качестве азосоставляющих для диазотипной печати.⁶³ 2,4-Диоксихинолин, сочетаясь с диазотированным анилином, образует краситель, применяемый для крашения ацетилцеллюлозы.^{51a} В качестве азосоставляющих используются также производные тетрагидрохинолина.⁶⁴

При обработке раствора хинальдиниевой соли щелочью образуется N-алкил- α (или γ)-метилендигидрохинолин (IX), способный сочетаться с диазосоединениями в метиленовую группу с образованием красителей строения (X)⁶⁵



⁶² Zetterberg, Nature 159, 235 (1947).

⁴⁶ См. стр. 480.

⁶³ Morgan and General Aniline and Film Corp., ам. пат. 2431190.

^{51a} См. стр. 481.

⁶⁴ См. гл. XXI.

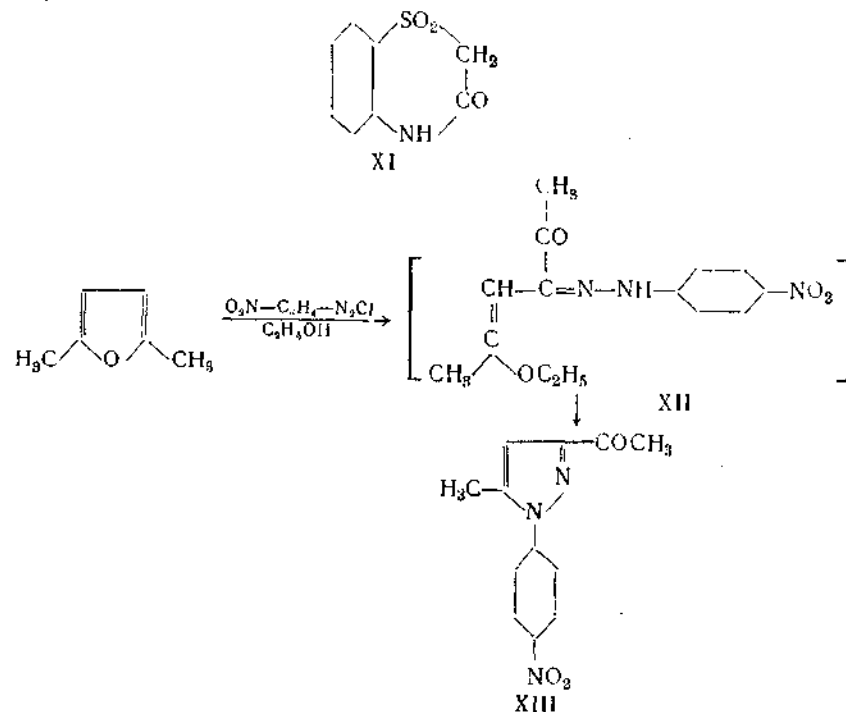
⁶⁵ Köpfig, Ber. 57, 891 (1924).

9-Метилакридин сочетается с диазониевыми солями с получением красителей, имеющих строение или только арилгидразонов 9-акридинового альдегида, или представляющих собой таутомерную смесь, в которой преобладают молекулы гидразонного строения. Продукты, в зависимости от свойств диазосоединений, являются кислотными или основными красителями, нестойкими к свету.⁶⁶

4,6-Диаминопиримидин сочетается с диазосоединениями в положение 5.⁶⁷

«Сульфазон» (XI) сочетается за счет активной метиленовой группы и рекомендуется в качестве азосоставляющей при синтезе красителей.^{67a}

2,5-Диметилфуран реагирует с диазотированным *m*-нитроанилином, образуя неустойчивый продукт (XII), с раскрытием фуранового кольца. При обработке кислотами происходит циклизация (XII) и получается 1-*m*-нитрофенил-3-ацетил-5-метилпиразол (XIII)⁶⁸



⁶⁶ А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, серия химическая, 143 (1944); А. Е. Порай-Кошиц, Избранные труды, стр. 229, изд. АН СССР, 1949.

⁶⁷ Lythgoe, Todd, Topham, JCS 315 (1944).

^{67a} MLB, герм. пат. 269428; 273342; см. также Eastman Kodak, ам. пат. 2186629; 2466397.

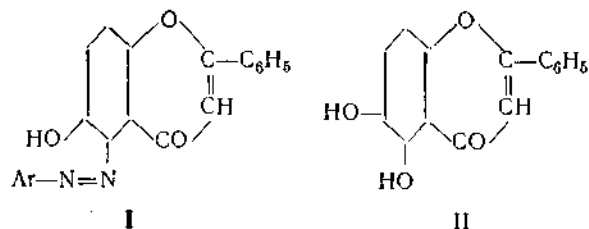
⁶⁸ Eastman, Detert, JACS 70, 962 (1948).

Сочетание природных фенольных красящих веществ. Многие природные красящие вещества групп халкона, флавона и пирана содержат остатки резорцина и флороглюцина, благодаря чему способны сочетаться с диазониевыми солями. Перкин⁶⁹ использовал эту реакцию для того, чтобы охарактеризовать ряд фенольных красящих веществ, например хризин, эпигенин и эйксантон. Реакция оказалась также полезной для идентификации некоторых оптических изомеров катехинов, которые образуют с диазосоединениями производные с характерными точками плавления.

Несколько ранее, в 1876 г., Весельский⁷⁰ получил бензолазопроизводное катеху.

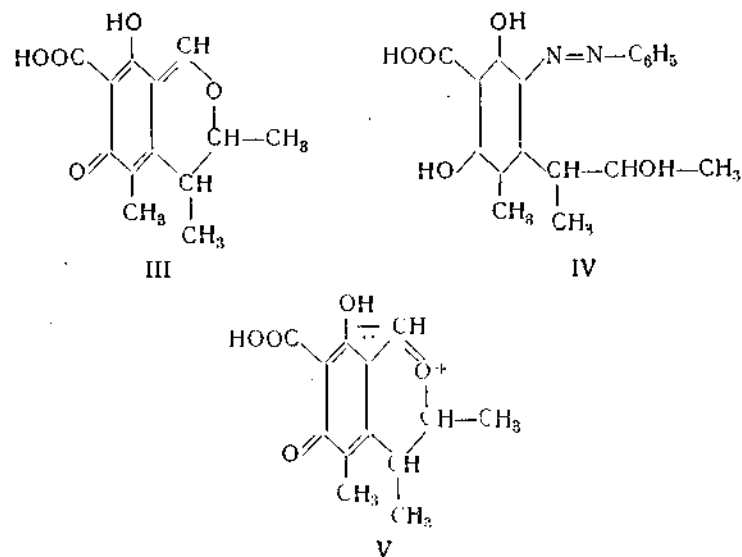
В 1888 г. было запатентовано получение чистых азокрасителей из катеху, выделенного из древесины и коры кверцитрона.⁷¹ Сравнительно недавно изучалось применение этой реакции для улучшения оттенков и увеличения прочности крашения и печатания на миткале⁷² с помощью катеху. Этим способом можно получить разнообразные оттенки (от золотисто-коричневого до шоколадного и пурпурного). Однако выкраски обладают только посредственной прочностью к большинству агентов и плохой прочностью к хлору. Азокрасители от желтого до коричневого оттенков для кожи получают сочетанием катехина с диазониевыми солями, содержащими *o*-окси или *o*-карбоксихруппы, и переводом кислотнo-протравных красителей в металлические комплексы.⁷³

6-Оксифлавои сочетаются с диазотированным анилином, образуя 5-моноазокраситель (I), вследствие тенденции к большей стабилизации одной из структур Кекуле бензольного кольца под воздействием γ -пиранового кольца.⁷⁴ Строение красителя (I) было установлено восстановлением до амина с последующим превращением в 5,6-диоксифлавои (II)⁷⁵



⁶⁹ JCS 69, 1439 (1896); 73, 666 (1898).
⁷⁰ Weselsky, Ber. 9, 217 (1876); см. также Everest, J. Soc. Dyers Colourists 36, 49 (1920).
⁷¹ Thompson, Claus, англ. пат. 14836.
⁷² Ramachandran, Venkataraman, J. Soc. Dyers Colourists 54, 513 (1938); инд. пат. 24056.
⁷³ ICI, англ. пат. 418381; 421054.
⁷⁴ Mahal, Venkataraman, Current Sci. (India) 6, 450 (1938).
⁷⁵ Iyer, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 23A, 278 (1946).

Реакция азосочетания была использована также для установления строения цитринина, желтого красящего вещества фенольного характера, изолированного Гетерингтоном и Райстриком⁷⁶ в качестве метаболита *Penicillium citrinum*. Строение, которое было первоначально предложено,⁷⁷ не выдерживало критики. Цитринин (III) реагирует с диазониевыми солями особым образом, давая смесь продуктов; главный продукт, получающийся с диазотированным анилином, судя по его свойствам, имеет строение (IV). Механизм реакции представляется как прямая электрофильная атака катионом диазония положения с высокой электронной плотностью в электронной структуре (V) цитринина⁷⁸

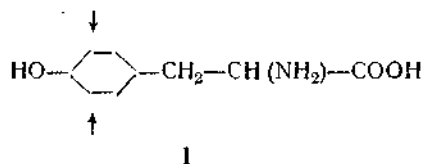


Сочетание оксицеллюлозы. Оксицеллюлоза реагирует с диазониевыми солями, образуя окрашенные продукты.⁷⁹ Особенно яркую окраску дает бисдиазотированный бензидин в содовой или едкощелочной среде. Однако способностью к сочетанию с диазосоединениями обладают лишь определенные виды оксицеллюлозы.⁸⁰ Необходимо, чтобы оксицеллюлоза обладала определенным восстановительным действием, но этого еще недостаточно. Оксицеллюлоза, получающаяся обработкой целлюлозы щелочным гипохлоритом и

⁷⁶ Trans. Roy. Soc. London 220, 269 (1931).
⁷⁷ Coyne, Raistrick, Robinson, Trans. Roy. Soc. London 220, 297 (1931).
⁷⁸ Gore, Panse, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. 29A, 289 (1949); см. также Cartwright и др., JCS 867, 1563 (1949).
⁷⁹ Everest, Hall, J. Soc. Dyers Colourists 37, 229 (1921); 39, 47 (1923).
⁸⁰ Forster, Kaji, Venkataraman, J. Indian Chem. Soc. Ind. News Ed. 1, 36 (1938).

подкисленным перманганатом, сочетается с диазосоединениями, в то время как оксицеллюлоза с тем же восстановительным действием, но полученная обработкой целлюлозы щелочным перманганатом и сильнощелочным раствором гипобромита натрия или азотистой кислотой, не вступает в реакцию сочетания. Целлюлоза, модифицированная действием солнечного или ультрафиолетового света, также не сочетается. Вероятно для того чтобы оксицеллюлоза сочеталась с диазосоединениями, она должна иметь остатки β -кетониклот или альдегидные группы.⁸¹

Сочетание шерсти и шелка. Диазосоединения сочетаются с протеинами благодаря наличию в них фенольной группы в остатке тирозина и индольного ядра в остатке триптофана. Кератин шерсти и фиброин шелка содержат тирозин; в фиброине содержится около 13% тирозина от суммы аминокислот. При обработке шелка диазосоединениями⁸² в присутствии ацетата натрия получают выкраски желтого, оранжевого, коричневого и каштанового цвета. Эти цвета близки к обычным цветам азокрасителей, получающихся при сочетании с фенолами, однако размер протеиновой молекулы сильно увеличивает их прочность к свету и мытью.⁸³ В щелочном растворе тирозин (I) сочетается в одно или оба *o*-положения к фенольному гидроксилу. Краситель, получающийся на шелковом волокне, имеет комплексный характер. Волокно адсорбирует некоторое количество диазониевой соли, особенно если она взята с избытком против двух молей на один остаток тирозина



при мыловке не вступившая в реакцию диазониевая соль частично разлагается, превращаясь в фенол, который затем сочетается с оставшимся диазосоединением.

Кислотные и основные красители, содержащие свободную аминогруппу, можно после окраски шелка диазотировать и сочетать с волокном, при этом происходит закрепление окраски.

При обработке диазониевыми солями тканей из смешанного целлюлозного и шелкового волокна окрашиваются только шелковые волокна. Поэтому реакция с диазониевыми солями может служить для идентификации шелка в смеси с вискозой и другими волокнами, не способными к этой реакции.⁸³

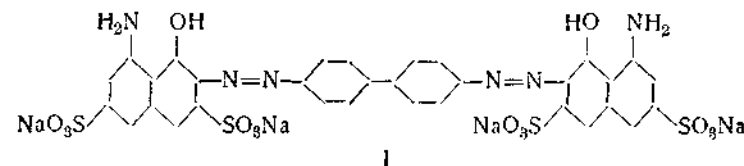
⁸¹ Kaji, Venkataraman, Current Sci. (India) 9, 66 (1940).

⁸² Sisley и др., Buil. soc. chim. France 41, 1217 (1927); 47, 1389 (1930).

⁸³ Ramachandran, тезисы диссертации, Университет, Бомбей, 1943.

Отходы кожи могут служить для получения красителей путем сочетания с диазониевыми солями или путем окисления в присутствии аминов.⁸⁴

Реакции вытеснения при азосочетании. Лимприхт^{85, 86} заметил, что при действии диазотированного анилина на *n*-оксибензойную кислоту вытесняется карбоксильная группа и получается *n*-оксиазобензол. Замещение галоида,⁸⁷ сульфогруппы (через диазосульфат), ацетильной и карбоксильной групп⁸⁸ в положении 1 β -нафтола при действии диазосоединений обсуждалось ранее. Когда реакция сочетания проводится последовательно с несколькими различными диазониевыми солями, сильно поляризованная диазониевая соль может вытеснить одну из уже имеющихся в соединении азогрупп. Эти реакции подробно не изучались; однако Филиппычев и Чекалин обнаружили случаи, когда *n*-нитробензолазогруппа замещает *n*-сульфобензолазогруппу. Если на бензолазо-*N*-кислоту в содовом растворе действовать бисдиазотированным бензидином, получается дисазокраситель (I) и бензолазофенол. Такое вытеснение может происходить только в ряду азнафтолов, но не в ряду азофенолов⁸⁹



При действии диазотированного *n*-нитроанилина на трифенилметановые красители во многих случаях происходит отщепление одной из фенильных групп. Устанавливая строение получившегося при этом азокрасителя, можно идентифицировать трифенилметановый краситель.⁹⁰ Фенолфталеин при такой обработке диазониевой солью дает соответствующий азофенол и *o*-(*n'*-оксибензоил)бензойную кислоту.^{90a}

При взаимодействии ротлерина (красящее вещество камалы, оранжево-красного порошка, получающегося из плодов *Mallotus phillypensis*) с диазоаминобензолом Брокман и Мейер⁹¹ обнаружили,

⁸⁴ Colin-Russ, Chem. Trade J. 115, 543 (1944).

⁸⁵ Ann. 263, 237 (1891).

⁸⁶ См. также Grandmougin, Freimann, Ber. 40, 3453 (1907); J. prakt. Chem. (2) 78, 401 (1908); Kostanecki, Zibell, Ber. 24, 1696 (1891).

⁸⁷ Hewitt, Mitchell, JCS 89, 1167 (1906).

⁸⁸ Fries, Schimmelschmidt, Ber. 58, 2835 (1925).

⁸⁹ С. Ф. Филиппычев и В. Г. Чекалин, Анилинокрасочная пром. 5, 76 (1935).

⁹⁰ Green, J. Soc. Dyers Colourists 45, 141 (1929).

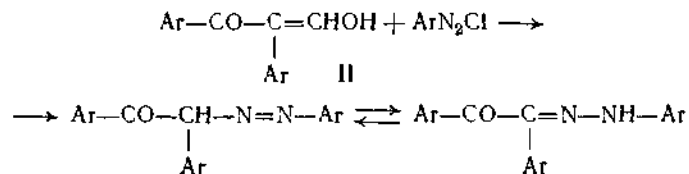
^{90a} Ziegler, Zigeuner, Sitzungsber. Oster. Acad. Wiss. 158 (2), 313 (1949); возражения против Leandri, Gazz. chim. ital. 78, 20 (1948).

⁹¹ Brockmann, Maier, App. 535, 175 (1938).

что метиленбисфлороглиуцин распадается с образованием производного бензолазофлороглиуцина. Раскрытие кольчатой системы цитринина уже обсуждалось.

Продукт сочетания 3-метилацетилкетона с солью диазония является производным метилэтилкетона.⁹² Малоновая кислота при азосочетании частично декарбоксилируется.⁹³

Альдегидная группа в оксиметиленовых соединениях типа (II) вытесняется при действии диазосоединений⁹⁴



Гор и Модак⁹⁵ уточнили и расширили наблюдения о течении реакций такого рода вытеснения в бензольном и нафталиновом ряду. Анионоидная реакционная способность положения 1 в β -нафтоле так велика, что анирид 2-окси-1-нафтойной кислоты сочетается с диазониевыми солями, а такие группы, как хлор, бром, карбоксильная, альдегидная и ацетильная, вытесняются даже слабополярными диазониевыми солями. Вытеснение протекает в обычных условиях сочетания фенолов, причем карбоксильная группа выделяется в виде молекулы нейтральной углекислоты, легко образующейся из CO_2 -иона, оставляющего после ухода электроотрицательное положение, к которому присоединяется диазокатион. Атом хлора выделяется в виде хлорид-иона благодаря сопряжению в нафтолят-ионе, приводящему к высокой электронной плотности в положении 1. * Группами, которые не вытесняются при азосочетании, являются алкильная (но не алкиленовая группа, могущая вытесняться), амино- и нитрогруппы; стабильность последней вызывается сильной водородной связью в молекуле 1-нитро-2-нафтола. Алкильные и аминогруппы, благодаря их электронодонорным свойствам, препятствуют сопряжению в нафтолят-ионе.

В бензольном ряду карбоксильная группа в пара-положении к гидроксилу, например в *n*-оксисалициловой кислоте или β -резорциловой кислоте, легко вытесняется, в то время как в салициловой кислоте и в 3- и 5-замещенных салициловых кислотах может вытес-

⁹² Morgan, Reilly, JCS 103, 810 (1913).

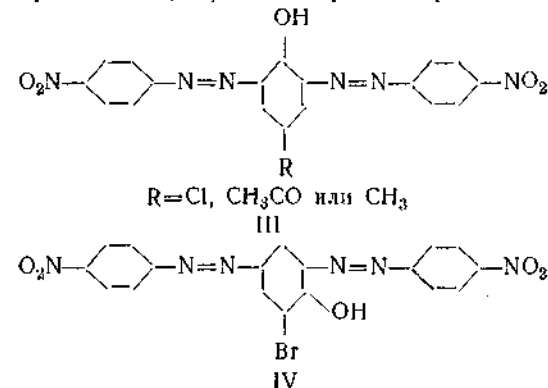
⁹³ Pechmann, Ber. 25, 3175 (1892); Busch, Wolbring, J. prakt. Chem. (2) 71, 370 (1905).

⁹⁴ Roy, Sep, J. Indian Chem. Soc. 10, 347 (1933).

⁹⁵ Неопубликованная работа.

* [Утверждение о том, что вытесняющиеся группы могут уходить в виде анионов, является неверным. Во всех случаях, в том числе и в случае вытеснения хлора и брома, отщепляющаяся частица должна иметь недостаток электронов и потому нести положительный заряд. См. например И. С. Иоффе, ЖОХ 6, 1074 (1936); 7, 2637 (1937). — Прим. переводчика.]

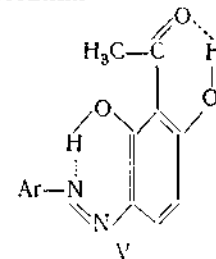
няться только активными диазосоединениями. Если на 5-хлор-, 5-ацетил- или 5-метилсалициловую кислоту подействовать большим избытком диазотированного *n*-нитроанилина или 2,5-дихлоранилина, происходит частичное вытеснение карбоксильной группы и образуются дисазокрасители (III), в которых сохраняются атом хлора,



ацетильная и метильная группы. 4-Аминосалициловая кислота сочетается с диазотированным анилином с частичным вытеснением карбоксильной группы, хотя *n*-положение к гидроксильной группе в ней свободно.

При сочетании 3,5-дибромсалициловой кислоты с диазотированным *n*-нитроанилином получается (IV) с вытеснением карбоксила и атома брома в *n*-положении к гидроксилу. Аналогичные результаты были получены в случае резорцина.⁹⁶

Реакция резацетофенона, 2,6-диоксиацетофенона или 4,6-диацеторезорцина с большим избытком диазотированного *n*-нитроанилина идет без вытеснения ацетильных групп, причем сочетание проходит только в свободные *o*- и *n*-положения. В то время как резацетофенон легко образует 3,5-дисазосоединения, 2,6-диоксиацетофенон сочетается в первый раз труднее, чем резацетофенон, требует более высокого pH, а второе сочетание не идет даже с большим избытком диазосоединения. Когда образовалось моноазосоединение, водородная связь, показанная в (V), дезактивирует молекулу для нового сочетания

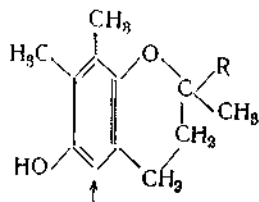


⁹⁶ Kohn, Reichmann, J. Org. Chem. 12, 213 (1947).

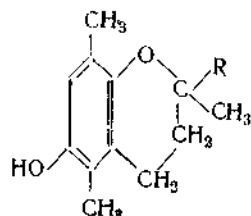
β -Резорциловая кислота уже с одним молекул диазосоединения образует смесь 4-бензолазорезорцина и 5-бензолазо- β -резорциловой кислоты, тогда как γ -резорциловая кислота не декарбоксилируется при действии одного или двух молекул диазосоединения, давая во втором случае с хорошим выходом 4,6-дисбензолазорезорцин-2-карбоновую кислоту.

Реакция азосочетания в количественном анализе. Количественное протекание реакции азосочетания позволяет использовать ее для определения содержания диазотируемых аминов, а также аминов и фенолов, способных к сочетанию. Это самая распространенная органическая реакция для количественных определений. Кроме определения аминов и фенолов, служащих промежуточными продуктами в промышленности красящих веществ, этот метод применяется для разнообразных синтетических и природных соединений. Так как продукты азосочетания во всех случаях окрашены и так как их цвет и растворимость в воде варьируются в зависимости от исходных веществ, метод имеет особое значение для быстрых определений путем колориметрирования. Так, γ -токоферол (I) может быть определен колориметрически в присутствии α - и β -токоферола путем использования их способности к реакции азосочетания;⁹⁷ β -токоферол (II), подобно 1-метил-2-нафтолу, не сочетается, что указывает на наличие в его молекуле фиксации связей.

Тиамин определяется в виде азокрасителя, получающегося при сочетании с диазотированным *n*-аминоацетофеноном



I



II

Сульфаниламиды могут также определяться путем диазотирования свободной аминогруппы и сочетания с подходящим фенолом или амином (например с *N*-1-нафтилэтилендиаминном).⁹⁸

Получение азокрасителей без применения реакции азосочетания. Азокрасители могут быть получены путем а) восстановления в щелочной среде ароматических нитросоединений (например получение азобензола), б) конденсацией ароматических нитро- или нитрозосоединений с ариламинами, в) окислением первичных ароматических

⁹⁷ Quaipe, JACS 66, 308 (1944).

⁹⁸ Bratton и др., J. Biol. Chem. 128, 537 (1939).

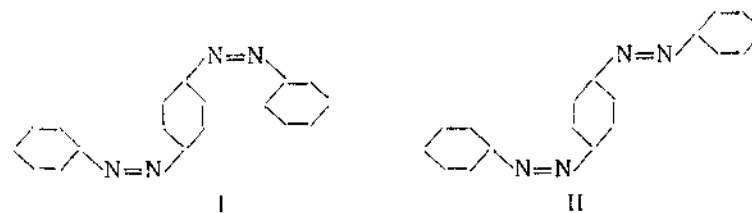
аминов. Эти особые методы применяются для получения некоторых азокрасителей тиазольного и стильбенового ряда; примеры таких красителей приведены в гл. XIX и XX.^{98a}

СТРОЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Цис-транс-изомерия. Нормально азобензол имеет *транс*-конфигурацию,⁹⁹ которая делает стабильной ориентацию группы $C=N=N-C$. *Транс*-конфигурация всех стабильных азосоединений установлена определением дипольных моментов.¹⁰⁰ Обычный (*транс*-)азобензол частично переходит в *цис*-форму при экспонировании растворов на свету.¹⁰¹ Многие производные азобензола при освещении также частично переходят в *цис*-формы.

Кук¹⁰² нашел, что облученный раствор азобензола можно легко разделить на *цис*- и *транс*-изомеры путем избирательной адсорбции второго на активном глиноземе и показал общий характер этой изомерии, получив несколько замещенных азобензолов в *цис*-модификации. Спектры поглощения нескольких замещенных *цис*-азобензолов, определенные в хлороформе в интервале от 2800 до 4800 Å, имеют две полосы. Они отличаются от спектров *транс*-изомеров интенсивностью полос поглощения и лишь очень мало по длинам волн.^{103, 104}

Кук и Джонс¹⁰³ приписали *транс-транс*-конфигурацию *p*-бисбензолазобензолу и привели доказательства способности его азосвязей к изомеризации:



Засвеченный раствор бисбензолазобензола на хроматограмме дает три четко разделяющиеся зоны, из которых промежуточная

^{98a} См. также Martynoff, Compt. rend. 223, 743 (1946); 225, 1332 (1947); 227, 1371 (1948); Geigy, швейц. пат. 241207; Badger и др., Proc. Roy. Soc. London B130, 255 (1941); Friedman, Gofstein, Seligman, JACS 71, 3010 (1949).

⁹⁹ Robertson и др., Proc. Roy. Soc. London A154, 187 (1936).

¹⁰⁰ Bergmann, Engel, Sandor, Ber. 63, 2572 (1930).

¹⁰¹ Hartley, Nature 140, 281 (1937); JCS 633 (1938).

¹⁰² JCS 876 (1938); См. также Zechmeister и др., Naturwissenschaften 26, 495 (1938).

¹⁰³ Cook, Jones, Polya, JCS 1315 (1939).

¹⁰⁴ См. также Fodor, Szargvas, Ber. 76, 334 (1943).

Бранч и Кальвин¹¹² обсуждают оксиазохинонгидазонную таутомерию *n*-бензолазофенола (А), 4-бензолазо-1-нафтола (В) и 10-бензолазо-9-антрола (С), рассматривая гомополярные электронные структуры двух форм. Считая, что изменения происходят только в ароматических ядрах, подвергающихся фенольно-хиноидному таутомерному переходу, отношение числа эквивалентных крайних

СХЕМА I



электронных структур азоформы к числу структур гидразонной формы для (А) равно 2, для (В) — 1,5 и для (С) — 1. В действительности (А) находится преимущественно в азоформе, (В) представляет равновесную смесь двух форм, а (С) существует в гидразонной форме. Бранч и Кальвин изучали также влияние заместителей в бензольном кольце на положение равновесия в случае (В) и нашли, что согласно их предположениям, вытекающим из рассмотрения равновесия, показанного в схеме I, группы, усиливающие кислотность, повышают устойчивость гидразонной формы по сравнению с азоформой. Отношение между величиной $([Hy]/[Az])$ и константами, характеризующими заместители (вычисленными из изменения кислотности при замещении фенола или анилиниевого иона), представляет прямую линию.

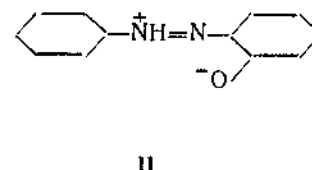
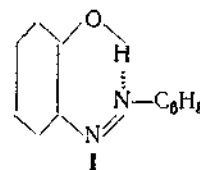
Водородная связь в *o*-оксиазосоединениях. *o*-Оксиазобензол, в отличие от *n*-изомера, перегоняется с паром и не так хорошо растворим в щелочи, как *n*-соединение. Это уменьшение фенольных свойств *o*-соединения, по сравнению с *n*-соединением, присуще соединениям, содержащим водородную связь (I). Другим подтвер-

¹¹² The Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall, стр. 299, New York, 1941.

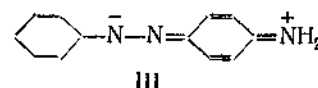
ждением наличия клешнеобразования в *o*-оксиазосоединениях является их температура плавления, более низкая, чем у *n*-изомеров. Так 1-алкиловые эфиры 4-бензолазорезорцина плавятся ниже 3-алкиловых эфиров. *o*-Оксиазосоединения не реагируют с сухим аммиаком в неполярных растворителях (бензол, четыреххлористый углерод), но образование солей быстро происходит в полярном растворителе.

Еще в 1900 г. Бамбергер¹¹³ обнаружил, что в отличие от *n*-оксиазобензола *o*-соединение образует спирторастворимую медную соль, плавящуюся при 225°. Медные, никелевые и кобальтовые соли *o*-оксиазобензола и бензолазонафтолов (1,2 или 2,1) легко получаются при сливании водно-спиртового раствора ацетата меди с насыщенным раствором азофенола. Соли обнаруживают типичные для комплексных соединений свойства: они не растворимы в воде, очень мало растворимы в полярных и хорошо — в неполярных растворителях; плавясь, они образуют интенсивно-окрашенные жидкости.¹¹⁴ Способность *o,o'*-диоксиазосоединений давать устойчивые комплексы с металлами имеет большое значение в технике.¹¹⁵

Цвиттерионная структура (II), предложенная Куном¹¹⁶ для *o*-оксиазобензола, не соответствует измеренному дипольному моменту.¹¹⁷ Величина последнего для *o*-оксиазокрасителей не слишком велика. Вместе с тем *n*-аминоазобензол имеет аномально высокий дипольный момент, объясняемый структурой (III), благодаря которой происходит также изменение цвета многих аминоазокрасителей при действии кислоты



При изучении спектров поглощения азо- и гидразонных форм азнафтолов Уфимцев¹¹⁸ нашел, что разница в строении *n*- и *o*-азонафтолов обнаруживается по смещению максимумов поглощения



при солеобразовании и ионизации. У *o*-соединений смещение происходит в коротковолновую область в связи с нарушением клешне-

¹¹³ Ber. 33, 1951 (1900).

¹¹⁴ Hunter и др., JCS 1598 (1935); 1346 (1938); 653 (1940); 823 (1941); см. также Haendler и др., JACS 60, 2813 (1938); 62, 1669 (1940).

¹¹⁵ См. гл. XIII и XIV.

¹¹⁶ Naturwissenschaften 20, 619 (1932).

¹¹⁷ Bergmann, Weizmann, Trans. Faraday Soc. 32, 1318 (1936).

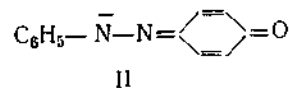
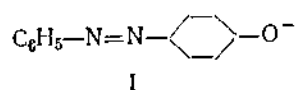
¹¹⁸ ДАН СССР 39, 351 (1943).

образной структуры. Спектры поглощения 1-бензолазо-2-нафтола и 2-бензолазо-1-нафтола практически не зависят от растворителя, и это заставляет думать о гидразонном строении этих соединений. Изучая спектры поглощения фенилазопроизводных β -нафтола, 6-хризола, 10-фенантрола и 10-ретеола и их медных комплексов, Гендлер и Смит,¹¹⁹ однако, пришли к выводу, что эти соединения являются скорее *o*-оксиазопроизводными, чем хинон-гидразонами. В кривых поглощения 2-бензолазо-1-нафтола и 2,4-бисбензолазо-1-нафтола коэффициент экстинкции низкочастотного максимума дисазокрасителя заметно больше, чем в отдельности у 2- или 4-моноазосоединения. Это показывает, что низкочастотный максимум дисазокрасителя вызывается тем, что одна азогруппа при возбуждении находится в таком состоянии, в котором не может при возбуждении находиться вторая. Из этого следует заключить, что одна из азогрупп должна иметь гидразонное строение.^{120, 142} Из спектров поглощения Блюмбергер¹²¹ сделал вывод о наличии водородной связи между гидроксилом и азогруппой в пери-положениях нафталина.

1-Бензолазо-2-нафтол практически нерастворим в растворах едкого натра. Поскольку 4-бензолазо-1-нафтол хорошо растворим в щелочи, этим можно воспользоваться для разделения смеси α - и β -нафтолов. Практическое значение β -нафтола и производных его 3-карбоновой кислоты в крашении определяется тем, что эти соединения образуют нерастворимые азокрасители, если в них не введены сульфо- или другие группы, придающие растворимость.⁴⁶

Из изложенного ясно, что азофенолы и азнафтолы могут существовать в таутомерных формах; относительная устойчивость таутомеров бывает различной. *o*-Оксиазосоединения являются не только оксиазохинон-гидразонными таутомерами, но каждый таутомер содержит водородную связь, что является важным для прочности таких красителей, для протравного крашения и для получения металлических комплексов красителей.

Изменения цвета азокрасителей.^{121a} Желтый спиртовой раствор *n*-оксиазобензола при добавлении едкого натра становится красным. Это углубление цвета связано с образованием электронных структур (I) и (II) азофенолятного иона



¹¹⁹ JACS 63, 1371 (1941); 62, 1669 (1940).

¹²⁰ Kuhn, Bär, Ann. 516, 143 (1935).

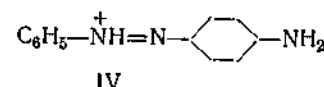
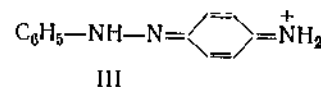
¹⁴² Brode, Herdler, J. Org. Chem. 6, 713 (1941).

¹²¹ Chem. Weekblad 25, 282, 315 (1928) и др. статьи.

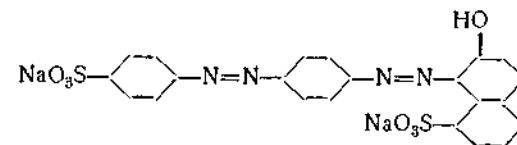
⁴⁶ См. стр. 480.

^{121a} Описание азокрасителей как индикаторов см. Kolthoff, Anal. Chem. 22, 65 (1950).

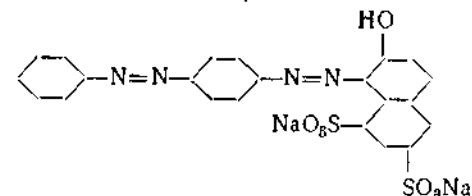
Этими общими соображениями объясняется чувствительность *n*-оксиазокрасителей к щелочам. *n*-Аминоазокрасители обнаруживают чувствительность к кислотам и некоторые из них применяются в качестве индикаторов. Углубление цвета и усиление его интенсивности при действии кислот вызывается образованием сопряженного катиона со структурами (III) и (IV)



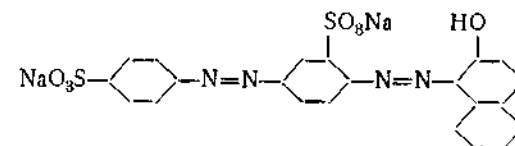
Многие азокрасители в сернокислотном растворе имеют характерные окраски, отличающиеся от окрасок самих красителей и их водных растворов. Поэтому цвета сернокислотных растворов используются для идентификации красителей. Интересен пример различия окрасок растворов трех изомерных красителей в концентрированной серной кислоте:



Кроцеиновый алый 3В — синий



Яркий кроцеиновый — фиолетовый

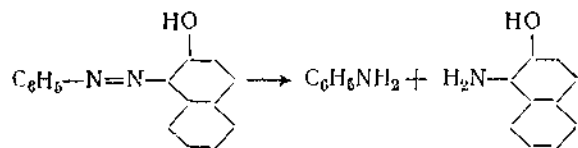


Бибрихский алый — зеленый

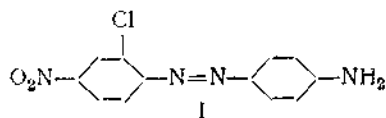
Цвет сернокислотных растворов amino- и оксиазокрасителей, не содержащих сульфогрупп, близок к цвету родственных азосоединений бензольного, нафталинового или смешанного ряда; однако введение одной или более сульфогрупп вызывает изменение цвета, которое нельзя связать со строением красителя.

Разрыв азосвязи. Разрыв азосвязи при восстановлении, приводящий к обесцвечиванию, является характерным свойством, важным для открытия и определения азокрасителей и для установления их

строения. Оно важно также при крашении и печати для разрушения красителя, когда это требуется. При восстановлении моноазокрасителя получается первичный амин, диазосоединение которого применялось при синтезе, и аминопроизводное азосоставляющей, в котором положение аминогруппы указывает место, где находилась азосвязь. Если краситель содержит нитрогруппу, последняя обычно



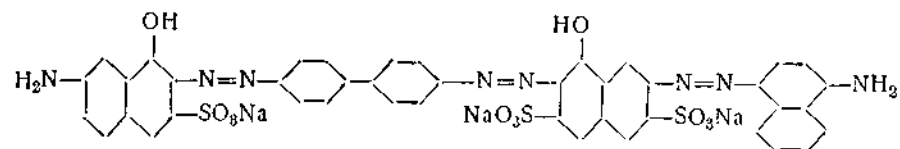
также восстанавливается. Нитрогруппы могут быть избирательно восстановлены до аминогрупп действием сернистых щелочей (от NaHS до Na_2S_x) с сохранением азогрупп. Для этого необходим контроль температуры и длительности проведения реакции. Побочные реакции можно ослабить, добавляя поваренную соль.¹²² Такое избирательное восстановление используется в технике при получении аминазокрасителей. Азогруппа в азосоединении (I), содержащем нитрогруппу, может быть избирательно восстановлена в спир-



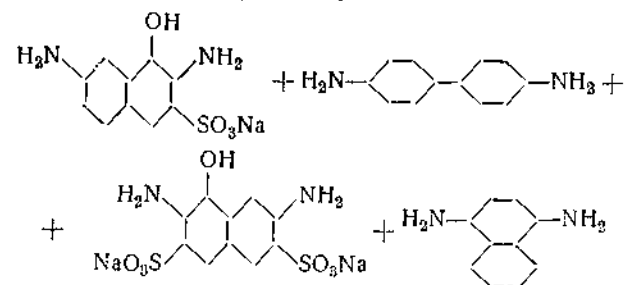
товом растворе, нагреваемом на водяной бане при медленном добавлении раствора хлористого олова в концентрированной соляной кислоте.¹²³ Количество хлористого олова должно при этом тщательно контролироваться. Метод может быть использован и для азокрасителей, содержащих сульфогруппы, путем предварительного перевода этих красителей в дифенилгуанидиновые соли, растворимые в спирте. Перегонка с дигидрофосфатом натрия также позволяет восстановить азогруппу, не затрагивая нитрогруппу.

Строение азокрасителя можно установить, выделяя и выясняя строение продуктов восстановления,¹²⁴ однако это становится экспериментально-трудной задачей в случае полиазокрасителей. Количество продуктов, их сходство и способность легко окисляться очень усложняют и затрудняют разделение этих продуктов с увеличением сложности красителя. Можно использовать различные восстановители: нейтральный или щелочной гидросульфит, олово или хлори-

стое олово и соляную кислоту, треххлористый титан, цинковую пыль и щелочь, глюкозу и щелочь, скелетный никель¹²⁵



Прямой черный V



Перегонка азокрасителей с известью приводит к гидролитическому расщеплению азогруппы при условии, если краситель содержит группы, способные образовать соли со щелочами. Получающиеся при этом амины могут одновременно десульфироваться.¹²⁶ Для того чтобы выделить все продукты восстановления, последнее проводят двумя или тремя различными способами. Форстер и Гансон¹²⁷ описали процесс восстановления азокрасителей с помощью кислого хлористого олова и нейтрального гидросульфита и разработали схему, основанную на цветных реакциях и капельных пробах для идентификации продуктов восстановления нафталинового ряда. Цветные реакции часто оказываются недостаточными для того, чтобы различить близкие продукты, например, амино-I-кислоту и амино-γ-кислоту, и Фирц-Давид рекомендует для этого спектроскопический метод.¹²⁸ Не во всех случаях продукты восстановления позволяют дифференцировать два красителя близкого строения; в этом случае строение может быть установлено путем встречного синтеза и сравнения красящих свойств и спектров поглощения полученного продукта со свойствами и спектром изучаемого красителя. Например, красителю Колумбия черному FF экстра строения (I)¹²⁹ Colour Index 539 приписывает строение (II). В обоих

¹²⁵ Whitmore, Revukas, JACS 59, 1500 (1937).

¹²⁶ Cross, J. Soc. Dyers Colourists 61, 74 (1945).

¹²⁷ J. Soc. Dyers Colourists 42, 272 (1926); см. также Ping Chen, Cross 59, 144 (1943).

¹²⁸ J. Soc. Dyers Colourists 45, 133 (1929); Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, стр. 657, Berlin, 1926.

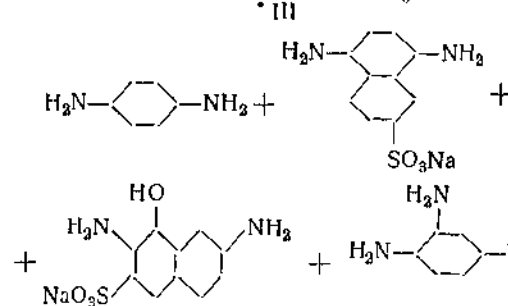
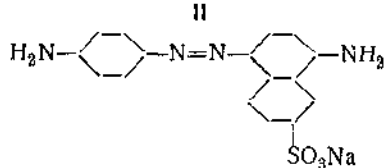
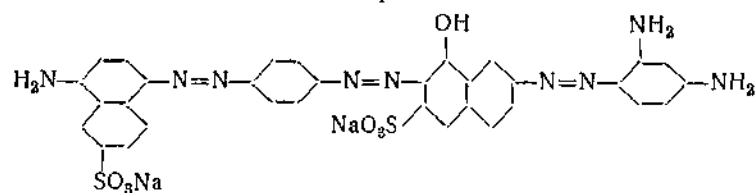
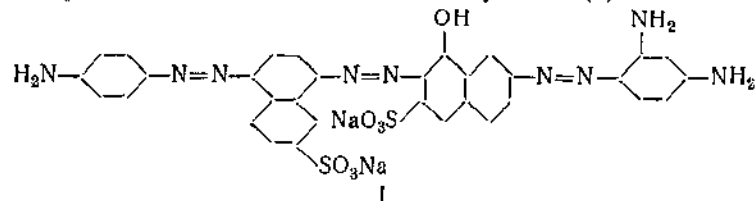
¹²⁹ Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, стр. 164, Berlin, 1926; Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes, стр. 25, Institute of Chemistry, London, 1938.

¹²² Rossander, ам. пат. 2199576.

¹²³ FIAT 1313, III.

¹²⁴ Бруннер, Анализ азокрасителей, под ред. А. Е. Порай-Кошица, Госхимиздат, 1933; Green, The Analysis of Dyestuffs, London, 1915.

случаях при восстановлении должны получаться одинаковые продукты. При синтезе Колумбия черного FF вначале получают моноазокраситель (III), его монодиазотируют и сочетают в щелочной среде с моноазокрасителем из диазотированной γ -кислоты и *m*-фенилендиамина. Было показано, что в (III) аминогруппа в остатке нафталина диазотируется значительно быстрее, чем в бензольном, так что краситель действительно имеет строение (I)



Необходимо добавить, что хотя (I) очень похож по свойствам на продажный краситель, из природы реакций его образования следует, что он не должен являться индивидуальным продуктом.

Для разрыва азогруппы можно использовать кипящие минеральные кислоты; при этом способе, в отличие от восстановления азокрасителей гидросульфитом и щелочью, нитрогруппа не восстанавливается.¹³⁰

¹³⁰ Rowe, Dangerfield, J. Soc. Dyers Colourists 52, 48 (1936); см. также ¹⁰⁹.

Продажные красители являются стандартными продуктами и не являются индивидуальными веществами. В связи с этим проблема установления их строения приобретает новые трудности, вызванные присутствием разбавителей, наряду с побочными продуктами. Если посторонние вещества являются неорганическими, а не подщелачивающими добавками, краситель можно изучать без очистки. Если для получения стандартного продукта смешаны два или более красителей, их необходимо разделить. Трудности разделения увеличиваются близостью свойств разделяемых продуктов и тем, что красители, применяемые в виде смесей, обычно подбираются с близкой растворимостью и красящими свойствами. Поэтому для того, чтобы получить отдельные красители в чистом виде, часто необходима большая изобретательность. Серьезного внимания здесь заслуживает метод хроматографии.¹³¹

Для получения азокрасителя в аналитически-чистом состоянии обычным методом является осаждение насыщенного водного его раствора ацетатом натрия или калия, фильтрование, высушивание осадка и извлечение из него ацетата абсолютным спиртом. Процесс повторяется несколько раз до тех пор, пока физическими и химическими методами не перестанут обнаруживаться загрязнения, а элементарный анализ будет давать постоянные результаты. Если щелочность ацетатов натрия и калия увеличивает растворимость красителя, для высаливания можно использовать бромистый аммоний.¹³²

Азокрасители можно очистить с помощью дифенилгуанидина или ди-*o*-толилгуанидина.¹³³ При добавлении их хлоргидратов к горячему раствору красителя выпадает смолистый осадок, который затем отделяют на стеклянном фильтре. При охлаждении осадок затвердевает, его растирают, промывают водой с небольшим количеством солянокислого дифенилгуанидина и растворяют в метаноле. Краситель выделяют в виде натриевой соли, добавляя к раствору теоретическое количество едкого натра. Некоторые гуанидиновые соли красителей можно перекристаллизовывать из абсолютного или водного спирта.

Азокрасители можно освободить от примеси электролитов диализом, причем краситель получается в виде смеси свободной кислоты и натриевой соли.¹³⁴

Применение спектров поглощения для установления чистоты продажных красителей изучалось в работе Броне на примере Нафтолового сиве-черного (*n*-нитроанилин $\xrightarrow{1. \text{HCl}}$ *N*-кислота $\xleftarrow{2. \text{щел.}}$ анилин), который является важным кислотным красителем и основой

¹³¹ См. гл. XLII.

¹³² Хартвел и Физер, Синтезы органических препаратов 2, стр. 434, ИЛ, 1949.

¹³³ Rose, Ind. Eng. Chem. 25, 1028 (1933); Rose and du Pont, ам. пат. 1674128; см. также Lenher, Smith, JACS 57, 497 (1935).

¹³⁴ Schramek, Götze, Kolloid-Beihfte, 34, 218 (1931).

для большей части продажных кислотных черных. Примеси, содержащиеся в нем, представляют два моноазокрасителя и дисазокраситель (*n*-нитроанилин, 2 моля \rightarrow H-кислота). Определяя спектры поглощения чистых красителей, Брэд разработал спектрофотометрический метод стандартизации Нафтолового сине-черного и количественного определения примесей. Он получил также данные о механизме и течении смесового крашения азокрасителями.¹³⁵

Количественное определение азокрасителей обычно проводится с помощью хлористого титана по методу Кнехта.¹³⁶ Модификацией метода для определения нитросоединений и азокрасителей является добавление лимоннокислого натрия и бикарбоната натрия к раствору соединения, приливание небольшого избытка раствора хлористого титана и титрование этого избытка соли титана железными квасцами.¹³⁷

ЦВЕТ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

В этом разделе эмпирические наблюдения о зависимости между цветом и строением азокрасителей рассмотрены с некоторыми деталями для того, чтобы облегчить понимание причин большого разнообразия строения технических красителей, обладающих различным цветом и различными красящими свойствами.^{8, 138} На цвет и красящие свойства азокрасителей оказывают влияние: а) число и положение азогрупп; б) природа ароматических ядер (бензол, нафталин, пиразолон); в) природа, число и положение заместителей в этих ядрах (галондов, алкилов, амино-, окси-, алкокси- и нитрогрупп); г) число и положение сульфогрупп.¹³⁹ Ясно, что комбинируя эти факторы, можно получать красители с желаемыми свойствами; при этом цвет красителя определяется строением всей его молекулы в целом. В выборе компонент для технических красителей принимается во внимание также стоимость и доступность промежуточных продуктов и условия их сочетания.

Моноазокрасители. Некоторые компоненты для моноазокрасителей, приведенные в табл. I, расположены в порядке возрастания глубины оттенка красителей, которые из них получаются. В первом столбце табл. I даны диазосоставляющие, во втором — азосоставляющие. Компоненты в верхней части таблицы при сочетании друг с другом дают желтые оттенки, в средней части — красные и коричневые и в нижней — синие. Диазосоставляющие из верхней части таблицы при сочетании с азосоставляющими из нижней, как

ТАБЛИЦА I

Компоненты для моноазокрасителей в порядке возрастания глубины оттенка

Диазосоставляющие		Азосоставляющие
Метациановая кислота	Желтый	Ацетоацетанилид
Сульфаниловая кислота	Зеленовато-желтый	Анилин
Анилин	Оранжево-коричневый	Фенол
<i>m</i> -Нитроанилин	Розовый	Салициловая кислота
<i>o</i> -Толуидин	Красно-коричневый	1-Фенил-3-метил-5-пиразолон
Антрахионовая кислота	Красный	<i>o</i> -Крезол
<i>n</i> -Толуидин	Синевато-красный	<i>p</i> -Крезол
<i>m</i> -4-Сульфанилин	Бордо	Дифениламин
β -Нафтиламин	Темносиний	Резорцин
2-Нафтиламин-6-сульфо-кислота	Зеленовато-синий	β -Нафтиламин
Псевдокумидин		<i>m</i> -Фенилендиамин
<i>n</i> -Нитроанилин		Нафтионовая кислота
<i>n</i> -Амисацетанилид		α -Нафтол
Нафтионовая кислота		G-Кислота
Дегидротолуидин		Кислота Шеффера
Примулин		β -Нафтол
2-Аминофенол-4-сульфо-кислота		R-Кислота
6 Нитро-2-аминофенол-4-сульфо-кислота		GR-Кислота
3-Амино-4-метокси-толуол		ϵ Кислота
<i>o</i> -Анизидин		Кислота Невиль Винтер
<i>n</i> -Фенетидин		N-Ацетил H-кислота
β -Нафтиламин		I-Кислота
1-Амино-2-нафта-1-4-сульфо-кислота		γ -Кислота
<i>n</i> -Фенилендиамин		Фенил-пери-кислота
<i>n</i> -Аминодифениламин- <i>o</i> -сульфо-кислота		Хромотроповая кислота
4-Бензенидо-2,5-дихлоркси-анилин		H-кислота
H-Кислота		Чикаго-кислота

¹³⁵ Ind. Eng. Chem. 18, 708 (1926).

¹³⁶ Knecht, Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis, 2nd. ed., London, 1925.

¹³⁷ Kolthoff, Robinson, Rec. trav. chim. 45, 109 (1926).

⁸ См. стр. 462.

¹³⁸ См. гл. XLI.

¹³⁹ См. также Reynolds, Am. Dyestuff Repr. 32, 455 (1943).

правило, должны давать промежуточные цвета. По ряду причин приведенный порядок углубления цвета в каждом столбце является только грубо приближенным. Какая-либо диазосоставляющая иногда может дать при сочетании с одной азосоставляющей более глубокий цвет, чем с другой, расположенной в столбце ниже

предыдущей, так как цвет красителя зависит от строения всей его молекулы, являющейся ауксохромофорной системой. Цвета, которые были использованы для расположения промежуточных продуктов в табл. I, получаются при непосредственном крашении шерсти соответствующими красителями и не включают изменений, которые вызываются последующими обработками, например, металлическими протравами. Это ограничение необходимо для того, чтобы табл. I показывала цвета, получаемые комбинацией специфических промежуточных продуктов. Например, салициловую кислоту, 5-пиразолон и арилыды β -кетоникислот применяют в качестве азосоставляющих для желтых красителей; β -нафтол и его сульфокислоты — для красных; *m*-фенилендиамин — для коричневых. Применение в качестве диазосоставляющих простейших замещенных анилина ведет к желтым, оранжевым и красным красителям; α -нафтиламина и его производных — к фиолетовым и бордовым; *N*-кислоты — к синим.

Важно отметить в связи с изложенным, что продажные моноазокрасители, применяемые в качестве кислотных по непотравленной шерсти, ограничены в глубине окраски фиолетовыми и менее глубокими тонами. Лишь при применении *N*-кислоты в качестве диазосоставляющей можно получить несколько синих красителей. Однако в основном для получения синих и зеленых тонов необходимо увеличить число азогрупп до двух и более или применять хромовую протраву.

Зависимость между цветом и строением уже обсуждалась для случая азоидных красителей,⁴⁶ содержащих за малым исключением одну азогруппу; фактически эмпирические зависимости между цветом и химическим строением являются значительно более ясными для азоидных красителей, относящихся к одному типу, чем для азокрасителей, содержащих разнообразные по характеру, числу и положению ауксохромы.

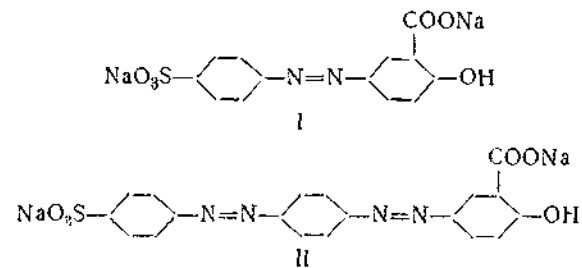
В то время как характерным хромофором азокрасителей является азогруппа, его хромофорная система состоит из одной или более азогрупп, сопряженных с другими хромофорами — ароматическими и гетероциклическими кольчатыми системами, хинонной системой, нитрогруппой и клешневидной металлсодержащей группой. Азогруппа, сопряженная с этиленовой связью ($—N=N—C=C—$), образующаяся при сочетании диазосоединений с ацетоацетанилидом, является характерной для желтых красителей. Сопряжение азогруппы с бензолом, нафталином и более сложными кольчатыми ароматическими системами вызывает прогрессивное углубление цвета. Замечена промежуточных продуктов бензольного ряда продуктами нафталинового ряда является простым и общим методом получения новой шкалы оттенков; так, азокрасители бензольного ряда обычно желтого и красного цвета, а их нафталиновые аналоги являются красными, фиолетовыми, синими и черными. Многие *o,o'*-диоксиазо-

⁴⁶ См. стр. 480.

красители (в частности производные 1,5- и 1,8-диоксиафталина) значительно изменяют свой цвет, если после кислотного крашения шерсти подвергаются хромированию. Хромофорная система, получающаяся на волокне, содержит азо- или гидразонный хромофор, сопряженный с хинонным хромофором и с хромсодержащей клешневидной группой.¹¹⁵

Красители, содержащие больше чем одну азогруппу. Если арил-азогруппы связаны сопряженной цепью, которая не прерывает общее сопряжение, происходит углубление цвета. Батохромный эффект усиливается, если промежуточная группа (типа $—NH—$ группы) усиливает сопряжение. Если азогруппы изолированы друг от друга или блокированы, их цветовой эффект суммируется.⁸ Если промежуточные группы не полностью изолируют эффекты сопряжения моноазогруппировок, составляющих краситель, получаются окраски более глубокие, чем сумма окрасок, присущих индивидуальным моноазогруппировкам, но менее глубокие, чем в случае, если бы цепь сопряжения красителя не прерывалась.

Арилазогруппы в 1,4-положениях бензола или нафталина вызывают батохромное и гиперхромное действие.^{140, 141} Примером является желтый моноазокраситель (I) и оранжевый дисазокраситель (II). Аналогично, моноазокраситель (*o*-толуидин \rightarrow *R*-кислота) — алый, в то время как дисазокраситель (*o*-аминоазотолуол \rightarrow *R*-кислота) — цвета бордо



Влияние цепи из трех арилазогрупп видно на примере глубокого зеленовато-синего красителя Сириусового супра-синего 6G.³⁶ Увеличение числа арилазогрупп в 1,4-положениях позволяет, если компоненты соответственно подобраны, увеличить чистоту и глубину оттенка и одновременно значительно увеличить сродство красителя к целлюлозному волокну. Получение глубоких оттенков путем увеличения количества азогрупп в положениях 1,4 ограничено по нескольким причинам. С увеличением числа азогрупп в 1,4-положениях

¹¹⁵ См. стр. 497.

⁸ См. стр. 462.

¹⁴⁰ Изучение спектров поглощения таких красителей см. Finkhouser, Brode, JACS 56, 2172 (1934).

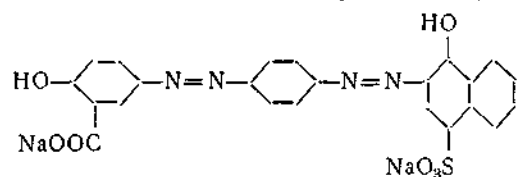
¹⁴¹ См. также Ruggli, Courtin, Helv. Chim. Acta 15, 75 (1932).

³⁶ См. стр. 477.

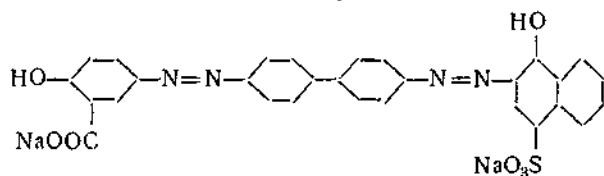
диазотирование аминокрасителей и особенно сочетание проходит с возрастающими трудностями. Когда число азогрупп в 1,4-положениях возрастает более трех, батохромный эффект уменьшается в соответствии с принципом конвергентности, обсуждавшемся в гл. VIII.

В дисазокрасителях, получаемых из бисдиазотированного бензидина, обладающих субстантивностью к хлопку, наблюдается батохромный эффект, вызываемый второй азогруппой. Однако этот эффект меньше, чем в ряду производных *p*-фенилендиамина. Иными словами, разделение двух азогрупп дифенильным остатком дает гипсохромный эффект по сравнению с бензол-*p*-дисазокрасителями. Это можно видеть, сравнивая красители (III) и (IV), указанные цвета которых получаются по хромированной шерсти.

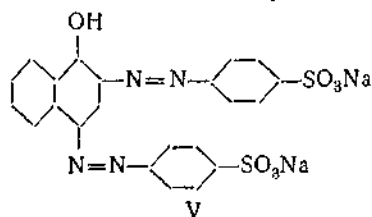
m-Дисазокрасители, получающиеся сочетанием бисдиазотированного *m*-фенилендиамина с фенолами и нафтолами, дают спектры поглощения очень близкие к спектрам, получаемым сложением полос поглощения моноазокрасителей.¹⁴¹ Связывание двух азогрупп в 1,3-положениях бензола или нафталина с участием относительно сложных концевых компонент имеет тенденцию вызывать некоторое углубление оттенка; этот эффект отличается от батохромного эффекта *p*-расположенных азогрупп, так же как и от аддитивного эффекта, производимого полностью изолирующими группами типа метиленовой или амидной группы. Дисазокрасители из бисдиазотированного *m*-фенилендиамина являются коричневыми, оливковыми или



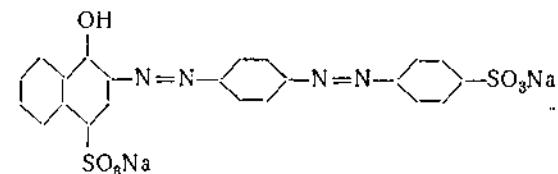
III — бордо



IV — коричневатого-красный



V

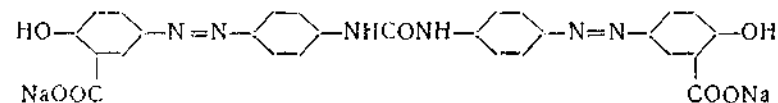


VI

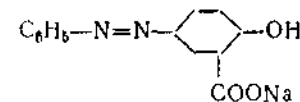
черными в зависимости от концевых компонент. Кривые поглощения полиазокрасителей, содержащих один общий ауксохром (подобно первичным дисазокрасителям из фенола или α -нафтола), построены из кривых соответствующих моноазокрасителей в том же растворителе, однако с более мощными полосами.¹⁴² Краситель (V) — коричневый, а (VI) — красный.

Две азогруппы в 2,7-положениях нафталинового ядра дают сильный эффект углубления цвета, что используется для получения зеленовато- и синевато-черных красителей. Так, моноазокраситель (анилин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ Н-кислота) имеет красный цвет, в то время как дисазокраситель (анилин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{\text{кисл.}}$ *p*-нитроанилин) является известным черным красителем — Нафтоловым сине-черным.

Следующим типом, который необходимо рассмотреть, являются дисазо- и полиазокрасители, арилазогруппы которых разделены различными атомами и группами. Амидная группа, особенно остаток мочевины ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$), производит в основном аддитивный эффект; остаток тиомочевины ($-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$) обладает таким же действием и не имеет каких-либо преимуществ. Амидные и мочевиновые группы применяются: а) для усиления сродства красителей к хлопку без изменения оттенка моноазокрасителя и б) для получения смесевых оттенков комбинацией двух красителей. Примером а) может служить краситель (VII), близкий по оттенку к красителю (VIII); однако (VII) является прямым красителем для



VII

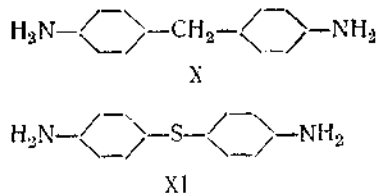
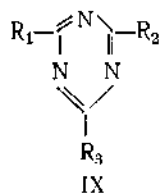


VIII

хлопка, в то время как (VIII) не красит хлопка без протравы. Пример б), в котором получается зеленый краситель при связывании синего и желтого красителей с помощью $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ группы,

¹⁴¹ См. стр. 507.¹⁴² См. стр. 498.

будет приведен позже.¹⁴³ Триазинное кольцо (IX) является другой изолирующей группой, имеющей большое значение для получения аддитивных оттенков; в этом случае можно связать три остатка красителей R_1 , R_2 и R_3 . Однако в практике используют лишь два остатка красителей R_1 и R_2 , а в качестве R_3 берут бесцветную группу — метоксильную или остаток анилина. Изолирующий характер триазинного кольца позволяет получать ценные цветовые комбинации, например зеленый, при использовании синего красителя в качестве R_1 и желтого в качестве R_2

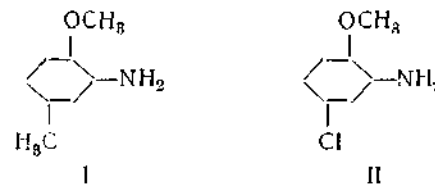


Метиленовая группа является изолятором, и дисазокраситель из 4,4'-диаминодифенилметана (X) по цвету близок к моноазокрасителю из *p*-толуидина,^{138, 144} однако первый приводит к кислотным красителям с большей прочностью к мытью. Сульфидная связь обладает близким влиянием на цвет и прочность, и дисазокрасители из тиаанилина (XI) подобны аналогичным красителям из (X).

Дисазокрасители из 4,4'-диаминостильбен-3,3'-дисульфокислоты окрашены глубже и более интенсивно, чем их бензидиновые аналоги.¹⁴⁴ Стильбеновые азокрасители замечательны также своей прочностью к свету и сродством к хлопку.¹⁴⁵ Дисазокрасители из 4,4'-диаминодифениламина значительно глубже окрашены, чем бензидиновые красители, батохромный эффект более резко выражен, чем при связи $—CH=CH—$, и более сложен по своему характеру. Красители из дифениламина имеют тенденцию давать тусклокоричневые оттенки. Однако субстантивность к хлопку, которая характерна для бензидиновых красителей, сохраняется в красителях из диаминодифениламина, который поэтому используют главным образом для получения черных красителей. Обычно для получения требуемого цвета и прочности здесь необходимы три азогруппы.

Влияние ауксохромов. Гидроксильная и аминогруппы оказывают большое влияние на цвет и красящие свойства азокрасителей. Электронное взаимодействие между хромофором и ауксохромом особенно легко осуществляется в азобензольной хромофорной системе, содержащей окси- или аминогруппы. Чувствительность некоторых оксиазосоединений к щелочам и аминоазопроизводных бензола к

кислотам является примером влияния ауксохромов не только на цвет азокрасителей, но и на их прочность к мокрым обработкам. Галоиды, алкилы, алкоксилы, ациламино- и нитрогруппы применяются для модификации оттенка и других свойств отдельных представителей оксиазо- и ампиноазосоединений. Положение заместителя по отношению к азогруппе сильно влияет на ауксохромный эффект. Так как эффект сопряжения не распространяется в *m*-положения, заместители особенно эффективны в *o*- и еще более в *p*-положениях благодаря увеличению длины сопряженной цепи и отсутствию стерических воздействий на ее копланарность. Последний эффект особенно заметен в случае атома хлора (и других слабо-сдвигающих электроны атомов и групп) в *o*-положении, так что такие заместители в *o*-положении являются гипсохромными. Заместитель в *m*-положении к азохромофору может давать батохромный эффект, хотя и слабый, если находится в *p*-положении ко второму ауксохрому. Так, крезидин (I) и 4-хлор-*o*-анизидин (II) дают за-



метно более глубокие оттенки, чем *o*-анизидин; 2,5-диметоксанилин дает красители более синеватых оттенков, чем *o*-анизидин.

Хотя хлор в *p*-положении обладает слабым ауксохромным эффектом, он, находясь в *p*- или других положениях, иногда усиливает яркость красителя, правда, в меньшей степени, чем алкоксильная группа; иногда хлор также увеличивает прочность к свету, белению и кислотам.

Влияние метильных групп видно при сравнении оттенков (оранжевого, розовато-красного, синевато-красного) трех моноазокрасителей, получающихся сочетанием анилина, *m*-ксилидина и *φ*-кумидина с R-кислотой. Увеличение размеров алкильных групп не усиливает батохромного эффекта, но увеличивает прочность к мокрым обработкам. Метоксильные и этоксильные группы в *o*- или *p*-положении вызывают резкий батохромный эффект по направлению к синему и повышают яркость оттенков. По техническим соображениям *o*-анизидин и *p*-фенетидин (но не соответствующие *p*- и *o*-изомеры) используются в приготовлении продажных азокрасителей. Относительное влияние CH_3 , Cl и OCH_3 -групп на цвет азокрасителей иллюстрируется оттенками известных дисазокрасителей, получаемых сочетанием бисдиазотированного бензидина, *o*-толидина, дихлорбензидина и дианизидина с нафтионовой кислотой: Конго красного, Бензопурпурина 4В (алый), Дианолового красного 2В (синевато-красный) и Бензопурпурина 10В (коричнево-красный).

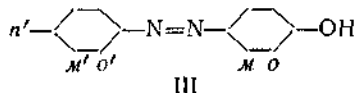
¹⁴³ См. гл. XVI.

¹³⁸ См. стр. 504.

¹⁴⁴ Piper, Brode, JACS 57, 135 (1935); 63, 1502 (1941).

¹⁴⁵ См. гл. XX.

Наши знания о влиянии заместителей на спектры поглощения азокрасителей во многом обязаны Броде,^{146, 147} который изучил ряд производных *n*-оксиазобензола (III), содержащих CH₃, Cl, Br, J или NO₂ в каждом из колец или в обоих кольцах



Положение и интенсивность полос поглощения определялись в трех растворителях: 95% спирте, концентрированной соляной кислоте и 3% водном растворе едкого натра. Из полученных данных Броде сделал следующие обобщения: 1) Возрастание молекулярного веса обычно сопровождается падением частоты полосы поглощения. Это падение является грубо пропорциональным возрастанию молекулярного веса, но меняется в зависимости от положения заместителя. 2) Введение в *n*-положение NO₂, CH₃-групп или галоидов вызывает появление максимальных по величине полос поглощения во всех растворителях. В спирте порядок влияния заместителей является следующим: CH₃ < Cl < Br < J < NO₂. 3) Введение атомов галоидов в *o*-положения вызывает у дизамещенных сильное падение размеров полос поглощения во всех растворителях. 4) В дизамещенных продуктах возрастание или падение размеров полос поглощения связано математической зависимостью с эффектами, вызываемыми замещающими группами в отдельности. 5) В *n*-, *o*-дизамещенных соединениях *n*-заместитель, повидимому, оказывает более сильное влияние на частоту полосы поглощения в спирте, а *o*-заместитель более влияет на экстинкцию полосы поглощения. В соляной кислоте и в едком натре наблюдается слабая зависимость между положением заместителя и его влиянием. 6) Во всех растворителях экстинкция полосы поглощения бромпроизводного равна или значительно больше, чем у хлорпроизводного, независимо от положения галоида в молекуле. 7) Основные полосы поглощения этих соединений в едком натре, повидимому, состоят из двух наложенных друг на друга полос, которые, вероятно, вызываются двумя формами колебаний молекул, находящихся в равновесии. Определение состава соединенных полос дает возможность судить о влиянии положения заместителей на это равновесие. Хлорпроизводные существуют в четырех равновесных уровнях, а бромпроизводные — в шести. 8) Суммы экстинкций компонент основной полосы поглощения в едком натре мало зависят от положений заместителей, тогда как величины экстинкций отдельных положений заметно отличаются друг от друга.¹⁴⁸

¹⁴⁶ Brode, Ber. 61, 1724 (1928); Bur. Standards J. Research 2, 501 (1929). JACS 51, 1204 (1929); 56, 1037 (1934); Proceedings of the Sixth Summer Conference on Spectroscopy, стр. 128, New York, 1939.

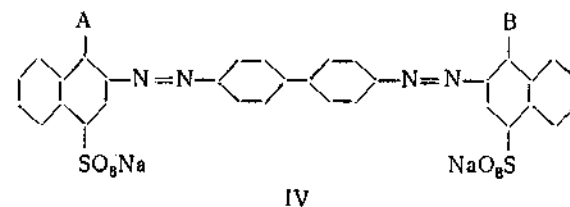
¹⁴⁷ См. также Hodgson, Leigh, J. Soc. Dyers Colourists 57, 82 (1941).

¹⁴⁸ Brode, Cheyne, J. Org. Chem. 6, 341 (1941).

Блумбергер¹⁴⁹ изучал спектры поглощения *o*-оксиазокрасителей типа (A → R-кислота), в которых A был анилин или его производные, содержащие CH₃, OCH₃, NH₂, NHAc, Cl, NO₂, COOH и SO₃H-группы. Батохромный эффект в этом ряду растет параллельно с возрастанием прочности красителей к щелочи, свидетельствующей о падении способности к диссоциации OH-группы.

Первичная аминогруппа является важным ауксохромом. Примером ее ауксохромного действия является то, что краситель (анилин → хромотроповая кислота) окрашивает непротравленную шерсть в синевато-красный цвет, а его *n*-фенилендиаминовый аналог — в синевато-фиолетовый. Примером углубления цвета, вызываемого *n*-аминобензолазогруппой по сравнению с *n*-нитробензолазогруппой, является изменение окраски Хромотропового 2В (*n*-нитроанилин → хромотроповая кислота) от синевато-красной до фиолетовой, когда восстанавливают его нитрогруппу до аминогруппы. Аминогруппы в ядре нафталина более эффективны в α -, чем в β -положении. Например, 2-азо-1-нафтиламины окрашены глубже, чем 1-азо-2-нафтиламины. Накопление аминогрупп ведет к получению тусклых тонов, например из *m*-фенилендиамина получают коричневые, оливковые и черные красители.

Сравнительное влияние amino- и оксигрупп в *o*-положении к азогруппе видно при сопоставлении трех дисазокрасителей (IV): Конго красного (A и B = NH₂) — красного цвета, Конго коринфского (A = NH₂; B = OH) — коричневато-фиолетового и красителя (A и B = OH) — красно-фиолетового цвета



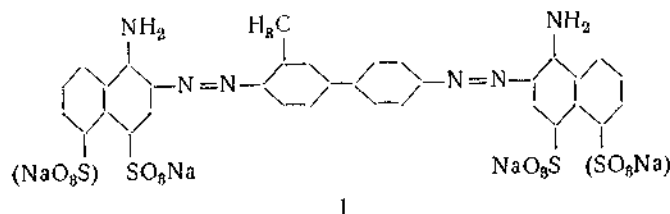
Ацилирование аминогруппы подавляет ее ауксохромное влияние. Это видно при сравнении красного моноазокрасителя (анилин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ ацетил-N-кислота) с синевато-красным красителем (анилин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ N-кислота). Необходимо отметить, что ациламиногруппа имеет ясные ауксохромные свойства; например, *n*-аминоацетанилид и 2,5-диэтоксид-4-бензамидоанилин (Основание прочно-синего ВВ) в качестве диазосоставляющих дают более синие красители, чем аналогичные амины, не содержащие ациламиногруппы. Ациламиногруппы (например хлорбензамидо- и *n*-толуолсульфамидогруппы) кроме того повышают чистоту оттенка и прочность красителей.

¹⁴⁹ Rec. trav. chim. 59, 665 (1940); 63, 127 (1944) и другие сообщения.

Вторичные и третичные аминогруппы являются более эффективными азоксохромами, чем первичные аминогруппы;¹⁵⁰ так, красители, получаемые сочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с анилином, диметиланилином и дифениламином, имеют соответственно желтый, оранжево-желтый и оранжевый цвет. Фениламино- и *п*-толиламиногруппы — очень сильные азоксохромы; при сочетании диазотированной аминоазобензолдисульфокислоты с β -нафтиламином получается алый краситель, а с *п*-толил- β -нафтиламином — черный краситель.

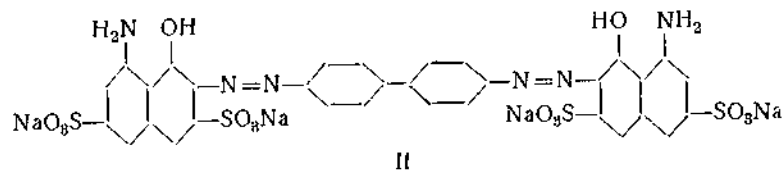
Влияние сульфогруппы на цвет. За исключением нерастворимых азокрасителей, которые классифицированы и рассмотрены отдельно в качестве азоидных красителей, и нескольких представителей типа азосалициловой кислоты и основных красителей, все азокрасители содержат одну или более сульфогрупп в виде натриевых солей (SO_3Na).

Эти группы сообщают азокрасителю растворимость в воде; их влияние на цвет имеет меньшее значение. Влияние положения сульфогрупп иллюстрируется Бензопурпурином 4В (I) и 6В (сульфогруппы занимают положения 5,5' и обозначены в I скобками). Как



I

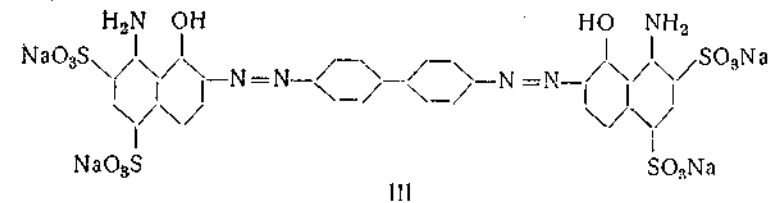
показывают буквенные обозначения, второй краситель — более синего оттенка; следовательно сульфогруппа, находящаяся в одном ядре с азоксохромом и азогруппой, имеет гипсохромное влияние по сравнению с сульфогруппой в незамещенном кольце. Красители, получаемые из Н-кислоты и Чикаго-кислоты, показывают то же самое: (II) — красновато-синий, а (III) — зеленовато-синий.¹⁵¹ Следует заключить, что близость к азогруппе является характерной для гипсохромного влияния сульфогруппы



II

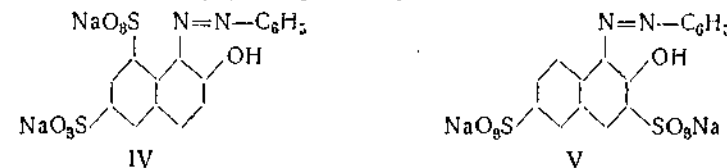
¹⁵⁰ Спектры поглощения некоторых канцерогенных аминазокрасителей см. J. A. Miller, Sapp, E. C. Miller, JACS 70, 3458 (1948).

¹⁵¹ Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband, стр. 5, Berlin, 1935.



III

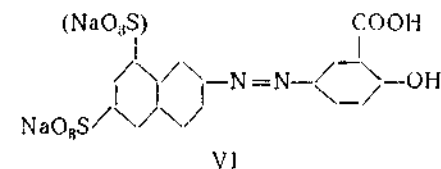
Это подтверждается также строением оранжевых красителей (IV и V), получающихся из G-кислоты и R-кислоты; (IV), в котором бензолазогруппа и сульфогруппа находятся в peri-положении, — оранжевого цвета, а (V) — красно-оранжевого



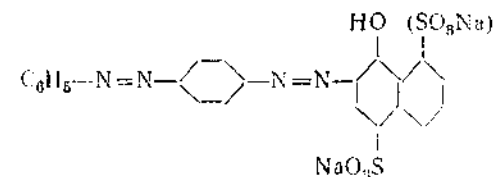
IV

V

Эффект введения второй сульфогруппы виден при сравнении двух пар красителей: (VI), в котором моносulfированный продукт красит непротравленную шерсть в красновато-желтый, а дисульфат — в желтый цвет, и (VII), в котором соответственно оттенки красный и алый



VI



VII

Броде и Гриффитс¹⁵² определили спектры поглощения, красящие свойства, выбираемость и прочность к свету и мытью ряда моноазокрасителей, получаемых сочетанием диазотированного анилина и его трех сульфокислот с нафтолами, нафтиламинами и их сульфокислотами. Нафтоловая и нафтиламинавая серии дали наименьшую частоту первой полосы, когда сульфогруппа находилась в положении 8, и наибольшую частоту, когда она была в положении 2. У 2-азио-1-нафтиламина и 1-нафтолов сульфогруппа в положениях 3, 4

¹⁵² Am. Dyestuff Repr. 26, 90 (1937).

и 5 заметно понижает частоту, хотя эффект сравнительно мал. Частоты основного максимума моноазокрасителей, полученных сочетанием диазотированных анилина (А), сульфаниловой кислоты (S), метаниловой кислоты (М) и ортаниловой кислоты (О) с β -нафтолом (β) и его 5-, 6- и 7-сульфоокислотами (обозначены цифрами: 2,5-, 2,6- и 2,7), представлены на рис. 1. Длина линий показывает

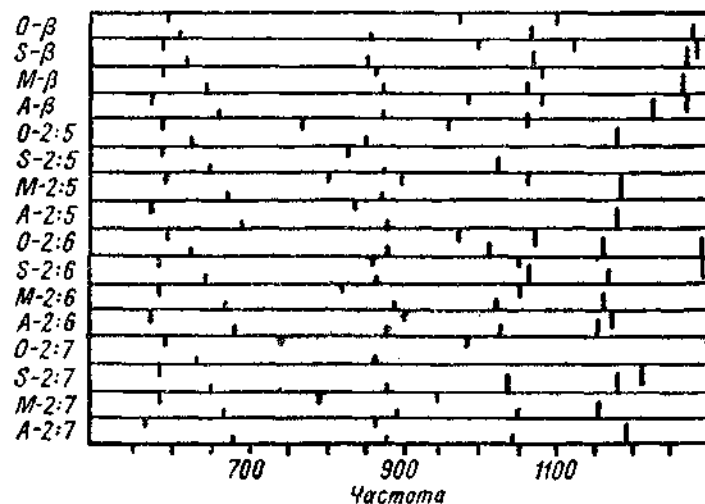


Рис. 1. (Броде и Эбергарт).

относительную интенсивность полос поглощения. Линии, проведенные вверх, показывают максимумы, наблюдаемые в воде в качестве растворителя; линии, проведенные вниз, представляют максимумы в растворе соляной кислоты.

Мойли¹⁵³ и Диннер,¹⁵⁴ которые изучали спектры поглощения в видимой области многих дисазо- и трисазокрасителей, утверждали, что введение сульфогрупп вызывает батохромный эффект и что *n*-замещение является более эффективным, чем *o*- или *m*-. Иной результат был получен Броде и Эбергарт¹⁵⁵ в их более систематических исследованиях 48 красителей, имеющих строение бензолазо-1- и 2-нафтиламинов, содержащих не более одной сульфогруппы в каждом арильном ядре.

Сульфогруппа оказывает определенное влияние на спектр поглощения, природа которого зависит от ориентации амино-, азо- и сульфогрупп.

¹⁵³ Helv. Chim. Acta 6, 931 (1923).

¹⁵⁴ Z. Angew. Chem. 41, 1078 (1928).

¹⁵⁵ J. Org. Chem. 5, 162 (1940).

Сульфогруппа в азосоставляющей обычно вызывает гипсохромный эффект, который является наибольшим для красителей из 1-нафтиламин-2-сульфоокислоты; единственным исключением, в котором получается батохромный эффект, являются красители из 1-нафтиламин-8-сульфоокислоты. Введение сульфогруппы в диазосоставляющую всегда вызывает батохромный эффект. Количественно эффект зависит от положения сульфогруппы по отношению к азогруппе, а также от того, является ли азосоставляющая производным α - или β -нафтиламина. Для α -нафтиламина порядок падения батохромного эффекта — $n > m > o$, а для β -нафтиламина — $o > n > m$. Интенсивность поглощения в общем меняется таким же образом, как и частота. Броде и Эбергарт обнаружили также, что 2-азо-1-нафтиламиновые красители дают кривые поглощения в нейтральном растворе, в которых частоты трех основных максимумов соответственно в 2, 3 и 4 раза больше, чем главная частота соединения между 310 и 330 френелями.

КЛАССИФИКАЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

В общей классификации красителей (гл. V) отчасти уже рассматривалось разделение на отдельные группы большого класса азокрасителей, обладающих различным строением и красящими свойствами. Это разделение азокрасителей на меньшие группы, принятое в настоящей монографии, проведено с учетом: а) числа азогрупп; б) характера имеющихся кольчатых систем; в) последовательности реакций сочетания, необходимой для их синтеза, и г) особенностей красящих свойств. Нерастворимые азокрасители, включающие те, которые применяются для текстильных изделий, и пигменты, имеющие другое назначение, объединены в группу азоидных красителей и рассматриваются отдельно.

Символика. * Классификация красителей, содержащих более одной азогруппы, частично основана на методах их получения, и поэтому необходимо повторить объяснения, сделанные раньше в этой главе. Обычными факторами, от которых зависит способ получения красителей, является специфика промежуточных продуктов, последовательность, в которой проводится реакция азосочетания и, если промежуточный продукт способен непосредственно сочетаться в одно или два положения, кислотность или щелочность среды, в которой это происходит. Для получения индивидуальных красителей надо назвать промежуточные продукты, однако для целей классификации и изучения групп красителей промежуточные продукты разделены на шесть типов, имеющих шесть определенных функций в схеме получения красителей.

* [Несколько изменена по сравнению с английским текстом. — Прим. редактора]

Пять из этих шести типов промежуточных продуктов обозначены символами, аналогичными символам Лепворта;¹⁵⁶ Т — добавочный символ.

А — ароматический амин (диазосоставляющая), который диазотируют и сочетают с азосоставляющей; если применяют несколько аминов, они обозначаются А¹, А² и т. д.

Д — диамин (например бензидин), который бисдиазотируют и сочетают с двумя молями одной и той же или разных азосоставляющих. С двумя молями одной компоненты схема синтеза может быть изображена как $D \rightleftharpoons K^2$.

К — вторая компонента (азосоставляющая), фенол или амин, с которым сочетают диазониевую соль; она характеризуется тем, что способна сочетаться только один раз. Поэтому в моноазокрасителе она является второй компонентой, а в полиазокрасителях — концевой компонентой, с которой проводят заключительное сочетание диазониевой соли. Если применяют две различные концевые компоненты, их обозначают К¹ и К².

С — вторая компонента типа Н-кислоты, могущая сочетаться с двумя молями одной и той же или различных диазониевых солей. В первом случае двойное сочетание можно представить схемой $A^2 \rightleftharpoons C$.

Т — вторая компонента, способная сочетаться с тремя молями диазосоединения, например м-фенилендиамин. Третье сочетание обычно проводят на волокне и сомнительно, проходит ли оно до конца.

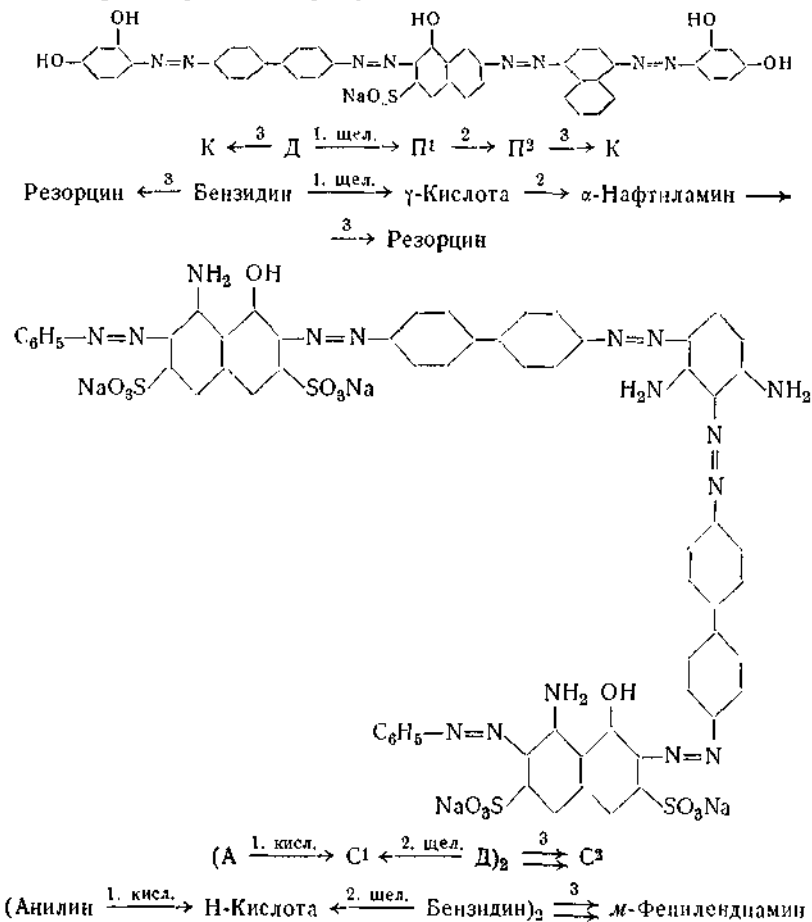
П — представляет промежуточную компоненту; это первичный ароматический амин, который вначале используется в качестве второй компоненты (азосоставляющей) для сочетания с диазониевой солью. После сочетания, если аминогруппу можно диазотировать, моноазокраситель может быть использован в качестве азосоставляющей для сочетания с концевой компонентой и получения дисазокрасителя. В бензольном ряду промежуточными компонентами могут служить анилин и его производные, имеющие свободное п-положение и способные сочетаться; в нафталиновом ряду это или производное α-нафтиламина со свободным для сочетания положением 4, или первичный амин типа γ-кислоты, в котором сочетание идет в кольцо, не содержащее аминогруппы, предназначенной для последующего диазотирования.

Один промежуточный продукт можно использовать двумя и более различными способами для получения одного и того же или различных красителей, и это можно показать с помощью приведенных символов. Например, получение аминоазобензола, при котором анилин диазотируют и сочетают с анилином, будет отражено схемой

¹⁵⁶ Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4 ed., т. IV, стр. 195, London; ср. Winther, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, Band II. Organische Farbstoffe, стр. 1191, 1908.

А → К. Н-Кислоту можно использовать в качестве первичного амина для диазотирования и сочетания со второй компонентой; ее можно вначале сочетать с диазосоединением, а затем диазотировать аминогруппу в моноазокрасителе и сочетать; в качестве второй компоненты Н-кислоту можно сочетать с одним или двумя молями диазониевой соли. Н-Кислота следовательно может функционировать как А, К, П и С.

Для иллюстрации описанной системы представления строения и получения азокрасителей приведены два красителя. Для них даны структурная формула, общая схема получения и схема, в которой указаны промежуточные продукты



Азокрасители рассматриваются в дальнейшем в соответствии со следующей классификацией, в которой показаны главные промежуточные продукты, красящие свойства и применение красителей.

I. Моноазокрасители ($A \rightarrow K$). 1) A и K являются производными бензола или нафталина, содержащими SO_3H ; K может являться пиразолоном; красители для шерсти от желтого до синего цвета. 2) K — *m*-фенилендиамин; несколько коричневых основных красителей для хлопка.

II. Протравные красители. а) Азосалициловые кислоты. б) *o,o'*-Диоксиазокрасители. в) Преобразованные растворимые координационные комплексы. Полная гамма цветов; все являются красителями для шерсти.

III. Дисазокрасители. а) Первичные ($A^1 \rightarrow C \leftarrow A^2$): 1) C — резорцин или *m*-фенилендиамин. Ограниченная группа коричневых красителей для кожи и шерсти. 2) C — H -кислота. Небольшая, но очень важная группа сине-черных кислотных красителей. 3) C — карбонил- J -кислота. Алые и красные прямые красители для хлопка. б) Производные аминазобензола и нафталина: ($A \rightarrow P \rightarrow K$). 1) A , P и K являются производными бензола и нафталина, соединенными двумя реакциями сочетания; красные, фиолетовые, синие и черные кислотные красители. 2) K — J -кислота или одно из ее производных; от красного до фиолетового цвета прямые красители для хлопка. 3) K — γ -кислота; серые и черные прямые красители для хлопка. в) Производные бисдиазотированных диаминов ($K^1 \leftarrow D \rightarrow K^2$): 1) D — бензидин или близкие *n*-диамины; прямые красители для хлопка всех цветов за исключением зеленых; мало применимы для шерсти. 2) D — производное *m*-фенилендиамина; K^1 и K^2 — *m*-фенилендиамин или его производное; незначительная группа прямых и основных красителей для хлопка. 3) D — *m*-замещенный бензидин или другой 4,4'-диамин, не дающий прямых красителей; D может быть бензидин, если K^1 и K^2 подходящий фенол, нафтол или пиразолон; оранжевые и красные кислотные красители.

IV. Трисазокрасители. В подразделении полиазокрасителей последовательность реакций диазотирования и сочетания разнообразна.

Трисазо- и тетракисазокрасители являются в основном прямыми красителями для хлопка; некоторые применяются для крашения кожи.

а) $A^1 \rightarrow T \leftarrow A^2$. T — резорцин или *m*-фенилендиамин, или одно



из их производных. Могут готовиться коричневые красители для кожи, однако они не имеют практического значения.

б) $A \rightarrow P^1 \rightarrow P^2 \rightarrow K$. P^1 — анилин или α -нафтиламин, или их производное со свободным *n*-положением; P^2 — обычно кислота Клеве или 2-этокси-Клеве-кислота; K — J -кислота или ее производное; ряд важных синих и зеленых красителей.

в) $K^1 \leftarrow D \rightarrow K^2$. D — бензидин или его производное, или *n*-фенилендиамин; P — α -нафтиламин или γ -кислота; K^2 — *m*-фени-

лендиамин, или нафтол- или аминафтолсульфокислота; синие, коричневые и черные красители.

г) $A \rightarrow C \leftarrow D \rightarrow K$. D — бензидин; C — *m*-фенилендиамин, резорцин или H -кислота; K — фенол, салициловая кислота, *m*-фенилендиамин или резорцин; коричневые, зеленые и черные красители.

д) $A^1 \rightarrow P \rightarrow C \leftarrow A^2$. P — α -нафтиламин или его 6- или 7-сульфокислота; C — H -кислота; черные красители.

V. Тетракисазокрасители.

а) $K \leftarrow D \rightarrow C \leftarrow P \leftarrow A$

б) $A \rightarrow C \leftarrow D \rightarrow C \leftarrow A$

в) $K \leftarrow D \rightarrow C \leftarrow D \rightarrow K$

D — бензидин, *n*-фенилендиамин или *m*-фенилендиамин; P — γ -кислота; C — H -кислота, *m*-фенилендиамин или его производные, или резорцин; темно-коричневые и черные красители. Продажных красителей мало; большая часть представителей получается на волокне путем диазотирования и сочетания дисазо- и трисазокрасителей.

VI. Стильбеновые красители. Содержат стильбеновый хромофор, соединенный с одной или более азогруппами. Желтые, оранжевые и коричневые прямые красители для хлопка.

VII. Пиразолоновые. Большею частью желтые, иногда оранжевые и красные кислотные красители. Имеют применение промежуточные продукты, содержащие пиразолон, нерастворимые пигменты, кислотно-протравные и прямые красители для хлопка. Все эти красители рассматриваются в соответствующих группах данной классификации.

VIII. Тиазоловые. Ограниченная группа желтых и красных прямых красителей для хлопка, некоторые — проявляемого типа.

IX. Производные мочевины и циануровой кислоты. Главным образом дисазо- и трисазокрасители, в которых звенья азокрасителей соединены с помощью мочевины или 1,3,5-триазина.

X. Прямые красители для хлопка, способные к последующим обработкам на волокне. Эти красители не объединены с предыдущими группами, так как обладают характерными структурными особенностями, позволяющими подвергать их на ткани различным реакциям, например действию диазосоединений или обработке металлическими солями для увеличения их прочности.

XI. Красители для ацетилцеллюлозы. Главным образом моноазокрасители, часть которых содержит β -оксиэтильную и аналогичные группы, полученные в водно-дисперсной форме, пригодной для крашения ацетатного шелка. Растворимые красители содержат сульфэтильную ($-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$) группу. Полная гамма оттенков.

XII. Азондные красители. Нерастворимые красители, преимущественно моноазо, которые получают на волокне или в субстанции, для использования в качестве пигментов. В реакции ($A \rightarrow K$) A может быть любым диазотируемым амином, не содержащим

групп, придающих растворимость; однако только ограниченное число аминов, дающих соответствующие оттенки и прочности, имеют практическое применение, главным образом это нитро-, хлор- и алкоксианилины и толуидины. К принадлежит к двум главным типам: а) Ариламида 2-окси-3-нафтойной кислоты; цвет от алого до черного, причем красные тона особенно разнообразны. б) Ариламида уксусной кислоты (другие β -кетоникислоты в принципе также применимы) — желтые оттенки. Используются в крашении и печатании, главным образом по хлопку.

КРАСЯЩИЕ СВОЙСТВА И ПРОЧНОСТЬ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

С точки зрения красящих свойств водорастворимые азокрасители грубо делятся на два класса: кислотные красители для шерсти и прямые красители для хлопка. Кислотные красители для шерсти включают красители для других природных и синтетических протеиновых и полиамидных волокон, например шелка и нейлона. Прямые красители для хлопка включают красители для регенерированной целлюлозы (всех видов искусственного шелка, за исключением ацетилцеллюлозы). Таким образом красители для всех этих видов волокон выбираются среди двух больших групп кислотных и прямых красителей, основываясь на их специфических свойствах. В то время как типичные кислотные красители неприменимы для крашения хлопка из-за отсутствия сродства, прямые красители для хлопка обладают сродством к шерсти; тем не менее число прямых красителей, практически применяемых для крашения шерсти, очень ограничено. В каждом из этих двух классов число красителей, которые имеют техническое значение, во много раз меньше того, которое уже было получено или могло бы быть получено в лаборатории, исходя из общего характера реакции сочетания. Краситель должен обладать множеством качеств: субстантивностью, ровнотой и прочностью крашения, пригодностью для крашения в обычных условиях и определенной стоимостью для того, чтобы он мог приобрести практическое значение. Среди азосоединений есть красители для всех видов текстильных волокон, а также для других материалов. Из классификации и детального изучения азокрасителей можно заметить, что как в главных классах моно-, дис- и полиазокрасителей, так и в подразделениях, объединенных иными структурными признаками, техническая применимость красителей связана с их химическим строением. Моноазокрасители являются главным образом красителями для шерсти. Дисазокрасители разделяются на определенные группы, применяемые для шерсти, шелка и кожи и для хлопка и вискозы. Трисазо- и тетракисазокрасители являются главным образом прямыми красителями для хлопка, однако включают несколько ценных красителей для меха. В классе водонерастворимых азосоединений находятся красители для хлопка, получаемые на волокне, красители для крашения ацетилцеллюлозы из суспен-

зий и пигменты. Азокрасители, содержащие вместо сульфогрупп основные группы, являются основными красителями, применимыми для хлопка по таниновой протраве; однако среди таких красителей мало представителей, имеющих техническое значение.

Товарные азокрасители являются большей частью натриевыми солями сульфокислот и лишь некоторые представляют соли карбоновых кислот. Число сульфогрупп, необходимое для придания необходимой растворимости, сильно зависит от молекулярного веса; большие молекулы нуждаются в двух и более сульфогруппах. Растворимость и коллоидный характер раствора и связанные с ними красящие свойства зависят не только от числа сульфогрупп, но и от их положения.

Одна азогруппа достаточна для получения ценных красителей для шерсти и шелка. Присутствие окси-, амино- и карбоксильной группы в *o*- и *o'*-положениях к азогруппе сообщает красителям протравные свойства. Азокрасители — производные салициловой кислоты также являются протравными красителями для шерсти и шелка и могут применяться для печати по хлопку. Солями металлов можно обрабатывать красители или окрашенные волокна в зависимости от строения красителя.

В исследовательских лабораториях красочных предприятий проводятся систематические работы по улучшению качества азокрасителей с целью увеличения яркости, ровноты и прочности получаемых с их помощью окрасок.^{156a}

Азокрасители для шерсти. Более простые красители обычно красят шерсть ровнее, чем сложные высокомолекулярные красители. Зависимость между строением азокрасителей и ровнотой крашения подробно не исследовалась. В старой литературе приведены лишь случайные эмпирические данные;¹⁵⁷ например, при сочетании хромотроповой кислоты с диазотированным *n*-нитроанилином или крезидином получают неровно-кроющие красители, а анилин, *n*-аминоацетанилид и *n*-аминодиметиланилин образуют красители, обладающие ровнотой крашения. Сульфогруппы должны быть расположены по всей длине молекулы, возможно ровнее. Так, из простых моноазокрасителей краситель (нафтионовая кислота → кислота Невиль-Винтера) окрашивает более ровно, чем краситель (α -нафтиламиндисульфокислота → β -нафтол). Спикмен и Клег¹⁵⁸ нашли, что ровнота крашения главным образом определяется коллоидным характером растворов красителя, который усиливается с ростом молекулярного веса и падает с увеличением степени сульфирования. Для минимальной степени агрегации и лучшей ровноты крашения сульфогруппы должны находиться возможно дальше

^{156a} См. также Knight, J. Soc. Dyers Colourists 66, 34, 410 (1950).

¹⁵⁷ Schedler, J. Soc. Chem. Ind. 44, 392T (1925).

¹⁵⁸ J. Soc. Dyers Colourists 50, 318 (1934); см. также Lemm, Rattee, там же 65, 217 (1949).

от азогруппы и друг от друга. Среди моноазокрасителей из *N*-кислоты и ее производных, как азосоставляющих, ровнота крашения падает в последовательности *N*-ацетил > *N*-кислота > *N*-*n*-толуолсульфонил > *N*-бензоил. Среди высокосульфированных красителей, несложных к агрегации при действии кислот и солей, ровнота крашения определяется химическим сродством к волокну и падает с увеличением степени сульфирования.

Количество сульфогрупп в молекуле красителя оказывает заметное влияние на его способность окрашивать нейлон.

Ранее уже сообщалось, что некоторые азофенолы чувствительны к щелочам, а некоторые азокрасители со свободной аминогруппой меняют цвет от кислот. Прочность азофенолов можно увеличить путем этерификации гидроксильной группы.

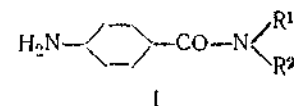
n-Толуолсульфонильная группа, имеющаяся, например, в прочных к трению так называемых Полярных красителях, является, в частности, ценной для этих целей. *o*-Оксиазокрасители обладают значительно большей стойкостью к щелочам, чем *n*-оксиазосоединения, что вызывается влиянием имеющейся в *o*-оксисоединениях водородной связи между гидроксильной группой и азогруппой.

Азокрасители, получающиеся из β-нафтиламина в качестве азосоставляющей, менее чувствительны к кислотам, чем родственные красители из α-нафтиламина и анилина. 1-Азо-2-нафтиламинные и 2-азо-1-нафтиламинные красители (в которых так же, как в *o*-оксиазосоединениях, имеется водородная связь между амино- и азогруппами), являются менее чувствительными к кислотам, чем красители типа 4-азо-1-нафтиламина. Аминонафтолы образуют красители, значительно более прочные к кислотам, чем нафтиламинные красители. Красители, содержащие вторичную аминогруппу (например, Оранжевый IV: сульфаниловая кислота → дифениламин), могут также быть чувствительными к кислотам, и в этом случае прочность к кислотам повышается при нитровании, увеличивающем кислотность иминогруппы.

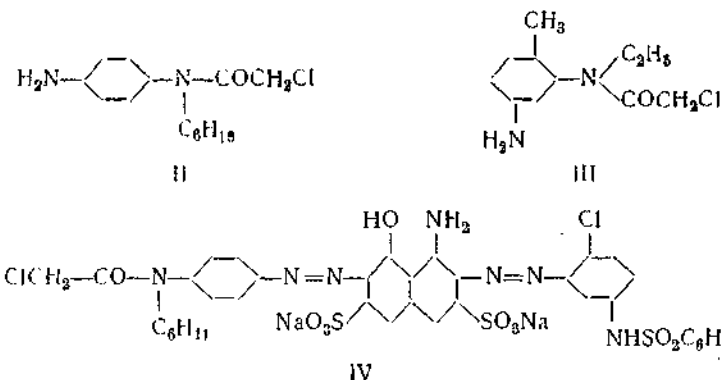
В то время как простейшие азокрасители отличаются ровнотой крашения, более сложные дисазо- и трисазокрасители обычно имеют лучшую прочность к мытью. Тем не менее красители, содержащие более двух азогрупп, применяются очень ограниченно вследствие неровности крашения и тусклых, непривлекательных оттенков. Увеличение числа азогрупп, особенно в 1,4-положениях, является благоприятным для прочности красителей для шерсти. *m*-Дизамещенные бензидины, например бензидин-*m*-дисульфокислота, которые обычно не способны давать субстантивных красителей, образуют (с пиразолоном и нафтолсульфокислотой в качестве азосоставляющих) желтые и красные кислотные дисазокрасители для шерсти с превосходной прочностью к мытью. Увеличение молекулярного веса моно- и дисазокрасителей обычно является полезным, особенно если это делается за счет групп, имеющих особое значение. Так, прочность к мытью возрастает, если метоксильную

или этоксильную группы, присутствующие в красителе, заменить более сложными эфирными группами — бензильной, фенильной, крезильной или циклогексильной.¹⁵⁹

Общая задача получения ярких приятных оттенков с высокой прочностью ко всем видам воздействий и хорошей ровнотой крашения иногда решается в моноазокрасителях путем *N*-ацилирования одной или обеих компонент. *N*-Ацилпроизводные аминонафтолсульфокислот часто упоминаются в патентах как ценные азосоставляющие; в технических красителях применяются *N*-ацетил-, бензоил- и *n*-толуолсульфонил-*N*-кислота и др. В качестве азосоставляющих некоторые патенты рекомендуют использование аминов типа (I), в котором R¹ — алкильная группа от C₁ до C₁₂, или циклоалкильная, или аралкильная группа; R² — метил или фенил¹⁶⁰



ICI сообщает,¹⁶¹ что красители для шерсти очень хорошей прочности к мытью и хорошей прочности к свету получают при применении дисазосоединений из *m*- или *n*-аминоациланилидов, в которых ацильная группа (C₁₋₃) содержит атом галоида; в ацильную группу может быть введена алкильная или циклоалкильная группа, содержащая не более чем C₆. Примерами таких аминов являются (II) и (III). Синевато-черный дисазокраситель выдающейся прочности



¹⁵⁹ IG, англ. пат. 483442; 493406; Ciba, англ. пат. 614191.

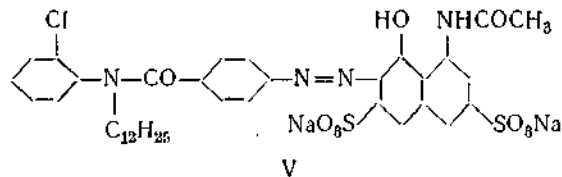
¹⁶⁰ Например, Kuhlmann, англ. пат. 495662; ICI, англ. пат. 475423; IG, англ. пат. 469537; 472171; Sandoz, англ. пат. 487621.

¹⁶¹ Англ. пат. 545806; 544409; 554201; 554978; 554600—I; Knight, Stephen and ICI, англ. пат. 556358; 557100; 557842; 558058; 569770—I; 570972; 555337.

строения (IV) получается при сочетании N-кислоты с диазотированным амином, содержащим N-бензолсульфонильную группу, и с диазотированным галоидоалкил-*m*- или *p*-фенилендиаминном.

4-Алкил-1-нафтолы дают хромирующиеся азокрасители; при применении соответствующих диазосоставляющих получаются синие и сине-серые оттенки с хорошей прочностью к мытью и свету.^{161a}

Кислотные и кислотно-протравные красители, содержащие большие алкильные группы (C₈—C₂₀), многократно рекомендованы в патентах. Введение больших алкильных групп, связанных с углеродом, азотом, кислородом или серой, является, вероятно, самым широким общим методом из предложенных за последние годы для увеличения прочности кислотных красителей к жестким мокрым обработкам. Моноазокрасители, в которых диазониевая компонента является алкиловым (>C₇) эфиром амина фенола, рекомендуются как обладающие значительно лучшей прочностью к трению и вытираемостью, чем такие же красители с меньшими алкильными группами.¹⁶² Прочностью к жесткому мытью и трению обладают моноазокрасители из диазотированных аминов H₂N—C₆H₄—CO—NXY, где X — алкил C_{10–20}, чаще C_{10–16}, и Y — арил бензольного ряда, могущий содержать галоид, алкильную или алкоксильную группы. Азосоставляющей могут быть нафтолди- или трисульфокислота, N-ацил-N-кислота или сульфоарилпиразолон, не содержащие длинной алкильной цепи. Примером служит красный краситель (V)¹⁶³



V

Желтые и коричневые дисазокрасители (K¹ ← Д → K²) с высокой прочностью к мытью и трению получаются¹⁶⁴ при применении в качестве бисдиазотируемого диамина диаминобенз-N-алкиланилидов (H₂N—арилен—NR—CO—арилен—NH₂), в которых R — алкил, содержащий не менее C₁₀, или бензильная группа.¹⁶⁵

Фенолокетоны HO—C₆H₄CO—R, в которых R — алкил C_{8–15}, при сочетании с ариламиносурьфокислотами дают кислотные красители, обладающие прочностью к валке и поту. Прочные моно- и дисазокрасители можно получить из производных, подобных резорцину;

^{161a} Ciba, швейц. пат. 245901—3; англ. пат. 606731. См. также Geigy, англ. пат. 609039.

¹⁶² Geigy, англ. пат. 511114.

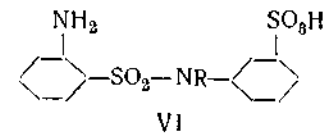
¹⁶³ Cliffe, Knight and ICI, англ. пат. 496229.

¹⁶⁴ ICI, англ. пат. 475938.

¹⁶⁵ ICI, англ. пат. 501131.

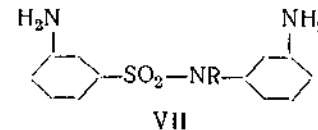
обычно, если в качестве диазосоставляющих применять производные *o*-аминофенола, получаются хромирующиеся красители.¹⁶⁶

p-Толуолсульфонильная группа содействует увеличению прочности к свету и мытью, а во многих случаях и улучшению чистоты оттенка. Примеры моноазокрасителей этого типа, имеющие техническое значение, будут приведены позже.¹⁶⁷ Арилсульфонильная группа может находиться в азосоставляющей, как в *N*-*p*-толуолсульфонил-N-кислоте, или может быть введена в диазосоставляющую и такой амин может иметь общую формулу (VI), или может иметь строение сульфона, вместо сульфида.¹⁶⁸ Синие и сине-чер-



VI

ные дисазокрасители, получаемые по схеме: аминарилсульфон → α-нафтиламин → 1-алкил- или ариламинонафталин-8-сульфокислота, имеют хорошую прочность к трению, соленой воде и свету.¹⁶⁹ Дисазокрасители из бисдиазотированного (VII), в котором одно или оба бензольных кольца могут содержать заместители, включая



VII

простейшие алкилы, а R-аралкил или алкил не больше, чем C₄, имеют хорошую прочность к трению.¹⁷⁰ Хорошей ровнотой крашения, прочностью к свету и соленой воде обладает моноазокраситель, в котором диазотирующийся амин, содержащий *p*-галоидоалкил- или алкокситолилсульфоновую группу, сочетается с аминафтолом- или пиразолонсульфокислотами. Необходимый амин получается конденсацией замещенного хлористого бензила с арилсульфиновой кислотой, нитрованием и восстановлением.¹⁷¹ Сульфамидные группы, например SO₂N(C₂H₅)₂, в которых азот связан с алкилами, фигурируют во многих патентах, описывающих азокрасители, хорошо выравнивающиеся и обладающие высокой прочностью. Введение алкилсульфоновой группы (—SO₂R) или диалкилсульфамидной группы (—SO₂NR₂) к углеродному атому ароматического

¹⁶⁶ Rossander, Woodward, ам. пат. 2174998; Desai, Joshi, инд. пат. 27771.

¹⁶⁷ См. также Ciba, англ. пат. 554304—5.

¹⁶⁸ Geigy, англ. пат. 549709.

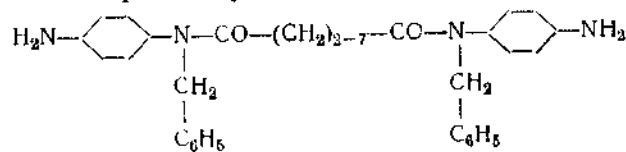
¹⁶⁹ Geigy, англ. пат. 546595.

¹⁷⁰ Cliffe and ICI, англ. пат. 502420.

¹⁷¹ Kuhlmann, англ. пат. 512088.

амин, применяемого в качестве диазосоставляющей, является обычным методом улучшения красящих свойств и прочности.¹⁷² Диазосоединения, содержащие ацилсульфамидные группы ($-\text{SO}_2\text{NHCOR}$), в которых ацильный остаток насыщенной или ненасыщенной жирной кислоты ($> 10\text{C}$), дают с пиразолонами чистые желтые красители с выдающейся прочностью к свету, трению и поту.¹⁷³

Диамины типа (VIII) образуют желтые до синевато-красных дисазокрасители хорошей прочностью¹⁷⁴



VIII

Трифторметильная группа повышает прочность красных азокрасителей, получающихся сочетанием диазосоединения из 2-амино-1-арилокси-5-трифторметилбензола с кислотой Невиль-Винтера.¹⁷⁵

Прочность к свету имеет наибольшее значение, однако наши знания зависимости между строением азо-(или других групп)-красителей и их светопрочностью являются еще более эмпирическими, чем в случае прочностей к мокрым обработкам (см. гл. XL).

Кинле, Штернс и Ван-дер-Майлен¹⁷⁶ попытались связать строение некоторых моноазокрасителей с их прочностью к свету.

Красители получались из R-кислоты и диазотированного анилина или его производных, содержащих OH, OCH₃, C₆H₅, CH₃, Cl, COOH, SO₃H и NO₂-группы в *o*-, *m*- и *p*-положениях. Использовались красители высокой степени чистоты и их выцветание изучалось в водном растворе, на шерсти и в желатине. Было найдено, что в отличие от выцветания растворов выцветание окрашенной шерсти и желатины легко воспроизводится. Выцветание красителей в растворах в течение первого периода идет медленно, а затем очень быстро. Это указывает на индукционный период, делающий невозможным расчет скорости реакции. Графическое представление результатов выцветания окрашенной шерсти и желатины дало кривые, которые находились между кривыми реакций первого и второго порядка. Исходя из представления, что выцветание — это реакция первого порядка, были рассчитаны скорости реакций для шерсти и желатины. *o*-Положение к азогруппе оказалось самым чувствительным для эффекта заместителя. Наименьшая скорость реакции (прочность к свету) была найдена для *o*-карбоксихкрасителей. Большая скорость реакции была найдена для *o*-хлор- и *o*-нитрокрасителей.

¹⁷² См., например, IG, англ. пат. 504504.

¹⁷³ Sandoz, англ. пат. 597131.

¹⁷⁴ ICI, англ. пат. 523035.

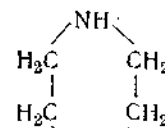
¹⁷⁵ Kuhlmann, англ. пат. 540597.

¹⁷⁶ J. Phys. Chem. 50, 363 (1946).

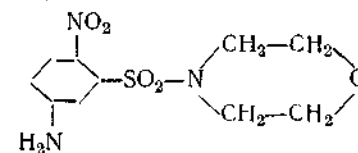
Скорости реакций *m*- и *p*-замещенных красителей анализировались по методу Гаммета¹⁷⁷ и было найдено, что они находятся в обычной линейной зависимости от констант заместителей. Гамметовская константа реакции была найдена равной 0,18 для красителей на шерсти и 0,22 для красителей в желатине. Значение константы меньше 1 показывает, что заместитель является менее важным фактором в выцветании, чем в ионизации замещенных производных бензойной кислоты.

Более простые азокрасители иногда оказываются более светопрочными, чем сложные высокомолекулярные красители, содержащие две или более азогруппы.¹⁵⁷ Многие желтые, оранжевые и красные моноазокрасители, получающиеся из простых диазониевых солей и пиразолонов или нафтолов, обнаруживают очень хорошую светопрочность. Среди таких моноазокрасителей с высокой светопрочностью можно назвать Пунцовый 2R (*m*-ксилидин \rightarrow R-кислота), Тартразин, Ксиленовый прочно-желтый 2G (сульфаниловая кислота \rightarrow 5-пиразолон), Гвинея прочно-красный (*n*-аминоацетанилид-*m*-сульфокислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ γ -кислота), Азогеранин 2G (анилин \rightarrow N-ацетил-N-кислота), Прочно-кислотный фиолетовый R (*n*-нитроанилин-*o*-сульфокислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ γ -кислота). Свободные аминогруппы, как правило, неблагоприятно влияют на светопрочность; моноазокрасители из γ -кислоты (кислоте сочетание) в качестве азосоставляющей являются исключением (см. ниже). Среди групп и компонент, обычно благоприятных для светопрочности, находятся: N-кислота в качестве диазосоставляющей; N-ацетил-N-кислота, γ -кислота (сочетаемая в кислой среде)^{177a} и 5-пиразолоны в качестве азосоставляющих; арилсульфоновая, сульфоксидная, дисульфоксидная и сульфамидная группы и группа $-\text{SO}_2\text{NR}_2$.¹⁷⁸

Морфолин (IX) в настоящее время стал вполне доступным техническим продуктом. Азокрасители, содержащие морфолиновое кольцо, получают, например, конденсацией 4-хлорнитробензол-2-сульфохлорида с морфолином (или тиоморфолином) и последующим аминированием под давлением; амин (X) диазотируется и сочетается с аминафтолсульфокислотой; нитрогруппу можно в заключение восстановить и ацетилировать, получив красный кислот-



IX



X

¹⁷⁷ Physical Organic Chemistry, McGraw Hill, стр. 184—207, New York 1940.

¹⁷⁷ См. стр. 523.

^{177a} Cp. Geigy, швейц. пат. 222691—9.

¹⁷⁸ Cp. Ciba, англ. пат. 560452; Geigy, англ. пат. 558219; IG, англ. пат. 502523.

ный краситель, прочный к свету.¹⁷⁹ Однако вызывает сомнение, является ли морфолиновый остаток или типовая группа $SO_2NR^1R^2$ причиной увеличения светопрочности.

Азокрасители для шелка. Среди кислотных и прямых азокрасителей, окрашивающих шерсть и хлопок из нейтральной ванны с добавкой глауберовой соли, есть пригодные для крашения шелка, особенно утяжеленного оловом, которое необходимо проводить из кислой ванны.¹⁸⁰ Растворимые хромовые комплексы также применяются для крашения шелка и дают высокую прочность.

Азокрасители для кожи. Коричневый и черный являются двумя важнейшими цветами для кожи. Поэтому, по строению, красители для кожи являются главным образом дисазо-, трисазо- и тетракисазосоединениями, в которых в качестве концевой компоненты используются *m*-фенилендиамин, резорцин, α -нафтол и Н-кислота. Ввиду особых трудностей получения ровной окраски кожи, вызванных различной текстурой и недостатком сродства по сравнению с текстильными волокнами, индивидуальные красители используются в смесях. Старейшими представителями красителей для кожи являются Бисмарк коричневый, Резорциновый темнокоричневый (нафтионовая кислота \rightarrow резорцин \leftarrow нафтионовая кислота), Прочнокоричневый G (сульфаниловая кислота α -нафтол \leftarrow сульфаниловая кислота) и Прямой глубоко-черный EW экстра (*m*-фенилендиамин \leftarrow бензидин \rightarrow Н-кислота \leftarrow анилин). Тетракисазокрасители, например (сульфаниловая кислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ бензидин \rightarrow *m*-фенилендиамин \leftarrow сульфаниловая кислота), являются черными красителями для кожи, которые хорошо проникают, светопрочны и не бронзируют.¹⁸¹ Гексакисазокрасители, получаемые по общей схеме $[(ArNH_2 \xrightarrow{\text{кисл.}} \text{Н-кислота} \xleftarrow{\text{щел.}} \text{бензидин})_2 \right] \rightleftharpoons$ *m*-фенилендиамин или резорцин], являются также черными красителями для кожи. Для крашения кожи применяются также желтые хромовые комплексы. Алкилсульфоновые группы, присутствующие в одной из компонент некоторых красителей для кожи, вводятся для увеличения проникаемости. Примером может служить краситель из диазотированной аминокбензилсульфофоскислоты и 1-сульфозтиламино-7-нафтола в качестве азосоставляющей.¹⁸² ω -Сульфокислота получается при применении таурина в качестве промежуточного продукта в синтезе обеих компонент.¹⁸³ Для получения красителей применяются также сернокислые эфиры, например 2,4-диаминофеноксиалкил-сернокислый эфир.¹⁸⁴

¹⁷⁹ West and American Cyanamid, ам. пат. 2251813.

¹⁸⁰ Tomlinson, J. Soc. Dyers Colourists 52, 373 (1936).

¹⁸¹ ICI, англ. пат. 543712.

¹⁸² IG, англ. пат. 493770; 493464.

¹⁸³ IG, англ. пат. 482342.

¹⁸⁴ Geigy, англ. пат. 500415.

Кислотные красители на хлопке. Целлюлоза непосредственно не окрашивается кислотными красителями. Методом повышения сродства целлюлозы к кислотным красителям является обработка ее этиленмином, хлористым циануром, алкилизоцианатами и т. п. Такие воздействия представляют интерес в качестве заключительной обработки хлопка и вискозы для придания им водонепроницаемости, несминаемости и других специальных качеств, но они не могут найти технического использования только лишь для крашения целлюлозного волокна кислотными красителями. Совсем недавно, однако, появился живой интерес к печатанию на хлопке и вискозе кислотными красителями и растворимыми координационными комплексами кислотно-протравных красителей. В так называемом интенсивном Циба-формальдегидном процессе ситцепечатания используют кислотные и неолановые красители, применяя пасту, содержащую «интенсификатор Циба» (мочевину) и моноаммонийфосфат или сульфат аммония как «катализатор». После печатания ткань запаривают в присутствии формальдегида. При этом происходит закрепление кислотного красителя на целлюлозе, вызванное образованием мочевиноформальдегидной смолы.

Прямые красители для хлопка. Большинство прямых красителей относится к одному из двух главных типов: а) красители из бисдиазотированного бензидина и аналогичных 4,4'-диаминов и б) полназокрасители, в которых J-кислота или одно из ее N-производных является концевой компонентой. Розофенин 10В (примулин \rightarrow кислота Невиль-Винтера) является практически единственным исключением среди технических азокрасителей, которые являются дис- или полназокрасителями. Диамины, приводящие к средству с хлопком, рассмотрены позже (гл. XII) вместе с родственными диаминами, не обладающими этим свойством. Коротко, диаминами, образующими субстантивные красители, являются бензидин и его 3,3'-производные; диамины строения $H_2N-\langle \text{ } \rangle-X-\langle \text{ } \rangle-NH_2$, где X это $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ и немногие другие группы; симметричные диамины из более сложных ароматических кольчатых систем, например из карбазола и дибензофурана. Для технически важных красителей тремя наиболее часто применяемыми диаминами являются бензидин, *o*-толидин и *o*-дианизидин. Из другой группы диаминов имеют значение для получения прямых красителей 4,4'-диаминостильбен и 4,4'-диаминодифенилмочевина.

В то время как J-кислота обладает исключительной способностью вызывать сродство к хлопку, другие аминокбензилсульфофоскислоты, например γ -, S- и H-кислоты, обладают этим свойством в меньшей степени. Резорцин и *m*-фенилендиамин в качестве концевой компоненты также благоприятны для субстантивности полназокрасителей. Среди других групп и ядер, увеличивающих сродство к хлопку, находятся амидная ($-\text{CO}-\text{NH}-$) группа, сопряженные этиленовые

связи, азогруппы в 1,4-положениях, бензтиазольные и триазиновые кольца.

Старые прямые красители для хлопка, производные бензидина, такие, как Конго красный и Бензпурпурин, имеют широкое применение вследствие их дешевизны и пригодности для многих целей, однако они не обладают хорошей прочностью к мытью и свету. Большинство бензидиновых красителей имеет прочность к свету только 1—2 по восьмибалльной шкале и лишь некоторые красители, например Хризамин G, содержащие салициловую кислоту или γ -кислоту (кислое сочетание) в качестве конечных компонент, являются исключением. Красители из J-кислоты типа (A \rightarrow П \rightarrow J-кислота) являются яркими, ровнокроющими и обладают хорошей светопрочностью (4—5). Трисазокрасители с азогруппами в *n*-положениях, получаемые по схеме (A \rightarrow П' \rightarrow П'' \rightarrow J-кислота), имеют синий и зеленый цвет и обладают хорошей прочностью, особенно к свету (4—5). Серые и черные красители, в которых конечной компонентой является γ -кислота, также имеют хорошую светопрочность. Некоторые из желтых, оранжевых и коричневых красителей, производных стильбена, имеют очень хорошую светопрочность (5—6) и умеренную прочность к мытью и хлору. Прочность к свету 6—7, сравнимая со светопрочностью азоидных (холодных) и кубовых антрахиноновых красителей, была достигнута для некоторых медных координационных комплексов прямых красителей, содержащих *o,o'*-диоксиазо- или *o*-окси-*o'*-карбоксиязогруппы; эти комплексы получают обработкой соответствующих красителей солями меди и применяются как обычные прямые красители. Прочность к мытью и свету у азоидных (холодных) красителей возрастает при использовании диазониевых солей, содержащих сульфотрионидную группу.¹⁸⁵ В связи со сказанным было бы интересным изучить влияние этой группы на прочность растворимых красителей.

Имеется предел повышения прочности, особенно к мытью, которого можно добиться изменением строения красителей. Ясно, что прямое крашение растворимым красителем не может дать больше, чем умеренную прочность к мытью. Прочность окраски, полученной прямым красителем, можно увеличить путем некоторых последующих обработок. Методы последующих обработок обсуждаются в гл. XVII. Главным методом улучшения светопрочности является обработка медными солями. Для улучшения прочности к мытью применяется несколько способов, общим принципом которых является уменьшение растворимости красителя или перевод красителя в нерастворимое состояние после нанесения на волокно.

Обработка формальдегидом, диазотирование и сочетание с подходящей азосоставляющей, обработка диазониевыми солями являются тремя такими методами.

¹⁸⁵ Lecher, Parker, Hoffman and American Cyanamid, ам. пат. 2436697; 2437644.

Прямые красители для хлопка можно значительно шире, чем какой-либо другой класс красителей, использовать для крашения вискозы. Главным их преимуществом является простота и малая продолжительность процесса крашения, допускающие минимальную обработку нежного материала. Главный недостаток их — это опасность неровноты крашения; однако эта проблема в настоящее время успешно решается в двух направлениях. Пряжа из вискозы имеет значительно более постоянное качество и способность окрашиваться, чем другие образцы пряжи; поэтому делаются пробы, в которых определяется характеристика ровноты крашения данного красителя.¹⁸⁶ Способность ровно красить связана с величиной капиллярного подъема красителя в водном растворе по нити вискозы; каждый краситель поэтому может быть охарактеризован по «величине всасывания», которая определяет его ровноту крашения. Так, Хризофенин G (величина всасывания 19) — ровнокроющий, а Небесно-синий FF (величина всасывания 9) — неровнокроющий. Необходимо заметить, что синие красители являются в общем более неровнокроющими, чем желтые, хотя можно получить ровнокроющие красители всех оттенков. Механизм крашения вискозы прямыми красителями состоит в диффузии, при которой устанавливается равновесие между содержанием красителя в целлюлозе и красильной ванне; ровнота крашения зависит от скорости, с которой достигается это равновесие. Время, необходимое для достижения равновесия, измеряется «временем полукрашения», которое заметно меняется от красителя к красителю;¹⁸⁷ оно составляет 0,07 минуты для Хлоразолового прочно-оранжевого GS и 155,5 минуты для Хлоразолового прочно-оранжевого AG; другими примерами красителей с маленьким временем полукрашения, обладающих поэтому ровнотой крашения, являются: Хризофенин G (0,26), Хлоразоловый желтый 8GS (0,33), Диазо-ярко-алый BA (0,74), Диазо-небесно-синий 3GL (0,29), Дифениловый прочно-зеленый 5GL (2,4) и Хлоразоловый прочно-черный BKS (0,30). Примером красителей с большим временем полукрашения и неровнокроющих являются: Бензоформ желтый GL (44,7), Соляровый оранжевый RGL (48,1), Бензпурпурин 10B (27,7), Небесно-синий FF (15,9), Прямой зеленый 2G (20,0) и Хлоразоловый черный GFS (43,8).

Айсылловые красители (ICI) содержат оранжевые, красные, фиолетовые, синие, коричневые и сине-черные красители для вискозы. Многие представители являются новыми соединениями, в которых способность ровно окрашивать достигнута применением γ -кислоты, 1-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты (M-кислота), 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислоты (S-кислота) или их N-производных, вместо

¹⁸⁶ Общий обзор крашения шелка и указатель литературы см. Whittaker, Wilcock, Dyeing with Coal Tar Dyestuffs, 5 ed., London, 1949.

¹⁸⁷ Boulton, Reading, J. Soc. Dyers Colourists 50, 381 (1934); 54, 268 (1938).

J-кислоты в качестве концевой компоненты во вторичных дисазокрасителях (A → П → К), или сочетанием бисдiazотированных 2-или 2,2'-замещенных бензидинов, 4,4'-диаминодифениламина, 4,4'-диаминодифенилсульфида и т. п. с двумя молями подобных же азосоставляющих.¹⁸⁸

Небольшое число прямых красителей используется для крашения шерсти и особенно шелка и дает окраски, прочные к мытью, трению и свету; светопрочность лучше, чем получаемая на хлопке. Примером прямых красителей, применяемых для крашения шерсти, являются: Хризофенин G, Сириусовый супра-желтый (стильбенновый краситель). Бензопурпурин 4B, Конго красный, Дельтапурпурин 5B. Диаминный прочно-красный F, Бензо-синий RW, Диаминный зеленый G (бензидиновые красители) и Бензо-прочно-оранжевый S (из карбонил-J-кислоты). Из-за чувствительности некоторых из этих красителей к минеральным кислотам крашение ведут из нейтральной ванны с глауберовой солью, добавляя, если необходимо, уксусную кислоту для лучшего извлечения.

Азокрасители для различного применения. Водорастворимые бисульфитные производные *o*-оксиазокрасителей, содержащих карбонильные группы,¹⁸⁹ и полимеры красителей, получающиеся при действии формальдегида на некоторые азокрасители и отличающиеся неспособностью к диффузии, нашли применение в цветной фотографии.¹⁹⁰

4-Винилоксиазобензол, получающийся при нагревании натривой соли 4-оксиазобензола с хлористым винилом, может быть превращен в глyбоко-окрашенный полимер и может сополимеризоваться со стиролом.¹⁹¹ Макромолекулярное соединение, применяемое в качестве ионообменного вещества, пигмента и индикатора pH, можно получить диазотированием полимеризованных аминостиролов и последующим азосочетанием.¹⁹² Аминоарилгуанамины можно диазотировать и сочетать, получая азокрасители, способные давать окрашенные смолы.¹⁹³

¹⁸⁸ Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes, стр. 26, Institute of Chemistry, London, 1938.

¹⁸⁹ G á s p á r, англ. пат. 519117.

¹⁹⁰ Eastman Kodak, англ. пат. 539703.

¹⁹¹ Penn, India-Rubber J. 110, 501, 537 (1946).

¹⁹² Skogseid, норв. пат. 73344; см. также Kenyon, Minsk, Waugh and Eastman Kodak, ам. пат. 2274551; Collins, англ. пат. 545529; 546631; Norsk Hydroelektrisk Kvælstof A.—S., англ. пат. 622935.

¹⁹³ Thurston and American Cyanamid, ам. пат. 2447440.

Глава XII

МОНОАЗО- И ДИСАЗОКРАСИТЕЛИ¹⁻⁶

МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Производные бензола. Некоторые производные азобензола, благодаря их низкой стоимости, сохранились в качестве красителей. Эти красители производятся в больших количествах для окраски материалов, потребляющихся в широких масштабах (например, пищевых и других масел, пищевых продуктов, бумаги); здесь окраска носит временный характер или не требует большой прочности. Диазосоставляющими служат анилин, метаниловая или сульфаниловая кислоты. Азосоставляющей является главным образом анилин и его *N*-замещенные. Резорциновый желтый (Грисс, 1875; CI 148), краситель для шелка и кожи, является примером красителя, в котором используется резорцин. Аминоазобензол не является красителем, но ценен в качестве промежуточного продукта (например для индулинов). Его сульфирование дает смесь моно-

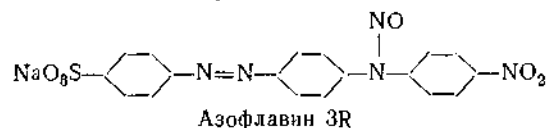
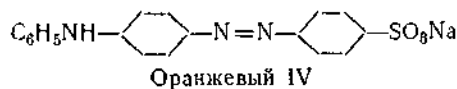


дисульфокислоты, натриевые соли которых называются Кислотным желтым (Келер, 1877; CI 16). Он является ровнокроющим кислотным красителем для шерсти с хорошей светопрочностью, объясняющейся простотой строения, и применяется также в качестве пищевого красителя. *o*-Аминоазотолуол (*o*-толуидин → *o*-толуидин) применяется в азидном (холодном) крашении под названием Основания прочно-гранатового GBC. Хороший выход таких производных аминоазобензола можно получить сочетанием диазосоединения

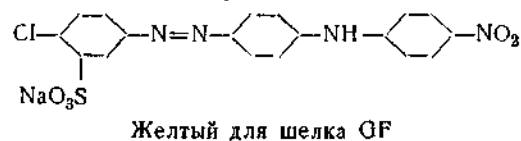
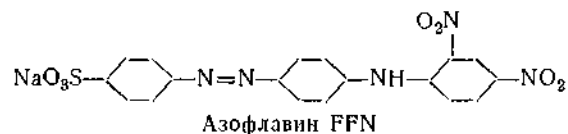
¹⁻⁶ Свойства и подробности производства большого количества азокрасителей описаны в (1) BIOS 961; (2) BIOS 1548; (3) BIOS Misc. Report 20; (4) Report 19, Textile series, Office of Quartermaster General, U. S. Dept. of Commerce; (5) Bibliography of Scientific and Industrial Reports, U. S. Dept. of Commerce 7 (1947); (6) Microfilm FD 2537/46.

с формальдегидбисульфитным производным азосоставляющей (Ar—NH—CH₂—SO₃Na) с последующим гидролизом сульфометильной группы. Диацетильное производное аминоазотолуола (Димазон, Пелидол) нашло применение в качестве лекарственного средства для стимуляции роста эпителиальных клеток. Жировой желтый (Витт, 1876; CI 19) (анилин → диметиланилин) употребляется для подкраски масел. Метилоранжевый (Грисс, 1875; CI 142) (сульфаниловая кислота → диметиланилин) и Метилоранжевый красный (Рупп и Лооз, 1908; CI 211) (антрацилиновая кислота → диметиланилин) являются кислотно-основными индикаторами.⁷

Оранжевый IV (Витт, 1876; CI 143) (сульфаниловая кислота → дифениламин) все еще применяется, несмотря на чувствительность к кислотам. Прочность его к кислотам повышается путем нитрозирования, нитрования и денитрозиования; смесь нитропроизводных носит название Индийского желтого (Кнехт, 1880; CI 146) (Азофлавин, Азо-желтый)



Относительно однородные марки Азофлавина (IG) готовятся путем контролирования реакций нитрозиования и нитрования.¹ Азофлавин 3R (конц.) представляет N-нитрозомононитросоединение, а Азо-желтый 3G — N-нитрозодинитропроизводное. Новый азофлавин 3R и азо-желтый 3GNN отличаются от старых красителей тем, что нитрогруппы в них удалены действием бисульфита. Единственный краситель этой группы, являющийся индивидуальным про-

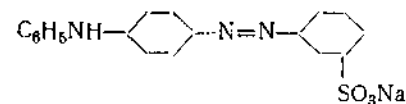


дуктом — Азофлавин FFN, получается конденсацией 4-аминоазобензол-4'-сульфокислоты с 2,4-динитрохлорбензолом. Желтый для шелка GF (IG) — мононитрокраситель, получающийся нитрозированием, нитрованием и денитрозированием красителя (4-хлоранилин-3-сульфокислота → дифениламин).¹

Ценным моноазокрасителем является метаниловый желтый (Ву; CI 138), который обладает более чистым желтым цветом, чем Оранжевый IV, менее чувствителен к кислоте и широко применяется для крашения шерсти, печатания ковров и окраски бумаги.

Продажный Метаниловый желтый обычно содержит около 3% изомера, производного сульфаниловой кислоты. Так как очень слабоосновной дифениламин нерастворим в воде и соляной кислоте, сочетание ведут с эмульсией дифениламина или в спиртовом, фенольном или крезольном растворах. Получение Метанилового желтого на заводах IG ведется следующим образом:¹ 839 кг метаниловой и 26 кг сульфаниловой кислоты растворяют в 3200 л соляной кислоты и разводят водой до 8000 л. К раствору, охлажденному до 1°, в течение 3/4 часа добавляют 1520 л 23% раствора нитрита натрия, поддерживая температуру около 5° добавлением льда. После двух часов перемешивания добавляют еще 3800 л соляной кислоты, температура повышается до 10°. Одновременно 400 кг дифениламина растирают с 3 кг клея, 4 кг Некала А и 50 л воды при 70°. Густую кремнеподобную массу разбавляют раствором 1 кг Некала А в 3500 л воды при 30°. Дифениламин постепенно переходит в эмульсию и ее в течение получаса вливают в раствор диазосоединения при 15—20°. После 65-часового перемешивания смесь разбавляют 1200 л воды и фильтруют на двух прессах. Дифениламин на 2—3% сочетается в о-положение, и этот краситель удаляют, обрабатывая отпрессованную массу 6000 л воды с 950 кг соды и 100 кг сульфита натрия при 50° в течение часа. Затем добавляют 20000 л рассола для быстрого осаждения красителя в хорошо фильтрующемся виде. После 12-часового перемешивания при 35° краситель фильтруют и высушивают при 95—100°. Выход составляет 95%, считая на дифениламин.

Прочно-желтый G для шелка (IG) получается путем диазотирования 4-нитро-4'-аминодифениламин-2-сульфокислоты (по «обратному» способу), сочетания с о-крезолом и этерификации продукта бензолсульфохлоридом¹

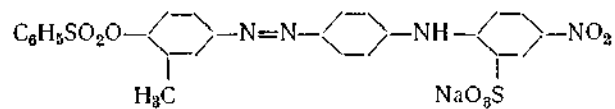


Метаниловый желтый

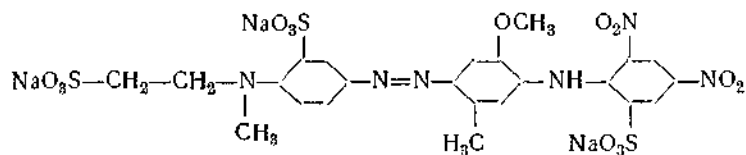
⁷ Получение Метилового красного см. Синтезы органических препаратов I, стр. 262, ИЛ, 1949.

¹ См. стр. 535.

¹ См. стр. 535.



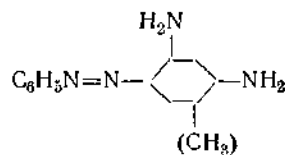
Прочно-желтый G для шелка



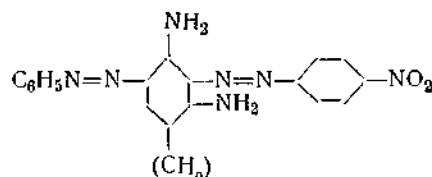
Игеналевый коричневый IRG

Игеналевый коричневый IRG (IG), применяемый для крашения кожи, содержит остаток таурина и динитродифениламиновую группу.⁵

Хризоидин Y и R (CI 20 и 21), получающиеся сочетанием диазотированного анилина с *m*-фенилендиамином и *m*-толуилендиамином, являются широко используемыми основными красителями для хлопка и кожи. Их яркие коричнево-оранжевые окраски являются



Хризоидин U (R)



Пара-коричневый

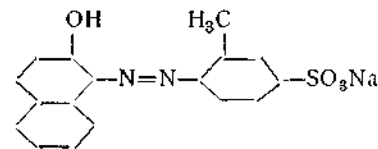
непрочными; при крашении и печатании на хлопке более прочные окраски получаются путем последующей обработки ткани диазотированным *p*-нитроанилином.

Производные нафталина. Сюда включена большая группа красителей, в которых азосоставляющая является производным нафталина, а диазосоставляющая может быть как производным бензола, так и нафталина. Преимуществом красителей этого типа является их низкая стоимость; они широко используются в тех случаях, когда высокая прочность ко всем воздействиям является необязательной. При применении в качестве диазосоставляющих производных бензола получают красители от оранжевого до алого цвета; если же обе половины молекулы являются производными нафталина, красители имеют цвет от алого до фиолетового. За исключением некоторых производных J-кислоты, все эти красители являются кислотными.

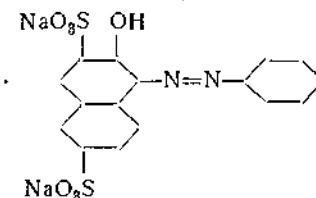
Главными диазосоставляющими бензольного ряда служат анилин, *m*- и *p*-нитроанилин, *o*-анизидин и *n*-аминоацетанилид; в нафталиновом ряду используются нафтионовая кислота, кислота Брен-

⁵ См. стр. 535.

нера и H-кислота. Важными для обоих случаев азосоставляющими являются кислота Невиль-Винтера, G- и R-кислота, H-кислота, N-ацетил-H-кислота, γ-кислота и хромотроповая кислота. Кроме того, применяются и гетероциклические промежуточные продукты, красители из которых сгруппированы отдельно. 1-Бензолазо-2-нафтиламин (Жировой желтый AB; CI 22) допущен в качестве пищевого красителя. Оранжевый I (Грисс, 1876; CI 150) и II (CI 151) (сульфаниловая кислота → α- и β-нафтол соответственно) чувствительны к кислотам, но их продолжают производить.



Оранжевый R



Пунцовый 2G

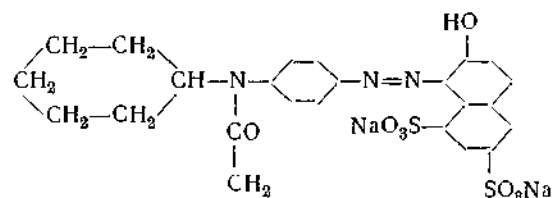
Оранжевый R (Мюльхойзер, 1887; CI 161) широко применяется для крашения шерсти, шелка и кожи, а также для производства лаков. Подробно производство Оранжевого II на заводах IG состоит в следующем.¹

В 6700 л воды при 23° растворяют 26 кг *o*-толуидинсульфокислоты и 145 кг сульфаниловой кислоты. Раствор подкисляют по коневой бумажке добавлением около 1400 л соляной кислоты и затем прибавляют еще 1800 л кислоты для диазотирования. После перемешивания раствор оставляют на ночь, затем охлаждают 5000 кг льда до 6° и приливают 2100 л 23% раствора нитрита натрия. Смесь перемешивают 2 часа и вливают в раствор 995 кг β-нафтола в 15000 л воды, содержащей 680 кг 50% едкого натра, 130 кг 84% соды и 500 кг соли при 8°. После прибавления половины раствора диазосоединения добавляют 20 кг 50% едкого натра в 70 л воды и затем оставшуюся половину раствора диазосоединения. Во время сочетания постепенно добавляют 900 кг соли. Температура в конце процесса 16° и pH 9,1—9,4. После двухчасового размешивания добавляют соляную кислоту до получения pH, равного 8,2—8,5; массу перемешивают и фильтруют на фильтрпрессе. Отпрессованную массу растворяют до получения 35—37% раствора, который затем высушивают на двойной барабанной сушилке.

Азоэозин G (Бу; CI 114) (*o*-анизидин → кислота Невиль-Винтера) красит шерсть в синевато-красный цвет умеренной светопрочности и хорошей прочности к кислотам и щелочам. Пунцовый 4GBL (Грисс, 1878; CI 26) (смесь анилин + толуидины → кислота

¹ См. стр. 535.

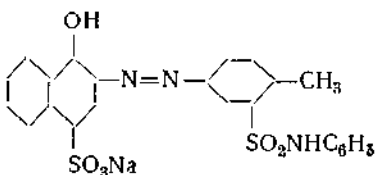
Шеффера),⁶ Оранжевый G или GG (MLB; CI 27) и Пунцовый 2G (MLB; CI 28) (анилин → G- и R-кислоты) являются ровнокроющими и имеют хорошую светопрочность, но плохую прочность к мытью. Индивидуальные красители, входящие в состав Пунцового 2G, отличаются друг от друга лишь по положению сульфогруппы; интересно отметить, что переход сульфогруппы из положения 8 в положение 3 дает более красный оттенок, большую прочность к мытью, меньшую ровноту крашения и меньшую светопрочность. Гвинея прочно-красный RR (IG) (*o*-анизидин → GR-кислота)



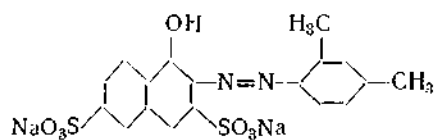
Супраминный оранжевый G

является ровнокроющим красителем с умеренной светопрочностью.² Супраминный оранжевый G (IG) (*n*-амино-*N*-циклогексилacetанилид → G-кислота) является ровнокроющим кислотным красителем с хорошей светопрочностью (6).^{2, 8} Супраминный красный B (IG) (5-*N*-этилбензамидо-*o*-толуидин → кислота Невиль-Винтера) — ровнокроющий, прочный к карбонизации краситель, но имеет среднюю светопрочность (4) и прочность к трению (2—3).² Супраминный красный GG имеет строение (*n*-толуидин-2-сульфо-кислота → кислота Невиль-Винтера).⁶

Антралановый оранжевый GG (IG) (ортаниловая кислота → *N*-ацетил-*J*-кислота) — краситель для шерсти с очень хорошей светопрочностью.² Оранжевый прочный к трению GN (IG) и Супраминный красный R (IG) получают сочетанием диазотированного *n*-толуидин-2-сульфанилида с кислотой Шеффера и кислотой Невиль-Винтера соответственно;² они являются ровнокроющими кра-



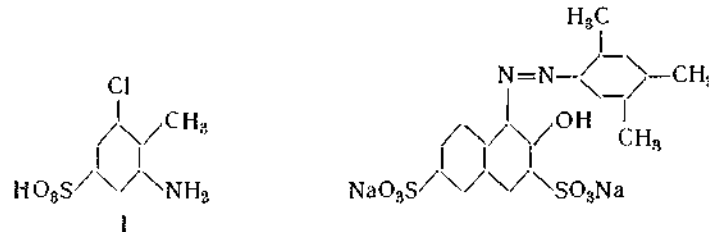
Супраминный красный R



Палатинный алый

сителями и обладают хорошей прочностью к трению, что обычно ассоциируется с сульфамидной группой.

Палатинный алый (BASF; CI 77) обладает умеренной прочностью к свету. При сочетании крезидин → 1-нафтол-3,7-дисульфокислота образуется Яркий ланафуксин SL (IG).² Пунцовый R или 2R (MLB; CI 79) (*m*-ксилидин R-кислота) имеет хорошую прочность к свету и мытью; сравнивая его с анилиновым аналогом (Пунцовый 2G), можно отметить влияние *m*-диалкильных групп. Пунцовый 3R (MLB; CI 80) является аналогом этих красителей из ψ -кумидина; он является ровнокроющим синевато-розовым красителем для шерсти и разрешен в качестве пищевого красителя. При сочетании диазотированной 6-хлор-*o*-толуидин-4-сульфо-кислоты (I) со



смесью α -нафтола (92%), β -нафтола (4%) и резорцина (4%) получается ценный краситель для кожи — Кислотный коричневый для кожи EG (IG);¹ в смеси трех моноазокрасителей, по видимому, есть некоторое количество дисазорезорцинового производного, так как резорцин очень легко сочетается. Сочетание диазотированной 4-нитроанилин-2-сульфо-кислоты с метил- β -нафтиламином приводит к Виктория прочно-фиолетовому В экстра (IG).² Ценные коричневые красители с хорошими прочностями к свету и трению, красящими шерсть и шелк из нейтральной ванны, получают из *N*-фенил- γ -кислоты при щелочном сочетании; примерами являются Супраминный коричневый R (IG) (4-нитро-*o*-анизидин → фенил- γ -кислота) и Супраминный коричневый G (4-*N*-этил-*N*-ацетил-*m*-толуилена-диамин → *n*-анизил- γ -кислота).⁶

Красный кислотный краситель Двойной пунцовый R (Bu; CI 84) прочен к кислотам и щелочам и используется в приготовлении лаковых пигментов с хорошей светопрочностью.

Изомерный ему является двойной пунцовый 4R (IG) (1-нафтиламин-5-сульфо-кислота → β -нафтол).¹ Прочно-красный А (Каро, 1877; CI 176) был первым красным азокрасителем и в настоящее время является ценным благодаря низкой стоимости и пригодности для многих целей; IG производил его около 65000 кг в год. Его изо-

⁶ См. стр. 535.

² См. стр. 535.

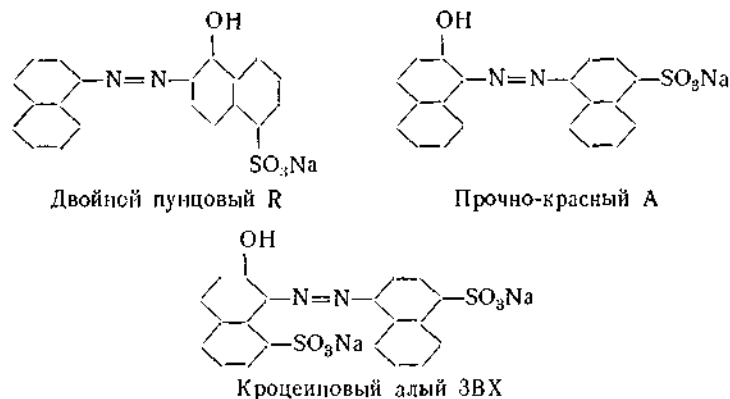
⁸ Цифры в скобках являются баллами прочности; см. гл. VI

² См. стр. 535.

¹ См. стр. 535.

⁶ См. стр. 535.

мер из α -нафтола (Прочно-коричневый N или R; Нафтиламинный коричневый) (Каро, 1878; CI 175) является также ценным красителем. Другими азокрасителями из диазотированной нафтионовой кислоты являются Кроцеиновый алый 3BX (Бу; CI 183) (\rightarrow кроцеиновая кислота), Амарант (Баум, 1878; CI 184) (\rightarrow R-кислота)



и Кохинский красный A (Яркопунцовый 4R), Баум, 1878; CI 185) (\rightarrow G-кислота). Амарант применяется для окраски пищевых и фармацевтических продуктов. Прочно-красный B (Баум, 1878; CI 88) (α -нафтиламин \rightarrow R-кислота) широко используется в качестве бордово-красного красителя для шерсти и шелка. Красный для шелка G (IG) получается из диазотированной кислоты Даля (смесь 2-нафтиламин-5- и 8-сульфокислот) и β -нафтола.¹

Кальциевые и бариевые соли ряда красителей представляют важные лаковые пигменты. Ряд красителей (IG), служащих для этой цели, приведен в табл. 1.^{1-5,9} Производство лаков является процессом, требующим определенного технического искусства, так как свойства лака сильно зависят от его физического состояния, которое определяется условиями приготовления (рН при сочетании, условия осаждения, фильтрования, промывки, сушки и размельчения). Например, для того чтобы получить азолаки с постоянными свойствами, в некоторых случаях необходимо проводить диазотирование амина в кислой среде, в присутствии суспензии азосоставляющей, затем увеличивать рН до 7, 8, чтобы прошло сочетание, и получающийся продукт переводить в бариевый лак.¹⁰ Сделана заявка на получение бариевого лака из красителя (2-нафтиламин-1-сульфокислота \rightarrow β -нафтол), в присутствии небольшого количества азокрасителя из той же диазосоставляющей и фенилметилпиразолон;

¹ См. стр. 535.

¹⁻⁵ См. стр. 535.

⁹ BIOS 1661 описывает методы IG по производству большого числа органических пигментов и лаковых красителей.

¹⁰ Лоске, ам. пат. 2418416. См. также ам. пат. 2478768.

ТАБЛИЦА I

Лак	Строение азокрасителя	
	диазосоставляющая	азосоставляющая
Гелио-оранжевый CAG	Анилин	Кислота Шеффера
Гелио-оранжевый TD	o-Хлоранилин	Кислота Шеффера
Гелио-оранжевый GL	2-Нитроанилин-4-сульфокислота	R-Кислота
Перманент оранжевый R (CI 156)	5-Хлоранилин-2-сульфокислота	β -Нафтол
Примазин оранжевый O	4-Аминоазобензол-3,4'-ди-сульфокислота	2,4-Диоксихинолин
Пигмент алый 3B (CI 216)	Антрахиловая кислота	R-Кислота
Пигмент алый O (CI 215)	Антрахиловая кислота	Кислота Шеффера
Гелио-красный RMT	m-Толуидин-6-сульфокислота	β -Нафтол
Лаковый красный P	4-Нитроанилин-2-сульфокислота	β -Нафтол
Пигмент лаковый красный LP (CI 158)		
Лаковый красный C	6-Хлор-m-толуидин-4-сульфокислота	β -Нафтол
Лаковый красный тонёр LCD; LCL (CI 165)		
Лаковый красный D (CI 214)	Антрахиловая кислота	β -Нафтол
Гелио-красный BL	o- и p-Толуидины (92 и 8%)	1-Нафтол-5-сульфокислота
Литоль красный R; 3BN (CI 189)	Кислота Тобиаса	β -Нафтол
Литоль красный GO	6-Хлор-p-толуидин-3-сульфокислота	β -Нафтол
Литоль красный ZO	3,4-Дихлоранилин-6-сульфокислота	β -Нафтол
Перманент красный B	4-Хлоранилин-3-сульфокислота	Оксинафтойная кислота
Перманент красный BB; F5R	6-Хлор-p-толуидин-3-сульфокислота	Оксинафтойная кислота
Перманент красный 6B	n-Фенетидин-3-сульфокислота	β -Нафтол
Перманент красный тонёр NCR	2-Хлор-5-амино-4-сульфобензойная кислота	β -Нафтол
Литоль рубиновый BN; BK	n-Толуидин-3-сульфокислота	Оксинафтойная кислота
Перманент красный 4B; F6R		

Продолжение

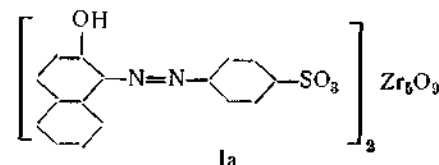
Лак	Строение азокрасителя		
	диазосоставляющая	азосоставляющая	
Литоль рубиновый GK	4-Хлоранилин-3-сульфо-кислота	Оксинафтойная кислота	ки-
Литоль рубиновый 3B	2-Нафтиламин-8-сульфо-кислота	Оксинафтойная кислота	ки-
Астазин красный G	<i>n</i> -Хлоранилин	R-Кислота	
Астазин красный B	2-Хлор- <i>n</i> -толуидин	R-Кислота	
Пигмент карминный 3B	<i>m</i> -Толуидин	R-Кислота — 85% Кислота Шеффера — 15%	
Гелио-бордо BL	α -Нафтиламин	1-Нафтол-5-сульфо-кислота	
Гелио-бордо 6BL	<i>n</i> -Фенетидин-2-сульфо-кислота	β -Нафтол	
Бордовый тонёр R Лаковый бордо BN	Кислота Тобинаса	Оксинафтойная кислота	ки-
Перманент бордо RN		3-Амино-4-метокситолуол-6-сульфокислота	Оксинафтойная кислота

благодаря этой добавке, не участвующей в диазотировании или сочетании, получается более темный, чистый, крепкий и более бронзирующий лак.¹¹

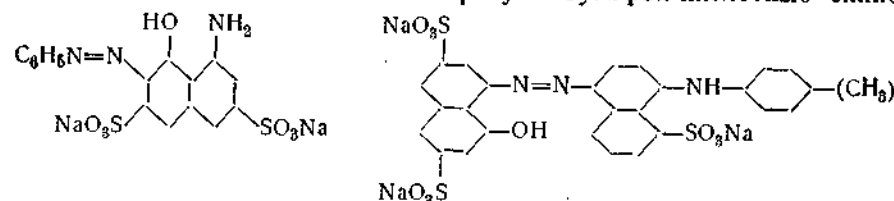
Азокрасители из 2-окси-3-нафтойной кислоты обычно дают более яркие и прочные лаки, чем из β -нафтола. Кальциевый лак из Яркого лакового красного R (MLB; CI 35) (анилин \rightarrow 2-окси-3-нафтойная кислота) красив и светопрочен. При сочетании той же кислоты с диазотированной 2,4-динитроанилин-6-сульфокислотой краситель (Ганза рубиновый) (MLB; CI 160) дает синевато-красные лаки; с *n*-толуидин-3-сульфокислотой Перманент-красный 4B экстрa (AGFA; CI 163) дает кальциевый лак яркого рубиново-красного цвета с хорошей прочностью; с 6-хлор-*m*-толуидин-4-сульфокислотой — яркочерные лаки, замечательные по своей светопрочности.

Среди вулкановых красителей (IG), которые применяются в резиновой промышленности, многие являются бариевыми лаками азокрасителей. Примерами могут служить Вулканозин красный B, красный 5B и фиолетовый BB, которые приготавливаются из Антозина B, 5B и Фиолетового BB.¹

Хлористый цирконий образует с кислотными красителями соединения, например (Ia), обладающие необычайно большой красящей способностью, благодаря которой они используются в промышленности^{11a}



При сочетании Н-кислоты в щелочной среде получается ряд моноазокрасителей, например Прочно-кислотный фуксин В (By; CI 30), который, однако, не светопрочен. Примененная в качестве диазосоставляющей Н-кислота образует Сульфон-кислотные синие

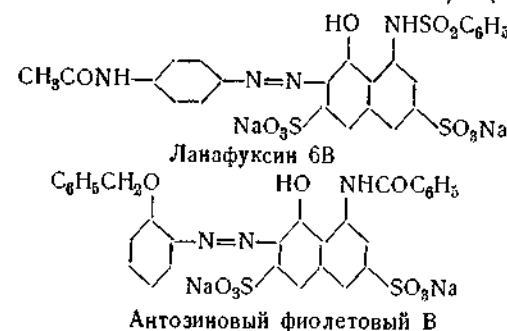


Прочно-кислотный фуксин В

Сульфон-кислотный синий R (B)

R и B (By; CI 208 и 209), широко применяющиеся красители с хорошей светопрочностью (6) и прочностью к трению (3). Ланацциловый фиолетовый BF (C; CI 207) получается по схеме (Н-кислота \rightarrow N-этил- α -нафтиламин). Примером использования S-кислоты в качестве диазосоставляющей служит Толлиловый синий NB (IG) (S-кислота \rightarrow фенол-пери-кислота).⁶

Прочность к свету возрастает при применении N-ацилированной Н-кислоты в качестве азосоставляющей; одновременно возрастает и прочность к мокрым обработкам. Амидонафтоловый красный G (MLB; CI 31) (анилин \rightarrow N-ацетил-Н-кислота) (Азогеранин 2G,



Антозиновый фиолетовый B

^{11a} Blumenthal, J. Chem. Education 26, 472 (1949).⁶ См. стр. 535.¹¹ du Pont, англ. пат. 517456.¹ См. стр. 535.

ВДС) прочен к свету (5—6) и широко используется. Большое увеличение светопрочности у этого красителя по сравнению с Прочно-кислотным фуксинном В и Азогераниновым 2G при очень небольшом изменении строения (N-ацетилирование аминогруппы) заслуживает внимания. Супраминный красный 3B (IG) (*o*-толуидин → ацетил-N-кислота)² имеет хорошую светопрочность (5), но и Азогераниновый 2G и Супраминный красный 3B имеют плохую прочность к трению (1—2). Амидо-яркий красный В — *o*-анизидиновый аналог⁶ Супраминового красного 3B. Амидоафтаоловый красный 6B (*n*-аминоацетанилид → ацетил-N-кислота) (MLB; CI 57) применяется для крашения шерсти в глубоко-красный цвет. Ланафуксин 6B (IG) (*n*-аминоацетанилид → N-бензолсульфонил-N-кислота) великолепно выравнивается, но обладает неудовлетворительной прочностью.² Антозиновый фиолетовый В и Полярный яркочерный 3B



(Gu) получаются из N-бензоил и N-*n*-толуолсульфонил-N-кислоты; Полярный яркочерный 3B является красителем с исключительной прочностью к свету, мытью и кислотам.¹² Яркий сульфон-красный В (Бенигер, 1899; CI 32) — аналог Полярного яркочерного 3B с анилином в качестве диазосоставляющей. Супраноловый яркочерный 3B (IG) (5-циклогексил-*o*-толуидин → бензолсульфонил-N-кислота) имеет удовлетворительные прочностные² и является ровнокроющим красителем.

Ряд кислотных красителей антозиновой группы (IG) получается^{1, 2} из N-бензоил-К-кислоты (II) и из 2,4-дихлор- и 2,5-дихлорбензоил-К-кислоты (III и IV). Примерами являются Антозиновый В (BASF; 1912) (*m*-хлоранилин → III); 3B (*m*-толуидин → II); 5B (IG) (*o*-анизидин → III) и фиолетовый ВВ (BASF; 1912) (α -нафтиламин → II). Супраноловый яркочерный G (IG) (4-амино-N-циклогексил-ацетанилид → II) имеет хорошую светопрочность (5—6)

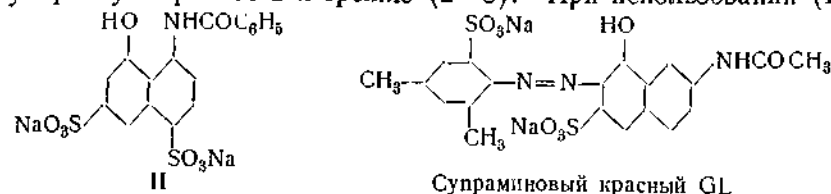
² См. стр. 535.

⁶ См. стр. 535.

¹² Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband*, Berlin, 1935.

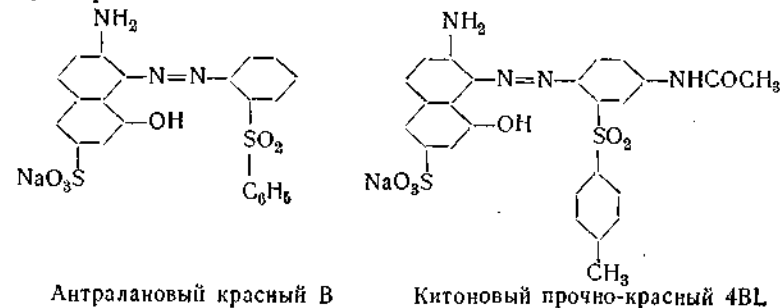
¹ См. стр. 535.

и умеренную прочность к трению (2—3).² При использовании (IV)



получаются Антозиновый ВN (*m*-хлоранилин → IV), Антозиновый 5BN (*o*-анизидин → IV) и Супраминный яркочерный FB (IG) (4-аминоциклогексилбензол → IV).^{1, 2} N-Ацетил- γ -кислота при сочетании с диазотированным *n*-амино-N-этилбензанилидом и *m*-4-ксилидин-5-сульфокислотой образует соответственно Супраминный красный BL и GL (IG).² Ровнокроющий оранжевый краситель получается при сочетании ортаниловой кислоты с 1-ацетиламино-6-нафтол-4-сульфокислотой.¹³

Ряд ценных красителей, из которых часть обладает высокой светопрочностью, получается при сочетании различных диазосоединений с γ -кислотой в кислой среде. Их цвета — от красного до красновато-синего. Например, при использовании указанных в скобках диазосоставляющих получаются: Гвинея прочно-красный (Антралановый красный G) (IG) (4-аминоацетанилид-3-сульфокислота), Антралановый красный GG (IG) (3-аминоацетанилид-4-сульфокислота), Супраминный красный BLL (IG) (4-амино-N-этилацетанилид-2-сульфокислота), Прочно-кислотный фиолетовый R (*n*-нитроанилин-*o*-сульфокислота) и Прочно-кислотный фиолетовый В (*n*-фенилендиамин-*o*-сульфокислота).¹⁴ Виктория прочно-фиолетовый RR экстра (IG) (Прочно-кислотный фиолетовый R, Ву) имеет малую прочность к трению (1—2), но хорошую светопрочность (5).² Антралановый красный В (IG) и Китоновый прочно-красный 4BL (Cb; ST 108), прочные к мытью и свету, получаются из диазосоединений, содержащих арилсульфоновую группу, повышающую прочность к мытью



Антралановый красный В

Китоновый прочно-красный 4BL

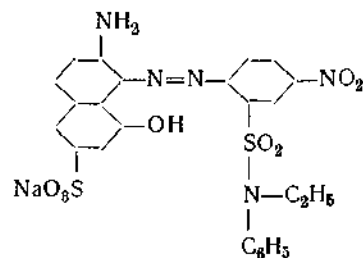
² См. стр. 535.

¹ См. стр. 535.

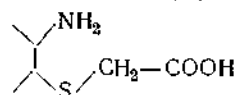
¹³ IG, англ. пат. 502523.

¹⁴ Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe*, Berlin, 1926.

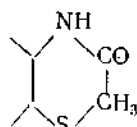
В Полярных красителях (Gu) азо- и пиразолоновой серий прочность к трению достигается ацилированием фенольного гидроксила *n*-толуолсульфохлоридом. Супраминный синий R (IG) имеет только удовлетворительную прочность к трению (3) и свету (4) и не очень хорошо выравнивается; восстановление нитрогруппы приводит к Супраминовому бордо В (IG), обладающему высокой светопрочностью (6—7) и лучшей ровнотой крашения. Ацилирование Супраминового бордо В в водном растворе уксусным ангидридом дает



Супраминный синий R



V



VI

Антралановый бордо В (IG).² Сульфон-кислотный синий 2R, ценный красновато-синий краситель с хорошей прочностью к свету и мытью, получается по схеме: 4-хлор-4'-сульфо-2-аминодифениловый эфир → N-фенил-γ-кислота.⁶

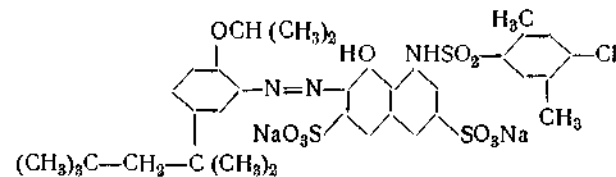
Интересным примером черного моноазокрасителя, в котором диазосоставляющая является производным бензола, служит Супраминный черный BR (IG) (5-нитро-*o*-анизидин → фенил-γ-кислота), кислотный краситель с хорошей прочностью к свету и трению.²

Недавно появились два английских изобретения в области получения прочных красителей для шерсти. Одно состоит в том, что при введении в молекулу красителя одной или более алкильных групп (от C₄ до C₂₀), которые могут быть связаны с атомом азота аминоили амидной группы, или с кислородом и серой в виде эфирной группы, или с атомом углерода ароматического кольца, сильно возрастает прочность красителя к жестким мокрым обработкам.¹⁵ Примерами являются Карболановый желтый 3GS и Карболановый малиновый BS (ICI).¹⁶ Второе открытие касается соединений, содер-

² См. стр. 535.⁶ См. стр. 535.¹⁵ ICI, англ. пат. 443835 и другие патенты, приведенные в гл. XI.¹⁶ В последнее время название «Карболан» характеризует краситель для шерсти более по его показателям прочности, чем по химическому строению.

жащих группировку *o*-аминотиогликолевой кислоты (V). Они растворимы в воде и красят шерсть из ванны с уксуснокислым аммонием. При обработке красителя на волокне горячей разбавленной кислотой происходит циклизация с образованием нерастворимого лактама (VI), который прочен к мытью, трению и мокрой декатировке. Аналогичный прием применяется и для кислотных красителей антрахинонового ряда.

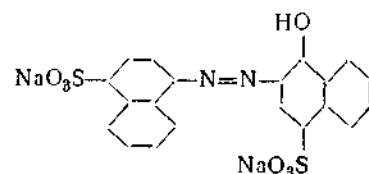
Супраноловый яркокрасный 6B (IG) построен по типу карболановых красителей; он является красителем замечательно чистого оттенка, ровнокроющим, с хорошей прочностью к свету и с очень хорошей к другим воздействиям.³ Супраминный оранжевый 3939 (IG)



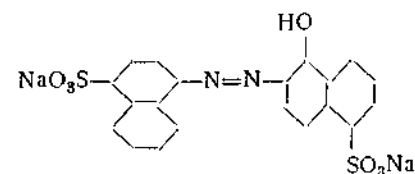
Супраноловый яркокрасный 6B

получается по схеме: N-циклогексил-N-ацетил-*n*-фенилендиамин → N-β-хлоропропионил-*J*-кислота.⁵

При сочетании сульфокислот α-нафтола, когда реакция идет в *o*-положении к гидроксигруппе, например в случае кислоты Невиль-Винтера, α-нафтол-5-сульфокислоты, 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислоты и хромотроповой кислоты, получают кислотные красители, упрочняемые на волокне хромированием. При этом идет окисление в хиноидную форму с одновременным присоединением металла к комплексу краситель—волокно. Характеристика этих хромирующихся красителей, разделяющихся на красители, которые применяют по уже хромированному волокну и при однованном метахромном процессе, определяется глубиной изменения цвета, происходящего при обработке бихроматом. Так, Кармоизинный (Витт, 1883; CI 179) (нафтионовая кислота → кислота Невиль-Винтера)



Кармоизинный

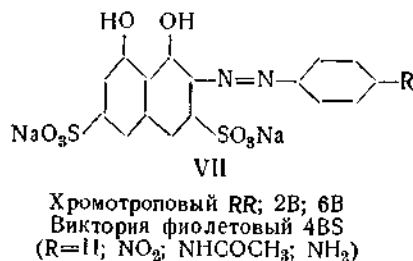
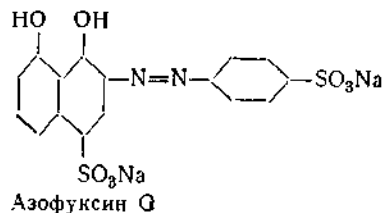


Хромовый прочно-синий R

и Хромовый прочно-синий R (Cb; CI 180) (нафтионовая кислота → α-нафтол-5-сульфокислота) красят шерсть в красный и синевато-красный цвет как кислотные красители; после хромирования цвет

³ См. стр. 535.⁴ См. стр. 535.

переходит в фиолетово-синий и темносиний. Изменение оттенка важно для практических целей так же, как и с точки зрения выяснения строения конечного продукта.¹⁷ Краситель из диокси-S-кислоты — Азофуксин G (Ву; CI 153), который применяется главным образом как красный кислотный краситель, при хромировании переходит в черный



Хромотроповая кислота является промежуточным продуктом для хромирующихся красителей, впервые введенных фирмой MLB (1890) под названием хромотроповых. Как кислотные красители они дают синевато-красные выкраски, которые переходят в темносиние и черные при хромировании. Диазосоставляющими для Хромотропового RR (CI 29), 2B (CI 45), 6B (CI 56), 10B (CI 90) и 7B являются анилин, *n*-нитроанилин, *n*-аминоацетанилид, α -нафтиламин и *n*-аминоазобензол. Виктория фиолетовый 4BS (VII; R=NH₂) получается при восстановлении Хромотропового 2B сернистым натрием или гидролизом ацетильной группы Хромотропового 6B. В Азокислотном синем В (IG) R=NHCH₃.² Яркий нафтаоловый синий В (IG) получается по схеме: 5-ацетидамо-*o*-толуидин → хромотроповая кислота; гидролиз ацетильной группы.⁶ «Хромотроповый синий» (*n*-аминодиэтиланилин → хромотроповая кислота) является индикатором pH и реагентом на металлы.¹⁸

o-Оксиазокрасители, получающиеся из антралиновой кислоты в качестве диазосоставляющей, применимы для протравного крашения с последующим хромированием; однако они являются более ценными для производства лаков. Кислотный ализариновый красный В (IG) (антралиновая кислота → R-кислота) после хромирования дает бордо-красный цвет с хорошей светопрочностью.¹ Кислотный ализариновый красный ВТ получают по схеме: антралиновая кислота → продукт конденсации хлорангидрида кислоты Шеффера и антралиновой кислоты; Кислотный антраценовый коричневый 3G имеет строение: антралиновая кислота → фенол- γ -кис-

¹⁷ См. гл. XIII и XIV.

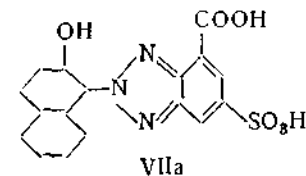
² См. стр. 535.

⁶ См. стр. 535.

¹⁸ Steigmann, J. Soc. Chem. Ind. 66, 353 (1947).

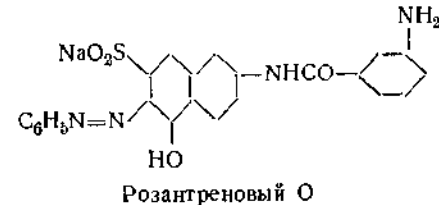
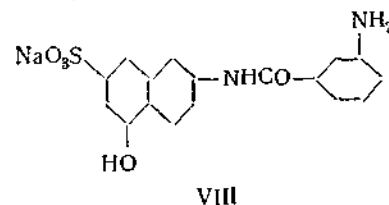
¹ См. стр. 535.

лота.⁶ Краситель (антралиновая кислота → 4-ацетил-1-нафтол-8-сульфонокислота) после хромирования окрашивает шерсть в винно-красный цвет из ванны с муравьиной кислотой.^{18a} Диазотированная 2-амино-3-нафтойная кислота и ее сульфокислоты при сочетании с арилами ацетоуксусной кислоты дают зеленовато-желтые красители хорошей светопрочности, которые после хромирования увеличивают прочность к трению. Триазоловые красители типа (VIIa), получающиеся при восстановлении сернистым натрием или цинком и аммиаком азокрасителя (3-нитро-2-амино-5-сульфобензойная кис-



лота → β -нафтол), имеют хорошее сродство к шерсти и при последующей обработке солями хрома или меди дают окраски с высокой светопрочностью.^{18b}

Производные J-кислоты являются единственной группой моноазокрасителей, обладающей субстантивностью к хлопку, и поэтому представляют интерес с точки зрения зависимости между строением и сродством к целлюлозе. Простейшим промежуточным продуктом для этих красителей является *m*-аминобензоил-J-кислота (VIII), получающаяся конденсацией J-кислоты с *m*-нитробензоилхлоридом и последующим восстановлением. При ее сочетании в щелочной среде с диазотированным анилином получается Розантеновый O (Cb; CI 324a), являющийся непрямным красителем для хлопка. При



диазотировании свободной аминогруппы на волокне и сочетании с β -нафтолом его оранжевый цвет становится более интенсивным и ярким с повышением прочности к мытью, но не к свету. При применении более сложных диазотированных солей получается ряд Розантеновых красителей (Cб). Более важной азосоставляющей, чем (VIII), является продукт конденсации (VIII) с *m*-нитробензоилхлоридом и последующего восстановления нитрогруппы. Диазо-ярко-оранжевый GR эктра (CI 324) и Диазо-яркоалый BG (IG)

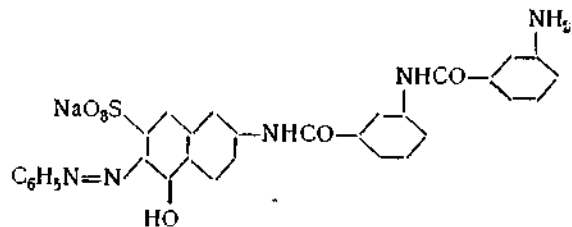
⁶ См. стр. 535.

^{18a} Geigy, швейц. пат. 242843.

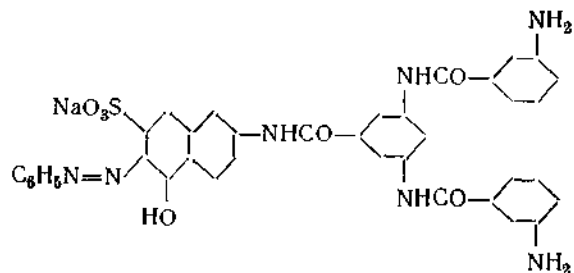
^{18b} Conzetti, Schmidt, ам. пат. 2412767.

являются красителями из этой азосоставляющей и диазотированного анилина и *o*-анизидина соответственно.² На волокне их можно диазотировать и сочетать; причем, если использовать для сочетания β -нафтол, Диазо-яркооранжевый дает яркую оранжевую выкраску со светопрочностью 2 и прочностью к мытью 2—3.²³

В настоящее время вновь оживился интерес к моноазокрасителям из *J*-кислоты, способным диазотироваться и закрепляться на волокне. Интересным представителем красителей этого типа является (IX), получающийся при применении 3,5-динитробензойной кислоты. Этот краситель бисдиазотируется и закрепляется при обработке подходящей азосоставляющей

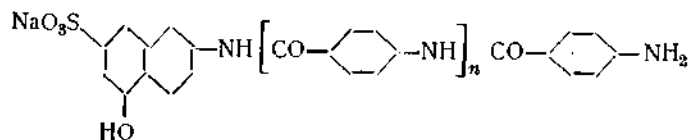


Диазо-яркооранжевый OR экстра



IX

У азокрасителей, производных *N*-ацил-*J*-кислоты типа (X) (или ее *m*-аминобензойных аналогов), субстантивность растет с увеличением числа амидных групп¹⁹



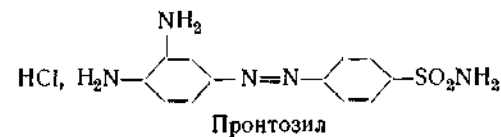
X

² См. стр. 535.

²³ См. гл. XVII.

¹⁹ Ворожцов, Бибишев, ЖПХ 11, 1486 (1938).

Красители для медицины. Этоксазен (*n*-фенетидин \rightarrow *m*-фенилендиамин), Пиридиум (анилин \rightarrow 2,6-диаминопиридин) и Неотропин (2-бутоксид-5-аминопиридин \rightarrow 2,6-диаминопиридин) являются ценными антисептиками для мочеполовых инфекций и окрашивают раковые клетки. Азокрасители — производные сульфаниламида, Пронтозил и Неопронтозил в настоящее время полностью вытеснены сульфаниламидами, поскольку было выяснено, что эти красители



Пронтозил



Неопронтозил

в организме быстро восстанавливаются в смесь первичных аминов и поэтому не имеют никаких преимуществ. Иногда, впрочем, перевод в азокраситель является удобным методом перевода соединения с первичной аминогруппой в водорастворимое состояние; так, азокраситель (стибаниловая кислота ^{щел.} *H*-кислота) используется для лечения трипанозомных заболеваний (сонная болезнь).²⁰

ДИСАЗОКРАСИТЕЛИ

Существует большое количество дисазокрасителей, которые могут получаться различными методами. Поэтому в настоящем обзоре они распределены с учетом как природы диазо- и азосоставляющих, так и последовательности, в которой необходимо проводить реакции диазотирования и азосочетания для их получения.

ПЕРВИЧНЫЕ ДИСАЗОКРАСИТЕЛИ

Для первичных дисазокрасителей характерно использование азосоставляющей, способной сочетаться с двумя молями одного или различных диазосоединений ($A^1 \rightarrow C \leftarrow A^2$). В зависимости от молекулярного веса и применения производных бензола или нафталина глубина окраски в этих соединениях меняется от коричневой до черной. Из бензольных производных в качестве *C* могут использоваться только *m*-фенилендиамин, резорцин и некоторые их производные.

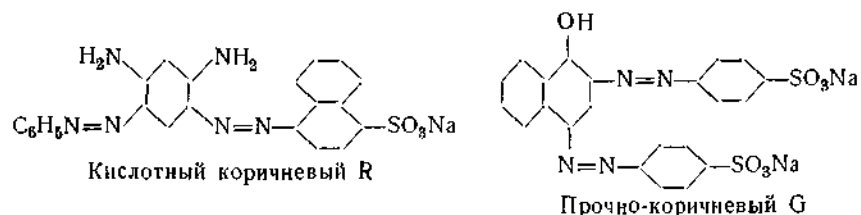
²⁰ Dunning, Macht, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 32, 205 (1928); см. также Willstaedt, швед. пат. 118196.

Резорциновый коричневый (AGFA; CI 234) (сульфаниловая кислота → резорцин ← *m*-4-ксилидин) является широко применяемым красителем для кожи. Ценные красители для кожи получают при использовании производного таурина (I). Примером таких красителей может служить Игеналевый коричневый IGG (IG) (I → резорцин ← 4-нитроанилин-2-сульфокислота).⁴ Сочетание резорцина в 2,4-положение с двумя молями нафтионовой кислоты приводит к Резорциновому темнокоричневому (AGFA; CI 235) кислотному краси-



телю для шерсти, обладающему умеренной прочностью; прочность к мытью может быть увеличена, если окрашивать шерсть по хромовой протраве.

Коричневый для хлопка N (IG) получается по схеме: α -нафтил-амин → *m*-фенилендиамин ← нафтионовая кислота.⁶ Кислотный коричневый R (AGFA; CI 232) (анилин → *m*-фенилендиамин ← нафтионовая кислота) является красителем для шерсти. Прочно-коричневый G (CI 239) (сульфаниловая кислота, 2 моля \rightleftharpoons α -нафтол) применяется главным образом для крашения кожи и для подцветки при крашении шерсти. Ограниченно применяемый Палатиновый черный A (BASF; CI 241) получается по схеме: сульфаниловая кислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ S-кислота $\xrightarrow{\text{щ.л.}}$ α -нафтиламин

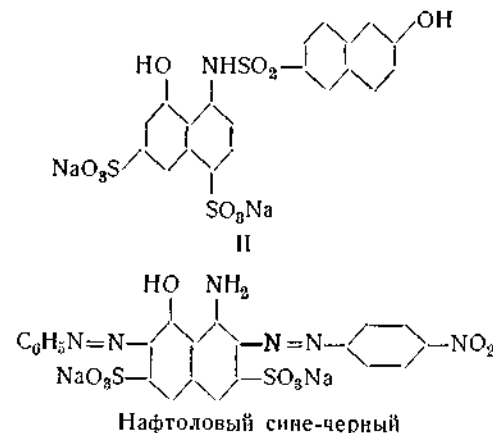


Кислотный антраценовый красный 3BL (IG), применяющийся для крашения шерсти по хромовой протраве или в метакромном процессе, имеет лишь умеренную прочность к свету и мытью. Он

⁴ См. стр. 535.

⁶ См. стр. 535.

получается сочетанием двух молей смеси диазотированных анилина (26%) и *o*-толуидина (74%) со (II), являющимся продуктом конденсации хлорангидрида кислоты Шеффера с К-кислотой.² Очень важной азосоставляющей для первичных дисазокрасителей служит Н-кислота. Нафтоловый сине-черный (C; CI 246) (*n*-нитроанилин $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ Н-кислота $\xrightarrow{\text{щ.л.}}$ анилин) является ровнокроющим широко используемым кислотным красителем. С примесью желтого, оранжевого и красного кислотных красителей из черных кислотных красителей он пользуется самым большим спросом на рынке. Подробно

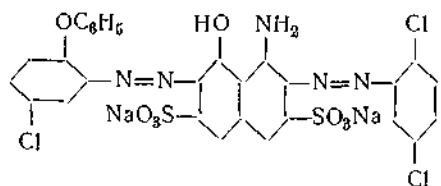


производственные условия синтеза Нафтолового сине-черного (Амидо-черного 10В, IG) состоят в следующем:² 260 кг *n*-нитроанилина в 1200 л воды, содержащей 132 кг нитрита натрия, вливают в раствор 1,2 кг нитрита натрия и 530 л соляной кислоты (19,5° Вё) в 4000 л воды, охлажденной 500 кг льда до 10°. После фильтрования диазораствор помещают в чан для азосочетания, добавляют еще 1000 кг льда и в течение двух часов, при размешивании, приливают раствор 485 кг Н-кислоты в 2600 л воды. Сочетание заканчивается через 3 часа. Одновременно диазотируют 165 кг анилина в 300 л воды, 1500 кг льда и 440 л соляной кислоты (19,5° Вё), добавляя 124 кг нитрита натрия. Моноазокраситель растворяют, добавляя 360 л 40% раствора едкого натра (объемные проценты), и охлаждают 3000 кг льда. Вливают диазотированный анилин и немедленно, в течение 2—3 минут, добавляют 1800 л 20% раствора соды. Через 6 часов в чан добавляют 9,5 объемных процентов соли, перемешивают в течение ночи и фильтруют краситель. Выход — 1920 кг. Ни кислотное, ни щелочное сочетание в условиях производства не доходят до конца, и в продажном красителе присутствуют красные моноазокрасители, придающие чистому дисазопродукту зеленоватый оттенок.

² См. стр. 535.

Титанометрическое определение дисазокрасителя усложняется примесью моноазокрасителей. Поэтому было предложено²¹ определять его комбинированным спектрофотометрическим и титанометрическим методом, дающим возможность установить стандартность красителя, хотя, кроме этого, обычно производят и пробные выкраски.

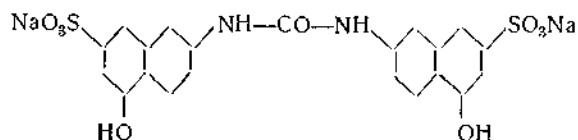
При замене в синтезе этого красителя анилина сульфаниловой кислотой получается Сине-черный NSF (IG),² а при использовании *o*-аминодифенилового эфира — Нафтиламиновый черный 5GL (IG).⁶ Крезоловый черный 6В (IG) получается по схеме: *o*-хлоранилин $\xrightarrow{1. \text{кисл.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{2. \text{щел.}}$ анилин.⁶ Восстановление нитрогруппы в Нафтоловом сине-черном дает темнозеленый краситель, Азо-темно-зеленый А (Gy; CI 247) (Амидо-темнозеленый В, IG)² с красивым оттенком



Сульфон-кислотный зеленый 2BL

Сульфон-кислотный зеленый 2BL (IG) и Алмазный зеленый SS (2,5-дихлоранилин $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ α -нафтиламин) являются также зелеными красителями для шерсти, получаемыми двусторонним сочетанием Н-кислоты.² CI 302 сообщает, что Алмазный зеленый SS является смесью Алмазного зеленого В и Патентованного синего.

Дисазокрасители из карбонил-*J*-кислоты (III), являющиеся прямыми красителями, можно рассматривать как первичные дисазокрасители, в которых азосоставляющей служит производное мочевины. Однако, так как их очень часто получают и иным путем, конденсируя с фосгеном два моля аминокрасителя, часть этих красителей бу-

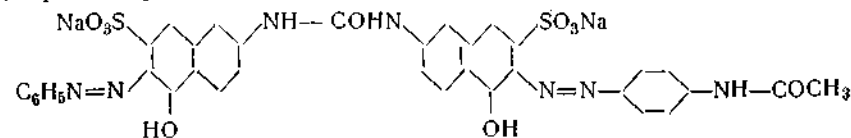


²¹ Appel, Brode, Welch, Ind. Eng. Chem. 18, 627 (1926); Brode, там же, 708.

² См. стр. 535.

⁶ См. стр. 535.

дет рассмотрена отдельно (см. гл. XVI)

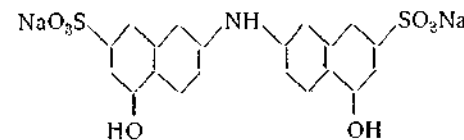


Бензо-прочно-алый 4BS

Субстантивность этих красителей связана как с тем, что они являются производными *J*-кислоты, так и с наличием карбамидной группы. Бензо-прочно-алый 4BS (Бу; CI 327) (анилин \rightarrow III \leftarrow \leftarrow *p*-аминоацетанилид) близок по оттенку к Бензопурпурину 4В. Другие широко применяемые красители с различными торговыми названиями (Бензо-прочно-оранжевый, Прямой прочно-оранжевый и др.) (CI 326) получают из (III) с небольшим изменением в диазониевых компонентах; например,^{2,6} Бензо-прочно-оранжевый F3R (IG) (*o*-толуидин-5-сульфокислота \rightarrow III \leftarrow *o*-толуидин); Бензо-прочно-оранжевый WS (IG) (анилин \rightarrow III \leftarrow *p*-аминобензойная кислота); Бензо-прочный алый 4BA (IG) (*o*-толуидин-5-сульфокислота \rightarrow III \leftarrow *o*-анизидин); Бензо-прочно-алый 8BS (IG) (нафтионовая кислота \rightarrow III \leftarrow *o*-анизидин + 7,5% анилина); Бензо-прочно-алый 8BA (кислота Лорана \rightleftharpoons III); Диаминовый прочно-алый 7ВН (кислота Даля \rightarrow III \leftarrow *o*-анизидин) и Бензо-прочно-алый GS (анилин \rightarrow III \leftarrow кислота Бреннера). По сравнению с прямыми бензидиновыми красителями производные (III) имеют несколько большую светопрочность, но главным их достоинством является полное отсутствие чувствительности к кислотам.

Применение тиокарбонил-*J*-кислоты (вместо (III)) являлось предметом нескольких патентов. Рекомендованы также продукты конденсации *J*-кислоты с изофталевой и терефталевой кислотами.⁵

«Ди-*J*-кислота» (IV) была предложена еще в 1899 г. в качестве азосоставляющей для дисазокрасителей, однако получила лишь огра-



IV

ниченное техническое применение, так как, по сравнению с (III), образует красители с меньшей субстантивностью и прочностью. Интересным является батохромный характер —NH—связи по сравнению со связью —NH—CO—NH—, изолирующей две половины дисазокрасителя. Благодаря этому Бензо-родулиновый красный В (IG) (анилин \rightarrow \leftarrow анилин) имеет синевато-красный цвет,² в то время

^{2,6} См. стр. 535.

⁵ См. стр. 535.

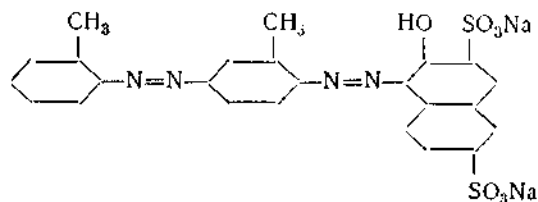
как мочевиновый аналог является только оранжевым. Бензо-родулиновый красный 3В (IG) получается из (IV) и смеси 27% *o*-анизида и 73% изомерных ксилидинов (дiazосоставляющая).² Оба красителя имеют очень плохую светопрочность (I). Диазо-бордо 7В, повидимому, имеет строение: моноформил-*m*-фенилендиамин \rightleftharpoons IV с гидролизом формильных групп.⁶

ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОАЗОБЕНЗОЛА И АМИНОАЗОНАФТАЛИНА

Иногда эту группу красителей называют «несимметричными вторичными дисазокрасителями», имея в виду, что они получаются в две стадии: 1) сочетание диазониевой соли с первичным амином, имеющим свободное *n*-положение; 2) diaзотирование получившегося производного *n*-аминоазобензола и его сочетание с азосоставляющей (A \rightarrow П \rightarrow К).

В структурном отношении большинство этих красителей является 1,4-дисазопроизводными бензола или нафталина. По технической классификации они относятся к кислотным, хромировочным и прямым красителям и в общем обладают хорошей светопрочностью. Цвет красителей этого ряда колеблется от красного через синий и до черного. При крашении темносиними и черными красителями, имеющими превосходную прочность, необходимо соблюдать осторожность, чтобы не получить неровные выкраски, так как эти красители способны гидролизываться при действии серной кислоты.²²

Красный для сукна В (GrE; CI 262) (*o*-толуидин \rightarrow *o*-толуидин \rightarrow R-кислота) и его анилиновый аналог (Красный для сукна 2R) (CI 253) являются кислотными красителями. Красный для сукна G (IG) получается по схеме: 4-аминоазобензол \rightarrow кислота Невиль-Винтера + 5% R-кислота; Новый красный 5R (IG) получается по схеме: 4-аминоазобензол-4'-сульфо-кислота \rightarrow смесь кислот Шеффера и кроцеиновой. Яркий кроцеиновый М (Bu; CI 252) (анилин \rightarrow анилин \rightarrow G-кислота) является ровнокроющим красителем с высокой светопрочностью, но не прочным к жесткому мытью. Яркий кроцеиновый 9В получается по схеме: амидо-G-кислота \rightarrow *o*-толуидин \rightarrow G-кислота. Красный для сукна G (Ницкий, 1878; CI 275) (сульфаниловая кислота \rightarrow анилин \rightarrow β -нафтол) — ценный краситель для



Красный для сукна В

шерсти, для хромированной шерсти и для джута, имеющий высокую прочность к мытью. Кроцеиновый алый 7В (4-амино-3,2'-диметил-азобензол-4'-сульфо-кислота \rightarrow кислота Шеффера)⁶ и Кроцеиновый алый 10В (сульфаниловая кислота \rightarrow *o*-анизидин \rightarrow кроцеиновая кислота)⁶ имеют хорошую светопрочность. Некоторые из этих кислотных дисазокрасителей используются для приготовления лаков. Так, Литоль бордо R и В (IG) получаются из азокрасителей, которые синтезируют сочетанием кислоты Невиль-Винтера с diaзотированным аминоазобензолом и *o*-аминоазотолуолом соответственно.¹

Алый красный (Бибрихский алый красный) (*o*-аминоазотолуол \rightarrow β -нафтол) и Алый красный сульфонат (Пунцовый 3RB; Бибрихский алый, CI 280) (4-аминоазобензол-3,4'-дисульфо-кислота \rightarrow β -нафтол) используются при лечении переломов и ран, так как стимулируют пролиферацию эпителиальных клеток.

Красители, производные аминоазобензола, приобретают сродство к хлопку, если в качестве азосоставляющей применяются γ -кислота, J-кислота или одно из их N-ацильных производных, или *m*-фенилендиамин. Из них более субстантивными являются красители из J-кислоты, которая сообщает красителям особенно большое сродство к хлопку. Она используется поэтому в некоторых случаях для получения дисазокрасителей бензидинового ряда; однако, так как бензидиновые красители обладают субстантивностью независимо от природы азосоставляющих, J-кислота имеет значительно большее значение как концевая компонента в дисазо- и трисазокрасителях, получающихся из diaзотированных производных аминоазобензола и аминоазонафталина. Поэтому многие технически важные красители получаются по схемам: A \rightarrow П¹ \rightarrow J-кислота и A \rightarrow П² \rightarrow П³ \rightarrow J-кислота. Вместо J-кислоты используются также ее N-производные, в частности, N-бензоильное и N-фенильное. Красители из J-кислоты обладают яркостью и ровнотой крашения. Сама по себе J-кислота не придает красителям особой прочности, которая более зависит от числа азогрупп, от пригодности красителя к последующим обработкам, повышающим прочность, и других факторов. Отдельные прямые красители для хлопка типа Сириусовых (IG), имеющих очень хорошую прочность, относятся к этому ряду красителей.

Коричневые красители для хлопка получают при использовании *m*-фенилендиамина в качестве концевой азосоставляющей. Бензо-коричневый D3G экстра (Bu; CI 273) (сульфаниловая кислота \rightarrow анилин \rightarrow *m*-фенилендиамин) иногда применяется и для шерсти. Коричневый для хлопка А (IG) (нафтионовая кислота + 7-Клеве-кислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow *m*-фенилендиамин) и Сириусовый коринфский В (анилин-2,5-дисульфо-кислота \rightarrow 7-Клеве-кислота \rightarrow 4-нитро-*m*-фенилендиамин)⁶ являются еще двумя представителями этих красителей.

² См. стр. 535.

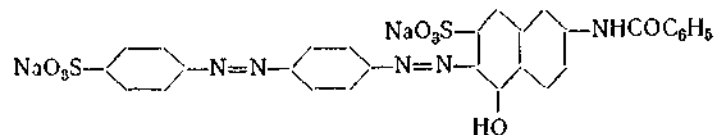
⁶ См. стр. 535.

²² Rowe, Dangerfield, J. Soc. Dyers Colourists 52, 49 (1936).

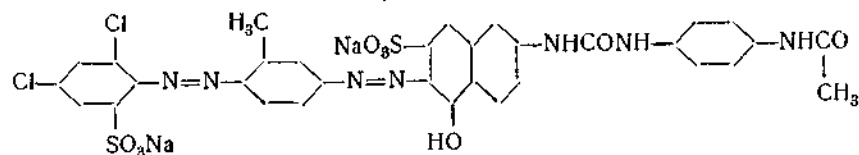
⁶ См. стр. 535.

¹ См. стр. 535.

Бензо-прочный красный 8BL (By; CI 278) (Сириусовый красный 4B, IG)² (сульфаниловая кислота → анилин → N-бензоил-J-кислота) является важным ровнокроющим и светопрочным (5) красителем; его прочность к мытью повышается при последующей обработке выкрасок солями хрома и меди.²³ Алый для сукна G можно сопоставить



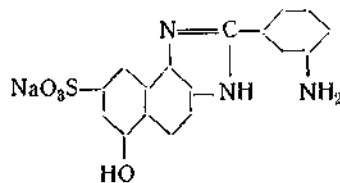
Бензо-прочный красный 8BL



Сириусовый красный 5B

с Бензо-прочным красным 8BL; первый является кислотным красителем, а второй — прямым красителем для хлопка, хотя их разница в строении состоит только в том, что азосоставляющей для первого служит β-нафтол, а для второго — бензоил-J-кислота. Другими красными красителями этого типа являются Сириусовый красный 5B, Сириусовый рубиново-красный В и R (4-хлоранилин-2-сульфо-кислота → о-толуидин → ацетил-J-кислота) и Сириусовый красный 2B (3-хлор-о-толуидин-5-сульфо-кислота → анилин → бензоил-J-кислота).⁶

Для получения некоторых прямых красителей так называемого Диаминового типа (IG) в качестве промежуточной компоненты используется имидазольное производное J-кислоты (I)

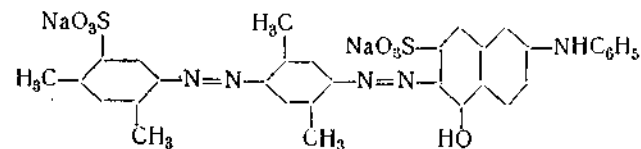


I

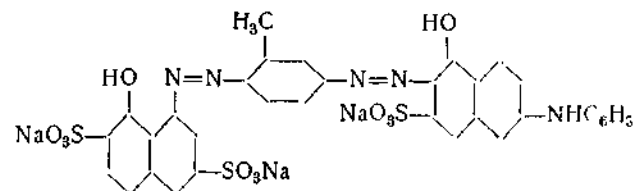
Примерами⁶ таких красителей служат Диаминовый прочно-алый GFF (анилин → I → кислота Невиль-Винтера), Диаминовый прочно-алый 2G (анилин → I → кислота Шеффера), Диаминовый ярко-рубиново-красный S (о-анизидин → I → Чикаго-кислота), а также Бензоформ алый В (п-ксилидин → I → резорцин), закрепляющийся на волокне при обработке формальдегидом.²³

² См. стр. 535.²³ См. стр. 552.⁶ См. стр. 535.

Батохромный эффект С-алкильных групп и N-фенилирования виден в красителе Ярком бензо-прочно-фиолетовом 2RL (IG) (м-4-ксилидин-5-сульфо-кислота → п-ксилидин → фенил-J-кислота).^{2, 5} Более синим оттенком обладает Сириусовый фиолетовый ВВ (IG), получаемый по той же схеме с заменой п-ксилидина крезидином.² Диаминовый прочно-фиолетовый RBN (IG) получается по схеме: 1-нафтиламин-2-сульфо-кислота → крезидин → фенил-J-кислота.⁶ Другими фиолетовыми красителями этого типа являются Бензо-фиолетовый ВL экстра (IG) (о-толуидин → 6-Клеве-кислота → J-кислота + 5% фенил-J-кислоты). Яркий конго-фиолетовый R (IG) (2-нафтиламин-4,8-дисульфо-кислота → п-ксилидин → фенил-J-кислота) и Яркий бензо-фиолетовый В (сульфаниловая кислота → крезидин → фенил-J-кислота). Сириусовый бордо 5B (IG) (4-хлоранилин-2-сульфо-кислота → п-ксилидин → ацетил-J-кислота)² является прямым красителем с хорошей светопрочностью (5), но плохой прочностью (1) к воде и мытью. В Бензо-бордо 6B (IG) (анилин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ J-кислота $\xrightarrow{\text{щел.}}$ J-кислота) J-кислота применяется и в качестве промежуточной и в качестве концевой компоненты.² Для получения ценных красителей этого ряда можно в качестве диазосоставляющей использовать Н-кислоту. Яркий бензо-фиолетовый 2RL (By) (Н-кислота → м-толуидин → фенил-J-кислота)¹⁴ и Бензо-прочно-гелиотроп ВL (By; CI 319) (Н-кислота → α-нафтиламин → фенил-J-кислота) являются яркими прямыми красителями для хлопка с высокой светопрочностью. При применении крезидина в качестве промежуточной компоненты в этих схемах получается синий прямой краситель для хлопка — Сириусовый супра-синий F3R (IG) с отличной светопрочностью (5—6).² Яркий конго-синий 5R и ВFL (IG) получаются по схемам



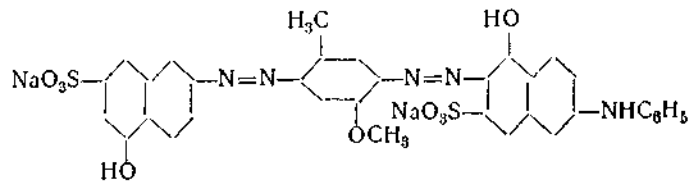
Яркий бензо-прочно-фиолетовый 2RL



Яркий бензо-фиолетовый 2RL

^{2, 5, 6} См. стр. 535.¹⁴ См. стр. 547.

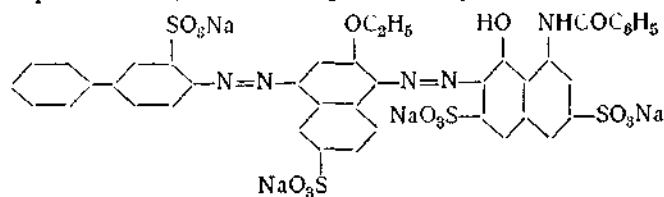
2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота → крезидин → фенол-*J*-кислота и 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислота → α -нафтиламин → фенол-*J*-кислота. В Диаминовом прочно-фиолетовом BBN (C; CI 325) *J*-кислота использована в качестве диазосоставляющей. Выкраски на хлопке, получающиеся этим красителем, имеют умеренную прочность



Диаминовый прочно-фиолетовый BBN (C)

к свету и плохую к мытью; их можно повысить, закрепляя краситель сочетанием с диазотированным *n*-нитроанилином. Рекомендуется также обработка медными солями.²³

К зеленым красителям этого ряда относятся Яркий бензо-прочно-зеленый GL (IG) (4-аминодифенил-3-сульфокислота → 1-амино-2-этоксинафталин-6-сульфокислота → бензоил-*H*-кислота) и Яркий бензо-зеленый В (IG) (2-нафтиламин-8-сульфокислота → 1-амино-2-этоксинафталин → 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислота).² Второе



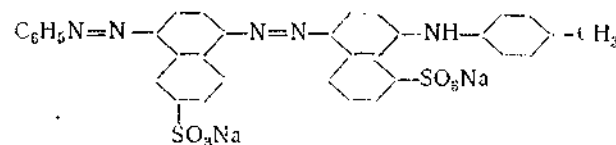
Яркий бензо-прочно-зеленый GL

сочетание в обоих случаях идет вяло и его проводят в водном пиридине. Это яркие, ровнокроющие красители, однако их выкраски имеют малую прочность (мытьё 1—2, свет 3—4).

γ -Кислота в качестве азосоставляющей используется для получения серых и черных прямых красителей для хлопка с хорошей светопрочностью. Нейтральный серый G (AGFA; ST 551) (анилина → α -нафтиламин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота) окрашивает хлопок в чистый серый цвет. Двумя другими примерами красителей служат Бензо-прочно-черный (Бу) (5-аминосалициловая кислота → α -нафтиламин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота) и Замбези черный D (AGFA) (*n*-фенилендиамин → крезидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота).¹⁴

Если в схеме (A → П → К) в качестве А используется бензольное производное, в качестве П — α -нафтиламин или кислоты Клеве,

а К означает *N*-фенил- или *N-n*-толил-пери-кислоту, то получают важные синие красители для шерсти. Сульфон-цианин G и 3R (IG) (анилина → Клеве-кислоты → *N-n*-толил-пери-кислота), GR экстра (CI 288-9) и 5R (метаниловая кислота → α -нафтиламин → *n*-толил-пери-кислота или фенол-пери-кислота) являются важными красителями этого типа,^{2,6} которые имеют высокую прочность к свету (5—6) и трению (3—4)

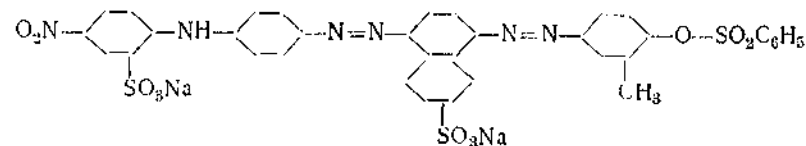


Сульфон-*n*-цианин 3R и G

Выдающейся прочностью к морской воде и свету обладает синий дисазокраситель (2-метил-5-аминофенил-3-сульфокислота → α -нафтиламин → *n*-толил-пери-кислота).²⁴

Супраноловый коричневый 5R (IG) (4-нитро-4'-аминодифенил-

-амин-2-сульфокислота $\xrightarrow{\text{щел.}}$ Клеве-кислоты $\xrightarrow{\text{щел.}}$ *o*-крезол с последующей этерификацией гидроксильной группы при действии бензолсульфохлорида), подобно полярным красителям, содержащим арилсульфонильную группу, имеет хорошую прочность.¹ Новые красители типа полярных, фигурирующие в патентах,²⁵ получают по схемам:



Супраноловый коричневый 5R

2-амино-4-сульфо-2'-метилдифениловый эфир $\xrightarrow{\text{SO}_3\text{Na}}$ 2R-кислота → фенол и *n*-фенилендиамин-*o*-сульфокислота $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота → фенол, с последующей этерификацией оксигруппы с помощью *n*-толуолсульфохлорида; первый краситель красного цвета, а второй — фиолетовый. Дисазокрасители типа (сульфо-*o*-толил-1-амино-2-бензолсульфонат → α -нафтиламин → фенол-пери-кислота) являются прочными синими красителями для шерсти.

Возможно получение и ряда черных азокрасителей этого типа. Примером их является кислотный краситель Нафтиламиновый

^{2,6} См. стр. 535.

²⁴ Geigy, швейц. пат. 217950; см. также швейц. пат. 217951—7.

¹ См. стр. 535.

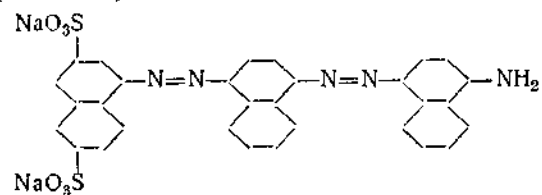
²⁵ Geigy, англ. пат. 502309; 507967; 585997.

²³ См. стр. 552.

² См. стр. 535.

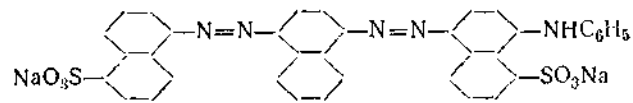
¹⁴ См. стр. 547.

черный D (Вейнберг, 1888; CI 308) (кислота Фрейнда → α -нафтил-амин → α -нафтиламин)



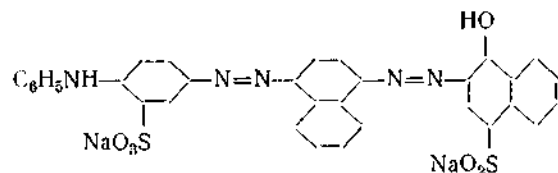
Нафтиламинный черный D

Черным красителем, в котором в качестве азосоставляющей служит нафтолсульфокислота, является Нафтоловый черный В (ААР, С; CI 315) α -нафтиламин-6,8-дисульфокислота → α -нафтиламин → R-кислота). Другие ценные черные красители для шерсти — Сульфон-цианин черный В (Бу; CI 307) (кислота Лорана → α -нафтиламин → фенил-пери-кислота) и с маркой 3В (или 8В), который получается при применении *p*-толил-пери-кислоты.⁶ Черные красители

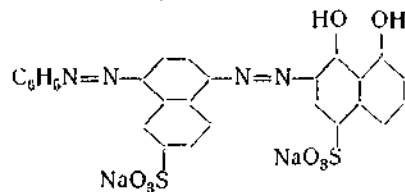


Сульфон-цианин черный В

получаются также при замене α -нафтиламиновой diazosоставляющей дифениламинным производным; например Нероловый В и 2В (AGFA; CI 305 и 304) (4-аминодифениламин-2-сульфокислота →



Нероловый 2В



Сульфон-черный R

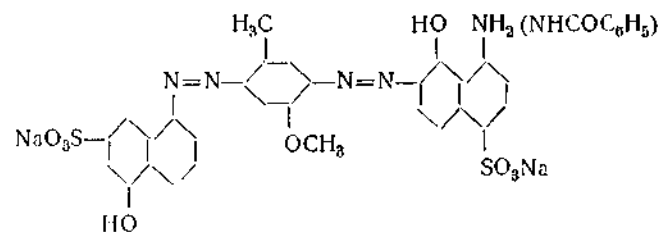
α -нафтиламин → R-кислота или кислота Невиль-Винтера). Ровнота крашения возрастает при использовании в качестве концевой компоненты 2-нафтол-4-сульфокислоты.²⁶ Если в качестве концевой ком-

⁶ См. стр. 535.

²⁶ Geigy, англ. пат. 473525.

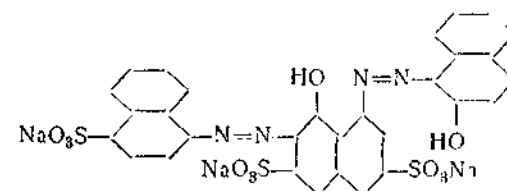
поненты применить производное 1,8-диоксиафталина, двух нафталиновых ядер достаточно, чтобы получить краситель черного цвета. Это видно при рассмотрении Сульфон-черного R (Бу; CI 271) (анилин → Клеве-кислоты → диокси-S-кислота) и Виктория черного В (IG) (сульфаниловая кислота → α -нафтиламин → диокси-S-кислота).

Нитразоловый черный M (IG; 1941) дает прочную окраску смешанных изделий, например из штапельного волокна и шерсти, после закрепления на волокне диазотированным *p*-нитроанилином.³ Для получения этого красителя в качестве diazosоставляющей применяют редко используемую M-кислоту, а в качестве концевой компоненты — смесь S-кислоты и ее N-бензоильного производного



Нитразоловый черный M

Применение H-кислоты в качестве П в схеме (A → П → K) приводит к глубоко-черному красителю для шерсти, Прочному сульфон-черному F (S; CI 306) (нафтионовая кислота $\xrightarrow{\text{шел.}}$ H-кислота → β -нафтол). При замене β -нафтола резорцином получается темно-зеленый краситель²⁷



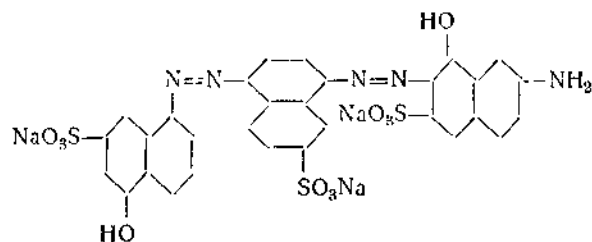
Прочный сульфон-черный F

Автазоловый хром-черный ВА (IG) M-кислота → 7-кислота Клеве $\xrightarrow{\text{шел.}}$ γ -кислота) является ценным для получения прочных черных окрасок смешанных изделий из искусственного шелка и шерсти.³ Другие примеры автазоловых красителей будут приведены дальше. Характерной их особенностью является повышенное сродство к пряже из вискозы и шерсти и неспособность окрашивать ацетилцеллюлозное

³ См. стр. 535.

²⁷ Atkinson, Mendoza and ICI, англ. пат. 557373

волокно. Средство к вискозе вызывается в красителях остатками γ - или J-кислоты. После крашения из ванны, содержащей сульфат натрия и аммония, Автазолвый хром-черный В проявляется интерес-



Автазолвый хром-черный ВА

ным способом. Аминогруппа остатка γ -кислоты диазотируется, но не сочетается с новой азосоставляющей, а при обработке аммиаком вступает в свободное для сочетания положение остатка M-кислоты. При этом получается зеленовато-синевато-черный цвет исключительной прочности (свет 6—7, трение 4—5); последующее хромирование углубляет черный цвет и еще несколько увеличивает прочность. Автазолвый хром-глубоко-синий BRA, дающий яркие глубоко-синие окраски на смешанных изделиях из вискозы и шерсти, является аналогом Автазолowego хром-черного ВА, в котором M-кислота заменена J-кислотой.

ПРОИЗВОДНЫЕ БИСДИАЗОТИРОВАННЫХ ДИАМИНОВ

Общая схема получения ($K^1 \rightarrow D \leftarrow K^2$) этой большой и важной группы азокрасителей состоит в бисдиазотировании бензидина, одного из его производных, или *n*-диаминов определенного типа, или некоторых *m*-диаминов и сочетании бисдiazосоединения с двумя молями одного или различных азосоставляющих. Красители этого класса, первым примером которых явился Конго красный (Беттигер, 1884), являются субстантивными к целлюлозному волокну. Природа процесса крашения прямыми красителями показывает, что выкраски не должны обладать прочностью к энергичному мытью; дисазокрасители бензидинового типа, кроме того, имеют плохую светопрочность. Тем не менее, благодаря относительно низкой стоимости и пригодности для ряда целей, прямые бензидиновые красители интенсивно изучались и продолжают производиться в промышленности. Большинство товарных прямых дисазокрасителей для хлопка принадлежит к производным этого класса, за исключением некоторых производных J- и γ -кислоты. Однако, кроме небольшого числа медных комплексов красителей, получающихся из дианзидина и обладающих хорошей прочностью к свету, светопрочные прямые красители для хлопка не относятся к бензидиновым производным.

ТАБЛИЦА II

Цвет на хлопке дисазокрасителей из бензидина

K ¹	K ²	Краситель	Цвет	Ст №
Салициловая кислота	Салициловая кислота	Хризаминный O	Желтый	410
Салициловая кислота	γ -Кислота *	Диаминный прочно-красный F	Желтовато-красный	419
Салициловая кислота	Резорцин	Оранжевый для сукна	Оранжевый	412
Салициловая кислота	Нафтионовая кислота	Бензо-оранжевый R	Оранжевый	415
Салициловая кислота	γ -Кислота **	Диаминный коричневый M	Темнокоричневый	420
Салициловая кислота	J-Кислота	Прямой красный J	Темнокрасный	425
Нафтионовая кислота	Нафтионовая кислота	Конго красный	Красный	370
<i>m</i> -Фенилендиамин	γ -Кислота **	Диаминный коричневый V	Фиолетово-коричневый	396
Нафтионовая кислота	Кислота Невиль-Винтера	Конго коринф G	Коричнево-фиолетовый	375
Кислота GR	Кислота Невиль-Винтера	Хлоразол фиолетовый R	Фиолетовый	388
Кроценовая кислота	Кроценовая кислота	Бордо COV	Фиолетовый	385
γ -Кислота *	γ -Кислота *	Диаминный фиолетовый N	Фиолетовый	394
γ -Кислота **	γ -Кислота **	Диаминный черный RO	Серо-фиолетовый	395
Хромотроповая кислота	Хромотроповая кислота	Дианиловый синий R	Красновато-синий	390
H-Кислота **	H-Кислота **	Бензо-синий BB	Синий	406
H-Кислота **	N-Этил- γ -кислота **	Дифениловый сине-черный	Глубокий темносиний	402
N-Этил- γ -кислота **	N-Этил- γ -кислота **	Дифениловый прочно-серый B	Синевато-серый до черного	403

* Кислое сочетание.

** Щелочное сочетание.

Среди диаминов различных типов, пригодных для получения прямых красителей, бензидин и его производные (особенно *o*-толидин и дианизидин) являются технически особенно важными; дисазокрасители из диаминодифенилмочевина, диаминостильбена и т. п. ограничены в числе и их роль состоит главным образом в пополнении гаммы оттенков, получаемых с помощью бензидина и его производных. Бензидиновые производные дают большое разнообразие цветов дисазокрасителей; однако среди них нет зеленых и темно-черных, для получения которых необходимо введение третьей азогруппы или последующая обработка красителей на волокне.

Технически важные желтые красители также являются не производными бензидина, а производными диаминодифенилмочевина и диаминостильбена. Табл. II иллюстрирует цвета на хлопке, которые дают дисазокрасители, получающиеся при сочетании бисдиазотированного бензидина с различными азосоставляющими. Табл. III показывает небольшие колебания в цвете, которые достигаются при замене бензидина другими *p*-диаминами, если в качестве азосоставляющей сохраняется нафтионовая кислота.

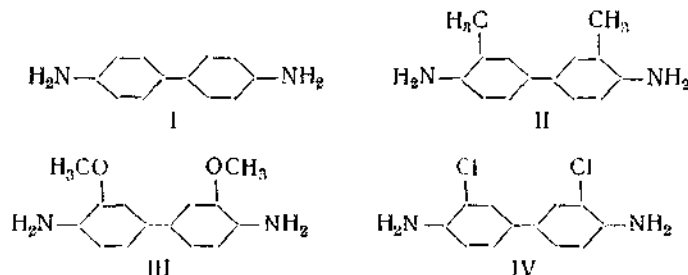
ТАБЛИЦА III

Цвет (на хлопке) красителей из бензидина и других диаминов с 2 молями нафтионовой кислоты в качестве азосоставляющей

Диамин	Краситель	Цвет	Cl №
Бензидин	Конго красный	Красный	370
<i>o</i> -Толидин	Бензопурпурин 4В	Алый	448
Дианизидин	Бензопурпурин 10В	Карминово-красный	495
<i>o</i> -Дихлорбензидин	Дианоловый красный 2В (Бензо-красный 10В)	Синевато-красный	434
4,4'-Диаминодифенил- мочевина	Сальм-красный	Телесный, до коричне- ваго-оранжевого	347
4,4'-Диаминодифенил- тиомочевина	Сальмон-красный	Оранжево-красный	351
1,5-Диаминонафталин	Нафтиленовый красный	Красный	526

Структурные особенности диаминов как диазосоставляющих прямых красителей для хлопка. Эти диамины принадлежат к пяти главным типам. Сопоставляя их с близкими диаминами, не дающими субстантивных красителей, необходимо заметить, что и последние обладают достаточно большой красящей способностью. Нет четкой границы между субстантивными и несубстантивными красителями и основанием для их разделения служит лишь поведение красителей в процессе крашения. Термины «субстантивность» и «субстантивный краситель» в этом разделе относятся только к хлопку и другим целлюлозным волокнам.

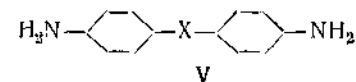
а) Бензидин (I) и его *o*-дизамещенные производные, ²⁸ в частности *o*-толидин (II), дианизидин (III) и *o*-дихлорбензидин (IV) образуют субстантивные красители независимо от природы азосоставляющей



Соответствующие *m*-замещенные не дают субстантивных красителей.

б) 1,4- и 1,5-Диаминонафталины. В отличие от диаминов, приведенных в а), в) и г), 1,4-нафтилендиамин дает субстантивные красители только тогда, когда азосоставляющими служат *J*-кислота, γ -кислота или *m*-фенилендиамин. 1,5-Нафтилендиамин более благоприятен для субстантивности и образует субстантивный краситель с двумя молями нафтионовой кислоты.

в) 4,4'-Диамины типа (V), в которых X — NH, CH=CH, NH—CO—NH, NH—CS—NH или N=N, т. е. *p*-диамины, производные дифениламина, стильбена, дифенилмочевина, дифенилтиомочевина и азобензола. Диамины типа (V), в которых X—O—(CH₂)₁₋₆—CO—



—NH—(CH₂)₂₋₁₀—NH—CO(CH₂)₁₋₆—O или CO—NH—(CH₂)₂₋₁₈—NH—CO образуют субстантивные красители. ²⁹ При бисдиазотировании бис-*p*-аминобензоил-*m*-фенилендиамина и сочетании с 1-(*m*-аминофенил)-3-метил-5-пиразолоном получается азокраситель, который на волокне диазотируется и сочетается, образуя прочные желтые окраски. ³⁰

4,4'-Диамины дифенилметана, дибензила и дифенилсульфида (V, где X = CH₂, CH₂—CH₂; S) не дают субстантивных красителей; однако некоторые красители этого типа являются ценными кислотными красителями. Запатентовано получение субстантивных красителей из иодированных производных диаминодифенилметана, ³¹

²⁸ В производных бензидина принято *o*- и *m*-положения считать по отношению к аминогруппам, а нумерацию начинать от дифенильной связи. Так, *o*-толидин-6,6'-дисульфокислота является 4,4'-диамино-*m*-дитолил-6,6'-дисульфокислотой.

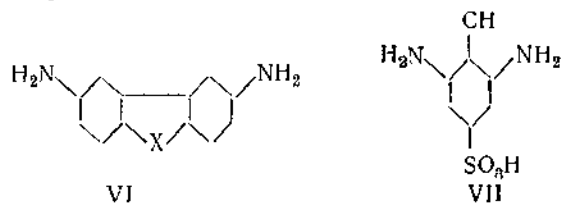
²⁹ du Pont, ам. пат. 2161628; 2286391—2; 2164785—6.

³⁰ Rossander and du Pont, ам. пат. 2148134—5.

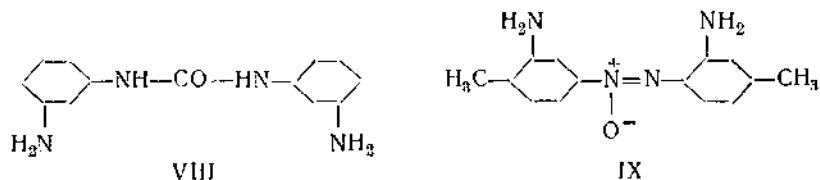
³¹ Ward, Blenkinsop and Co, англ. пат. 540455

которые при сочетании с Чикаго-кислотой и другими нафтол- и ами-
нонафтолсульфокислотами образуют красители типа Чикаго синего.

г) 3,6-Диаминопроизводные карбазола, дифениленоксида, флуо-
рена и дифениленсульфона (VI; X = NH, O, CH₂ или SO₂) и род-
ственных трициклических соединений. Их можно рассматривать как
m-дизамещенные бензидины. Субстантивность красителей, получае-
мых из этих диаминов и диаминов, приведенных в а) и в), связана
с их копланарностью, которой не обладают диамины, не дающие
субстантивных красителей³²



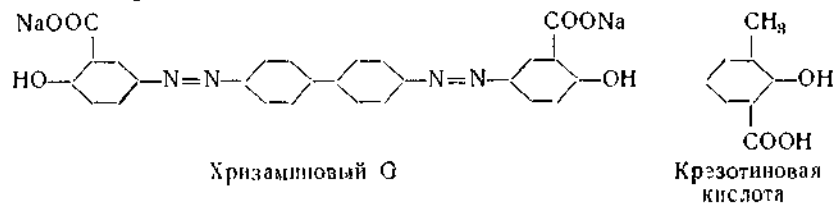
д) 2,6-Диаминотолуол-4-сульфо кислота (VII) является интерес-
ным примером *m*-диамина, который дает субстантивные красители.
Имеется еще несколько диаминов, дающих субстантивные красители,



несмотря на то, что аминогруппы находятся в *m*-положении к связи,
соединяющей два бензольных кольца. Примерами могут служить
3,3'-диаминодифенилмочевина (VIII) и диаминоазокситолуол (IX).

ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ХЛОПКА ИЗ БЕНЗИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Хризаминовый G (Франк, 1884; CI 410) (бензидин \rightleftharpoons салицило-
вая кислота, 2 моля) был первым желтым прямым красителем для
хлопка и в настоящее время продолжает применяться для тех же це-
лей; благодаря наличию остатков салициловой кислоты, он обладает



³² Обсуждение всей проблемы см. гл. XLI, т. II.

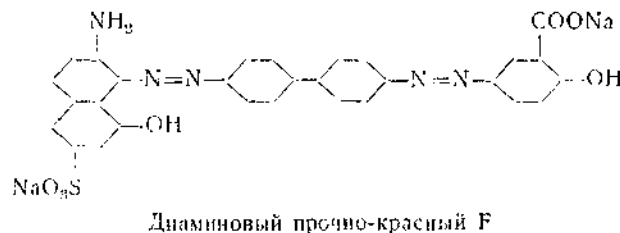
также протравными свойствами. Краситель чувствителен к железу
и другим металлам, которые портят чистоту окрасок. Хризамино-
вый R (By; CI 480), его *o*-толидиновый аналог, имеет более красно-
ватый оттенок. Оба Хризаминовых красителя обладают лучшей
светопрочностью, чем другие бензидиновые красители, и приме-
няются в ситцепечатании. При замене одного моля салициловой
кислоты *m*-амино-фенол-*n*-сульфокислотой получается ценный oran-
жевый краситель Диаминный оранжевый B (By; CI 409) (Яркий
прямой оранжевый G (IG); последующее закрепление солями меди
меняет его цвет на коричневый.³³

Пираминовый оранжевый R (BASF; CI 440) получается по схеме:
бензидин-*o*-дисульфокислота \rightleftharpoons 4-нитро-*m*-фенилендиамин, 2 моля.
Толуиленовый оранжевый G (By; CI 478) (Плуту-оранжевый G)



красит хлопок в оранжево-желтый цвет, переходящий в красно-ко-
ричневый при обработке на волокне диазотированным *n*-нитроанили-
ном; сочетание, повидимому, идет с вытеснением карбоксильной или
сульфогруппы.

При применении в качестве азосоставляющих производных бен-
зола и нафталина получается несколько ценных красителей. Бензо-
оранжевый R (By) (салициловая кислота + 10% крезотиновой ки-
слоты \leftarrow бензидин \rightarrow нафтионовая кислота + 10% кислоты Бреннера)
является ценным прямым красителем для хлопка и для хромирован-
ной шерсти. Конго-оранжевый G (CI 377) получается по схеме:
амидо-*R*-кислота \leftarrow бензидин \rightarrow фенол, этилирование; Диаминный
оранжевый F (IG)¹ построен аналогично, но при синтезе использо-
вана смесь амидо-*R*-кислоты (90%) и кислоты Бреннера (10%)²

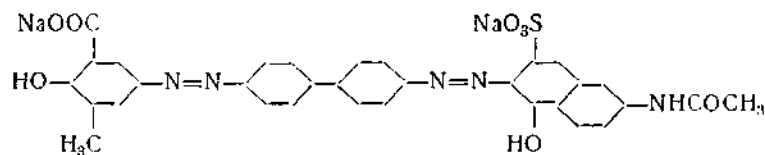


³³ По данным ссылки 2, Диаминный оранжевый B имеет следующее строе-
ние: смесь примулина и дегидротолуидинсульфокислоты \rightarrow резорцин \leftarrow анилин.

¹ См. стр. 535.

² См. стр. 535.

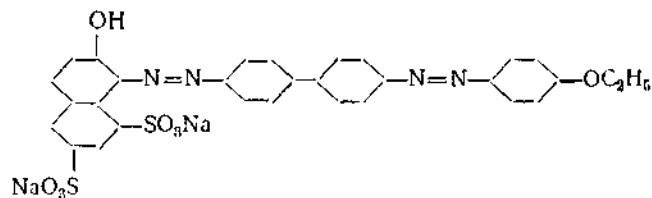
Оксиаминовый яркокрасный В получается по схеме: фенол-3-сульфо-кислота ← бензидин → J-кислота.⁶ Бензо-прочно-красный GL (By) (салициловая кислота ← бензидин → 2,5-диоксинафталин-7-сульфо-кислота)⁶ имеет светопрочность 3—4. Диаминовый прочно-красный



Бензо-прочно-красный 2В

F (C; CI 413) является прямым красителем для хлопка и широко применяется для крашения шерсти, по которой он дает прочный красный цвет после хромирования.

Если сочетание с γ -кислотой провести в щелочной среде, получается Диаминовый коричневый M (C; CI 420), применяющийся для крашения хлопка, шерсти и шелка; прочность выкрасок возрастает при их обработке бихроматом или медным купоросом. Бензо-прочно-красный 2В (IG) красит в бордо-красный цвет.³⁴ Диаминовый алый В (C; CI 328) (G-кислота ← бензидин → фенол, с последующим этилированием) особенно ценится как краситель для шерсти; если этилирование заменить обработкой *n*-толуолсульфохлоридом, получается Полярный красный G (Gu; CI 430), типичный кислотный



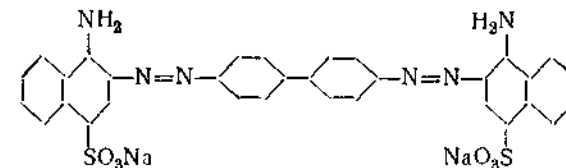
Диаминовый алый В

краситель, не окрашивающий хлопок. Диаминовый бордо S (IG) имеет строение: GR-кислота ← *o*-толидин → фенол, с последующим этилированием. Диаминовый коричневый S (C) получается по схеме: 2R-кислота ← бензидин → *m*-фенилендиамин.

Конго-красный, несмотря на плохую прочность, продолжает являться одним из важных продуктов в красочной промышленности; в Индии он применяется в количестве, большем, чем какой-либо другой краситель, за исключением сернистого черного. Краситель чувствителен к кислотам, становясь сине-фиолетовым от уксусной

⁶ См. стр. 535.³⁴ BIOS 1088.

кислоты и синим от минеральных кислот; Конго-бумага применяется для определения кислотности. Прочность к мытью и кислотам



Конго-красный

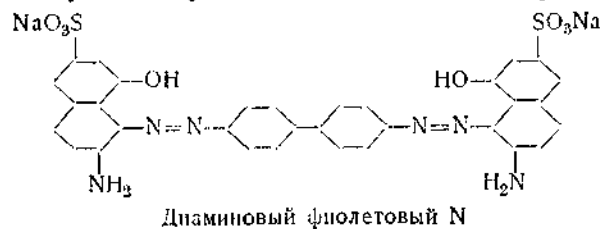
может быть повышена путем последующих обработок.²³ Хлораминовый красный 8BS (IG) (*o*-дихлорбензидин \rightleftharpoons 2 моля амидо-R-кислоты + 6% кислоты Бреннера) имеет плохую светопрочность (2), но хорошую прочность к кислотам и щелочам (3—4).² Оксиаминовый красный 3В (IG) получается по схеме: амидо-R-кислота ← бензидин → J-кислота. Конго-коринфский G (AGFA) (нафтионовая кислота ← бензидин → кислота Невиль-Винтера) был первым несимметричным бензидиновым красителем и широко применяется, хотя его прочность ниже, чем у Конго-красного. Замена аминогруппы в Конго-красном на гидроксил вызывает батохромный эффект, и Конго-коринфский красит хлопок в коричнево-фиолетовый цвет. Конго-рубиновый (AGFA; CI 376) (кроцеиновая кислота ← бензидин → нафтионовая кислота) — другой дешевый краситель, применяющийся для крашения хлопка, шерсти и шелка. Интересным свойством Конго-рубинового является характерное изменение цвета красного коллоидного раствора в лиловый при коагуляции под влиянием прибавления поваренной соли. Эта чувствительность к солям используется для определения защитно-коллоидного действия поверхностно-активных соединений и других текстильных вспомогательных веществ в величинах «Конго-рубинового числа», соответствующего количеству поваренной соли, которое надо добавить к раствору Конго-рубинового, чтобы в присутствии изучаемого продукта получить лиловый цвет.³⁵

Бензо-рубиновый HW (IG) (2-нафтиламин-5,7-дисульфокислота ← бензидин → J-кислота) прочнее к свету и кислотам, чем Конго-рубиновый.²

Бордо COV (AGFA; CI 385) (бензидин \rightleftharpoons кроцеиновая кислота, 2 моля) окрашивает хлопок в фиолетовый и шерсть в бордо-красный цвет. Оксиаминовый бордо В (В) получается по схеме: 2-нафтиламин-6- или 7-сульфокислота ← бензидин → J-кислота.⁶ Фиолетовый (Трисульфон-фиолетовый В) (S; CI 387) с относительно хорошей прочностью к мытью получается при применении 1 моля

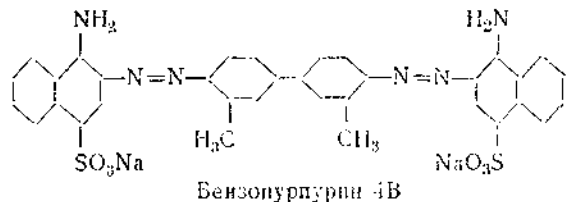
²³ См. стр. 552.² См. стр. 535.³⁵ Vaudouin, Melland Textilber. 17, 654, 932 (1936); Ramachandran, Uppal, Venkataraman, J. Soc. Dyers Colourists 54, 520 (1938).⁶ См. стр. 535.

β -нафтола и 1 моля оксикислоты Коха в качестве азосоставляющих. Широко используемый краситель — Диаминовый фиолетовый N



(Ганс, 1889; CI 394) применяется для хлопка, шерсти и шелка, причем на животных волокнах обладает отличной светопрочностью. Замена одного моля γ -кислоты на J-кислоту при сочетании в щелочной среде дает Бензопурпно-фиолетовый R (IG).²

Замена бензидина *o*-толидином в синтезе Конго-красного приводит к Бензопурпурину 4B (By; CI 448), широко применяемому для крашения хлопка в розовый и шерсти в алый цвет



При использовании дианизидина вместо *o*-толидина получается Бензопурпурин 10B более синеватого оттенка, являющийся важным красителем. В зависимости от чистоты промежуточных продуктов другая марка этого красителя (Диаминовый красный 10B) (C; CI 495) имеет большую прочность к кислотам. Азо-синий (AGFA; CI 463) (*o*-толидин \rightleftharpoons кислота Невиль-Винтера, 2 моля) красит хлопок в красно-фиолетовый цвет, становящийся зеленое и прочнее к свету после обработки сульфатом меди.

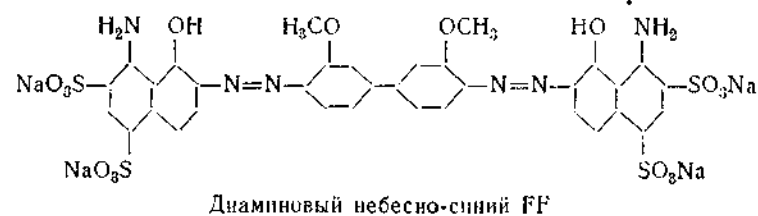
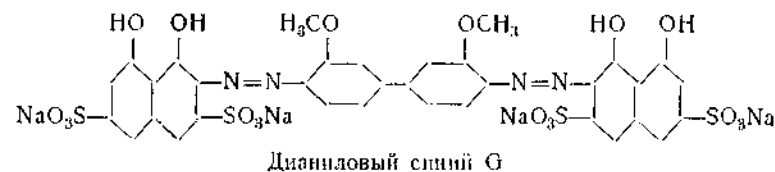
H-Кислота, хромотроповая кислота и Чикаго-кислота в качестве азосоставляющих приводят к получению ряда синих красителей. Бензо-синий ВВ (By) (Прямой синий 2B) (бензидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ H-кислота 2 моля) применяется несмотря на плохую светопрочность. Бензо-небесно-синий (By; CI 520), аналогичный краситель из дианизидина, и Бензо-синий 3B (By; CI 477) из *o*-толидина также имеют малую светопрочность, но используются для некоторых видов крашения и печати по хлопку. Несколько несимметричных дисазокрасителей из бензидина и *o*-толидина, в которых одной азосоставляющей служит оксикислота Коха, H-кислота, хромотроповая кислота или S-кислота, а другой азосоставляющей является β -нафтол, кислота Невиль-

² См. стр. 535.

Винтера или другие продукты, оказались ценными синими красителями с красным оттенком. Например, Трисульфон-синий R (S; CI 464) (оксикислота Коха \leftarrow *o*-толидин \rightarrow β -нафтол) — красновато-синий краситель с умеренной прочностью к мытью после хромирования; Бензо-синий ВХ (By; CI 472) (H-кислота \leftarrow *o*-толидин \rightarrow кислота Невиль-Винтера); Бензо-синий 4R (IG; CI 391) (кроцеиновая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow S-кислота). Красители, получающиеся из H-кислоты и J-кислоты при сочетании в щелочной среде, можно закрепить на волокне диазотированием первичной аминогруппы и обработкой соответствующей азосоставляющей.²³

Дианиловый синий R (MLB; CI 390) (бензидин \rightleftharpoons хромотроповая кислота, 2 моля), имеющий низкую прочность к мытью и свету, становится прочнее после обработки хромпиком и медным купоросом.²³

При сочетании бисдиазотированного дианизидина с хромотроповой кислотой и с Чикаго-кислотой (2S-кислотой) получается два важных прямых красителя для хлопка: Дианиловый синий G (MLB; CI 508) и Диаминовый небесно-синий FF (C; CI 518). Бензо-синий



RW (By; CI 512) (Чикаго-кислота \leftarrow дианизидин \rightarrow β -нафтол) применяется для крашения хлопка и шерсти; светопрочность его окрасок повышается при обработке солями меди. Другими синими красителями на основе дианизидина являются: Оксаминный синий В (B; CI 515) (M-кислота и кислота Невиль-Винтера); Нафтамино-синий PBF (IG) (H-кислота и фенол-J-кислота); Бензо-вязкий синий ВВ (IG) (кроцеиновая кислота и S-кислота); Яркий азуринный В (IG) (GR-кислота и кислота Невиль-Винтера); Триазоловый чисто-синий R (IG) (GR-кислота и фенол-J-кислота + J-кислота).⁶

²³ См. стр. 552.

⁶ См. стр. 535.

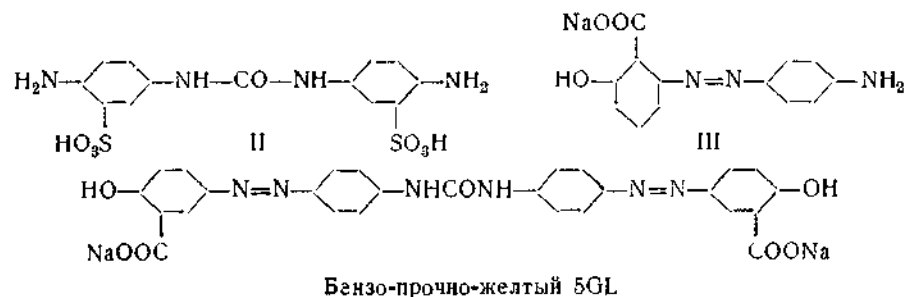
Трипановый синий (MLB; CI 477) (*o*-толидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ Н-кислота, 2 моля) и Трипановый красный (MLB; CI 438) (бензидин-*o*-моносульфо-кислота \rightleftharpoons амидо-*R*-кислота, 2 моля) применяются в химиотерапии протозойных заболеваний.

КРАСИТЕЛИ ИЗ ДРУГИХ ДИАМИНОВ

n-Фенилендиамин бисдиазотируется только в особых условиях и поэтому дисазокрасители, являющиеся его производными, получают иным путем. *n*-Аминоацетанилид диазотируется и сочетается с азосоставляющей, после чего гидролизует ацетильная группа и полученное аминоазосоединение вновь диазотируется и сочетается со второй азосоставляющей. Аминоазосоединение можно также получить при восстановлении сернистым натрием красителей (*n*-нитроанилин \rightarrow К¹), но предыдущий способ более прост. В Пара-черном R (Ву; CI 339) К¹ — *m*-фенилендиамин и К² — К-кислота; он красит хлопок в глубоко-черный цвет из щелочной ванны, после чего закрепляется обработкой диазотированным *n*-нитроанилином.²³

Бензол-1,4-дисазокрасители, получающиеся по схеме (А \rightarrow П \rightarrow К), в которых П — анилин или его производные со свободным *n*-положением, являются также производными *n*-фенилендиамина, однако они рассматривались раньше.

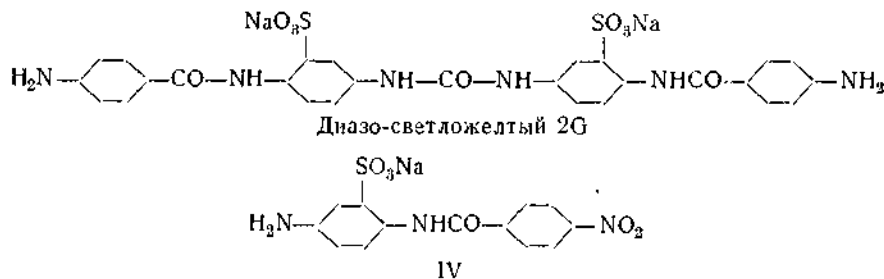
Красители из диаминодифенилмочевины являются важными прямыми красителями для хлопка, получающимися сочетанием бисдиазотированной 4,4'-диаминодифенилмочевины (I) или ее 3,3'-дисульфокислоты (II) с соответствующими азосоставляющими, а также фосгенированием аминоазосоединений. Они имеют хорошую прочность к мытью и, сравнительно с бензидиновыми, значительно более высокую светопрочность. Сочетание (I) с 2 молями салициловой кислоты дает лимонно-желтый краситель для хлопка — Бензо-прочно-желтый 5GL (BASF; CI 346), умеренно прочный к свету и мытью. Несмотря на чувствительность к кислотам, он используется в каче-



²³ См. стр. 552.

стве прямого красителя и для печати по хлопку. Краситель более удобно получать сочетанием диазотированного *n*-нитроанилина с салициловой кислотой, восстановлением нитросоединения в амин (III) сернистым натрием и конденсацией двух молей (III) с фосгеном. Сочетание в кислой среде (II) с γ -кислотой дает Бензо-прочно-розовый 2BL (Ву; CI 353) (Сириусовый розовый ВВ, IG),⁵ красящий хлопок в яркий розовый цвет с хорошей прочностью к свету и мытью. Бензо-прочный эозин ВL (IG) (II \rightarrow 2-метиламинонафталин-7-сульфо-кислота, 2 моля) имеет хорошую прочность к щелочам, но среднюю к свету (3).² Яркий бензо-прочно-фиолетовый 4BL, 5R (Ву; CI 353a) (γ -кислота \leftarrow $\xrightarrow{\text{щел.}}$ II $\xrightarrow{\text{щел.}}$ фенил-*J*-кислота) имеет хорошую светопрочность. Трипановый фиолетовый (I \rightleftharpoons Н-кислота, 2 моля) одно время применялся для лечения сонной болезни, а в настоящее время — как краситель для диагностики рака.¹²

Интересным производным (II) является Диазо-светложелтый 2G (Ву; CI 654), который можно получить несколькими путями, например фосгенированием (IV), являющегося продуктом конденсации *n*-нитробензоилхлорида и *n*-фенилендиаминсульфо-кислоты, и последующим восстановлением



Хотя Диазо-светложелтый 2G не является азокрасителем, он имеет хорошее сродство к хлопку, благодаря линейному, симметричному строению и амидным группам; при бисдиазотировании на волокне и обработке 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном получается чистый желтый цвет с хорошей прочностью.

Красители из 4,4'-диаминодифениламина обладают субстантивнойностью, но не являются технически важными. Дифениловый прочно-черный (Gu; CI 345) (γ -кислота \leftarrow $\xrightarrow{\text{щел.}}$ 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифениламин \rightarrow *m*-толуилендиамин) имеет удовлетворительную прочность к свету и мытью и нечувствителен к кислотам и щелочам. Триазо- и тетракисазокрасители, производные диаминодифениламина,

⁵ См. стр. 535.

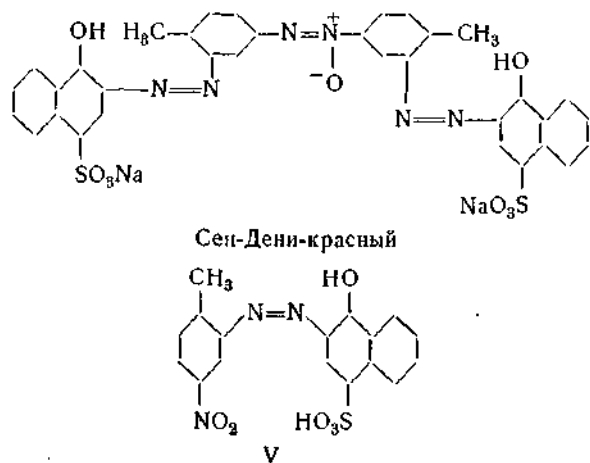
² См. стр. 535.

¹² См. стр. 546.

имеют практическое значение при получении глубоких прочных черных окрасок с последующей обработкой формальдегидом.²³

Производные 1,4- и 1,5-диаминонафталина. Диаминовый золотой (С; CI 527), являющийся аналогом Хризопенина G, получается бисдiazотированием 1,5-нафтилендиамин-3,7-дисульфокислоты, сочетанием с 2 молями фенола и этилированием двух гидроксильных групп. Он дает на хлопке чистый желтый цвет, прочный к свету, кислотам, щелочам и хлору, и ценен в печати благодаря способности легко вытравляться. Нафтиленовый красный (1,5-нафтилендиамин \rightleftharpoons нафтионовая кислота, 2 моля) — прямой красный краситель. Дисазокрасители из 1,4-нафтилендиамин-2-сульфокислоты являются кислотными красителями для шерсти и шелка. Эти красители в настоящее время не используются. Важными являются 1,4-дисазопроизводные нафталина, служащие в качестве П² для получения трисазокрасителей по схеме (A \rightarrow П¹ \rightarrow П¹ \rightarrow K).

Производные 3,3'-диаминоазоксибензола. Прямой краситель для хлопка, не являющийся производным *p*-диамина, строение которого поэтому представляет особенный интерес, — Сен-Дени-красный (CI 604) получается сочетанием бисдiazотированного диаминоазоксибензола с 2 молями кислоты Невиль-Винтера



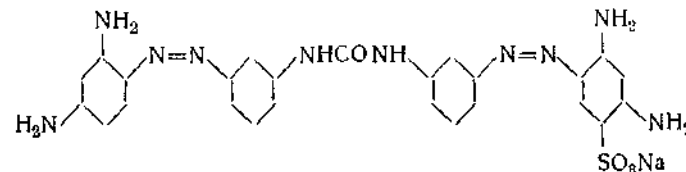
Краситель может быть получен также путем восстановления моноазосоединения (V) глюкозой в щелочной среде. Он красит хлопок из сильнощелочной ванны, содержащей большое количество соли, в яркоалый цвет с низкой прочностью к свету и мытью; он окрашивает также шерсть, причем прочность на животных волокнах выше, чем на хлопке. Замена одного моля кислоты Невиль-Винтера R-кислотой приводит к кислотному красителю (Кислотному

²³ См. стр. 552.

алому прочному к трению), не обладающему субстантивностью. Прямой краситель для хлопка Розантеновый бордо В (CI 332) получается по схеме: 3,3'-диаминоазоксибензол $\xrightarrow{\text{щел.}}$ J-кислота, 2 моля (ST 332).

Производные 3,3'-диаминодифенилмочевины. Пара-прочно-коричневый GK (By; CI 352a) является субстантивным красителем для хлопка, хотя получается из *m,m'*-диаминодифенилмочевины.

m-Фенилендиамин или *m*-аминофенол и их сульфокислоты являются азосоставляющими и эти красители поэтому можно закреплять на волокне обработкой диазониевыми солями²³

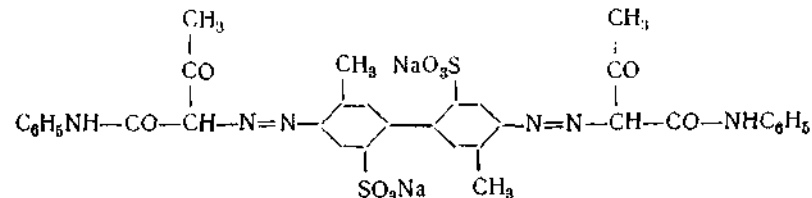


Пара-прочно-коричневый GK

Красители из гетероциклических диаминов. Красители этого типа (например Карбазоловый желтый; Бон, 1888; ST 531; 3,6-диаминокарбазол \rightleftharpoons салициловая кислота) не имеют технического значения.

КИСЛОТНЫЕ КРАСИТЕЛИ ИЗ БИСДIAЗОТИРОВАННЫХ ДИАМИНОВ

Тогда как красители, получающиеся из некоторых диаминов типа 2,2'-дизамещенных бензидинов или производных диаминодифенилметана, не обладают субстантивными свойствами, они представляют ценную серию практически важных желтых и красных кислотных красителей, некоторые из которых являются очень прочными к мытью и трению. Желтый прочный к трению H5G (IG) *o*-толидин-6,6'-дисульфокислота \rightleftharpoons ацетоацетиланилид, 2 моля) является очень



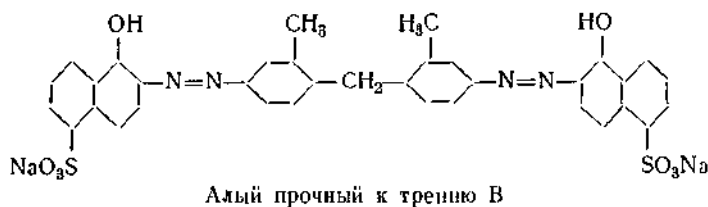
[Желтый прочный к трению H5G

хорошим зеленовато-желтым красителем с высокой прочностью к мытью и трению и хорошей к свету (5).^{1,4} Сульфон-желтый 5G (IG) получается по схеме: бензидин-*m*-дисульфокислота \rightleftharpoons 2-метилиндола, 2 моля. Кислотный антраценовый красный G (AGFA; CI 443) (бензидин-*m*-дисульфокислота \rightleftharpoons β -нафтол, 2 моля) — желтовато-крас-

²³ См. стр. 552.

^{1,4} См. стр. 535.

ный краситель с малой светопрочностью, но хорошей прочностью к трению. Более красивым и прочным является Яркий карминовый L (Гофманн, 1887; CI 357), который интересен использованием диаминотрифенилметана для бисдиазотирования и сочетания; одно время этот краситель применялся также для крашения хлопка и приготовления лаков



Более высокую прочность к свету и трению имеет Алый прочный к трению В (MLB; CI 355).

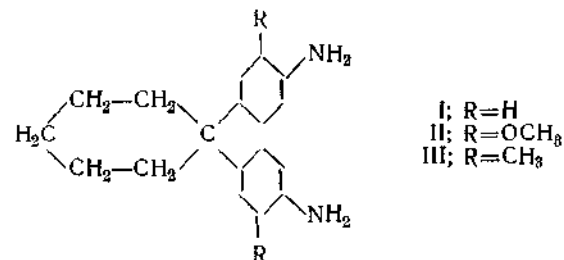
m-Толлидин дает дисазокрасители, имеющие хорошую прочность к трению;³⁶ к этому типу² принадлежит несколько супраноловых красителей (IG): Супраноловый оранжевый RR (G-кислота ← *m*-толидин → ацетоацетанилид) имеет прочность к трению 3—4, светопрочность — 4 и ровноту крашения 2—3; Супраноловый алый G (GR-кислота ← *m*-толидин → ацетоацетанилид) и Супраноловый красный RX (GR-кислота ← *m*-толидин → β-нафтол) имеют только удовлетворительную прочность к трению и свету (3 и 3—4).²

Полярный оранжевый GS (Gy) получается по схеме: G-кислота ← *m*-толидин → фенол; этерификация толуолсульфохлоридом^{36a}



В нескольких торговых кислотных красителях из *m*-толидина в качестве одной из азосоставляющих применяется 5-пиразолон.³⁷ Симметричные и несимметричные дисазокрасители из 3,3'-дихлор-6,6'-дисульфокислоты *m*-толидина обладают исключительной прочностью.³⁸

Ряд супраноловых красителей с очень хорошей светопрочностью (5—7) и прочностью к трению (3—4) получается из 4,4'-диаминодифенил-1,1'-циклогексана (I) и его производных (II) и (III). Супраноловый оранжевый GS и алый FG получаются по схеме: G-кислота ← I → фенол и кислота Невиль-Винтера соответственно. Супраноловый красный BR, бордо В и красный ВВ получаются при сочетании двух молей 1,7-диоксинафталин-3-сульфокислоты с бисдиазо-



тированными (I), (II) и (III) соответственно. Обработка красителя из (I) бензолсульфохлоридом дает Супраноловый красный BR.^{2,6}

Сочетание бензидина и других диаминов, способных образовать субстантивные красители, с некоторыми азосоставляющими дает кислотные красители; если одна из азосоставляющих является фенолом или крезолом, то при этерификации фенольного гидроксила *p*-толуолсульфохлоридом получается несколько красителей группы «полярных» (Gy), обладающих хорошей светопрочностью и выдающейся прочностью к жестким мокрым обработкам. Полярный красный G (Gy; CI 430) (G-кислота ← бензидин → фенол; обработка *p*-толуолсульфохлоридом); Полярный оранжевый G (Gy),^{36a} Супраноловый алый GN (IG) (G-кислота ← бензидин → фенол; обработка бензолсульфохлоридом)⁶ и Супраноловый алый FGN являются такими красителями.²

Несмотря на то, что Кислотный антраценовый красный 3В (By; CI 487) по предлагавшемуся для него строению являлся прямым красителем, он применяется исключительно в качестве кислотного

³⁷ См. гл. XVIII.

³⁸ Reynolds, Rossander, Kvalnes and du Pont, англ. пат. 569080.

² См. стр. 535.

⁶ См. стр. 535.

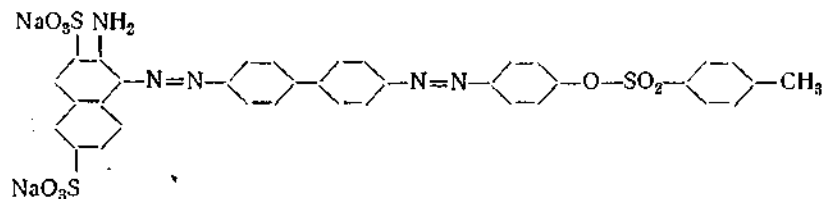
^{36a} См. стр. 580.

³⁶ Kuhlmann, англ. пат. 481477.

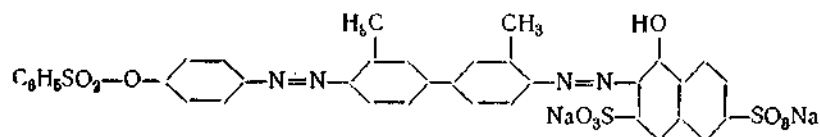
² См. стр. 535.

^{36a} Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes, Institute of Chemistry, London, 1938.

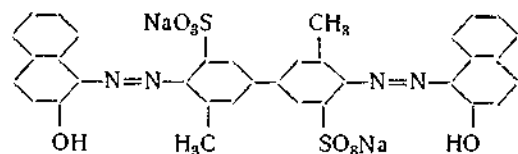
и хромировочного красителя для шерсти; сравнительно недавно было установлено, что в действительности этот краситель получается из *o*-толидин-6,6'-дисульфокислоты³



Полярный оранжевый G



Супраноловый алый FGN



Кислотный антраценовый красный 3B

Октилфенолы применяются в качестве азосоставляющих для получения оранжевых дисазокрасителей для шерсти и шелка по схеме: октилфенол ← бензидиндисульфокислота → нафтолсульфокислота.³⁹

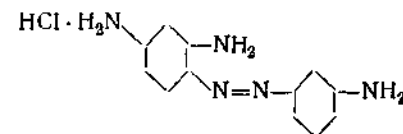
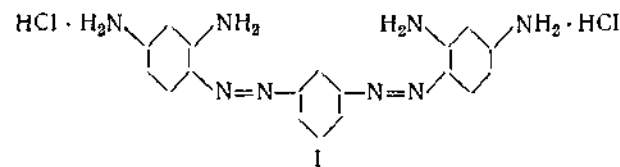
ПРОИЗВОДНЫЕ *m*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Основные красители. К этой очень маленькой группе относятся некоторые старейшие представители красящих веществ, в том числе Бисмарк коричневый G (CI 331), являющийся первым важным техническим азокрасителем. Он получается при обработке *m*-фенилендиамина азотистой кислотой, взятой в количестве, недостаточном для полного бисдiazотирования, и состоит главным образом из дисазо-

³ См. стр. 535.

³⁹ Crossley, Shafer, Calco, ам. пат. 2127478.

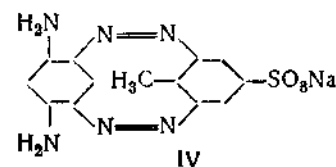
красителя (I) с небольшим количеством моноазокрасителя (II)



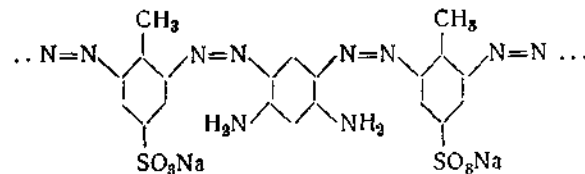
II

Бисмарк коричневый R (Гресс, 1878; CI 332) является его аналогом из *m*-толуилендиамина. Оба являются основными красителями для хлопка и кожи и широко применяются.

Кислотные и прямые красители. 2,6-Диаминотолуол-4-сульфокислота (III) при бисдiazотировании и сочетании с одним молем *m*-фенилендиамина или двумя молями другой азосоставляющей дает прямые красители. Красители отчасти чувствительны к щелочи и имеют плохую светопрочность; по этим и некоторым другим причинам они не являются техническими продуктами. Однако они представляют определенный интерес с точки зрения изучения зависимости между строением красителей и их сродством к хлопку. Толуиленовый коричневый G (GrE) (CI 333) (III ⇌ *m*-фенилендиамин, один моль) непосредственно красит хлопок в желтовато-коричневый цвет, закрепляющийся при действии дiazотированного *p*-нитроанилина. Руггли и Фишер⁴⁰ установили, что этот краситель имеет строение не (IV), а линейное (V), так как изучение диффузии показало, что он является ионно-коллоидальным



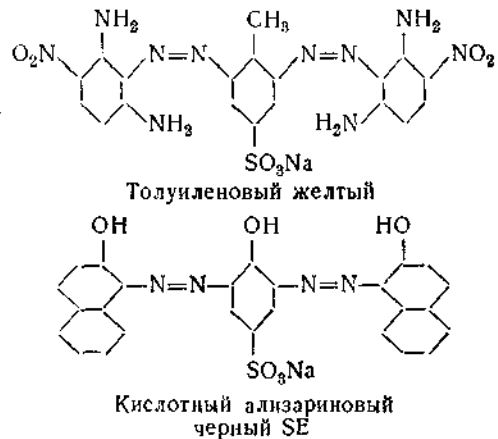
IV



V

⁴⁰ Helv. Chim. Acta 28, 445 (1945).

Сочетание (III) с 4-нитро-*m*-фенилендиамином (2 моля) или β -нафтиламином (2 моля) приводит к получению Толуиленового желтого (GrE; CI 334) и оранжевого RR (GrE; CI 335). Кислотно-протравной краситель Кислотный ализариновый черный SE (MLB;



CI 336) интересен по методу получения и по строению его металлических комплексов. При бисдиазотировании 2,6-диаминохлорбензол-4-сульфокислоты и сочетании с двумя молями β -нафтола происходит одновременно замещение атома хлора на оксигруппы.

ОСНОВНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

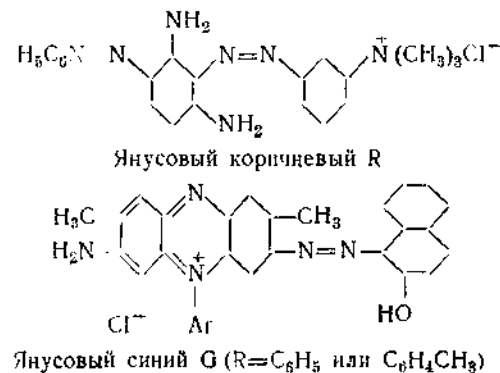
Кроме старых и хорошо изученных азокрасителей — Бисмарк коричневого и Хризоидина, были синтезированы азокрасители, содержащие четвертичные аммониевые группы. Примерами таких красителей являются янусовые, в настоящее время вышедшие из широкого употребления, однако ограниченно использующиеся для крашения искусственного шелка (протравление танином обязательно) и для крашения изделий из смеси шерсти с шелком.

Янусовые красители можно употреблять для крашения целлюлозного волокна по обычному для основных красителей способу — по таниновой протраве; однако, благодаря сродству, янусовыми красителями можно красить и непосредственно, с последующим закреплением окраски танином или другими фиксирующими агентами. Так как их окраски имеют плохую светопрочность, характерную для основных красителей, они не имеют преимуществ в цене, яркости и других показателях по сравнению с трифенилметановыми и гетероциклическими основными красителями. Четвертичная аммонийная группа может находиться в диазосоставляющей или может быть получена превращением третичной аминогруппы в уже готовом азокрасителе. По первому способу в качестве диазосоставляющей может быть использован основной краситель, например Сафранин.

Желтые красители этого ряда являются первичными дисазокрасителями из резорцина. Для получения Янусового желтого G (MLB; CI 236) в качестве диазосоставляющих используются хлористый *m*-аминофенилтриметиламмоний (I) и *m*-нитроанилин. Янусовый



красный B (MLB; CI 266) относится к дисазокрасителям, производным аминоазобензола (I \rightarrow *m*-толуидин \rightarrow β -нафтол). Янусовому коричневому R (IG) (I \rightarrow Хризоидин Y) ⁵ приписывается различное

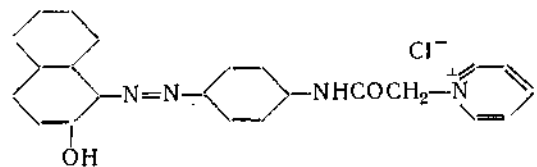


строение в CI 536 (*n*-аминобензилдиэтиламин \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow \rightarrow Хризоидин Y); второе очень близко к строению Янусового коричневого B (MLB; CI 535) (I \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Хризоидин). В первых красителях этого типа, имевших техническое применение при крашении и печати на хлопке, использовался в качестве диазосоставляющей Сафранин. В Янусовом синем G (MLB; CI 135) (Индонинный синий R) азосоставляющей служит β -нафтол. Интересной особенностью этого красителя, отличающей его от обычных азокрасителей, является то, что при его восстановлении получается красный

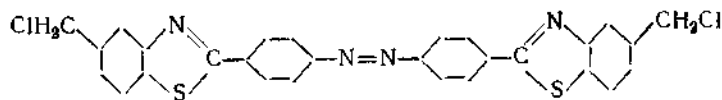
⁵ См. стр. 535.

Сафранин; благодаря этому при восстановительной вытравкой печати легко можно получить красный узор по синему полю. Замена β -нафтола диметиланилином приводит к получению Янусового зеленого В (MLB; CI 133).

Основные азокрасители (например II) можно получить, нагревая азокраситель, не содержащий сульфогрупп и имеющий хлорацетамидогруппу ($\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$), с третичным амином типа пиридина или триметиламина.⁴¹ Основными красителями с субстантив-



II



III

ными свойствами, как найдено недавно, являются четвертичные аммониевые соли, получающиеся при нагревании бисхлорметил-4,4'-дибензтиазолил-(2)-азобензола (III) с пиридином или тетраметилтиомочевинной. Аналогичные красители получают, если вместо четвертичных аммониевых групп в соединении (III) получить третичные сульфониевые группы.⁴² Они окрашивают хлопок из содовой ванны в желтый цвет, прочный к мытью, кипящей соде и свету.

⁴¹ Geigy, герм. пат. 473526.

⁴² Haddock, Wood and ICI, англ. пат. 576234; 576270; ам. пат. 2436428; 2439804.

Глава XIII

ПРОТРАВНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

Среди азокрасителей имеется два основных типа протравных красителей: а) азосалициловые кислоты и б) красители, в которых один арильный остаток содержит окси- или аминогруппу, а другой — окси-, амино- или карбоксильную группу, причем оба заместителя находятся в *o*-положении к азосвязи. Технически важными красителями типа б) являются главным образом *o,o'*-диоксиазосоединения.¹⁻⁶

o-Оксиазо- и *o*-аминоазокрасители в общем способны окисляться при действии хромпика и связывать хром и медь, образуя соединения с металлами различной прочности (в них может принимать участие и волокно). Обсуждению вопросов химии этих реакций комплексообразования посвящена следующая глава. Для удобства, принимая во внимание количество азокрасителей различных типов, способных металлизироваться или обладающих способностью протравляться при крашении, в качестве протравных азокрасителей будут рассматриваться только два типа красителей: а) красители, в которых участвует в качестве азосоставляющей салициловая кислота, и б) красители, в которых диазосоставляющей служит *o*-аминофенол, а азосоставляющая построена таким образом, что сочетание проходит в *o*- или равноценное положение к окси- или аминогруппе. Красители этих двух типов представляют две отчетливые группы, независимо от методов крашения ими⁷ и от того, что при их металлизации лакообразованию может предшествовать окисление. Все остальные азокрасители, которые по тем или иным причинам могут обладать протравными свойствами, рассматриваются в других группах классификации азокрасителей, основанной на количестве азогрупп, использовании гетероциклических промежуточных продуктов и других структурных особенностях.

Среди многих металлов, способных образовать координативные комплексы, только два являются интересными для азокрасителей: хром и медь. При крашении шерсти в качестве протравы используется почти исключительно хром как в тех случаях, когда металлический комплекс красителя получается на волокне, так и в субстанции. При крашении хлопка прямыми красителями применяется

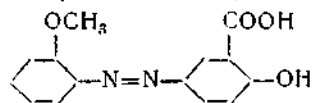
¹⁻⁶ То же, что в гл. XII.

⁷ См. в гл. VI протравное крашение, однохромовый, метакромовый процессы и последующее хромирование.

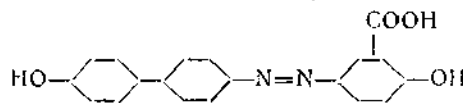
медь и хром, причем более важным металлом в этом случае является медь. Хромосодержащие азокрасители⁸ имеют наибольшее техническое значение для крашения шерсти и во время войны они широко использовались для окраски военного обмундирования. Хотя олово и алюминий дают более яркие цвета, а медь и железо образуют окраски с большей светопрочностью, применение хрома в качестве протравы дает окраски с хорошей прочностью ко всем видам воздействий. Некоторые хромпротравные красители дают самую высокую прочность к мытью и жестким мокрым обработкам. Протравные азокрасители имеют полный цветовой спектр, но наиболее важными из них являются темносиние, фиолетовые, бордо, коричневые и черные красители. Желтые имеют красноватый оттенок, а красные являются недостаточно яркими. Однако, ввиду прочности хромовых красителей, исследования, которые позволяют заполнить этот пробел, продолжают. Красителям, применяемым в метахромовом процессе и металлосодержащим, отводится видное место в патентной литературе.

АЗОСАЛИЦИЛЛОВЫЕ КИСЛОТЫ

При сочетании различных диазосоединений с салициловой кислотой (I) получают желтые протравные красители, способные окрашивать шерсть по одному из трех хромовых процессов.⁷ Азосалициловые кислоты полностью вытеснили из употребления такие природные красящие вещества, как желтое дерево при крашении шерсти и кора крушины при печатании на хлопке. Преимуществом азосалициловых кислот является яркость оттенков, в отличие от других протравных азокрасителей. В общем они обладают хорошими прочностями, за исключением прочности к мокрой decatировке. Ализариновый желтый R (Мельдола, 1885; CI 40), GG (Ницкий, 1887; CI 36), 4G (AAP; CI 52) и 5G (Cb; CI 112), из которых последний является сильно зеленовато-желтым, — ценные красители, ровнокроющие и с хорошими прочностями. Они получают сочетанием (I) соответственно с диазотированными *п*- и *м*-нитроанилинами, *п*-аминоацетанилидом и *о*-анизидином. При восстановлении глюкозой красителя (*п*-нитроанилин → I) и сульфировании получается Эрганзога корич-



Ализариновый желтый 5G



Алмазный флавиин G

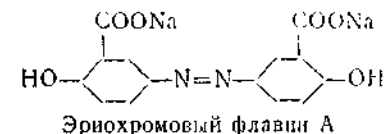
невый 3R (IG; ST II 102).¹ Алмазный флавиин G (By; CI 110) является ценным красителем, дающим желтые окраски умеренной

⁸ Обзор см. Dorman, Am. Dyestuff Repr. 32, 47 (1943).

⁷ См. стр. 587.

¹ См. стр. 587.

прочности при всех трех способах протравления. Для его получения бисдиазотированный бензидин сочетают с одним молеком (I) и кипячением с серной кислотой заменяют вторую диазогруппу гидроксильной группой. Эриохром флавиин A (Gu; CI 219) окрашивает шерсть как кис-



Эриохромовый флавиин A

лотный краситель в ровный зеленовато-желтый цвет, переходящий в чистый желтый с хорошими прочностями после хромирования.

Так как диазотированная 5-аминосалициловая кислота и (I) плохо сочетаются, для получения этого красителя исходят из диазотированной 2-хлор-5-аминобензойной кислоты и (I), затем заменяют хлор гидроксильной группой, нагревая с раствором едкого натра и медью. Другими ценными красителями этого типа являются Хромовый прочно-желтый RR (IG) (2,5-дихлоранилин-4-сульфо-кислота → I);⁶ Эриохром фосфин R (Рихард, 1909) (Gu; CI 157) 4-нитроанилин-2-сульфо-кислота → I) и Метахромовый оранжевый 3R (IG) (2-хлор-4-нитроанилин → I).⁶ Используются также производные нафталин-азосалициловой кислоты: Протравной желтый O (Ницкий, 1890; CI 195) (кислота Бреннера → I), Протравной желтый RL (IG) (нафтионовая кислота → I)⁶ и Крампзальный желтый (Лев; CI 197) (Ализариновый желтый CI, IG) (амидо-Г-кислота → I).²

Среди протравных дисазокрасителей имеется несколько представителей, содержащих остаток салициловой кислоты. При сочетании бисдиазотированных диаминов с двумя молями салициловой кислоты получают желтые красители. Хромоцитроновый R (DH; CI 441) (бензидин-2,2'-дисульфокислота → I₂) и Антраценовый желтый C (C; CI 343) (4,4'-диаминодифенилсульфид ⇌ I₂) являются типичными симметрично-построенными азокрасителями, производными 4,4'-диаминов, не обладающими средством к хлопку, но служащие ценными красителями для шерсти.⁹ Хромоцитроновый R имеет значение как хромовый краситель для печати на хлопке; его желтые окраски имеют хорошую прочность к мытью и исключительную светопрочность (7). Хризамин G является субстантивным красителем для хлопка. Хромовый желтый R (2-нитро-бензидин ⇌ I₂) используется для крашения шерсти и для печати на хлопке.

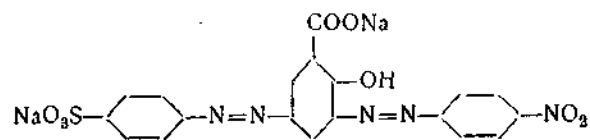
Антраценовый кислотный коричневый G (C; CI 238) — краситель, в котором (I) применяется подобно резорцину или *м*-фенилендиамину для двойного сочетания в *о*- и *п*-положения (сульфаниловая

⁶ См. стр. 587.

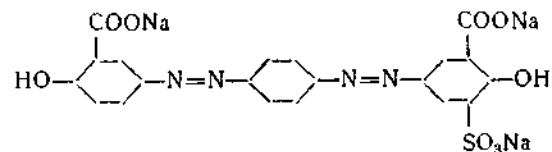
² См. стр. 587.

⁹ См. гл. XII.

кислота $\xrightarrow{1} 1 \xleftarrow{2}$ *n*-нитроанилин); при этом для второго сочетания



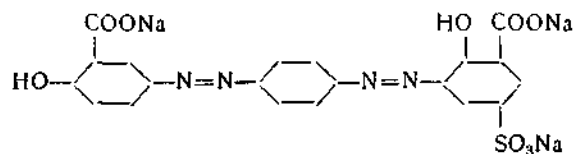
Антраценовый кислотный коричневый G



Азоловый оранжевый для печати R

в *o*-положение используется диазосоединение из более активного *n*-нитроанилина.

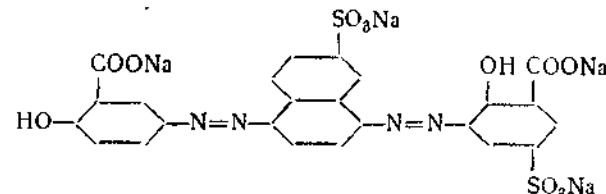
При использовании (I) в качестве одной из двух азосоставляющих при сочетании с бисдиазотированными диаминами или в качестве азосоставляющей при сочетании с диазотированным аминоазобензолом или аминоазонафталином получается серия ценных красных, коричневых, бордо и черных красителей для шерсти, из которых некоторые применяются в качестве хромовых красителей для печати на хлопке. Оранжевый прочный к трению (MLB; CI 274) (Хромовый оранжевый GR; IG) — дисазокраситель аминоазобензольного типа (сульфаниловая кислота \rightarrow анилин \rightarrow I), дает после хромирования прочный оранжево-красный цвет. Азоловый оранжевый для печати R (IG) содержит два остатка салициловой кислоты; диазотированный *n*-нитроанилин сочетают с (I); нитрогруппу восстанавливают сернистым натрием до аминогруппы, диазотируют и сочетают с (I); в заключение дисазокраситель сульфатируют.² Эрганзога-оранжевый R (IG) получается конденсацией моноазокрасителя (*n*-нитроанилин \rightarrow I) с 3-аминосалициловой кислотой в растворе едкого натра с последующим сульфированием дисазокрасителя.² Азоловый коричневый для печати 3RL (IG) также содержит два остатка салициловой кислоты и получается по схеме: 3-амино-5-сульфосали-



Эрганзога-оранжевый R

² См. стр. 587.

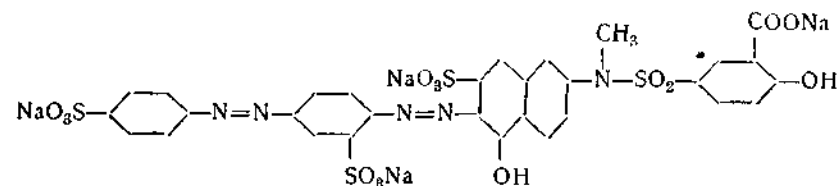
циловая кислота \rightarrow 6-кислота Клеве \rightarrow I). Антраценовый красный (Гнейм и Шмид; 1892; CI 431) имеет строение (салициловая кислота \leftarrow 2-нитробензидин \rightarrow кислота Невиль-Винтера). Щелочная



Азоловый коричневый для печати 3RL

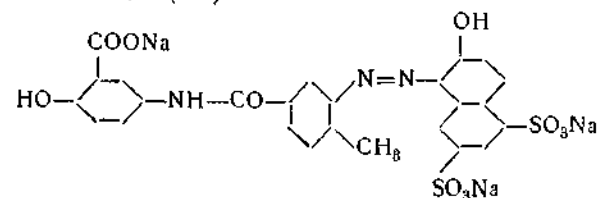
конденсация 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты с 5-*n*-нитробензоласалициловой кислотой приводит к дисазокрасителю, дающему прочную яркокоричневую хромовую печать по хлопку.¹⁰

По сравнению с протравными *o*-оксазокрасителями, азосалициловые кислоты при хромировании очень мало меняют оттенок, что важно для получения ровного крашения. Изменение цвета можно



Азоловый красный для печати R

свести к минимальному, если отделить металлизующий остаток салициловой кислоты от хромофорной арилазогруппы с помощью сульфидной, сульфоновой, сульфамидной, метиленовой или аналогичной изолирующей группы. Примером является Азоловый красный для печати R (IG).² Аналогом из γ -кислоты является Азоловый красный для печати 2B экстра. Другим примером служит Хромовый прочно-оранжевый RD (IG).



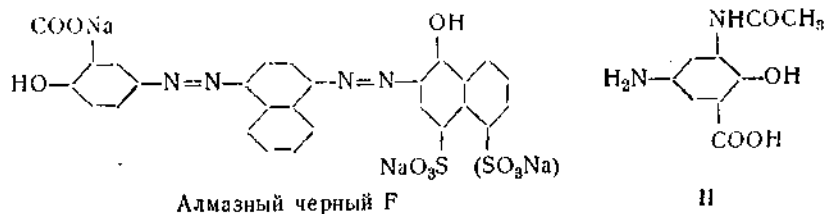
Хромовый прочно-оранжевый RD

Азосалициловые кислоты можно получать сочетанием диазотированной 5-аминосалициловой кислоты (или смеси 3- и 5-аминопроизводных) с азосоставляющими, причем эта реакция идет вяло. Этим

¹⁰ Geigy, англ. пат. 595491.

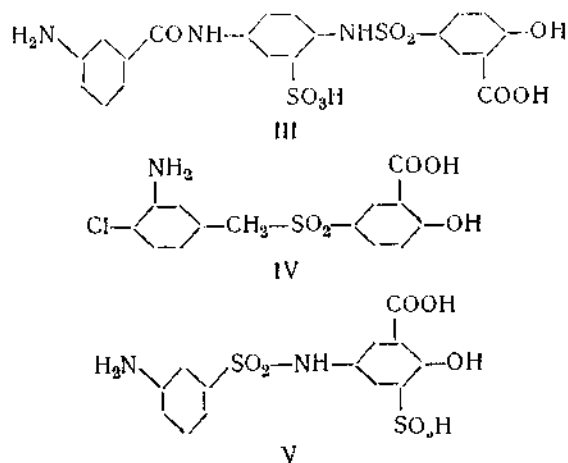
² См. стр. 587.

способом получают важные дисазокрасители — Алмазный черный F (Лайх и Крекелер, 1889) (Бу; CI 299) (аминосалициловая кислота → α -нафтиламин → кислота Невиль-Винтера или σ -нафтол-5-сульфокислота), дающий прочный и красивый черный цвет на шерсти с последующим хромированием. Алмазный зеленый В (Бу; CI 302) (аминосалициловая кислота → α -нафтиламин → диокси-S-кислота) и Кислотный хромовый черный STC или STM (Бу; CI 303) (Аминосалициловая кислота → 7-кислота Клеве → R-кислота) — аналогичные красители. Примером моноазокрасителя является Алмазный бордо R (Бу) (3-амино-5-сульфосалициловая кислота → кислота Невиль-Винтера).⁶ 5-Амино-3-ацетаминосалициловая кислота (II), получающаяся ацилированием 5-нитро-3-аминосалициловой кислоты с последующим восстановлением, дает при диазотировании и сочетании с β -нафтол-4-сульфокислотой коричневый краситель для



хромовой печати на целлюлозном волокне.¹¹

Вследствие медленности сочетания диазотированной аминосалициловой кислоты, а также по другим причинам, более удобным является использовать соединения, в которых аминогруппа и остаток салициловой кислоты разделены какими-либо группами. Например, в (III) карбоксиламидная и сульфамидная группы, отделяющие

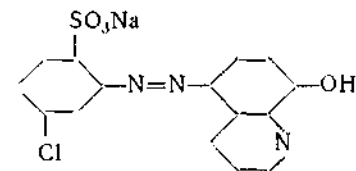


⁶ См. стр. 587.

¹¹ Sandoz, англ. пат. 567217.

остаток салициловой кислоты, повышают сродство к волокну и ровноту крашения.¹² Другими промежуточными продуктами для хромирующихся красителей являются сульфон (IV) и сульфамид (V).

Производные 8-оксихинолина. Азокрасители из 8-оксихинолина, например Хромовый прочно-оранжевый G (IG),¹ подобно азосалициловым кислотам образуют комплексы с металлами, в которых не



Хромовый прочно-оранжевый G

участвует азогруппа. При сочетании 8-оксихинолина с диазотированными аминокислотами получают металлизующиеся дисазокрасители главным образом синевато- или желтовато-красного цвета, пригодные для крашения хлопка, шелка, шерсти и кожи.¹³

КРАСИТЕЛИ ИЗ ДИАЗОТИРОВАННЫХ *o*-АМИНОФЕНОЛОВ

При сочетании диазотированных *o*-аминофенолов с различными азосоставляющими получается ряд важных протравных красителей для шерсти. Как класс эти красители, применяющиеся главным образом с последующим хромированием, обладают выдающейся прочностью, особенно к мокрому обработкам; однако они имеют и недостатки. Цвета, которые зависят от характера процесса крашения, имеют недостаточную чистоту и яркость. Применение хлорсодержащих промежуточных продуктов является одним из методов повышения их яркости. При прямом крашении они дают окраски от оранжевых до темнофиолетовых, последующее хромирование меняет эти окраски до коричневых, бордо, синих, темнозеленых и черных.

o-Аминонафтолы трудно диазотируются (см. гл. IV), так как легко окисляются азотистой кислотой до хинонов. В особых случаях оксигруппу можно защитить ацилированием и *o*-ацильную группу гидролизовать после диазотирования и сочетания; однако обычно диазотирование проводят в присутствии сульфата меди или хлористого цинка. Далее, *o*-оксидазониевые соли (или диазоокиси) (см. гл. IV) сочетаются не очень легко; поэтому их сочетание лучше всего проводить в концентрированном растворе.

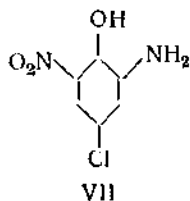
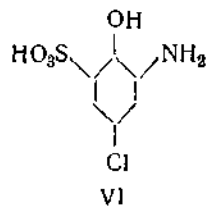
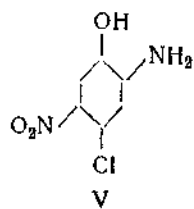
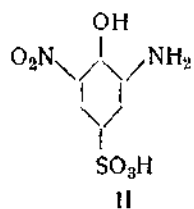
Некоторые из применяющихся *o*-аминофенолов — 2-аминофенол-4-сульфокислота (I) и ее 6-нитропроизводное (II; «черная кислота»); 4-нитро-2-аминофенол (III); 4-хлор-2-аминофенол (IV),

¹² Geigy, англ. пат. 470037; IG, англ. пат. 471125; Ciba, англ. пат. 517642.

¹ См. стр. 587.

¹³ A l d e r a u and C i b a, ам. пат. 2411646; C i b a, ам. пат. 239322—33.

его 5- и 6-нитропроизводные (V и VII) и 6-сульфокислота (VI) — диазотируются обычными методами



Палатиновый хромовый коричневый 2G (Bu; CI 98) (Кислотный антраценовый коричневый RH (IG) (III → *m*-фенилендиамин-4-сульфокислота) красит шерсть в коричневый цвет по хромовой протраве. Кислотный ализариновый коричневый В (Эрдман и Боргман, 1893) (MLB; CI 167) (I → *m*-фенилендиамин) применяется с последующим хромированием. Его резорциновый аналог, Кислотный ализариновый гранатовый R (Эрдман и Боргман, 1893) (MLB; CI 168), красит в коричневый цвет, который при последующем хромировании переходит в бордо.

Хотя указанные три красителя обладают низкой прочностью, тем не менее они используются до сих пор. Кислотный антраценовый коричневый LE (IG), применяющийся при однованном крашении, дает прочные выкраски.¹ Его азосоставляющая, *n*-третичный бутилфенол, имеет важное значение для производства лаковых смол. Кислотный антраценовый коричневый WSG (IG) получается из диазотированного (II) при сочетании с *n*-крезолом.⁵

Кислотный ализариновый коричневый ВВ (MLB) (II → *m*-фенилендиамин) и Антраценовый хромовый коричневый SWN (IG)

(III → 2,4-диаминофенильный эфир кислоты Шеффера) обладают хорошей прочностью к свету и валке. Другими примерами могут служить: Кислотный антраценовый коричневый М (III → 1-нафтол-5-сульфокислота) и Кислотный антраценовый коричневый К (пикраминная кислота → *m*-фенилендиамин-4-сульфокислота; 33% ее превращается в глицин при конденсации с хлоруксусной кислотой).^{6, 14}

Ряд синих красителей получен при использовании в качестве второй компоненты 1-нафтолсульфокислоты. Примерами могут служить: Кислотный хромовый синий 2R или 5R (IG) (VI → 1-нафтол-5-сульфокислота или VI → кислота Невиль-Винтера), Протравной прочносиний В (IG) (IV → хромотроповая кислота); Кислотный хромовый синий 3G (IG) (V → хромотроповая кислота);² Антраценовый хромовый синий R (C) (4-ацетидамо-2-аминофенол-6-сульфокислота → β-нафтол).⁶

Палатиновый хромовый фиолетовый (BASF; CI 169) (I → β-нафтол) красит шерсть из кислой ванны; при последующей обработке солями хрома образуются фиолетовые выкраски, при обработке сульфатом меди — красные (Медно-красный N) (MLB; CI 169).

Кислотный хромовый фиолетовый В (IG) (IV → кислота Невиль-Винтера) красит шерсть в темнокрасный цвет, переходящий в фиолетовый при последующем хромировании. Кислотный хромовый зеленый G (6-хлор-4-нитро-2-аминофенол → 1,8-диаминонафтол-4-сульфокислота с последующим превращением в триазол) красит шерсть в темнофиолетовый цвет, переходящий при последующем хромировании в прочный к свету и трению зеленый.⁶

Алмазный серый GL (IG) красит с последующим хромированием и дает ровные, исключительно прочные выкраски: к свету 6—7, к трению — 5, к окуриванию — 5.³ Хромовый серый BN (IG) (IV → 1,7-диоксинафталин-3-сульфокислота) и Алмазный оливковый GL (JG) (III → 1-фениламино-7-нафтол-3-сульфокислота) являются примерами этой группы красителей.^{1,6}

Применяя (I) с 1,5-диоксинафталином (причем сочетание идет во 2 положение), получают важный краситель — Алмазный черный PV (Kan, 1902; CI 170), который обладает очень высокой прочностью ко всем видам обработки и особенно отличается по прочности к поту. Он красит шерсть в красный цвет, превращающийся в прочный черный при последующем хромировании.

Алмазный черный PBB (IG) представляет собою (VI → 1,5-диоксинафталин),⁶ а Алмазный черный BR (IG) — (VII → фенил-J-кислота).² Кислотный ализариновый черный R (MLB; CI 172)

⁶ См. стр. 587.

¹⁴ См. также Ciba, англ. пат. 588165.

² См. стр. 587.

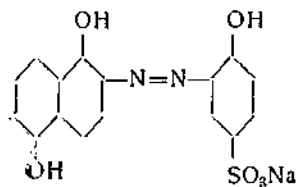
³ См. стр. 587.

¹ См. стр. 587.

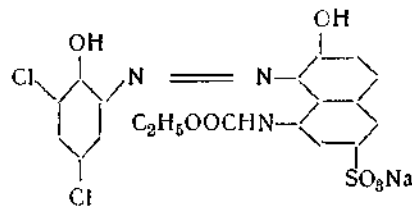
¹ См. стр. 587.

⁵ См. стр. 587.

(II → β -нафтол) красит шерсть с последующим хромированием в



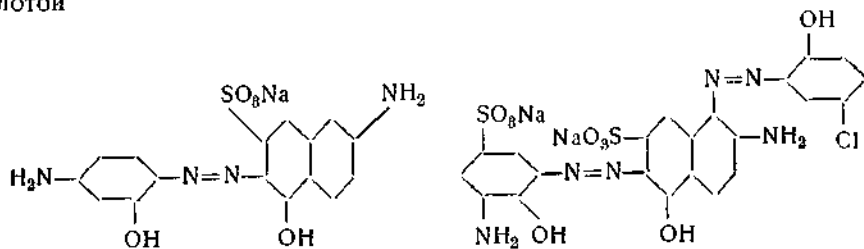
Алмазный черный PV



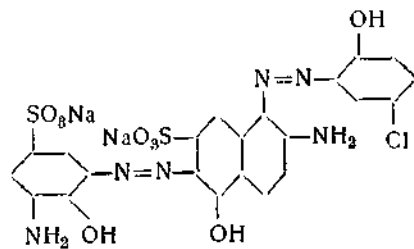
Алмазный серый GL

глубокий черный цвет, очень прочный к свету, но лишь умеренно прочный к мытью.

Автазоловый хромовый черный R (IG) (5-нитро-2-аминофенол $\xrightarrow{\text{щел.}}$ J-кислота; восстановление сульфидом натрия) с успехом используется для крашения шерсти и полушерсти; темногранатовый цвет выкрасок из ванны, содержащей сульфаты аммония и натрия, превращается в прочный черный (прочность к свету 6—7, к трению 4—5) при обработке автазоловой хромовой солью R и уксусной кислотой



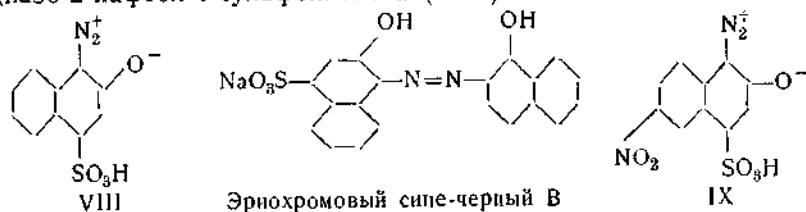
Автазоловый хромовый черный R



Автазоловый хромовый черный GR

Автазоловый хромовый черный GR (IG) (IV $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ J-кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ II, затем нитрогруппа восстанавливается в амин) дополняет имеющиеся красноватые марки.³

Важной диазосоставляющей для ряда широко применяемых протравных красителей серого, сине-черного и черного цветов, обладающих выдающейся прочностью к различным воздействиям, является 1-диазо-2-нафтол-4-сульфонокислота (VIII)



Эрioxромовый сине-черный B

IX

Как пример можно привести Салициловый черный RLF (IG) (VIII → резорцин).⁶ Сочетание с α -нафтолом происходит в большинстве

^{3,6} См. стр. 587.

случаев в положение 2. Продукт реакции, Эрioxромовый сине-черный B (Салициловый сине-черный AE)⁶ (Gu; CI 201), и его аналог из β -нафтола, Эрioxромовый сине-черный R (Gu; CI 202), являются наиболее важными в этом ряду протравных азокрасителей.

Нитрование (VIII) дает 6-нитросоединение (IX), которое сочетается с α -нафтолом исключительно в положение 2, причем получается ценный краситель — Эрioxромовый черный T (Gu; CI 203) (Хромогеновый черный ET, IG).⁶ Красновато-черные тона на шерсти из кислой ванны при последующем хромировании переходят в очень прочные синеvато-черные. β -Нафтольный аналог — Эрioxромовый черный A (Gu; CI 204) (Хромогеновый черный EA, IG)⁵ — красит шерсть как кислотный краситель в темнокоричневый цвет. При последующем хромировании он переходит в глубокий черный цвет выдающейся прочности к валке. Однако должны быть приняты особые меры для получения ровных выкрасок. Если краситель перевести в хромовый комплекс, смешать с половиной моля нехромированного красителя, нитрогруппу восстановить сернистым натрием в аминогруппу и конденсировать с *n*-толуолсульфохлоридом, то получается Прочный серый для шелка BB (IG).⁵

Установлено, что Алмазный серый 3G (IG) является продуктом сочетания 4-нитро-2-амино-1-нафтола с H-кислотой (вопреки указаниям CI 302).⁵

Протравное крашение может быть значительно упрощено при получении красителей, которые могут применяться одновременно с протравой в одной ванне. При обычном способе, именуемом метахромовым (а также монохромовым или хроматным), в качестве протравы применяется смесь сульфата аммония и бихромата натрия.

Важнейшей компонентой для приготовления многих красителей этого ряда является пикраминовая кислота. Красители из нее являются взрывчатыми и при крашении употребляются только в виде водных паст или при большом разбавлении глауберовой солью. Некоторые из коричневых и оливковых красителей, как например Метахромовый коричневый B (AGFA; CI 101) и Хромовый оливковый 2B (Bu; CI 102) (пикраминовая кислота → β -нафтиламин), содержат гидроксильную или аминогруппу в *o*-положении к азогруппе.

В то время как Метахромовый оливково-коричневый G (AGFA; CI 104) (пикраминовая кислота → *n*-крезол) образует при однованном крашении или последующем хромировании оливково-коричневые выкраски, замена *n*-крезола *m*-4-ксилолом приводит к оливково-зеленым тонам.¹⁶

Кислотный антраценовый коричневый TBL (IG) может применяться как при однованном хромировании, так и при последующем хромировании и обладает хорошей растворимостью, хорошей выравнивающей способностью и исключительной прочностью (к свету

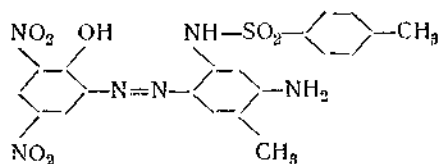
⁶ См. стр. 587.

⁶ См. стр. 587.

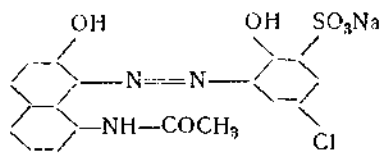
¹⁶ Brotherton and Co., англ. пат. 563772.

6—7; к другим воздействиям 4—5).³ Эта группа красителей включает в себя все цвета. Ряд важных протравных красителей получен из производных пиразолона в качестве азосоставляющей, среди них два Метакромовых красных.¹⁶ При введении в диазосоставляющую хлора или нитрогруппы и применении нафтола в качестве второй компоненты можно получить бордо, синие и черные красители. Среди других членов ряда метакромовых красителей (IG) можно назвать: Метакромовый бордо R (AGFA; CI 107); Алмазный синий 8RL (3,4,5-трихлор-2-аминофенол → кислота Невиль-Винтера); Зеленый 2В (III → 1,8-диамино-4-сульфофенол → кислота нафталина с последующим превращением в триазоловый);⁶ Сине-черный 2ВХ (VII → Шеффера кислота); Сине-черный РВХ (VII → 1-нафтол-5-сульфофенол) и Черно-синий G (IG).¹⁷ Дисазокрасителем ряда метакромовых является Метакромовый коричневый ВС (III → *m*-фенилендиамин → кислота Лорана). Метакромовый коричневый ЕВ получается из тех же компонент, но метод выделения красителя изменен и он осаждается совместно с 2% Ализаринового сине-черного В. Побочный продукт, выделяемый из филтраты, поступает в продажу как кислотный краситель — Альфаноловый коричневый R (IG).² Монохромовые красители аналогичны метакромовым, что видно на примере Монохромового синего R (VI → β-нафтол).⁵

При синтезе протравных дисазокрасителей с *o,o'*-диоксиазогруппами в качестве средней компоненты может быть использован *o*-аминофенол



Метакромовый бордо R

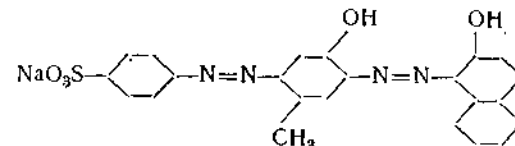


Метакромовый сине-черный G

Примером служит Эриохромовый зеленый А (Gy; CI 292) (сульфаниловая кислота → 3-амино-*p*-крезол → β-нафтол), который красит как кислотный краситель в бордово-красный цвет, переходящий при хромировании в синева-зеленый. Замена сульфаниловой кислоты 4-хлоранилин-3-сульфофенолом приводит к Кислотному ализариновому сине-зеленому L (IG).²

³ См. стр. 587.¹⁶ См. гл. XVIII.⁶ См. стр. 587.¹⁷ BIOS 271.² См. стр. 587.⁵ См. стр. 587.

3-Амино-*p*-крезол сочетается медленно, вследствие чего необходимо принимать меры для стабилизации соли диазония, например, прибавлением тиосульфата натрия или натриевой соли β-нафталинсульфофенола. Указывается, что применение *N*-арилсульфофенола в качестве концевой компоненты дает более прочные зеленые выкраски.¹⁸



Эриохромовый зеленый А

Желтые и коричневые красители были получены при сочетании *o*-аминофенола и его производных с пери-нафтиндионами; они могут хромироваться на волокне или непосредственно превращаться в хромовый комплекс.¹⁹

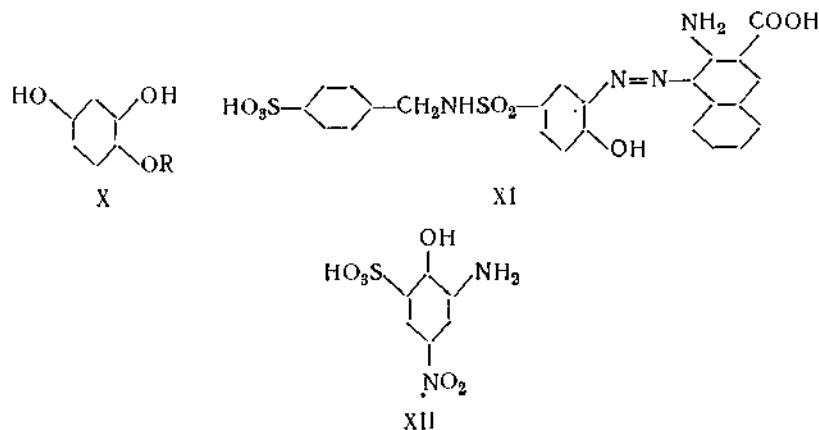
При получении хромирующихся красителей в качестве диазосоставляющих могут применяться производные аминофенолов, содержащие в ядре алкильный остаток (например C₅H₁₁).²⁰ Соответствующие красители (XII → фенол с трет.-алкильным остатком C₄—C₈ в положении 2 и алкилом C₁—₃ в положении 4 могут применяться при однованном крашении и дают оливково-коричневые выкраски, обладающие хорошей прочностью к мокрой декатировке.²¹

Аллоксирезорцин (X) (R = C₈—C₁₅, преимущественно C₁₁H₂₃) при сочетании с одним или двумя молями диазосоединения дает кислотные красители для шелка, шерсти и кожи. Если диазосоединение является производным *o*-аминофенола, красители могут применяться в качестве хромирующихся. Для синтеза красителей могут применяться также моноалкильные эфиры флороглуцина.²²

Синева-зеленые азокрасители, полученные при сочетании диазотированного (XII) с *N,N'*-диалкил- или *N,N,N,N'*-тетраалкил-1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфамидом, применяются в однохромовом крашении или с последующим хромированием и дают более яркие тона, чем описанные выше красители.^{22a} Дисазокраситель (III → S-кислота → 2-метоксиацетанилид) дает зеленые выкраски с хорошей прочностью после хромирования.^{22б}

¹⁸ Geigy, англ. пат. 510058.¹⁹ Ciba, англ. пат. 509360; 515098; 516425.²⁰ Geigy, англ. пат. 561228; швейц. пат. 233353—8.²¹ Geigy, англ. пат. 567306; швейц. пат. 615606.²² du Pont, англ. пат. 512839.^{22a} Beech, Meudosa and ICI, англ. пат. 615606.^{22б} Anderson and Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2474024.

Были описаны зеленые красители (например XI), пригодные для последующего хромирования, производные сульфамидов и 2-амино-3-нафтойной кислоты.²³ Зеленые хромирующиеся красители, дающие прочные и ровные выкраски, были также получены при сочетании диазотированных *o*-аминофенолов с 2-амино-3-карбокси-нафталин-сульфо-кислотой. Краситель (4-*m*-сульфобензоил-2-аминофенол → 2-амино-3-нафтойная кислота) при хромировании дает желто-зеленые тона²⁴



Серо-зеленые выкраски, полученные при однохромовом крашении красителем (VII → 2-нафтол-4-сульфон-N-карбосиметиламид), обладают исключительной прочностью к свету.²⁵ Краситель (4-хлор-или 3,4-дихлор-5-нитро-2-аминофенол-6-сульфо-кислота → 5,8-дихлор-1-нафтол) при однохромовом крашении дает синий или сине-серые тона.²⁶

Краситель (XII → 6-бром-2-нафтол) при хромировании на волокне дает прочные выкраски глубокого черного цвета.²⁷

Краситель (IX → 5-хлор-1-нафтол) в этих же условиях красит шерсть в черный цвет, исключительно прочный к свету, валке и мокрой декатировке.^{27a}

Моноазокраситель (XII → 1-фталоилимидо-7-нафтол) красит в яркий зеленый цвет при однохромовом крашении, однако при хромировании на волокне^{27b} окрашивает в оливково-черный цвет.

РАСТВОРИМЫЕ ХРОМОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОТРАВНЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Примером крупного успеха химиков, работающих в области крашения веществ и стремящихся упростить процесс крашения, является открытие группы неолановых и палатиновых красителей. Принцип получения растворимых металлических комплексов протравных красителей был предложен Боном в 1912 г.; первыми представителями этого класса являлись эргановые красители (BASF),²⁸ которые представляли собой хромовые комплексы азосалициловых кислот и были предложены для печати по хлопку.

Усовершенствование методов получения и разработка способов применения металлических комплексов для крашения шелка и шерсти было произведено фирмой Сiba, которая выпустила в продажу большое число неолановых красителей (от греческого нео — новый, лана — шерсть), отличающихся от ранее выпускавшихся производных азосалициловых кислот. Красители аналогичного строения были выпущены фирмой IG под названием палатиновых прочных.

Неолановые и палатиновые красители, которых известно сейчас свыше шестидесяти марок всех цветов от желтого до черного, примечательны в том отношении, что ими можно красить, как обычными кислотными красителями, применяя лишь несколько большее количество кислоты. Получающиеся выкраски, однако, отличаются значительно более высокой прочностью, так как получены из хромированных красителей.

Сравнительно высокая концентрация серной кислоты вызывает превращение водорастворимого хромового комплекса в нерастворимый комплекс: волокно — металл — краситель.

При применении в соответствующих условиях неолановые и палатиновые красители образуют ровные выкраски исключительной прочности. В сравнении с выкрасками, полученными при обычном хромовом крашении, прочность выкрасок неолановыми красителями к свету (и другим агентам) является приблизительно одинаковой, однако прочность их к жестким мокрым обработкам (например к мокрой декатировке) несколько ниже. Крашение легче выполняется неолановыми красителями, которые похожи на кислотные в том отношении, что ими красят однофазным прямым способом. Крашение предварительно полученным хромовым комплексом не эквивалентно образованию комплекса на волокне (при протравлении и крашении), в каком бы порядке эти два процесса ни осуществлялись. Это различие состоит не только в химическом строении комплекса: волокно — краситель — металл, который образуется при каждом из методов; обычно выкраски, полученные из растворимых металлических комплексов, ярче, чем получаемые при протравном крашении, однако часто последние являются более прочными.

²⁸ Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes, Institute of Chemistry, стр. 29, London, 1938.

²³ Geigy, англ. пат. 544887. Примеры красителей, содержащих сульфамидные группы, см. Соггад, ам. пат. 2499133; Сiba, англ. пат. 630452.

²⁴ Geigy, англ. пат. 586597.

²⁵ Geigy, швейц. пат. 219933, см. также швейц. пат. 222997—8.

²⁶ Geigy, ам. пат. 2447164.

²⁷ Mendosa and ICI, ам. пат. 2436013.

^{27a} Сiba, швейц. пат. 243966.

^{27b} Grimmel, Richter and General Anilin and Film, англ. пат. 632092.

В то время как исходные *o*-оксиазокрасители очень чувствительны к присутствию меди и других металлов, что значительно ограничивает выбор материала аппаратуры для крашения шерсти, «металлизированные» красители не чувствительны к действию металлов.

Стабильность некоторых, предварительно полученных комплексов иллюстрируется патентом,²⁹ в котором указывается на возможность десульфирования хромового комплекса красителя при нагревании в автоклаве с серной кислотой.

Азокраситель из 2-амино-1-нафтол-4,8-дисульфокислоты и β -нафтола превращается в хромовый комплекс при нагревании с окисью хрома, муравьиной кислотой и водой. При нагревании комплекса с серной кислотой в автоклаве происходит отщепление сульфогруппы в 4 положении; получившаяся моносульфокислота красит шерсть в прочный синий цвет. Металлизированные красители, содержащие нитрогруппы, могут восстанавливаться в аминокислоты, а последние подвергаются бензоилированию или фосгенированию, не затрагивая при этом координационно связанный металл.

Сообщалось, что металлизированные красители могут сульфироваться без разрушения координационной связи с металлом, однако это маловероятно, и сульфированные красители содержат металл в нерастворимой форме. При этом большинство исходных азокрасителей и металлических комплексов подвергается восстановительному расщеплению азогруппы.

Медные и хромовые комплексы, повидимому, использовались только в ранних представителях этого класса, в то время как современная серия неолановых и палатиновых прочных красителей состоит исключительно из хромовых комплексов. Небольшое количество медных комплексов (ланазоловые красители фирмы Ciba) были введены в практику в 1924 г., однако сравнительно быстро они исчезли с рынка. Ланазоловый фиолетовый R (ST 243) представляет собой медный комплекс Хромового прочно-черного PW (Ciba; CI 202) (VIII \rightarrow β -нафтол). Установлено, что Пери-синий для шерсти В «F» (IG) представляет собой медный комплекс красителя (III \rightarrow Чикаго-кислота).⁶

Медные комплексы, пригодные для крашения шерсти и шелка, описаны в новых патентах. Например, медные комплексы дисазокрасителей, полученных из резорцина, в которых одна из диазосоставляющих представляет собой *o*-аминофенолсульфокислоту, являются прочными к свету коричневыми красителями для шерсти и шелка.³⁰ Медные комплексы с успехом применяются для крашения кожи. В последние годы быстро развивалось применение медных комплексов в качестве прямых красителей для хлопка. Хотя в торговых марках металлсодержащих красителей для образования комплексов

²⁹ IG, герм. пат. 651429.

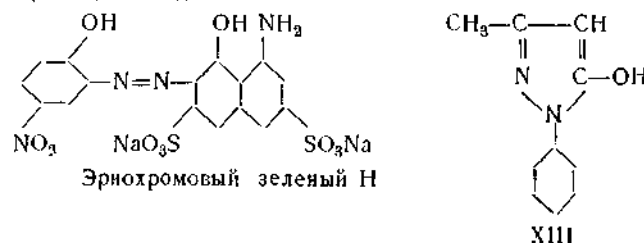
⁶ См. стр. 587.

³⁰ Geigy, англ. пат. 577673.

применяется почти исключительно медь (для крашения хлопка прямыми красителями) и хром (для крашения шерсти), в патентной литературе упоминаются также различные другие металлы, как, например: марганец, железо, кобальт, никель, ванадий, вольфрам, молибден, теллур, цирконий и титан.

В то время как одни хромовые комплексы получаются из новых азокрасителей, другие являются производными старых, хорошо известных кислотных протравных красителей. Так, Неолановый красный В является хромовым комплексом, полученным из Эриохромового красного В,¹⁶ а Неолановый синий В — из Эриохромового сине-черного В (см. табл. I и II).

При кипячении водного раствора Эриохромового зеленого Н (Ciba; CI 99) с фтористым хромом может быть получен зеленый хромовый комплекс (Ciba, 1915),



который выделяется высаливанием и красит в более прочный и красивый зеленый цвет по сравнению с исходными кислотными красителями.

Хромовые комплексы могут быть получены двумя методами, из которых первый является наиболее важным:

- а) обработкой азокрасителей хромовыми солями (муравьинокислыми, уксуснокислыми, сернокислыми, фтористыми);
- б) сочетанием производных *o*-аминофенолов или нафтолов с подходящими диазосоединениями в присутствии хромовых солей, причем одновременно происходит сочетание и образование металлического комплекса.

В обоих случаях вторая компонента должна быть такой, чтобы образующийся азокраситель содержал две гидроксильные группы в *o*-положении к азогруппе. *o,o'*-Диоксиазокрасители представляют собой обычный тип красителей, однако возможны также красители, в которых второе *o*-положение занято амино- или карбоксильной группой. Обычно первой компонентой являются (II), (VI), (VII), (IX) и 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислота (XII), второй — α -нафтол и его 4- и 8-сульфокислоты, β -нафтол, фенолметилпиразолон (XIII) и ацетоацетанид.

Наиболее общим методом приготовления хромовых комплексов является нагревание красителя в водном растворе с солями хрома

¹⁶ См. стр. 598.

с последующим высаливанием готового продукта. Чаще всего реакция осуществляется в следующих условиях:

- а) 12—24-часовое нагревание с сульфатом хрома;
- б) нагревание со щелочными растворами солей хрома (например хромитом натрия) в присутствии полиоксисоединений как, например, сахара или глицерина;
- в) нагревание с солями хрома в автоклаве под давлением.

Недавно описан хромирующий агент, представляющий собой аммонийно-хромовую соль салициловой и сульфосалициловой кислот. Комплекс получается при перемешивании водных растворов азокрасителя с хромовой солью при 90—100° в течение примерно 2 часов.³¹

Азокраситель и соль металла могут нагреваться при 80—150° с расплавленными водными щелочными солями муравьиной или хлоруксусной кислоты.^{31а}

IG получает палатиновые прочные красители при нагревании водного раствора красителя с муравьинокислым хромом (или реже с сульфатом хрома) при 115° (в особых случаях при 135°) в стальном гуммированном автоклаве, выложенном дополнительно фарфоровыми плитками. Комплекс выделяется при охлаждении, а в случае необходимости — при добавлении соли, соляной кислоты или обеих вместе. Формиат хрома применяется в виде свежеприготовленного раствора окиси хрома в технической муравьиной кислоте. Выделенный хромовый комплекс может содержать свободные сульфогруппы или превращаться в натриевую соль при нагревании с раствором едкой щелочи. Контроль pH является существенным фактором. В большинстве случаев реакция проводится при кипении, хотя для некоторых красителей пригодна и более низкая температура.

Время обработки зависит только от полноты реакции, которая может быть определена пробной выкраской или измерением спектра поглощения красителя; по окончании реакции образования комплекса не происходит дальнейших изменений свойств красителя.

Продажные красители могут представлять собой смесь хромированного и нехромированного красящего вещества и добавок содержать некоторое количество основных солей хрома.¹

Иногда целесообразно перед диазотированием и сочетанием защищать гидроксильную группу *o*-аминофенола путем введения в нее *n*-толуолсульфогруппы. Например, из диазотированного 3-амино-4-толуолсульфооксибензолсульфамида и *G*-кислоты получается краситель, который после омыления *n*-толуолсульфокислого эфира и превращения в хромовый комплекс при продолжительном кипячении с сульфатом хрома красит в бордо цвет и обладает хорошей выравнивающей способностью.³²

³¹ Geigy, англ. пат. 560787; 591454; ам. пат. 2417735; 2428866.

^{31а} Sandoz, швейц. пат. 241415.

¹ См. стр. 587.

³² Ciba, англ. пат. 512939.

Строение кислотных красителей, хромовые комплексы которых представляют собой неолановые красители, известно в немногих случаях (табл. I).³³ Строение азокрасителей, служащих исходными для получения палатиновых прочных красителей, приведено в табл. II.

ТАБЛИЦА I

Азокрасители, соответствующие неолановым красителям

Неолановый	Азокраситель	
	название	строение
Желтый GR	Эриохромовый крас- ный B	(XII) → ацетоацетанилд (VI) → (XIII)
Красный R	Эриохромовый синие- черный R	(VIII) → (XIII)
Синий B		(VIII) → β-нафтол
Синий G		(VIII) → α-нафтол
Синий 2G		(VIII) → 1-нафтол-8-сульфокислота

Применение растворимых хромовых комплексов. Ванна для крашения шерсти содержит 10% глауберовой соли и 6—8% концентрированной серной кислоты от веса шерсти.⁷ Два важнейших фактора — концентрация кислоты и время кипячения — должны быть выбраны в определенных пределах для каждого отдельного красителя. Перечисленные хромовые комплексы отличаются исключительной прочностью к продолжительному кипячению с минеральной кислотой, хотя некоторые из них (например Неолановый желтый R) значительно легче подвергаются действию кислоты, чем другие. Однако все металлосодержащие комплексы являются чувствительными к действию многоосновных кислот, как, например, щавелевой, лимонной и винной.

При крашении банкаброшной ленты хромовые комплексы в значительно меньшей степени влияют на ее прядильные свойства, чем обычные хромировочные красители. Для крашения некоторых сортов шерсти, чувствительных к избыточной кислотности ванны, были выпущены вспомогательные вещества (например N соль NSII фирмы Ciba), в присутствии которых общее содержание серной кислоты в ванне может быть уменьшено.^{33а} Добавление в красильную ванну 5—7% Дисперсола А (ICI) при крашении неолановыми красителями позволяет сократить количество серной кислоты почти наполовину. Отщепление металла от металлосодержащих комплексов азокрасителей, содержащих *o*-аминогруппу, а также и изменение качества волокна

³³ Firz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband, Berlin, 1935.

⁷ См. стр. 587.

^{33а} См. также Millson, Moorodian and American Cyanamid, ам. пат. 2470080.

ТАБЛИЦА II

Азокрасители, соответствующие палатиновым прочным красителям

Палатиновый прочный	Азокраситель
Желтый ELN	4-Сульфогантрилиловая кислота → 2'-метил-4'-сульфо-(XIII)
Желтый 3GN ⁵	Метаниловая кислота → салициловая кислота
Желтый GEN	3-(<i>m</i> -амино)бензолсульфамидо-5-сульфосалициловая кислота → 3-метил-5-пиразолон (XII) → ацетоацетанилид
Желтый GRN	2-Нафтилами-5,8-сульфокислота → <i>n</i> -крезол (90%) + <i>o</i> -крезол (10%) ⁶
Желтый RX	(XII) → (XIII) (II) → (XIII)
Оранжевый GN (GEN)	(II) → 2,4-диоксихинолин
Оранжевый RN	(VI) → <i>m</i> -сульфо-(XIII)
Красный BEN	6-Нитро-4-метил-2-аминофенол → <i>o</i> -сульфо-(XIII)
Красный GREN	(VI) → (XIII) (смесь 2 молей хромированного + 1 моль нехромированного красителя)
Красный LEN	(VIII) → <i>m</i> -сульфо-(XIII)
Красный RN	4-Хлор- <i>o</i> -анизидин → кислота Шеффера (при образовании комплекса происходит деметилирование)
Роза BN	4-Хлор- <i>o</i> -анизидин → G-кислота
Фиолетовый 3RN	(VI) → 2,4-диоксихинолин
Фиолетовый 5RN	<i>o</i> -Анизидин-4-сульфонатилламид → G-кислота (деметилирование при хромировании)
Бордо RN	Смесь из Синего GGN, фиолетового 3RN, Роза BN и Патентованного синего AF
Бордо BN	(VIII) → β-нафтол
Морской синий RENA	VIII → 1-нафтол-8-сульфокислота
Синий BN	4-Хлор- <i>o</i> -анизидин → ε-кислота (деметилирование при хромировании)
Синий GGN	
Синий 3959 (в смеси с GGN дает Синий RRN)	
Темносиний GN	4-Хлор-5-нитро- <i>o</i> -анизидин → 1-нафтол-4,8-дисульфокислота (деметилирование и частичное десульфирование в процессе хромирования)
Сине-черный BN	IV → 2,8-дисклинафталин-6-сульфокислота ⁵
Зеленый BGN	II → β-нафтиламин
Зеленый BLN	5-Нитро-2-аминофенол → 2-нафтилами-5-сульфокислота
Темнозеленый BN	Пикраминная кислота → нафтиновая кислота
Коричневый BRN	(XII) → β-нафтол
Коричневый RN	(XII) → <i>n</i> -трет-бутилфенол
Коричневый TCN (TNC)	Пикраминная кислота → <i>m</i> -фенилендиамин-4-сульфокислота (смесь 2 частей хромированного с 1 частью нехромированного красителя)
Черный WAN	(IX) → β-нафтол (смесь хромированного и нехромированного красителя)
Черный GGN	(IX) → 1-нафтол-8-сульфокислота ⁵
Черный RRN (шерстяной черный N) ⁶	(II) → β-Нафтол ⁵

⁶ См. стр. 587.⁵ См. стр. 587.

в процессе крашения предотвращается добавлением в ванну альдегидов.³⁴

Цапоновые прочные красители представляют собой хромовые комплексы азокрасителей, аналогичных по строению палатиновым прочным красителям, однако, в отличие от них, они предложены для окраски лаков.

Они получают путем обработки предварительно выделенного азокрасителя фтористым или муравьиным хромом.

В табл. III приведено строение азокрасителей, из которых получают некоторые цапоновые красители.⁵

ТАБЛИЦА III

Азокрасители, соответствующие цапоновым прочным красителям

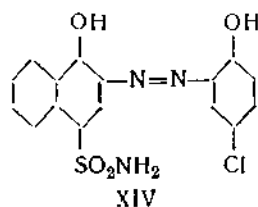
Цапоновые прочные	Азокрасители
Желтый GR	(XII) → ацетоацетанилид
Желтый R	Антрилиловая кислота → (XIII)
Оранжевый G (то же, что и Палатиновый прочно-оранжевый GN)	(XII) → (XIII)
Оранжевый RR (то же, что и Палатиновый прочно-красный RN)	(VI) → (XIII)
Красный BE	5-Нитро-2-аминофенол → (XIII)
Красный GE	(III) + антрилиловая кислота → (XIII)
Фиолетовый BE (кобальтовый комплекс)	5-Нитро-2-аминофенол → β-нафтол
Фиолетовый R	(VI) → β-нафтол
Синий G (хромовый комплекс, кислота красителя)	(VIII) → α-нафтол
Черный NCB	4,6-Динитро-2-аминофенол → 2-нафтол-4-сульфокислота (хромовый комплекс превращается в изопентадециламинную соль)
Черный NC	4,6-Динитро-2-аминофенол → β-тетралол
Черный PF	5-Нитро-2-аминофенол → β-нафтол
Новый черный	5-Нитро-2-аминофенол → β-нафтол (1 атом хрома на 2 моля красителя)

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ НЕЙТРАЛЬНОГО КРАШЕНИЯ

Металлические комплексы для крашения из нейтральных ванн были введены IG, применившей для этой цели азокрасители, содержащие сульфамидные группы вместо сульфогрупп. Указывалось, что они красят шерсть из нейтральных ванн, образуя однородные по оттенку выкраски, прочные к трению и близкие по светопро-

³⁴ Royer, Atick, ам. пат. 2422586.⁵ См. стр. 587.

ности к палатиновым прочным, а по прочности к стирке — к супра-
ноловым красителям



Примером может служить краситель (XIV), который образует с хромом синий комплекс, красящий из нейтральной ванны. Удобным методом хромирования несulfированных красителей является нагревание с формамидом или формиатом аммония, хромовой солью и небольшим количеством воды при 100—120°. ^{1,3}

Перлоновые прочные красители (см. табл. IV), выпущенные IG, являются специальными азокрасителями для нейлона, не содержащими сульфогрупп, и не обладающими избыточным сродством. Красители представляют собой металлические комплексы, образующие выкраски высокой светопрочности. Некоторые из них, содержащие сульфамидные группы, растворимы в воде, остальные применяются в водных дисперсиях. Большинство из них представляет хромовые комплексы, лишь небольшое число является кобальтовыми комплексами (обозначаются Co).

ТАБЛИЦА IV

Строение перлоновых прочных красителей для нейлона

Перлоновый прочный	Азокраситель
Желтый G	Антралиловая кислота → (XIII)
Желтый R (Co)	(III) → ацетоацетанилид
Оранжевый (смесовой) краситель K	(III) + антралиловая кислота → (XIII)
Оранжевый RRS	(III) → <i>m</i> -сульфамидо-(XIII)
Красный G (смесовой) краситель	(III) + 5-нитро-2-аминофенол → (XIII)
Красный B	5-Нитро-2-аминофенол → (XIII)
Красный BS	5-Нитро-2-аминофенол → <i>m</i> -сульфамидо-(XIII)
Красный 3BS (Co)	2-Аминофенол-4-сульфамид → β-нафтол
Фиолетовый RTS	(IV) → 2-нафтол-6-сульфамид
Фиолетовый BT (Co)	5-Нитро-2-аминофенол → β-нафтол
Темносиний RS	(IV) → 1-нафтол-3-сульфамид
Морской синий RS	Темносиний RS + Синий FFB + Зеленый BT
Серый B	5-Нитро-2-аминофенол → β-нафтол

^{1,3} См. стр. 587.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Обзор патентной литературы по растворимым хромовым комплексам азокрасителей до 1939 г. приведен у Бойля. ³⁵ Нижеприведенные примеры иллюстрируют более поздние тенденции в этой области.

Хромовые комплексы, красящие шерсть в желтый цвет, обычно готовятся из красителей, получаемых сочетанием диазотированных производных *o*-аминофенола с арилами ацетоуксусной кислоты или 5-пиразолонами. ³⁶ Хромовые комплексы, дающие желтые выкраски выдающейся прочности к свету, могут быть получены также при сочетании диазотированных *o*-аминофенолов с β-дикетонами, например ацетилацетоном.

Азокрасители, полученные при сочетании (VIII) или аналогичных диазоставляющих с арилацетонитрилами (Ar—CO—CH₂—CN), образуют стабильные хромовые комплексы, которые красят шерсть в различные цвета от желтого до фиолетового. Эти хромовые комплексы содержат один атом хрома на моль азокрасителя и обладают на много большей красящей способностью, чем нехромированные красители. Весьма интересно, что указанные азокрасители и их хромовые комплексы устойчивы при продолжительном кипячении водных растворов со значением pH 1—4, тогда как исходные нитрилы в этих условиях неустойчивы, и азокрасители, получающиеся из ацетоацетанилида, хотя и легко превращаются в частично хромированные красители, разлагаются при кипячении кислых водных растворов, ³⁷ когда их пытаются перевести в полностью хромированные красители. Нитрилы соответственно получают при конденсации эфиров Ar—COOC₂H₅ с ацетонитрилом в присутствии метилата ³⁷ или этилата ³⁸ натрия.

Первичный комплекс, полученный из азокрасителя (например антралиловая кислота → *n*-сульфо-XIII) и соли хрома в слабокислой среде, выравнивается плохо; лишь вторичный кристаллический комплекс, полученный из первичного в сильнокислой среде, красит в чистый и ровный желтый цвет, прочный к мытью и свету. ³⁹

Металлизированные производные пиримидина, которые красят шерсть в ровные прочные тона, получают при сочетании диазотированных *n*-аминофенолов с 1,8-диаминонафталин-4-сульфо-
кислотой

³⁵ Am. Dyestuff Repr. 28, 741 (1939). См. также Crossley, Am. Dyestuff Repr. 28, 487 (1939), обзор по производству металлизруемых красителей (медью, хромом, никелем, кобальтом и железом) и вызываемые металлизацией изменения (сдвиги) спектра поглощения.

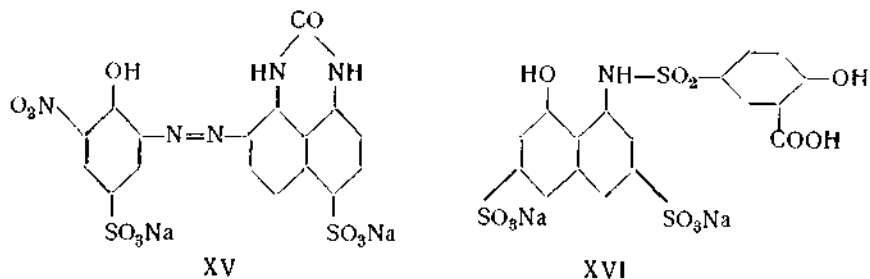
³⁶ Табл. I и II; Mackenzie and American Cyanamid, ам. пат. 2305095.

³⁷ Long, JACS 69, 990 (1947).

³⁸ Dorsch, McElvain, JACS 54, 2960 (1932).

³⁹ Kuhlmann, англ. пат. 544673.

той и последующем фосгенировании. Примером может служить хромовый комплекс (XV)



Оранжевые и красные тона получаются при крашении хромовых комплексов, в которых второй компонентой служит 2,4-диоксилинолин.⁴⁰

Хромовые комплексы, полученные нагреванием лактата хрома с азокрасителями из диазотированной пикраминовой кислоты или (I) и производных Н-кислоты типа (XVI), красят шелк в прочный синий цвет. Медные и медно-хромовые комплексы дают фиолетовые тона при печати по хлопку и вискозе.⁴¹ При обработке азокрасителя (VI → Чикаго-кислота) водным раствором основного ацетата хрома, подкислении серной кислотой и кипячении в течение 15 часов получается хромовый комплекс, который может быть выделен высаливанием. Этот комплекс красит шерсть в яркий синий цвет.⁴²

При сочетании диазотированной 2,3,6-трихлоранилин-5-сульфо-кислоты с 5,8-дихлор-1-нафталином в содовой среде образуется азокраситель, содержащий два гидроксила в *o*-положениях к азогруппе; растворимый хромовый комплекс этого красителя получается при кипячении с натриево-хромовой солью винной кислоты и красит шерсть в прочные синие тона.⁴³

Хромовый комплекс красителя (II → 2-амино-6-метоксинафталин) красит шерсть в чистый желтовато-зеленый цвет и обладает хорошей прочностью к свету и валке.⁴⁴

Первичные дисазокрасители $A^1 \rightarrow C \leftarrow A^2$ (где C — резорцин или 1,5-диоксинафталин, а A^1 — *o*-аминофенол) также пригодны для получения из них металлических комплексов. Краситель (III → резорцин ← кислота Лорана) образует коричневый хромовый комплекс; другие красители этого типа красят шерсть обычно в различные оттенки коричневого цвета и обладают хорошей и отличной прочностью к свету.⁴⁵

⁴⁰ Crossley, Am. Dyestuff Repr. 27, 124 (1938).

⁴¹ Dugand, Huguenin, англ. пат. 493883.

⁴² West, Lewis, ам. пат. 2421737.

⁴³ Ciba, англ. пат. 541692.

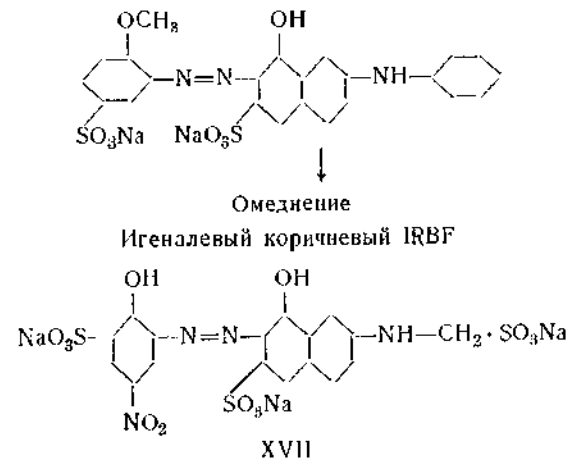
⁴⁴ Ciba, англ. пат. 589146; ам. пат. 2456230.

⁴⁵ Crossley, Shafer, ам. пат. 2034390; 2086854; 2120799

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ КРАШЕНИЯ КОЖИ

Были описаны медные комплексы, пригодные для крашения кожи. Так, Игеналевый коричневый IRBF (IG) представляет собой медный комплекс моноазокрасителя из *o*-анизидин-4-сульфо-кислоты и фенол-γ-кислоты, полученный при нагревании красителя в водном растворе сульфата меди и аммиака. Красят также и другими коричневыми красителями, которые известны в продаже под названием Игеналевые коричневые IRB (IG) и обладают как хорошей тронцаемостью и выравнивающей способностью при крашении дубленой и хромовой кожи, так и хорошей прочностью.³ Полиазокрасители этого типа получают при сочетании *m*-диаминов, оксиаминов или оксибензолов, способных к сочетанию по крайней мере дважды, с двумя диазотированными аминами, из которых первый содержит гидроксильную, алкоксильную или карбоксильную группу в *o*-положении к аминогруппе, а второй может быть диазосоединением, полученным из аминодифениламиносульфо-кислоты с какой-либо средней компонентой.

Дисазокраситель может сочетаться далее, образуя трисазокраситель коричневого или черного цвета. Например, резорцин сочетается с диазотированной 2-аминофенол-3-сульфо-кислотой, превращается в медный комплекс, который затем сочетается с одним молекулой диазотированного 4-амино-4-нитродифениламина и одним молекулой диазотированного анизидина; в патенте⁴⁶ указывается, что полученный трисазокраситель может дальше сочетаться с диазотированным *p*-нитроанилином, однако место сочетания не установлено



Некоторые из хромовых комплексов для шерсти пригодны для крашения кожи. Фирмой IG выпущены в продажу некоторые пала-

³ См. стр. 587.

⁴⁶ IG, англ. пат. 519326.

тиновые прочные красители для крашения кожи под названием эрганиловых красителей. Эрганиловый серый GG, выпущенный в 1943 г., получается при кипячении водного раствора моноазокрасителя (XVII) с фтористым хромом в течение 10 часов. Ровные зеленовато-серые выкраски по хромовой коже и замше обладают хорошей прочностью к свету, кислотам и щелочам.³ Ряд эрганиловых красителей приведен в табл. V.

ТАБЛИЦА V

Азокрасители, соответствующие эрганиловым красителям

Эрганиловый	Азокраситель
Желтый RCN	<i>m</i> -Толлидин \rightleftharpoons 2 моля (2'-окси-3'-карбоксо-5'-сульфо-XIII)
Оранжевый GGC	Метаниловая кислота \rightarrow 8-оксихинолин
Синий BCC	2 моля 6-хлор-2-аминофенол-4-сульфокислоты \rightarrow ди- <i>J</i> -кислота
Светопрочно-коричневый C	5-Амино-3-сульфосалициловая кислота \rightarrow резорцин
Красно-коричневый C	Азоловый коричневый для печати 3RL
Медиум коричневый C	(XII) \rightarrow 4-Хлор- <i>m</i> -фенилендиамин
Темно-коричневый C	4,6-Динитро-2-аминофенол- <i>m</i> -фенилендиамин-4-сульфокислота
Темно-коричневый CN	4,6-Динитро-2-аминофенол \rightarrow резорцин \leftarrow <i>o</i> -толуидин-5-сульфокислота
Серый GG	(XVII)
Серый BC	<i>o</i> -Анизидин \rightarrow 1,7-диоксинафталин-3-сульфокислота ⁶
Черный C	(IX) \rightarrow резорцин \leftarrow (IV)

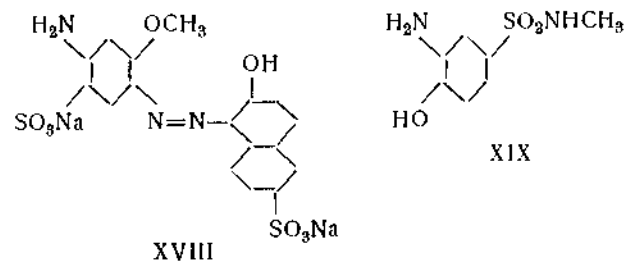
Подобно другим сульфокислотам, металлические комплексы красителей при определенных условиях могут образовывать арил-аминовые соли при обработке ариламинами или их хлоргидратами. Эти соли не растворимы в воде, но растворимы в спирте и других органических растворителях и могут применяться как спирторастворимые красители. Указывается, что соли, осаждающиеся при добавлении дизамещенного гуанидина к металлическим комплексам *o*-оксиазокрасителей, используются при крашении бумаги, шерсти и кожи.⁴⁷ Оливково-коричневый железный комплекс красителя (XII \rightarrow 1,3-диоксинафталин \leftarrow *p*-нитроанилин), осаждающийся в присутствии Fe(OH)₃, является красителем для кожи.

МЕДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ХЛОПКА

Прочность окрасок субстантивными красителями на хлопке в ряде случаев может быть улучшена при последующей обработке окрашенного материала медными или хромовыми солями. Однако

такой прием представляет собой совершенно очевидное неудобство, как дополнительная операция при крашении, поэтому большим достижением в технологии прямых красителей явилось производство растворимых медных координационных комплексов азокрасителей, применимых для крашения целлюлозных волокон при однофазном прямом крашении, причем выкраски обладают высокой прочностью к свету (6—7). К этому типу красителей относятся некоторые из дуразоловых (ICI) (например Дуразоловый прочно-рубиновый, Дуразоловый прочно-фиолетовый 2В и Дуразоловый прочно-голубой 2G),²⁸ сириусовых и сириусовых супра-красителей (IG) и хлорантинных прочные красители (Ciba). Они обладают обычными структурными особенностями субстантивных красителей и способны к образованию стабильных координационных комплексов с металлами.

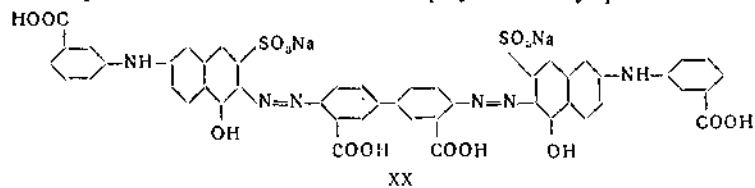
Стало известно² строение некоторых медных комплексов в ряду сириусовых и сириусовых супра-красителей, выпускаемых IG. Сириусовый супра-рубиновый BBL (медный комплекс дисазокрасителя: два моля *o*-анизидин-4-сульфокислоты \rightleftharpoons карбонил-*J*-кислота) имеет прочность к свету 7. Сириусовый супра-красно-фиолетовый RL представляет собой медный комплекс дисазокрасителя, полученного фосгенированием моноазокрасителя (XVIII). Медный комплекс поступает в продажу в виде аммониевой соли сульфокислоты. Он обладает светопрочностью (7—8), с которой может сравниться только светопрочность антрахиноновых кубовых красителей. Сириусовый супра-фиолетовый BL представляет собой медный комплекс дисазокрасителя (два моля XIX \rightleftharpoons ди-*J*-кислота). Сириусовый супра-голубой FBGL является медным комплексом, полученным при продолжительном перемешивании смеси дисазокрасителя (ϵ -кислота \leftarrow дианизидин \rightarrow фенол-*J*-кислота), сульфата меди, ацетата натрия и воды.



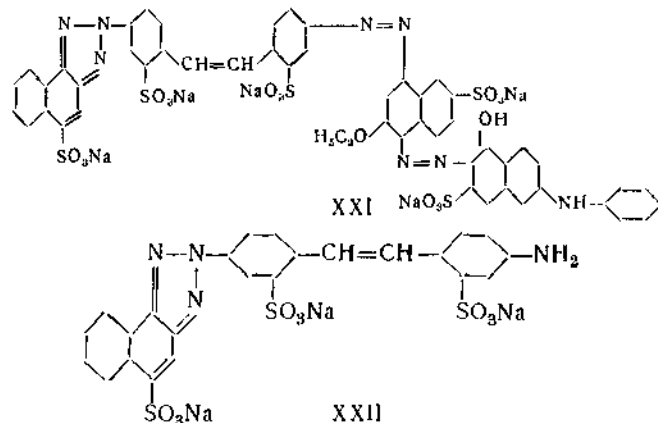
Гомогенная смесь сушится в вакууме при 120—125°. Сириусовый супра-голубой GL, имеющий светопрочность 7, но прочность к мытью только 1—2, является медным комплексом Дианилового голубого G, полученного при смешении красителя с водным раствором сульфата меди и аммиака в смесителе типа Бекер-Перкина в гомогенную массу и высушивании пасты в вакууме при 120—125°. Обработка

³ См. стр. 587.⁶ См. стр. 587.⁴⁷ D a u d t, H a n p i n t and du Pont, ам. пат. 2165034.²⁸ См. стр. 600.² См. стр. 587.

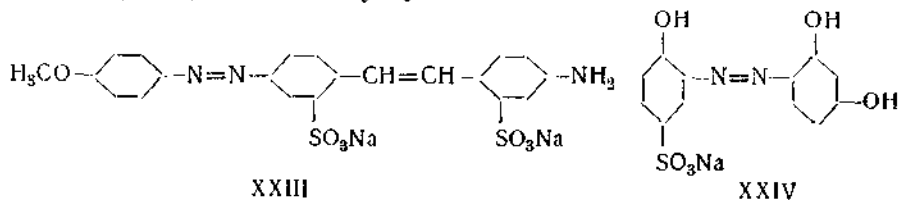
дисазокрасителя (XX) аммиачным раствором сульфата меди при 90° дает Сириусовый супра-голубой 3RL, который имеет светопрочность 6 в сочетании с хорошей прочностью к мытью (3) и является прямым красителем для хлопка. Сириусовый супра-зеленый BTL



является ценным дополнением в ряду прямых красителей для хлопка;³ он дает ровные выкраски по хлопку, вискозе и смесям хлопка и вискозы с шерстью, обладающие выдающейся прочностью к свету (6—7) и прочностью к мытью (3—4) при 40°. Он может быть получен при нагревании (XXI) с водным раствором сульфата меди, ацетата натрия и уксусной кислоты в автоклаве при 120—125° в течение 2—3 часов



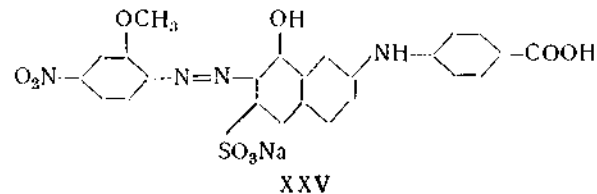
Необходимый для синтеза (XXI) триазол (XXIII) получается при окислении аммиачным раствором сульфата меди аминоазосоединения из 4-нитро-4'-аминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и нафтионовой кислоты с последующим восстановлением нитросоединения в амин (XXII) железом и уксусной кислотой



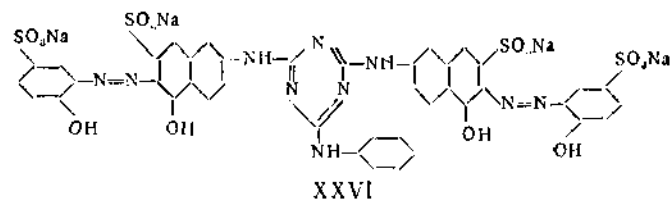
³ См. стр. 587.

Аминопроизводное сочетается с 2-этокси-1-нафтиламин-6-сульфокислотой и фенол-1-кислотой, образуя (XXI). Сириусовый зеленый GT представляет собой медный комплекс красителя (XXIII → 2-этокси-1-нафтиламин-6-сульфокислота → N-3'-карбоксифенил-1-кислота).⁶ Сириусовый супра-коричневый BRS, имеющий прочность к свету 6 и к другим воздействиям 2—3, является медным комплексом трисазокрасителя, причем омеднению подвергается промежуточный продукт при получении красителя. Моноазокраситель (XXIV) превращается в медный комплекс при нагревании до 85° со щелочным раствором сульфата меди и последующим осаждением кислотой. Трисазокраситель затем получается по схеме: медный комплекс (XXIV) ← бензидин → салициловая кислота. Сириусовый супра-коричневый BRLN является аналогичным красителем, в котором вместо салициловой кислоты применяется смесь ее (82%) с о-крезотиновой кислотой (18%).²

При сочетании амидо-G-кислоты с м-толуидином, конденсации с *n*-нитробензолхлоридом, восстановлению и сочетании с медным комплексом (XXIV) получается Сириусовый супра-коричневый 5G. Сириусовый супра-оливковый GL является медным комплексом трисазокрасителя (XXIII → 2-этокси-1-нафтиламино-6-сульфокислота → ацетил-S-кислота). Сириусовый супра-серый VGL представляет собой медный комплекс трисазокрасителя, полученного восстановлением (XXV)² щелочным раствором глюкозы



Хлорантиновый прочно-рубиновый RLL (Cb) является медным комплексом азокрасителя (XXVI),⁴⁸ содержащего циануровое кольцо



В новейшей патентной литературе имеется достаточно доказательств важности этого нового класса металлируемых прямых красителей для хлопка.

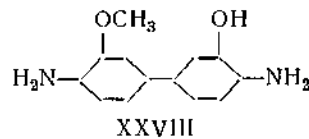
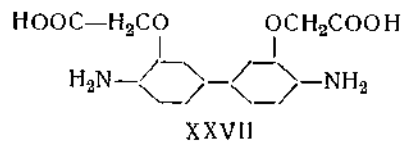
⁶ См. стр. 587.

² См. стр. 587.

⁴⁸ Ссылка 25, гл. XVI.

Желтый медный комплекс для крашения хлопка и вискозы получается связыванием одного моля дегидротиотолуидинсульфокислоты и одного моля 3'-(или 4')-амино-1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновой кислоты при помощи фосгена или хлористого цианура, сочетанием с диазосоединением, имеющим орто-расположенную карбоксильную группу и превращением его в металлический комплекс.⁴⁹

3,3'-Диоксибензидин и бензидиндиоксиуксусная кислота (XXVII) также служат для приготовления медных комплексов. Так, желтые и оранжевые красители для хлопка и вискозы из бисдиазотированного (XXVII) могут быть превращены в медные комплексы или обработаны металлическими солями на волокне.⁵⁰ С этой же целью может быть использован 3-окси-3'-метоксибензидин (XXVIII)⁴²



o-Дианизидин частично деметилируется, образуя (XXVIII), при продолжительном кипячении с 65% серной кислотой при 140°. Дисазокраситель из бисдиазотированного дианизидина (или *o*-диэтоксидибензидина) дает медные комплексы в том случае, когда вторая компонента является нафтолом или аминафтолсульфокислотой и сочетание прошло в *o*-положение, как, например, в красителе (*z*-кислота ← дианизидин ← Чикаго-кислота). При кипячении этого красителя с водным раствором сульфата меди и аммиаком в течение непродолжительного времени получается синий комплекс, который может быть выделен высаливанием.⁵¹ В том случае, когда одна из концевых компонент является моноазокрасителем (анилинсульфокислота $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$ S-кислота), замыкание триазолового кольца и образование медного комплекса может быть проведено в одну стадию.⁵²

Окраски на хлопке медными комплексами из *o*-окси-*o'*-метоксиазосоединений получаются значительно ярче в том случае, когда к раствору медных солей в аммиаке, служащему для образования комплекса, добавляется металлическая медь.⁵³

⁴⁹ Ciba, англ. пат. 515099.

⁵⁰ IG, англ. пат. 518896; см. также Ciba, ам. пат. 2427537; 2426977; 2427534; 2424066; 2428130; 2476261.

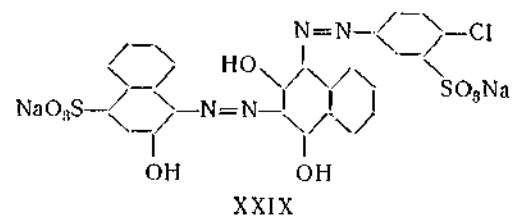
⁴² См. стр. 610.

⁵¹ du Pont, англ. пат. 575437; 575475; ам. пат. 2437699; см. также Ciba, англ. пат. 609299; 609302; Schedler, Whalley, Clayton Aniline Co, англ. пат. 608115; 613939; 615210; 628028; Sandoz, англ. пат. 597130; 633206; швейц. пат. 243334.

⁵² American Cyanamid, ам. пат. 2390480.

⁵³ Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2400092.

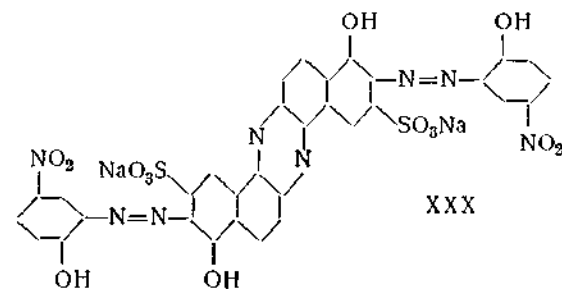
1,3-Диоксинафталин пригоден для получения дисазокрасителей (например XXIX), способных давать комплексы с металлами и субстантивных к хлопку⁵⁴.



Продукты конденсации диамида 2-нафтол-6-карбоновой кислоты с бензидином или моноамида с J-кислотой сочетаются с *o*-аминофенолсульфокислотами и превращаются в медные комплексы, которые являются красными красителями для хлопка.⁵⁵

Дисазокрасители, способные превращаться в медные комплексы, получают при сочетании фосгенированной J-кислоты с одним молем диазотированной антравиловой кислоты и одним молем диазотированной 6-хлор-2-аминофенол-4-сульфокислоты; указывается, что получающийся при этом синевато-красный краситель обладает исключительной прочностью и субстантивностью.⁵⁶

Тетракисазокраситель из двух молей 4-амино-4'-оксиазобензол-3,3'-дикарбоновой кислоты и ди-J-кислоты образует металлические комплексы, пригодные для крашения хлопка и для печати.^{56a}



Еще одним примером красителей, пригодных для получения медных комплексов, в которых в качестве второй компоненты применяется производное J-кислоты, является (XXX).

Медный комплекс дисазокрасителя (XXXI) красит хлопок в красно-фиолетовый цвет. Первая компонента представляет собой

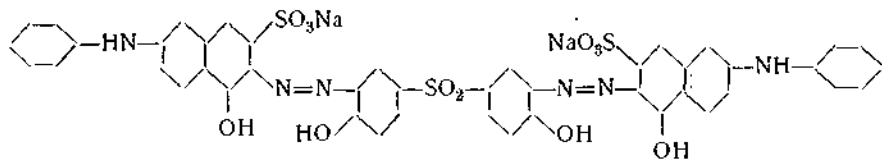
⁵⁴ Straub, Brassel, Mayer and Ciba, ам. пат. 2408961; Kuhlmann, англ. пат. 540125.

⁵⁵ IG, англ. пат. 519326.

⁵⁶ Geigy, англ. пат. 562641.

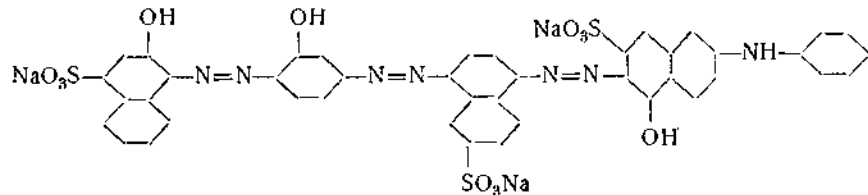
^{56a} Ciba, англ. пат. 616977.

интересное видоизменение обычного производного *o*-аминофенола, а именно симметрично замещенный дифенилсульфон



XXXI

Трисазокраситель (XXXII) дает медный комплекс, который красит вискозу и хлопок в синий цвет, прочный к свету и мытью



XXXII

Медный комплекс может быть получен по схеме: 1-нафтиламин-6-сульфокислота \leftarrow 2,5-диаминофенол \rightarrow 2-нафтол-4-сульфокислота; продукт омедняется и сочетается с фенол-*J*-кислотой (в пиридиновом растворе).

Применяя в качестве концевой компоненты моноазокраситель (5-аминосалициловая кислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ *J*-кислота), получают зеленоватый серо-синий краситель.⁵⁷

Серые и зеленые трисазокрасители, например получаемые по схеме салициловая кислота \leftarrow Д \rightarrow П \rightarrow *N*-замещенные *J*- или γ -кислоты, переводятся в медные комплексы.

Другой схемой, приводящей к получению синих красителей, является: *o*-аминофенол \rightarrow 2,5-диметокси (или этокси)-анилин \rightarrow ариламин \rightarrow *J*-кислота или 1-арилазо-*J*-кислота. Красители могут омедняться непосредственно или на волокне; в некоторых случаях медный комплекс моноазокрасителя может диазотироваться и использоваться для второго сочетания.⁵⁸

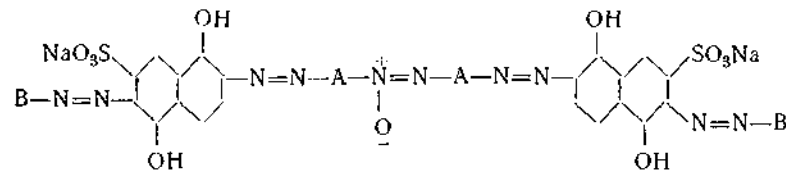
Металлические комплексы для крашения хлопка могут быть приготовлены из стильбеновых азокрасителей. Однако, в то время как собственно стильбеновые красители дают обычно желтые, оранжевые или коричневые выкраски, характеризующиеся своей прочностью к свету, медные комплексы таких красителей, содержащих

обычные металлизруемые группы, дают прочные к свету выкраски коричневого, серого, оливкового и зеленого цвета.

Одна группа зеленых металлизруемых дисазокрасителей синтезируется на базе 2-алкокси-Клеве-кислоты в качестве средней компоненты.

Первой компонентой может служить аминостильбенонафто-триазол.⁵⁹

Немногочисленные продажные красители, получаемые из 1,5-диоксинафталина, являются моноазокрасителями, однако описаны также медные комплексы тетракисазокрасителя типа (XXXIII)



XXXIII

Азоксигруппа получается при восстановлении нитрогруппы в А. Как А, так и В являются ароматическими радикалами, содержащими металлизруемые группы в *o*-положении.

Фирма IG синтезировала красители для хлопка, содержащие одновременно медь и трехвалентный хром, которые обладают повышенной прочностью к свету и к мытью.

⁵⁹ IG, англ. пат. 503576.

⁵⁷ Sandoz, англ. пат. 571334; ам. пат. 2427539, 2472965. См. также швейц. пат. 227497—506.

⁵⁸ Geigy, англ. пат. 551278; швейц. пат. 215059—67. См. также швейц. пат. 226608—18.

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КРАСИТЕЛЕЙ

Изучая ферроцианиды, феррицианиды и амминосоединения, Вернер (1891) высказал предположение, что в некоторых случаях, когда основные валентности атома насыщены, он тем не менее может комбинироваться или координироваться с другими атомами, группами или молекулами, образуя комплексы. Максимальное число атомов, групп или молекул, которое может быть таким образом присоединено к центральному атому (координационное число), обычно равно четырем или шести. При координационном числе 6 вокруг центрального атома образуется октаэдрическая симметричная конфигурация; при координационном числе 4 возможна плоскостная или тетраэдрическая конфигурация. Комплекс в целом может быть нейтральным или обладать свойствами аниона или катиона. Величина заряда комплекса и его знак зависят от характера частиц, связанных с центральным атомом в координационной сфере. Электронная интерпретация строения вернеровских соединений основана на структуре внешней электронной оболочки центрального атома и его тенденции к приобретению электронной конфигурации ближайшего благородного газа.^{1, 2}

Комплексные соединения легко образуют те металлы, ионы которых имеют незаполненные внутренние электронные оболочки и являются хорошими акцепторами электронов. Атомы, группы или молекулы соединяются с центральным атомом ковалентно, образуя вернеровскую «первую сферу координации»; связь может быть нормально ковалентной или координационно ковалентной. Электронное взаимодействие между частицами, связывающимися с центральным атомом, определяет величину и знак заряда комплекса, благодаря которому последний способен образовать соли с анионами или катионами. Необязательно, чтобы центральный атом связывал теоретически возможное число групп; он может быть и координационно ненасыщенным.

Соединения хрома. Трехвалентный хром имеет координационное число 6; в дополнение к трем атомам, связанным электронно, атом хрома может присоединять к себе 6 атомов или групп ковалентно.

¹ О современных воззрениях на структуру координационных соединений см. Fernelius in *Frontiers in Chemistry*, т. V, Interscience Publishers, New York, 1948.

² См. также Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат, 1947; JCS 1461 (1948).

Ниже приводится семь групп возможных комплексных соединений хрома, где G означает нейтральную группу или молекулу, как, например, воду, аммиак или азогруппу, которые отдают пару электронов центральному атому; X — одновалентный анион, а M — одновалентный металл или другой катион.

Так как атомный номер хрома 24 и ион хрома имеет электронную структуру 2, 8, 11, образование координационного комплекса при присоединении 12 электронов не приводит к возникновению электронной структуры криптона вокруг центрального атома металла; в данном случае для этого не хватает трех электронов, в отличие от соответствующих комплексов кобальта, в которых кобальт (атомный номер 27) имеет электронную структуру криптона

Тип	Пример
1. $[\text{Cr}6\text{O}]^{+++}\text{X}_3^{---}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
2. $[\text{Cr}5\text{GX}]^{++}\text{X}_2^{--}$	$[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$
3. $[\text{Cr}4\text{G}2\text{X}]^{+}\text{X}^{-}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
4. $[\text{Cr}3\text{G}3\text{X}]$	$[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
5. $[\text{Cr}2\text{O}4\text{X}]^{-}\text{M}^{+}$	$\text{Na}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OOC}-\text{COO})_2]$
6. $[\text{CrG}5\text{X}]^{-}\text{M}_2^{++}$	$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]$
7. $[\text{Cr}6\text{X}]^{---}\text{M}_3^{+++}$	$\text{K}_3[\text{CrF}_6]$

Медные комплексы. Нормальное координационное число меди (атомный номер 29) равно 4. В комплексах одновалентной меди у центрального атома металла для образования электронной структуры криптона не хватает одного электрона. Двухвалентная медь образует следующие типы координационных соединений:

- 1) $[\text{Cu}(\text{G}_4)]\text{Cl}_2$; 2) $[\text{Cu}(\text{G}_3)\text{X}]\text{Cl}$; 3) $[\text{Cu}(\text{G}_2)\text{X}_2]$;
4) $\text{M}[\text{Cu}(\text{G})\text{X}_3]$; 5) $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{X})_4]$

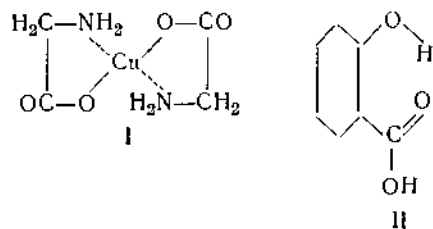
СОЕДИНЕНИЯ С ХЕЛАТОВОЙ СВЯЗЬЮ

Возможен случай, когда координационная связь образуется между двумя атомами, уже составляющими часть одной и той же молекулы. В результате в молекуле образуется гетероциклическое кольцо, как, например, в случае медных комплексов глицина (I) и ацетилацетона. Подобная связь называется хелатовой (от греческого слова $\chi\eta\lambda\alpha\eta$ — клешня).³

Известно также трех- и четырехкратное присоединение молекулы к атому металла, например, α -, β -, γ -триаминопропан замещает три

³ Morgan, Drew, JCS 117, 1457 (1920); Diehl, Chem. Revs. 21, 39 (1937).

молекулы аммиака в кобальтамминах. Внутримолекулярная водородная связь, например в салициловой кислоте (II), также является примером хелатовой связи



Такие «хелатовые» кольца являются шестичленными; они могут стабилизироваться, благодаря резонансу двух электронных структур.⁴ Протравные красители, содержащие остатки салициловой кислоты, *o*-оксиазогруппы и *o*-оксикарбонильные группы, характеризуются наличием хелатового кольца, образованного водородной связью; в процессе протравного крашения водородный атом, участвующий в образовании этой связи, замещается атомами металлов, образующими координационные комплексы.

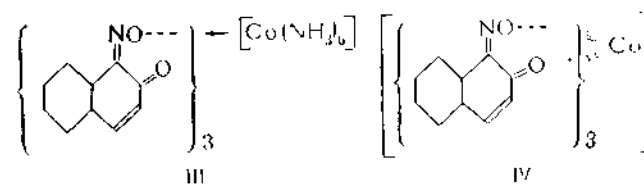
Координационные соединения, содержащие хелатовую связь, часто обладают необычной окраской, малой растворимостью в воде, растворимостью в органических растворителях, летучестью (без заметного разложения), а также отсутствием способности к диссоциации; металл, входящий в состав комплекса, не обнаруживается обычными аналитическими реакциями. В качестве примера можно указать, что ториевое производное ацетилацетона перегоняется без разложения, а некоторые медные соли β -дикетоннов, *o*-оксиазосоединений и т. д. могут быть перекристаллизованы из органических растворителей.

Некоторые соединения с хелатовой связью (например хлорофилл и гемоглобин) играют важную роль в биологических окислительно-восстановительных системах; изучались также некоторые синтетические хелатовые соединения (например кобальтовое производное салицилового альдегида и этилендиамина), являющиеся переносчиками кислорода.⁵

Красители, образующие стабильные координационные комплексы с металлами, относятся к трем основным типам: 1) азокрасителям, 2) хиноноксима́м и 3) оксиантрахинонам. Общей особенностью их является наличие одной или более хелатовых групп; обычно образование хелатового кольца происходит между азо- и карбонильной группой и атомом металла, ковалентно присоединенного к кислородному атому фенольной или энольной групп. Строение металлических

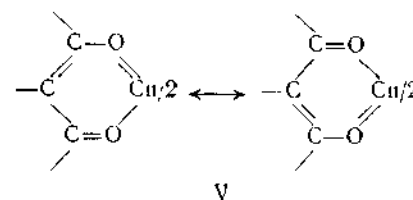
комплексов красителей было установлено работами Пфейфера, Морган, Майн Смита^{6, 6a} и Дрю.

Гексамминокобальтихлорид реагирует с натриевой солью 1-нитрозо-2-нафтола в водном растворе при комнатной температуре, образуя малорастворимый, окрашенный в темнозеленый цвет комплекс (III)



Последний при нагревании до 40° теряет весь аммиак и количественно превращается в стабильный кобальтовый лак (IV), из которого уже нельзя выделить кобальт при действии аммиака или щелочи. Лак не способен снова присоединять аммиак, и координационное число кобальта поэтому насыщается тремя молями нитрозо-нафтола, реагирующего в тауомерной форме 1,2-нафтохинонмонооксима. Каждая молекула красителя следовательно ведет себя как хелатовая группа, причем и кетонная и изонитрозная часть «клешни»⁶ находится в непосредственной связи с центральным атомом кобальта.^{6, 7}

Кальвин и Вильсон⁸ произвели количественное изучение влияния структурных факторов на стабильность соединений с хелатовой связью. Они определили стабильность и способность к диссоциации двадцати одного комплексного соединения, полученных из ацетилацетона, салицилового альдегида и 2-нафтол-1- и 3-альдегида, в которых двухвалентная медь связана с четырьмя атомами кислорода. Их основной характер и резонансный эффект с участием меди имеют важное значение для определения стабильности соединений. Важной особенностью этого типа хелатовых соединений является наличие полностью сопряженного 6-членного цикла (V), аналогичного бензолу, пиридину или солям пирилия



⁶ Ber. 44, 2653 (1911); Ann. 398, 139 (1913). Morgan, Main Smith, JCS 119, 704 (1921); 125, 1731 (1924).

^{6a} См. также Pfitzner, Angew. Chem. 62, 242 (1950).

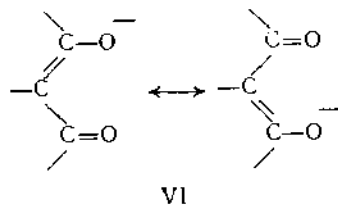
⁷ Morgan, Main Smith, J. Soc. Dyers Colourists 41, 233 (1925).

⁸ JACS 67, 2003 (1945).

⁴ Rodebush in Advances in Nuclear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry, Interscience Publishers, стр. 151, New York, 1945.

⁵ Calvin и др., JACS 68, 2254 (1946).

Рассматривалась также геометрия электронных орбит металла с точки зрения ее влияния на различия в способности отдельных металлов к образованию хелатовой связи. Кальвин и Вильсон рассчитали порядок связи C=C в трехуглеродной системе, образующей конъюгированную цепь между двумя атомами кислорода в четырех типах изучавшихся ими соединений, и показали, что уменьшение двоясвязности атомов углерода вызывает снижение стабильности медных комплексов при постоянной кислотности соединений, образующих хелатовую группировку



VI

Они пришли к выводу, что выравнивание связей в энولاتном ионе (VI) сказывается в большей степени в случае координационной связи с медью, чем в случае водородной связи.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЗОГРУППЫ

Сама по себе азогруппа не способна давать устойчивые комплексы с металлами, если при этом не образуется хелатовой связи.

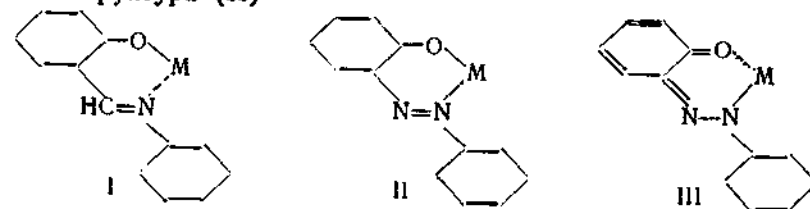
Протравные красители должны поэтому иметь гидроксильную, амино- или иную группу в *o*-положении к азогруппе, что делает возможным участие металла в образовании хелатовой связи. При этом только один атом азота азогруппы участвует в координации. Медные комплексы могут быть представлены структурами, в которых оба атома азота азогруппы участвуют в образовании координационной связи с атомами металла,⁹ однако такие комплексы необходимо рассматривать как резонансные гибриды азо- и хинонгидазонной форм. Возможность образования металлических комплексов указывает на *транс*-расположение остатков, связанных с азогруппой.¹⁰ По аналогии с металлическими производными салицилиденанилина (I), в которых координация металла M¹¹ и атома азота должна приводить к образованию 6-членного хелатового кольца, для металлических комплексов *o*-оксиазокрасителей обычно прини-

⁹ Beech, Drew, JCS 608 (1940).

¹⁰ Elkins, Hunter, JCS 1598 (1935).

¹¹ M представляет собой долю моля атома, участвующего в образовании хелатовой связи.

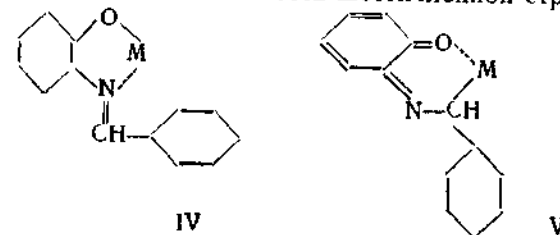
мается структура (II)



Однако структуры (I) и (II) не являются аналогами в строгом смысле, так как азометиновая группа содержит только один донорный атом. Изучение стереохимических свойств хелатовых соединений¹² показало, что 6-членное хелатовое кольцо обладает несколько большей стабильностью, чем 5-членное, и значительно большей, чем 7-членное. Доказательством преимущества структуры (II) служат стабильность металлических комплексов, их растворимость в органических растворителях, сравнительно низкая температура плавления, указывающие, что они представляют собой резонансные гибриды азо-(II) и хинонгидазонной структуры (III). Резонанс делает необходимым наличие копланарной конфигурации хелатового кольца, включающего атом металла. Введение второй гидроксильной группы в *o*-положение к азогруппе и одной или более сульфогрупп значительно усложняет конфигурацию комплекса металл — азокраситель, однако ароматические ядра располагаются вокруг азосвязи в пространстве таким образом, что становится возможным образование координационного комплекса.

При написании формул, предложенных Дрю и другими авторами для комплексов красителя, координационная связь обозначается пунктирными линиями. Это позволяет легко определять заряд комплекса, однако по существу нет различия между ковалентными связями, изображенными пунктирной или сплошной линиями.

Рассматривая строение координационных медных комплексов *o*-оксиазокрасителей, Дрю и Ландквист¹³ пришли к выводу, что, вообще говоря, в некоторых случаях не исключена возможность существования пятичленных циклов; согласно Барроу, медные комплексы бензилиден-*o*-аминофенола, повидимому, имеют структуру (IV), хотя и не исключена возможность шестичленной структуры (V)



¹² Cp. Lassetre, Chem. Revs. 20, 267 (1937); Wulf, Liddell, JACS 57, 1469 (1935).

¹³ JCS 292 (1938).

Когда суммарное число электронов атома металла и координированного с ним азосоединения меньше, чем число, необходимое для образования стабильного комплекса (33 для хрома, 35 для меди, 36 для кобальта), координационно ненасыщенные комплексы обладают способностью присоединять молекулы воды, аммиака и т. д. При получении индивидуальных комплексов металла с красителем чаще всего присоединяется вода; при протравном крашении электронно-донорные группы протеина или целлюлозы могут присоединяться к атому металла, образуя стабильный комплекс: металл—краситель—волокно.

Эрсбергер и Броне¹⁴ сравнивали спектры поглощения ряда производных фенилазо-*n*-крезола, β -нафтола и α -нафтиламина, содержащих в фенильном ядре метильную, нитрогруппу или атом хлора, со спектрами их медных, никелевых и кобальтовых производных. Металлические комплексы обладают новой полосой поглощения в видимой области, приписываемой наличию металла, однако металл, по видимому, оказывает незначительное влияние на хромофоры красителя. С другой стороны, новая полоса в спектре металлических комплексов красителей занимает определенное положение для данного металла независимо от того, с каким красителем он связан; краситель следовательно не влияет на ее положение, и появление новой полосы не вызывается колебательными процессами во всей молекуле.

Положение максимума поглощения новой полосы не соответствует максимуму поглощения водных растворов простых солей металла.

Результаты определения молекулярного веса некоторых металлических комплексов красителей, полученные криоскопическим методом (в бензоле), показывают, что соединения никеля являются мономолекулярными и недиссоциированными. Соединения кобальта являются бимолекулярными. Соединения меди, вероятно, мономолекулярны и недиссоциированы.

Истинные протравные красители иногда определяют как красители, которые образуют лаки с металлическими протравами, не претерпевая при этом окисления. Однако с целью рассмотрения строения их металлических комплексов они могут быть подразделены на три группы: а) *o*-оксиазосоединения; б) азокрасители, у которых получение лака сопровождается окислением с образованием хиноидной структуры, и в) азосалициловые кислоты.

о-ОКСИ- и о,о'-ДИОКСИАЗОКРАСИТЕЛИ

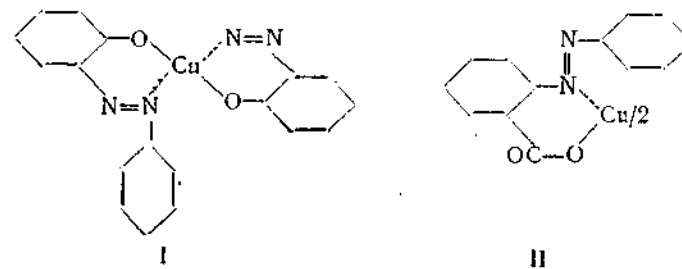
Некоторые металлические производные этих соединений кристаллизуются и легко могут быть получены в аналитически чистом виде. В таких случаях строение комплекса может быть установлено без

¹⁴ J. Org. Chem. 6, 338 (1941).

затруднений. Комплексы некоторых красителей, содержащих сульфогруппы, получаются только в аморфном состоянии. Очистка этих продуктов не дает достаточно определенных результатов и основывается на удалении побочных веществ путем экстракции растворителями, в которых они более растворимы, чем металлический комплекс. Степень их чистоты может быть оценена путем количественного определения содержащегося в комплексе металла, кристаллизационной и координационной воды, серы, азота и других элементов. Важные указания по способам получения и очистки металлических комплексов азокрасителей приведены в работах Дрю.

Медные комплексы. Гендлер и Смит¹⁵ получили в кристаллическом состоянии большое число медных комплексов производных фенилазо- β -нафтола, содержащих в *o*-, *m*- и *n*-положениях фенильного ядра метильные, метоксильные, этоксильные группы и хлор. Комплексы содержат стабильное 6-членное кольцо (I). В тщательно измельченном состоянии эти вещества окрашены в коричневый цвет; кристаллы обладают зеленым или пурпурным блеском. Растворимость их меняется в значительно большей степени, чем остальные свойства; наибольшей растворимостью обладают *o*-замещенные фенилазопроизводные — они настолько растворимы в диоксане, бензоле и др., что кристаллизация их становится в высшей степени затруднительной. Все комплексы растворимы в пиридине и разлагаются при действии концентрированной серной кислоты.

Дрю и Ландквист¹³ описали медные комплексы *o*-окси-, *o*-карбоксо-, *o*,*o'*-диокси-, *o*-окси-*o'*-карбоксо- и *o*,*o'*-дикарбоксоазосоединений ряда бензола, нафталина и производных *o*-оксиазосульфокислот. Как указывалось также и другими исследователями, *o*-оксиазосоединения образуют координационные медные соединения типа (I)

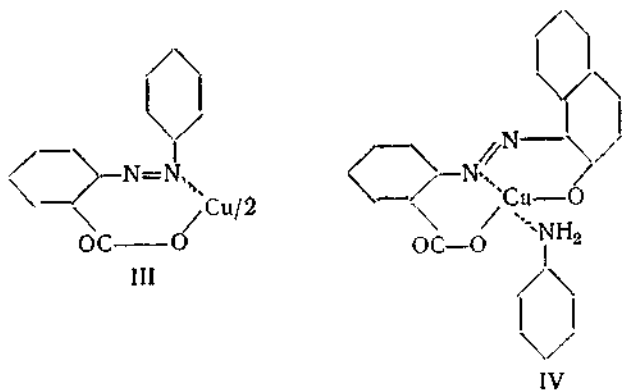


o-Карбоксильная группа в азобензоле по своей способности образовывать соединения с хелатовыми связями напоминает *o*-оксигруппу. Металлические комплексы могут иметь копланарную 6-членную структуру или непланарную 7-членную (III); присоединение металла к азосоединениям менее прочно, чем к *o*-оксиазосоединениям.

¹⁵ JACS 62, 1669 (1940). См. также Haendler, Geyer, JACS 60, 2813 (1938).

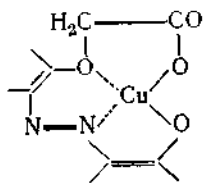
¹³ См. стр. 625.

Медные производные *o*-окси-*o'*-карбоксиазосоединений являются координационно ненасыщенными, растворимы в анилине и пиридине и образуют с ними кристаллические продукты (IV), содержащие



один моль основания. Дрю установил, что в случае *o,o'*-диоксиазосоединений металл ковалентно связан с обеими гидроксильными группами. Медные производные *o,o'*-диоксиазобензола координационно ненасыщены и образуют кристаллические соединения с одним молекул пиридина, в которых он прочно удерживается.

Азокрасители из бис-карбоксиметильных производных 3,3'-диоксидибензида образуют медные комплексы следующего типа:^{6a}

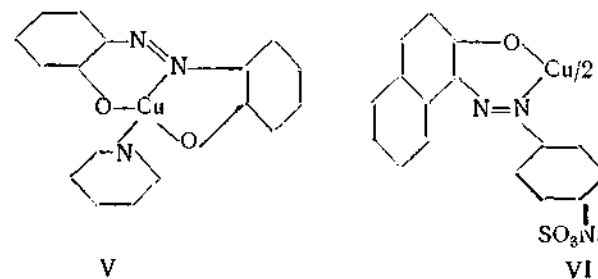


Более сложным по сравнению с нерастворимыми *o*-оксиазосоединениями⁹ является взаимодействие *o*-оксиазобензолсульфокислот с солями металлов; случай представляет наибольший интерес, так как почти все технически важные протравные азокрасители являются сульфокислотами. С солями меди сульфокислоты первоначально образуют соответствующие медные (закисные) соли сульфокислот. Так, *n*-сульфобензолazo- β -нафтол образует сильно гидратированную, легко растворимую в воде оранжево-красную соль; после обработки щелочью или основным ацетатом соль превращается в коричнево-

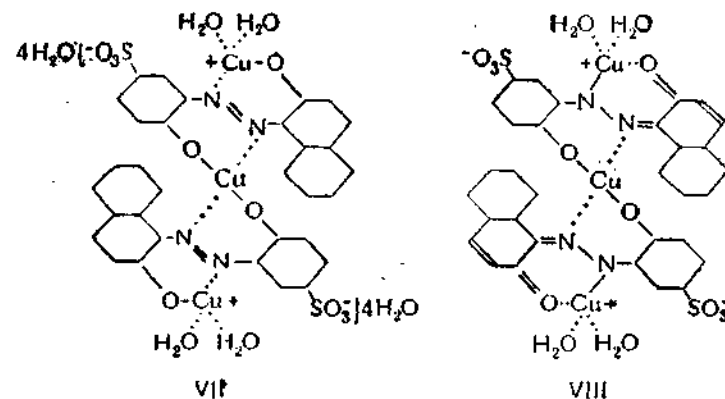
^{6a} См. стр. 623.

⁹ См. стр. 624.

красный координационный комплекс (VI), растворяющийся в воде с глубоким коричневым цветом



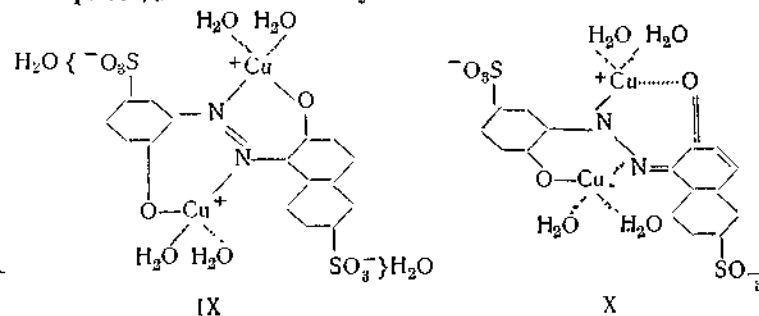
Медь не образует внутреннего комплекса, пока сульфогруппа не будет нейтрализована медью или другими основными атомами и группами. Однако присутствия сульфогруппы недостаточно, чтобы предотвратить образование внутреннего комплекса в случае, когда молекула содержит две оксигруппы, обе в *o,o'*-положении к азогруппе.⁹ При обработке азокрасителя (2-аминофенол-4-сульфокислота \rightarrow β -нафтол) (Медно-красного N) (MLB) полухлористой медью образуется красновато-коричневый додекагидрат медного (закисного) комплекса; последнему, как установили Бич и Дрю на основании определения содержания в нем углерода, водорода, меди и воды, отвечает строение (VII); они предположили также наличие координационной связи металла с двумя атомами азота азогрупп



Описано также медное соединение (IX), в котором два атома меди координационно связаны с одной азогруппой; комплекс (IX) получается из азокрасителя (2-аминофенол-4-сульфокислота \rightarrow β -нафтол-6-сульфокислота). Сильное влияние сульфогрупп на стереохимию координационных комплексов можно наблюдать при сравнении

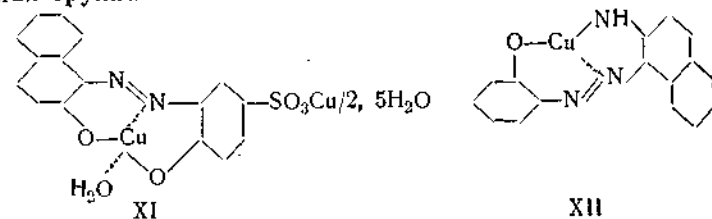
⁹ См. стр. 624.

структур (V) и (VII, IX). В (V) обе гидроксильные группы находятся по одну сторону азосвязи, в то время как в комплексах (VII) и (IX) они находятся с противоположных сторон; одно из ароматических ядер в каждом остатке азокрасителя поворачивается для того, чтобы стала возможной необходимая ориентация гидроксильной группы. Недавно было высказано предположение, что исследованные Дрю и Бичем комплексы (VII и IX) правильнее изображать формулами (VIII) и (X) или представлять их в виде резонансных гибридов.¹⁶ Когда неподеленная пара электронов одного атома азота азогруппы принимает участие в образовании ковалентной связи с атомом металла, неподеленная пара электронов второго атома азота вследствие электромерного эффекта делает этот атом менее способным к присоединению к атому металла



Однако резонанс структур (VII—VIII) и (IX—X) будет придавать комплексам относительную стабильность.¹⁷ o,o'-Диоксиазосоединения образуют координационные комплексы значительно легче, чем o-оксиазосоединения, и прочность образующихся хелатовых связей в первом случае заметно выше; наиболее вероятными поэтому являются структуры, где атом металла находится между азогруппой и обеими гидроксильными группами; однако структура (XI) как заменяющая структуру (VII) неприемлема, поскольку комплекс не содержит способной к ионизации меди.

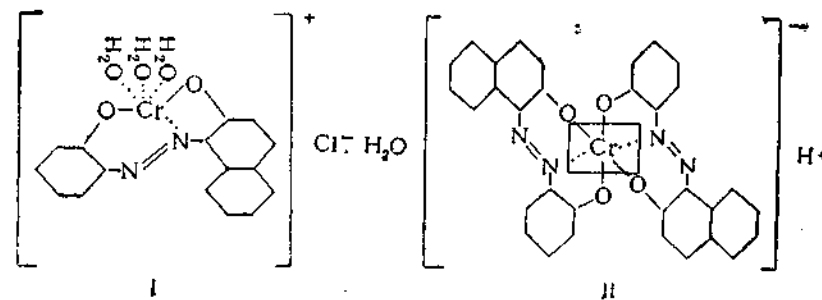
o-Аминоазосоединения образуют координационные комплексы и в тех случаях, когда в o-положении к оксигруппе находится карбоксильная группа



Примером может служить координативно ненасыщенный медный комплекс (XII), который образует с одним молекул пиридина хорошо кристаллизующееся производное.

Хромовые комплексы. Одной o-оксигруппы недостаточно для образования прочной координационной связи хрома с атомом азота в азогруппе; это также относится к железу, марганцу и цинку в отличие от меди, никеля и кобальта, которые образуют координационные комплексы с o-оксиазосоединениями. Хромовые комплексы o,o'-диоксиазокрасителей обладают значительно большей прочностью к действию минеральных кислот и щелочей, чем соответствующие производные меди.¹⁸ Особые свойства хромовых комплексов o,o'-диоксиазокрасителей объясняют причины преимущественного использования хрома для кислотных протравных азокрасителей для шерсти и тот факт, что красители, приобретающие после хромирования наибольшую прочность, содержат две оксигруппы, обязательно в o-положениях к азогруппе.

Обработка o-оксибензолазо-β-нафтола хлористым хромом в спиртовом растворе первоначально дает окрашенный в темнопурпурный цвет кристаллический продукт (I), в котором остаток азокрасителя расположен в плоскости, перпендикулярной к плоскостям трех аддендов (например 3H₂O), координированных с атомом хрома. Вещество растворимо в воде, однако при продолжительном кипячении с водой или при нагревании оно постепенно теряет кристаллизационную и координационную воду с образованием нерастворимого соединения, содержащего атом хлора, но неспособного к диссоциации.¹⁸



Если вещество (I) обработать второй молекулой азокрасителя, образуется комплекс (II), который представляет собой одноосновную кислоту, не растворимую в воде, но растворимую в щелочи. Если (II) содержит две сульфогруппы, он является трехосновной кислотой. Дрю и Файрбайрн предположили, что в (II) и аналогичных ему комплексах, повидимому, стереохимически возможно,

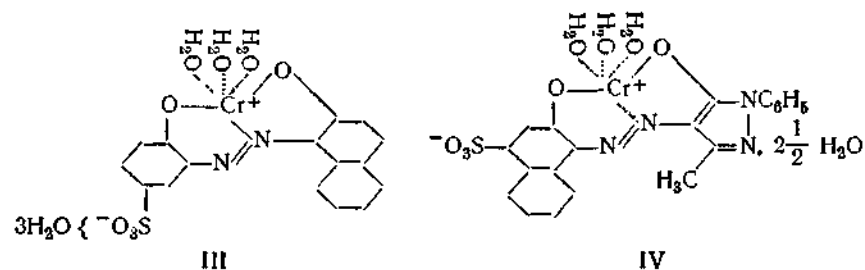
¹⁶ См. в гл. XI обсуждение азофенолхинонгидазонной таутомерии.

¹⁷ См. также Singu, Nature 143, 1068 (1939).

¹⁸ Drew, Fairbairn, JCS 823 (1939).

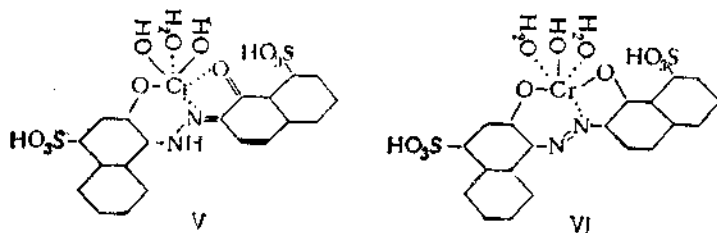
что отрицательно заряженный атом хрома все еще сохраняет октаэдрическую симметрию, а средняя плоскость двух остатков азокрасителя расположена перпендикулярно к остальным, как указано во (II).

Термины первичные и вторичные хромовые комплексы используются иногда для проведения различия между комплексами, которые содержат один или два моля о,о'-диоксиазокрасителя на один моль хрома соответственно.¹⁸ Один и тот же краситель, однако, может дать или первичный, или вторичный комплекс в зависимости от условий, в которых был получен комплекс. Азокраситель (2-аминофенол-4-сульфокислота → β-нафтол) образует комплекс, кристаллизующийся в виде блестящих, темнопурпурного цвета игл и являющегося, вероятно, амфионом (III). Комплекс (III) растворим в воде. При обработке его щавелевой кислотой координационно связанный хром отщепляется и регенерируется исходный краситель. Процесс образования комплекса не сопровождается окислением. Конденсация (III) со второй молекулой азокрасителя приводит к получению пурпурно-черного комплекса, который построен аналогично (II) и обладает свойствами трехосновной кислоты



Азокраситель (1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон) (Эриохромовый красный В) дает с хлористым хромом в спирте красный кристаллический комплекс, строение которого отвечает формуле (IV).^{18, 19}

Растворимые хромовые комплексы типа палатиновых прочных или неолановых красителей, повидимому, содержат один атом ме-



¹⁸ См. стр. 631.

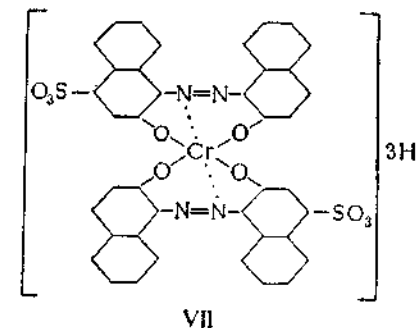
¹⁹ Cp. Morgan, Main Smith, ссылка 6.

талла на молекулу красителя. Согласно Валько, Палатиновый прочно-сильный GGN имеет строение (V).²⁰

Гидразонное строение комплекса (V) принято без достаточных оснований и возможность азоструктуры (VI) не исключается. В процессе крашения, вероятно, происходит замещение координационно связанных молекул воды и ковалентно связанных гидроксильных групп карбоксильными, amino- или амидными группами молекул шерсти.

Хотя Морган и Майн Смит^{6, 7} предложили для кобальтовых и хромовых комплексов красителей Эриохромового красного В и Эриохромового сине-черного R (1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → β-нафтол) структуры, в которых только одна гидроксильная группа участвует в образовании хелатовой связи с металлом, они отчетливо видели большое различие между способностью о-окси- и о,о'-диоксиазокрасителей образовывать стабильные координационные комплексы. Однако предложенные ими для объяснения механизма образования хелатовых связей с участием двух гидроксильных групп оксадиазолиновые структуры неприемлемы по ряду причин. Описанные ими комплексы в свете работ Дрю требуют дополнительных и более тщательных исследований.

Хромовый комплекс Эриохромового сине-черного, вероятно, имеет строение (VII)²¹



Все перечисленные выше комплексы содержат две гидроксильные группы в о-положениях к азогруппе; замена одной из них карбоксильной группой не приводит к изменению свойств комплекса.¹⁸

Алюминиевые и ванадиевые лаки. Алюминиевые соли образуют с о,о'-диоксиазокрасителями комплексные соединения, строение которых аналогично хромовым лакам; они отличаются лишь большей стабильностью по отношению к кислотам. В техническом отношении

²⁰ Oesterr. Chem. Ztg. 40, 465 (1937); Э. Валько, Коллоидно-химические основы текстильной технологии, Госиздат легкой промышленности, 1940.

⁶ См. стр. 623.

⁷ См. стр. 623.

²¹ Royer, Millson; Amick, J. Soc. Dyers Colourists 63, 217 (1947).

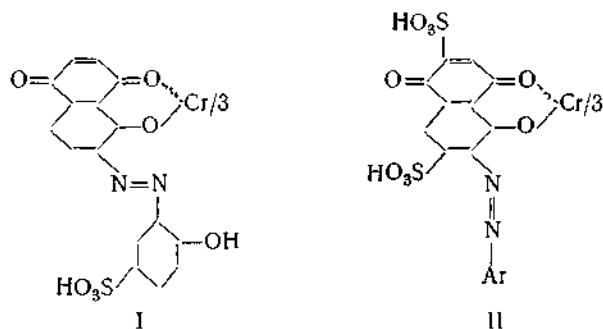
¹⁸ См. стр. 631.

алюминий представляет интерес лишь как протрава для ализарина (см. гл. XXVIII). Соли ванадия образуют два ряда комплексов: ванадиловые, по строению аналогичные комплексам трехвалентного хрома, и ванадиевые комплексы, в которых металл является четырехвалентным и комбинируется с двумя остатками азокрасителя.²² Координационное число четырехвалентного ванадия равно 6.

ОКИСЛЯЮЩИЕСЯ *o*-ОКСИ- и *o,o'*-ДИОКСИАЗОКРАСИТЕЛИ

В то время как многие *o,o'*-диоксиазокрасители легко образуют лаки, некоторые из красителей необходимо предварительно окислить и получить соединения хиноидного строения, которые и участвуют в образовании комплекса.

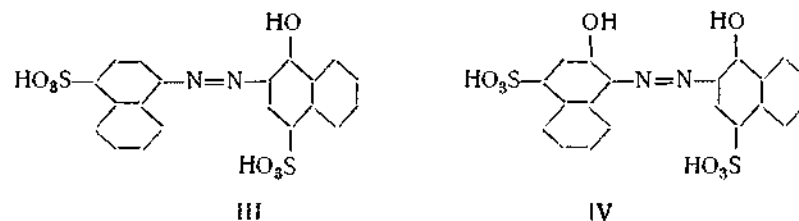
Алмазный черный PV (2-аминофенол-4-сульфокислота → 1,5-диоксинафталин) образует с фтористым хромом комплекс, в котором, по данным Моргана и Майн Смита,^{6,7} один азот из азогруппы и одна гидроксильная группа принимают участие в образовании хелатового кольца. Молекула красителя остается в своем первоначальном, неокисленном состоянии и комплекс в целом красит шерсть в темнопурпурный цвет. Строение этого комплекса, несомненно, должно быть представлено структурой, в которой оба гидроксильных атома участвуют в образовании комплекса. Однако полученные ими аналитические данные нуждаются в проверке. При обработке на волокне бихроматом и кислотой в количествах, соответствующих 12 эквивалентам кислорода, образуются глубокие черные тона. По аналогии с соответствующими комплексами кобальта, изученными Морганом и Майн Смитом, хромовые комплексы обладают структурой (I), где азогруппа не участвует больше в хелатовой связи. Последняя образуется в результате окисления диоксинафталина в производное 5-окси-1,4-нафтохинона²³



Рассматривая возможные формулы строения хромовых комплексов Алмазного черного PV, получаемых на волокне, необходимо иметь в виду исключительную прочность получаемых окрасок, в особенности к мокрой decatировке. Морган и Майн Смит получили аналитические данные для кобальтовых комплексов окисляемых красителей, но не для хромовых. Структура (I) для хромового комплекса Алмазного черного PV не должна отличаться от соответствующих хромовых комплексов хромотроповых красителей, для которых, в соответствии с воззрениями Моргана и Майн Смита, должна быть справедлива структура (II).

Существенное различие между двумя упомянутыми выше красителями заключается в том, что Алмазный черный PV содержит оксигруппы в *o,o'*-положениях к азогруппе, в то время как в молекуле хромотропового красителя содержится только одна оксигруппа. Это несомненно проявляется в большой стабильности комплекса Алмазного черного PV, и естественно структуры, в которых две оксигруппы, а также азо- (или хинонная) группы участвуют в образовании хелатовой связи с металлом, заслуживают рассмотрения. Ценные сведения может дать изучение спектров поглощения хромотроповых красителей, Алмазного черного PV (не окисленного или окисленного) и Нафтазаринового.

Кармоизиновый WS (III), очевидно, не образует комплексов при действии фтористого хрома или хлорида кобальта;⁷ при действии хромовой кислоты окраски меняют цвет от красного через пурпурный в сине-черный. Это является доказательством того, что монооксиазокрасители этого типа образуют металлические комплексы только после окисления



Строение этих комплексов не было, однако, изучено. Розенгауэр, Вирт и Кеннигер²⁴ считали, что получающиеся при окислении Кармоизинового WS сине-черные лаки идентичны с хромовым лаком, образующимся при взаимодействии Эриохромового сине-черного В с хромовыми солями. Они даже предположили, что в случае Кармоизинового WS хромовый комплекс может получиться только после превращения моно-*o*-оксиазокрасителя под действием хромовой кислоты

²² Drew, Dunton, JCS 1064 (1940).

⁶ См. стр. 623.

⁷ См. стр. 623.

²³ См. также Burstall, J. Oil Colour Chem. Assoc. 20, 186 (1937).

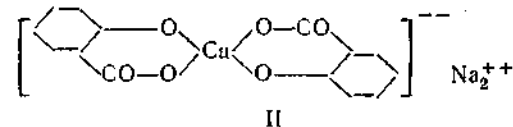
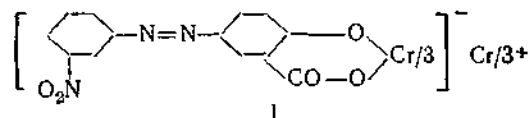
⁷ См. стр. 623.

²⁴ Ber. 62, 2717 (1929).

в *o,o'*-диоксиазокраситель. Однако введение гидроксильной группы в ядро нафталина у производных β -нафтола подобным способом является весьма мало вероятным. Далее указывалось, что Эриохромовый сине-черный В получался из α -нафтола в качестве азосоставляющей и очевидно, что механизм действия бихромата на Кармоиновый WS нуждается в дальнейшем изучении.

АЗОСАЛИЦИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ

Соединения хрома. Строение хромового комплекса Ализаринового желтого 2G (*m*-нитроанилин \rightarrow салициловая кислота) отвечает формуле (I), из которой следует, что хром участвует в образовании хелатовой связи, а также является катионом хромовой соли красителя

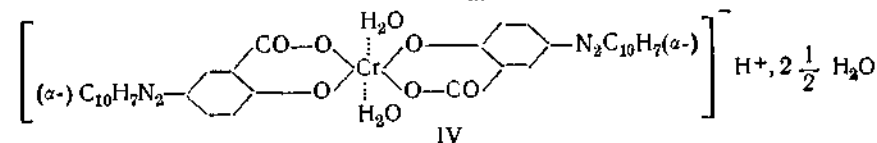
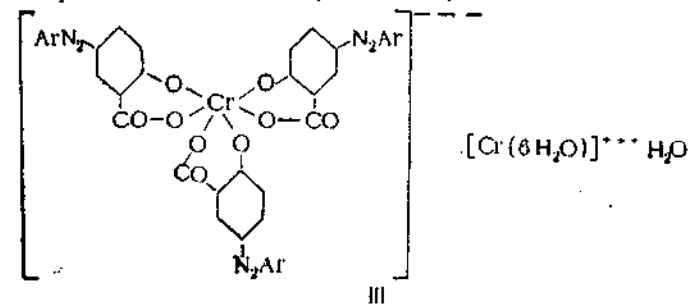


Азогруппа не принимает участия в образовании комплекса, так как координация металла с азотом азогруппы невозможна при наличии координационной связи металла с окси- и карбоксильной группами. Ранее уже указывалось, что азогруппа вступает в координацию с атомом металла только тогда, когда они оба находятся в хелатовом кольце. Способность некоторых оксикислот к образованию комплексов с металлами хорошо известна.

Прочность этих комплексов возрастает с повышением кислотности гидроксильной группы, и салициловая кислота дает стабильные кристаллические комплексы типа (II).²⁵ Тот факт, что хромофорная азогруппа не вовлекается в формирование металлического комплекса, показывает, что азосалициловые кислоты должны меньше изменять свой цвет при обработке хромом на волокне (или при протравном крашении), чем *o,o'*-диоксиазокрасители.

Дрю и Файрбайрн выделили два главных типа комплексов азосалициловых кислот; один из них, в котором два атома хрома связаны с тремя молекулами азосалициловой кислоты (III), принадлежит к тому же типу, что и комплекс (I), полученный ранее Морганом и Майн Смитом. Второй является одноосновной кислотой, со-

державшей хром и азосалициловую кислоту в отношении 1 : 2

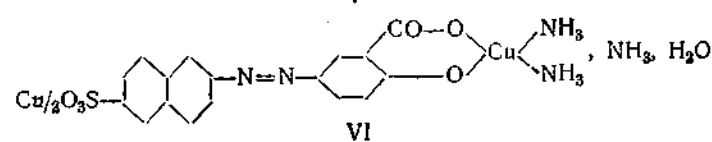
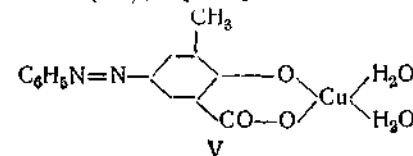


Комплекс (III) принадлежит к типу (4) или (7) комплексных соединений хрома, упомянутых ранее на стр. 621, а комплекс (IV) — к типу (3) или (5).

В этих производных салициловой кислоты оба типа комплексов эквивалентны вследствие резонанса в карбоксильных группах.

Соединения меди. Медь при взаимодействии с азосалициловыми кислотами ведет себя аналогично хрому; металл не координируется с азотом азогруппы и комплекс образуется при присоединении металла к карбоксильной или гидроксильной группам. Так, бензолазо-*o*-крезотиновая кислота образует со спиртовым раствором ацетата меди коричневый двухводный комплекс одновалентной меди (V).¹⁸

Протравной желтый О (2-нафтиламин-6-сульфокислота \rightarrow салициловая кислота) дает простые соли с медными, никелевыми и кобальтовыми солями, причем металл может вытесняться барием. При взаимодействии с аммиачными комплексами, как, например, тетраминокупросульфатом или аквапентаминокобальтихлоридом, образуются внутренние комплексные соединения. Медные лаки, повидому, имеют строение (VI); при сушке они теряют молекулу ам-

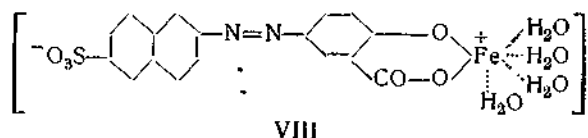
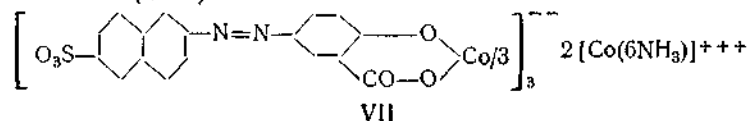


²⁵ Wark, JCS 123, 1815 (1923); 1753 (1927).

¹⁸ См. стр. 631.

миака и две молекулы воды. При хранении соединения (VI) на воздухе оно вновь приобретает две молекулы воды.²⁶

Соединения кобальта и железа. Кобальтаммино-комплекс Протравного желтого О имеет строение (VII). Хлористое железо образует комплекс (VIII)²⁶



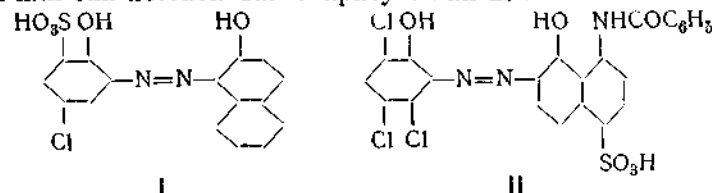
КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛА — КРАСИТЕЛЬ — ПРОТЕИН

Литература по механизму действия протрав на животное волокно приведена в обзоре Джильса.²⁷ Природа соединений, образующихся на волокне, как до крашения, так и после него, являлась предметом многочисленных исследований. Шерсть обычно протравляется бихроматом натрия или калия с добавлением, в случае необходимости, уксусной кислоты или восстановительного агента, обладающего кислотными свойствами, например щавелевой или винной кислот. Волокно адсорбирует хромовую кислоту; последняя, под действием высокой температуры в процессе крашения восстанавливается цистиновой компонентой протеина волокна и образуются соединения, содержащие хром в виде катиона. Окрашенное волокно содержит хром, связанный с молекулами красителя и шерсти.

Установлено строение хромовых комплексов красителей, образующихся при крашении шерсти (I), (II) и Метакромовым бриллиантовым синим BL (III) по однохромовому, метакромовному способам и при хромировании на волокне.²⁸

Метод исследования заключался в экстракции избыточного хрома с волокна путем продолжительной обработки щавелевой кислотой при комнатной температуре, после чего количественно определялось соотношение между хромом и красителем на волокне. В случае (II) и (III) комплекс представляет собой, вероятно, трехосновную кислоту и независимо от способа крашения содержит один атом хрома на две молекулы красителя. Аналогично построенный комплекс получается при крашении шерсти (I) по однохромовому методу или при хромировании на волокне, однако при метакромоговом процессе чистые лаки красителя не обра-

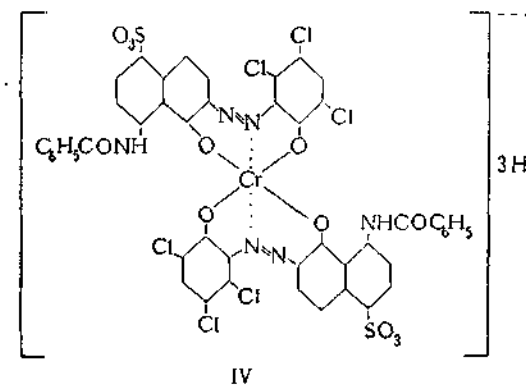
зуются или они нестабильны в присутствии щавелевой кислоты



Образовавшийся на волокне комплекс является кислотой с высоким молекулярным весом. Повышенная прочность окрасок, протравленных хромом, по сравнению с необработанными, объясняется тем, что комплекс связан с волокном вандерваальсовскими силами, соответствующими величине комплекса, а также тем, что молекулы хромового комплекса, образовавшиеся внутри волокна, превышают по своим размерам молекулы красителя и хромовой соли, первоначально проникшие внутрь волокна,²⁸ и вследствие этого лишь с трудом могут удаляться из мицелл волокна.

При обычном хромировании применяется значительный избыток хрома, однако при применении хрома в количестве, необходимом для образования комплекса, содержащего два моля красителя на один моль хрома, образуются значительно более яркие тона. Хромовые комплексы могут быть получены в субстанции и они дают тона, аналогичные тем, которые получают при хромировании красителей при соотношении хрома и красителя 1 : 2.

Этот комплекс, вероятно, является трехосновной кислотой и в случае красителя (II) построен по типу (IV)



Так как заряды комплекса, построенного в соотношениях 1 : 2, являются анионными валентностями хрома и сульфогрупп, то комплекс и волокно, повидимому, связываются друг с другом солевыми связями хрома и сульфогрупп с аминогруппами волокна.²⁸

²⁶ Kudva, неопубликованное сообщение.

²⁷ J. Soc. Dyers Colourists 60, 303 (1944).

²⁸ Race, Rowe, Speakman, J. Soc. Dyers Colourists 62, 372 (1946).

²⁸ См. стр. 638.

Глава XV

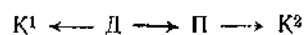
ТРИАЗО- И ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛИ¹⁻⁶

ТРИАЗОКРАСИТЕЛИ

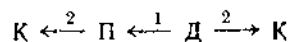
Трисазокрасители, как правило, являются прямыми красителями для хлопка и лишь немногие из них применяются для крашения кожи. Цвет их меняется от коричневого, синего и зеленого до черного. Синтезы красителей, содержащих три азогруппы, могут осуществляться пятью важнейшими методами.

1. При использовании бисдиазотированных диаминов, например типа бензидина, сочетание двух диазогрупп и введение третьей может быть осуществлено различными вариантами основного метода.

а) Дисазокраситель, производный бензидина, содержащий диазотирующуюся аминогруппу, диазотируется и сочетается с соответствующей концевой компонентой. Полная схема синтеза такого красителя может быть представлена в виде

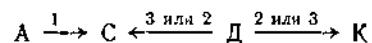


б) Диамин бисдиазотируется и сочетается с одним молекул первичного амина, незамещенного в *п*-положении к аминогруппе; аминогруппа затем диазотируется и полученный бисдиазокраситель сочетается с двумя молекулами концевой компоненты



в) Бисдиазотированный диамин сочетается с одним молекул моноазосоединения и с одним молекул другой концевой компоненты $Ar-N=N-Ar' \xleftarrow{1} D \xrightarrow{2} K$.

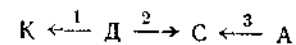
Полная схема синтеза должна поэтому быть написана в следующем виде:



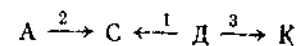
Порядок второго сочетания может изменяться в зависимости от относительной легкости сочетания двух наличных компонент (K или моноазокрасителя из C).

г) Бисдиазотированный диамин сочетается с одним молекул второй компоненты, сочетающейся только один раз, и с одним молекул

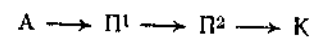
компоненты, способной сочетаться дважды: дисазокраситель затем сочетается с новой диазосоставляющей



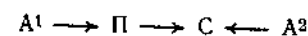
д) Бисдиазотированный диамин сочетается с одним молекул второй компоненты, сочетающейся в два положения; второе сочетание производится с новым диазосоединением. В заключение производится сочетание второй диазогруппы бисдиазотированного диамина с концевой азосоставляющей



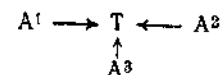
2. Сочетание диазосоединения с первичным ароматическим амином в *п*-положении (или с аминафтолом, как, например, с γ -кислотой, в щелочной среде), в результате чего сохраняется диазотирующаяся аминогруппа; полученный аминоазокраситель диазотируется и снова сочетаются с такой же компонентой; в заключение краситель диазотируется и сочетается с концевой компонентой



3. Диазотированное аминоазосоединение и арилдиазониевая соль сочетаются с компонентой, способной вступать в эту реакцию дважды



4. Вторая компонента с тремя положениями для сочетания, как, например, *м*-фенилендиамин или резорцин, сочетается трижды с тремя молекулами одинаковых или различных диазосоставляющих



5. Метод с применением фосгена или хлористого цианура.

Трисазокрасители, производные бензидина. Прямой краситель для хлопка — Триазоловый оранжевый В (GrE) (4-нитроанилин-2-сульфокислота $\xrightarrow{1. \text{кв.л.}}$ J-кислота $\xleftarrow{3. \text{щел.}}$ бензидин $\xrightarrow{2}$ салициловая кислота) представляет собой интересный пример оранжевого трисазокрасителя.⁶

Бензо-прочный-синий R (Шульц, 1890) (Bu; CI 567) (ϵ -кислота $\xleftarrow{2}$ о-толидин $\xrightarrow{1}$ α -нафтиламин $\xleftarrow{2}$ ϵ -кислота) обладает хорошей светопрочностью. Дианзидиновый аналог этого красителя Бензо-прочный-синий В (Bu CI 576) обладает более чистым оттенком.

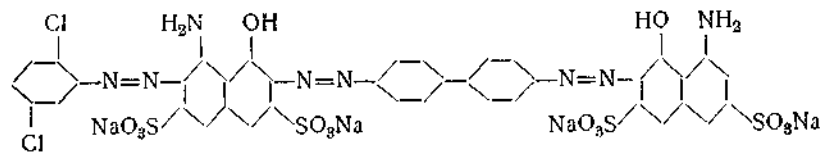
Диаминовый синевато-стальной LCC (4-нитро-*о*-толидин $\xrightarrow{1. \text{кв.л.}}$ $\xrightarrow{1. \text{кв.л.}}$ H-кислота $\xleftarrow{2. \text{щел.}}$ о-толидин $\xrightarrow{3. \text{щел.}}$ S-кислота + Чикаго-кис-

¹⁻⁶ См. гл. XII.

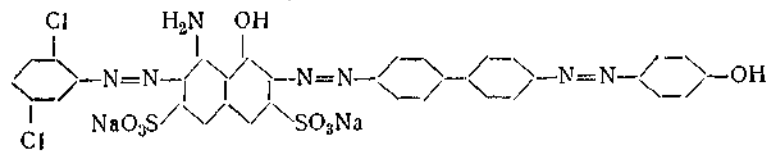
⁶ См. стр. 640.

лота) и Триазоловый темносиний (GrE) (Н-кислота $\xleftarrow{2. \text{щел.}}$ бензидин $\xrightarrow{3. \text{щел.}}$ J-кислота $\xleftarrow{1. \text{кисл.}}$ 4-нитроанилин-2-сульфокислота) обла- дают плохой светопрочностью (2).⁶

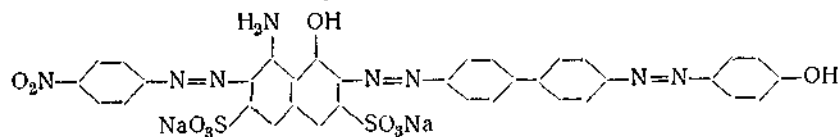
Цвет красителя Хлораминового синего 3G (S; CI 590) (2,5-ди- хлоранилин $\xrightarrow{1. \text{кисл.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{2. \text{щел.}}$ бензидин $\xrightarrow{3. \text{щел.}}$ Н-кислота) значи- тельно интересней по сравнению с Хлораминовым зеленым В. Среди триазокрасителей этого типа имеется несколько зеленых. Эриозе- лый WT (NAC; CI 583) (Бензо-прочно-зеленый В; IG) (ани- лин $\xrightarrow{2. \text{щел.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{1. \text{кисл.}}$ бензидин $\xrightarrow{3. \text{щел.}}$ фенол) имеет свето- прочность 2—3, слегка повышающуюся при последующей обработке фтористым хромом.^{6, 7} Хлораминовый зеленый В (Беннигер, Логут, 1898) (S; CI 589) (2,5-дихлоранилин $\xrightarrow{1. \text{кисл.}}$ Н-кислота $\xleftarrow{3. \text{щел.}}$ бензи- дин $\xrightarrow{2. \text{щел.}}$ фенол) является более ярким и чистым по оттенку. Диами- новый зеленый CL (IG) имеет аналогичное строение, но вместо дихлоранилина применен монохлоранилин. Важным представите- лем этой серии зеленых триазокрасителей является Диаминовый зеленый В (Гофманн, Даймлер, 1891) (CI 593) — первый зеленый прямой краситель для хлопка, который продолжает широко приме- няться для крашения хлопка, шерсти и смешанных волокон



Хлораминовый синий 3G



Хлораминовый зеленый В



Диаминовый зеленый В

Он построен аналогично Хлораминовому зеленому В, но сочетание Н-кислоты в кислой среде проводится с *n*-нитроанилином вместо 2,5-дихлоранилина.²

Другими зелеными красителями этой серии являются Бензо- темнозеленый GG (Bu) (α -нафтиламин $\xrightarrow{2}$ Н-кислота $\xleftarrow{1. \text{кисл.}}$ бен- зидин $\xrightarrow{3}$ фенол) и Бензо-зеленый FF (Bu) (анилин-2,5-дисульфо- кислота $\xrightarrow{1. \text{кисл.}}$ S-кислота $\xleftarrow{3}$ *o*-толидин $\xrightarrow{2}$ салициловая кислота). Установлено, что Бензо-оливковый (Bu) является смесью красите- лей: (салициловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow α -нафтиламин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ $\xrightarrow{\text{щел.}}$ Н-кислота; CI 558) и (салициловая кислота \leftarrow бензи- дин \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow диокси-S-кислота). Серия коричневых триазокрасителей также производится исходя из бензидина.

Примерами являются:^{2, 6} Бензо-хромовый коричневый В (Bu) (салициловая кислота $\xleftarrow{1}$ бензидин $\xrightarrow{2}$ Клеве-7-кислота \rightarrow Клеве- 6-кислота); Колумбия бронзовый В (IG) (салициловая кислота $\xleftarrow{1}$ $\xleftarrow{1}$ бензидин $\xrightarrow{2}$ Клеве-кислота $\xrightarrow{3}$ γ -кислота); Бензо-темнокорич- невый экстра (салициловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow Клеве-кислота \rightarrow \rightarrow кислота Лорана); Нафтаминовый коричневый 4G экстра (салици- ловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow резорцин \leftarrow метаниловая кислота); Оксидиаминовый коричневый G (*m*-толуилендиамин-5-сульфокис- лота \leftarrow бензидин \rightarrow *m*-фенилендиамин \leftarrow сульфаниловая кислота); Оксаминовый коричневый В и Колумбия-катехиновый R (салицило- вая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow *m*-фенилендиамин \leftarrow анилин-2,4-дисульфо- кислота или 2R-кислота); Оксаминовый коричневый GX и GRX (1-хлор-2,6-диаминобензол-4-сульфокислота \leftarrow бензидин \rightarrow *m*-толу- илендиамин \leftarrow сульфаниловая или нафтионовая кислоты); Колум- бия коричневый R (γ -кислота \leftarrow бензидин \rightarrow *m*-толуилендиамин \leftarrow \leftarrow сульфаниловая кислота).

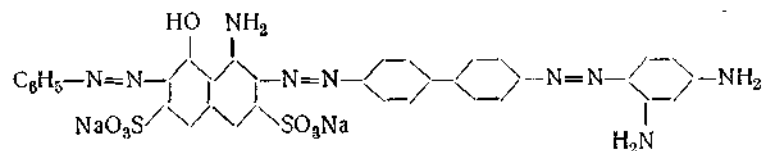
Примерами коричневых красителей, полученных аналогичными методами, но с применением производных *m*- или *n*-фенилен- диамина, являются: Толуиленовый коричневый Т или 3M (*m*-фени- лендиамин \leftarrow 2,6-толуилендиамин-4-сульфокислота \rightarrow *m*-фенилен- диамин \leftarrow нафтионовая кислота); Оксаминовый темнокоричне- вый VG (*n*-аминоацетанилид \rightarrow кислота Невиль-Винтера; омыле- ние; \rightarrow Клеве-кислота \rightarrow J-кислота); Нафтаминовый прямой корич- невый V (2-*n*-аминоазобензолнафтионовая кислота \rightarrow *m*-фениленди- амин \leftarrow метаниловая кислота).

Прямой глубоко-черный EW экстра (Кан, 1898) (Bu; CI 581) (Прямой черный Е) (анилин $\xrightarrow{2}$ Н-кислота $\xleftarrow{1}$ бензидин $\xrightarrow{3}$ $\xrightarrow{3}$ *m*-фенилендиамин) является обычным черным красителем для хлопка, смешанных волокон и кожи. Производство Прямого чер- ного Е фирмой IG достигает 2 000 000 кг в год. Он может быть обработан на волокне формальдегидом или солями диазония (на- пример двазотированным *n*-нитроанилином); прочность к мытью при этом возрастает, прочность к свету, однако, остается равной

⁶ См. стр. 640.⁷ См. гл. XVII.² См. стр. 640.² См. стр. 640.⁶ См. стр. 640.

лишь 2—3. Красителем с несколько более высокой прочностью к свету является Диаминовый черный HW (Гофманн, Даймлер, 1891) (С; CI 592); (*n*-нитроанилин $\xrightarrow{1}$ Н-кислота $\xleftarrow{2}$ бензидин $\xrightarrow{3}$ γ -кислота).²

Ценные красители для кожи, как, например, Хромовый прочно-черный для кожи V (сульфаниловая кислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ Н-кислота \leftarrow смесь бензидин-толидин \rightarrow 2,4-диоксихинолин) или Хромовый прочно-черный S для кожи (сульфаниловая кислота $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ Н-кислота \leftarrow бензидин \rightarrow *m*-ацетиламинодиэтиланилин) могут быть получены по аналогичной схеме⁶



Прямой глубоко-черный EW экстра

Триазокрасители (A \rightarrow П¹ \rightarrow П² \rightarrow К). Ряд важных прямых красителей синего, зеленого, коричневого и серого цвета с очень хорошей прочностью к свету (5—6) получается по схеме: A \rightarrow П¹ \rightarrow П² \rightarrow К, в которой К является *J*-кислотой, фенил-*J*-или *N*-бензоил-*J*-кислотой; П¹ и П² — α -нафтиламин, Клеве-кислота, 2-этокси-1-нафтиламин или его 6-сульфо-кислота. Некоторые из Бензо-прочных (Бу) и Сириусовых (IG) красителей относятся к этому типу. Аминодизазокрасители, получаемые во второй стадии процесса, способны гладко диазотироваться; однако в некоторых случаях активность получаемых диазосоединений чрезвычайно мала, вследствие чего при последнем сочетании необходимо обычно применяемую водно-щелочную среду заменять пиридиново-аммиачной. Моноазокраситель (A \rightarrow 2-этокси-1-нафтиламин), его диазопроизводное и дисазокраситель (A \rightarrow 2-этокси-1-нафтиламин \rightarrow К) весьма неустойчивы.⁸

Бензо-прочно-синий FR (CI 533) (анилин \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow \rightarrow Клеве-6-кислота $\xrightarrow{\text{щел.}}$ *J*-кислота) дает ровные выкраски. Сириусовый синий GR построен аналогично красителю (анилин-2,5-дисульфокислота \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow *J*-кислота).⁶ В Сириусовом супра-синем BRR, который имеет светопрочность 6, все четыре компонента являются производными нафталина (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow *J*-кислота).²

Ряд синих красителей этого типа синтезирован на основе фенил-*J*-кислоты (I) (К).

² См. стр. 640.

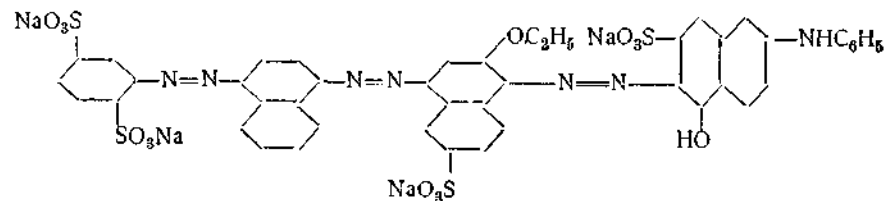
⁶ См. стр. 640.

⁸ Fierz-David и др., *Helv. Chim. Acta* 21, 664, 1367 (1938).

Примерами могут служить:^{2,9} Бензо-прочно-синий FFB (метаниловая кислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow I); Сириусовый супра-синий G (анилин-2,5-дисульфокислота \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow I). Бензо-прочно-синий 2GL (анилин-2,5-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow I).

Различие в строении этих красителей заключается только в положении и числе сульфогрупп.

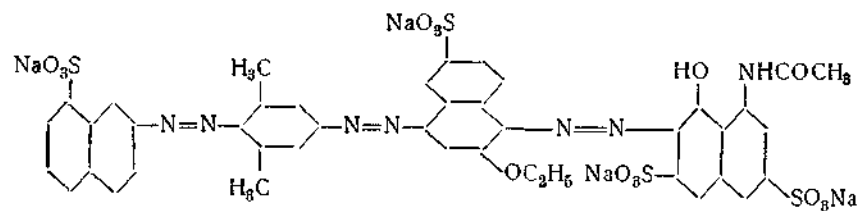
К перечисленным красителям близко примыкает Сириусовый супра-синий 6G (Швейтцер, 1924),^{6, 10, 11} в котором П представляет собой 2-этокси-Клеве-кислоту



Сириусовый супра-синий *6G

Сириусовый супра-синий BR представляет собой краситель (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow I). В Сириусовом синем FG концевой компонентой является фенил- γ -кислота: (анилин-2,5-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow фенил- γ -кислота).⁵

Применяя в качестве К ацетил-Н-кислоту, получают ценный зеленый краситель Сириусовый супра-зеленый BB



Сириусовый супра-зеленый BB

Он красит в яркий синевато-зеленый цвет с хорошей прочностью к свету (5—6) и умеренной прочностью к мытью (2—3).

³ См. стр. 640.

⁹ Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe*, Berlin, 1926.

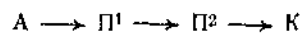
⁶ См. стр. 640.

¹⁰ Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe*, Ergänzungsband, 1935.

¹¹ Rowe, *The Development of the Chemistry of Commercial Dyes*, Institute of Chemistry, London, 1938.

⁵ См. стр. 640.

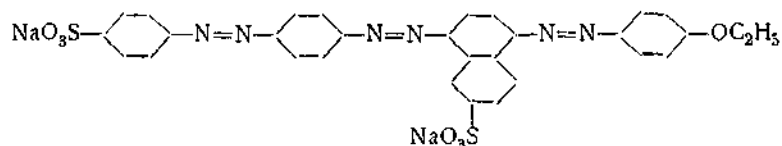
Коричневые и серые красители с высокой прочностью к свету также могут быть синтезированы по схеме



Сириусовый коричневый RV (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow крезидин \rightarrow 4-нитро-*m*-фенилендиамин) обладает хорошей прочностью к свету (5), но плохой прочностью к воде и мытью.²

Толуиленовый прочно-коричневый 3G представляет собой аналогичный краситель с несколько пониженной прочностью к свету (4), в котором П¹ и П² — *m*- и *o*-толуидины соответственно.²

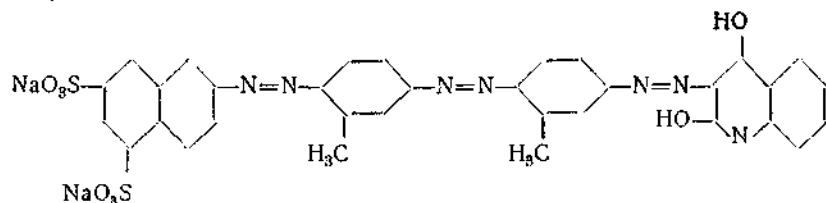
Сириусовый супра-коричневый RL (сульфаниловая кислота \rightarrow анилин \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow этиловый эфир фенола) красит в



Сириусовый супра-коричневый RL

яркие и ровные тона и рекомендуется для крашения чулок, изготовленных из смеси ацетилцеллюлозы и вискозы, причем ацетилцеллюлозное волокно не окрашивается.

Сириусовый супра-коричневый RD исключительно, хорошо вытравляется¹²



Сириусовый супра-коричневый RD

γ -Кислота (K) при сочетании в кислой среде служит исходным материалом для получения серых красителей. Примерами таких красителей служат: Сириусовый серый RR (анилин \rightarrow Клеве-кислота \rightarrow Клеве-кислота $\xrightarrow{\text{HCl, H}_2\text{O}}$ γ -кислота); Бензо-прочно-серый BL (Бу; 1914) (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-7-кислота $\xrightarrow{\text{HCl, H}_2\text{O}}$ γ -кислота) и Сириусовый серый G.^{5, 6}

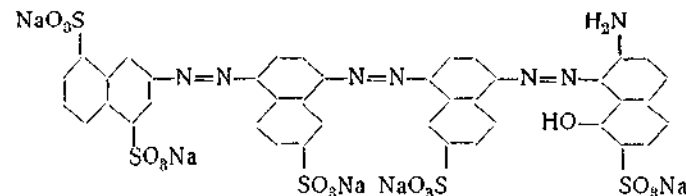
² См. стр. 640.

¹² FIAT 1313, III Дальнейшие примеры тетракис-, пентакис- и гексакисазокрасителей для хлопка, производных *H*-кислоты, см. Geigy, швейц. пат. 248689—96; ам. пат. 2488076.

⁵ См. стр. 640.

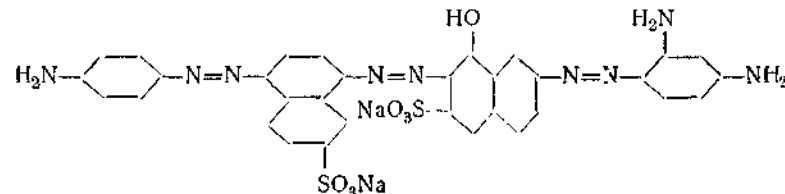
⁶ См. стр. 640.

Указывается, что серый триазокраситель (2,6-дихлор-*p*-нитроанилин \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow Клеве-7-кислота \rightarrow J-кислота) обладает исключительной прочностью к кипячению¹³



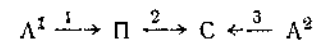
Сириусовый серый G

Различные триазокрасители. Колумбия черный FF экстра (AGFA; Клаузиус, Зейдель, 1898) является важным черным красителем, обладающим хорошей прочностью к поту, и применяется в больших количествах для крашения подкладочных материалов¹⁴



Колумбия черный FF экстра

Ди-J-кислота является ценной компонентой для получения триазокрасителей по схеме



Если при этом краситель содержит остаток салициловой кислоты, то он способен упрочняться при обработке солями меди.⁷ Синие триазокрасители для хлопка, пригодные для упрочнения меди, получаются по схеме: аминсалициловая кислота \rightarrow 2,5-диалкоксианилин \rightarrow ди-J-кислота \leftarrow 2,5-диалкоксианилин. Описан ряд три- или полиазокрасителей для хлопка, в которых концевой компонентой, повышающей субстантивность, является 8-оксихинолин и которые могут содержать также другие комплексообразующие группы, делающие их пригодными для обработки солями металлов.¹⁵

6-Хлор-*o*-толуидин-4-сульфо-кислота в качестве первой компоненты, повидимому, придает необходимые качества красителям для

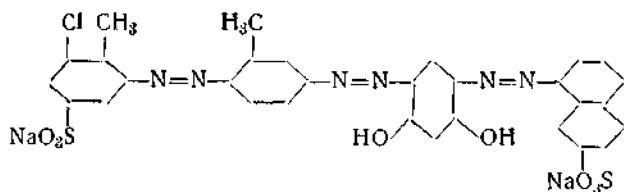
¹³ Ciba, англ. пат. 589329, см. также швейц. пат. 244770—5.

¹⁴ См. гл. XI.

⁷ См. стр. 642.

¹⁵ Ciba, англ. пат. 533364.

кожи, например Кислотному коричневому EGR для кожи¹



Кислотный коричневый EGR для кожи

Коричневые трисазокрасители для кожи получают при сочетании резорцина последовательно с одним моле каждого из следующих диазосоединений: а) 5-аминосалициловой кислоты, б) пикраминной кислоты, в) *n*-нитроанилина.

Трисазокрасители, полученные при последовательном сочетании резорцина с одним моле диазотированной Н-кислоты и двумя молями диазотированного 4-нитро-2-аминофенола, образуют хромо-вые и медные комплексы, которые красят кожу в прочный и ровный коричневый цвет.¹⁶

В некоторых случаях неизвестно, вступает ли полностью третья диазокомпонента в молекулу резорцина. Вполне вероятно также, что третья молекула диазосоединения вступает в остаток салициловой или Н-кислоты.

ТЕТРАКИСАЗОКРАСИТЕЛИ

Подобно трисазокрасителям, тетракисазокрасители являются прямыми красителями для хлопка и большей частью дают вы-краски глубоких коричневых и черных тонов. Введение более трех азогрупп в молекулу азокрасителя дает мало преимуществ, но в то же время увеличение числа азогрупп и возрастание молекулярного веса приводит к более тусклым и менее интересным оттенкам. Растворимость красителя и его сродство к волокну также снижаются, вследствие чего тетракисазокрасители получают преимущественно на самом волокне. Тем не менее имеется большое число торговых марок коричневых и черных красителей, содержащих четыре и более азогруппы, а в патентах описан ряд синих и зеленых красителей. Высокий молекулярный вес, при правильном выборе компонент, обычно способствует хорошей прочности к мытью. В тех случаях, когда азогруппы непосредственно связаны с линейной си-

¹ См. стр. 640.

¹⁶ ICI and Mendoza, англ. пат. 441398; IG, англ. пат. 496241.

стемой ароматических колец, возникают серьезные трудности при проведении последнего диазотирования и сочетания. Их можно избежать, если увеличение количества азогрупп в красителе осуществляется путем фосгенирования красителей с меньшим количеством азогрупп или конденсации их с хлористым циануром, причем в получаемых таким путем сложных красителях сохраняются все преимущества больших молекул.

Трисульфон-коричневый В (Бенигер, 1897) (S; CI 561) (нафтионовая кислота $\xrightarrow{1}$ 2R-кислота $\xrightarrow{2}$ *m*-толуилендиамин $\xleftarrow{3}$ бензидин $\xrightarrow{4}$ салициловая кислота) красит хлопок в каштаново-коричневый цвет (после обработки бихроматом калия и сульфатом меди)⁷ с хорошей прочностью к свету и стирке.

При замене бензидина *o*-толидином и дианизидином получают красители: Трисульфон-коричневый G (S; CI 570) и Трисульфон-коричневый GG (CI 577). Бензо-коричневый G (Гербергер, 1887) (W; CI 606) (два моля сульфаниловой кислоты \rightleftharpoons Бисмарк коричневый) также является ценным красителем



Трисульфон-коричневый GG

Примерами коричневых красителей фирмы IG являются:⁶ Тoluиленовый коричневый WR экстра и Тoluиленовый коричневый R (2,6-толуилендиамин-4-сульфо-кислота $\xrightarrow{1}$ два моля *m*-фени-

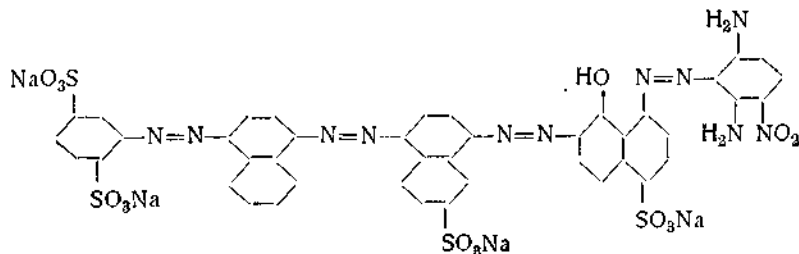
лендиамин или *m*-толуилендиамин $\xrightarrow{2}$ два моля нафтионовой кислоты); Соламинный коричневый 4RL (сульфаниловая кислота \rightarrow *m*-толуидин \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow *m*-толуилендиамин \rightarrow 4-нитро-*m*-фенилендиамин); Дианиловый коричневый BD (сульфаниловая кислота $\xrightarrow{1}$ *m*-фенилендиамин $\xleftarrow{2}$ бензидинмоносульфо-кислота $\xrightarrow{3, \text{щел.}}$ γ -кислота $\xrightarrow{4}$ *m*-фенилендиамин).

Три серых красителя ряда сириусовых с прочностью к свету 5—6 также являются тетракисазокрасителями: Сириусовый серый R (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-7-кислота $\xrightarrow{10,1}$ γ -кислота \rightarrow кислота Шеффера); Сириусовый серый GB (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-7-кислота $\xrightarrow{11, \text{щел.}}$ S-кислота \rightarrow 4-нитро-*m*-фенилендиамин).

⁷ См. стр. 642.

⁶ См. стр. 640.

При получении Сириусового супра-коричневого GG дисульфокислота α -нафтиламина заменяется 2,5-дисульфокислотой анилина^{5, 6}

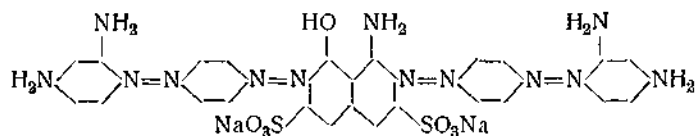


Сириусовый супра-серый GG

Нафтаминовый прочно-черный RS (K; CI 619) (2 моля *n*-аминоацетанилида \rightleftharpoons *H*-кислота, гидролиз и сочетание с 2 молями *m*-фенилендиамина); Оксидиаминовый черный Т (С) (*m*-фенилендиамин \leftarrow *o*-толидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота \rightarrow 2R-кислота \rightarrow *m*-фенилендиамин) и Колумбия черный РВ (AGFA) (4-нитроанилин-2-сульфокислота $\xrightarrow{1 \text{ кн.л.}}$ *J*-кислота $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота \leftarrow $\xrightarrow{2}$ дианизидин $\xrightarrow{4}$ $\xrightarrow{4}$ *m*-фенилендиамин) представляют собой примеры распространенных торговых марок черных тетракисазокрасителей.

Установлено, что Черный для печати по шелку М (IG) представляет собой (бензидин-3,3'-дисульфокислота \rightleftharpoons 2 моля крезидина \rightleftharpoons смесь одного моля 2R-кислоты и одного моля *n*-карбокси-фенил- γ -кислоты).

Хромовый черный для кожи А получают по схеме: *n*-аминоацетанилид $\xrightarrow{3}$ *H*-кислота \leftarrow $\xrightarrow{1}$ бензидин $\xrightarrow{2}$ *m*-фенилендиамин \leftarrow $\xrightarrow{4}$ *n*-аминоацетанилид⁶



Нафтаминовый прочно-черный RS

Желтые и оранжевые тетракисазокрасители, обладающие хорошим сродством к целлюлозе и высокой прочностью к мытью, получают при сочетании бисдиазотированной бензидиндисульфокислоты (или сульфокислот аналогичных диаминов, как, например, диаминостильбендисульфокислоты) с двумя молями ацетоацетиламиноазобензола.¹⁷

Ценные тетракисазокрасители для целлюлозы с хорошей прочностью к мытью получают при сочетании моноазокрасителя из

^{5, 6} См. стр. 640.

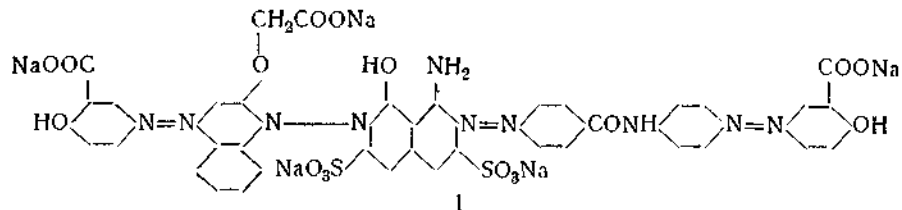
¹⁷ Sieglitz, Reuter, ам. пат. 2300636.

антралиновой кислоты и *J*-кислоты (кислое сочетание) с бисдиазотированными производными бензидина в пиридиново-аммиачной среде.

Дианизидин дает синие красители, выкраски которыми значительно углубляются и упрочняются при последующей обработке солями меди.¹⁸

Синий краситель (резорлин \leftarrow *n*-фенилендиамин \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow 1-нафтол-3-сульфокислота) обладает прочностью к свету, равной 5, и исключительной прочностью к остальным воздействиям.

Оливково-зеленый краситель (I) обладает прочностью к свету 5—6¹²



Прочные сине-зеленые тетракисазокрасители получают, например, по следующей схеме: Метаниловая кислота $\xrightarrow{1}$ Клеве-7-кислота $\xrightarrow{2}$ 2-этокси-1-нафтиламин-6-сульфокислота $\xrightarrow{4 \text{ пиридин, + аммиак}}$ *J*-кислота \leftarrow $\xrightarrow{3 \text{ вкл.}}$ метаниловая кислота.¹⁹ К более зеленым оттенкам синего цвета и к большей прочности к свету приводит применение в качестве средней компоненты 2,5-диметоксианилина и диазотированной ортаниловой кислоты для первого сочетания.²⁰ Применяя аминсалициловую кислоту вместо метаниловой при первом или третьем сочетании получают синие красители, при последующей обработке солями меди превращающиеся в прочные серые.²¹ Серые тетракисазокрасители, как, например, (5-аминсалициловая кислота \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow крезидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ *J*-кислота \leftarrow $\xrightarrow{\text{кн.л.}}$ 5-хлорантралиновая кислота), после обработки на волокне солями меди или хрома обладают хорошей прочностью к свету и мытью.^{2, 22}

ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛИ

Дианиловый прочно-коричневый В (MLB) (салициловая кислота \leftarrow бензидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота \rightarrow *m*-фенилендиамин \leftarrow бензидин \rightarrow салициловая кислота) является продажным пентакисазо-

¹⁸ Hughes and Geigy, англ. пат. 579063.

¹² См. стр. 646.

¹⁹ Geigy, англ. пат. 352878.

²⁰ Geigy, англ. пат. 495552.

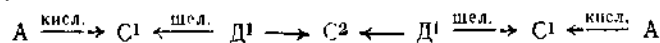
²¹ IG, англ. пат. 517335.

² См. стр. 640.

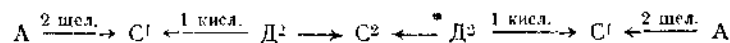
²² Geigy, англ. пат. 589536.

красителем. Колумбия катехиновый О (AGFA) (салициловая кислота $\xleftarrow{2}$ *о*-толидин $\xrightarrow{3}$ *м*-фенилендиамин $\xleftarrow{1}$ *м*-фенилендиамин-4,6-дисульфокислота $\xrightarrow{1}$ *м*-фенилендиамин $\xleftarrow{2}$ *о*-толидин $\xrightarrow{2}$ салициловая кислота) является гексакисазокрасителем. Октакисазокрасителем является Диамино-катехиновый 3G(C) (салициловая кислота $\xleftarrow{2}$ бензидин $\xrightarrow{4}$ Клеве-кислоты $\xrightarrow{4}$ фенол $\xleftarrow{1}$ 1,5-диамино-нафталин-3,7-дисульфокислота $\xrightarrow{1}$ фенол $\xleftarrow{4}$ Клеве-кислоты $\xleftarrow{2}$ бензидин $\xrightarrow{2}$ салициловая кислота).⁶

Красители, содержащие более четырех азогрупп, особенно пригодны для крашения кожи. Гексакисазокрасители, красящие кожу в прочный черный цвет без коричневато-ржавого оттенка, могут быть получены по одной из двух схем:



и



где C^1 представляет собой *Н*-кислоту, D^1 — производное бензидина, C^2 — *м*-фенилендиамин или резорцин и D^2 — *п*-фенилендиамин.

Указывается, что серые и черные гептакисазокрасители для кожи получаются при сочетании соединений, способных трижды вступать в реакцию азосочетания, как, например, резорцина или *м*-фенилендиамина, с двумя молями диазо-дисазосоединения (\leftarrow бензидин \rightarrow *Н*-кислота \leftarrow А) и с одним молем диазосоединения.²³

⁶ См. стр. 640.

²³ Williams (Hounslow), Askroyd, англ. пат. 580122.

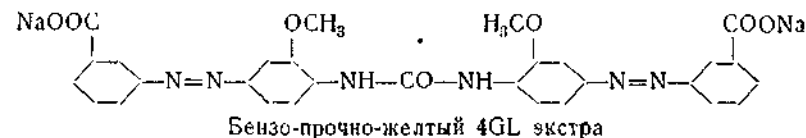
Глава XVI

ПРОИЗВОДНЫЕ МОЧЕВИНЫ И ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Два важных метода получения дисазо-, трисазо- и полиазокрасителей заключаются в связывании двух азокрасителей или соответствующих промежуточных продуктов, содержащих первичные аминогруппы, посредством фосгена или хлористого цианура.¹⁻⁶ Второй метод является более поздним и имеет определенные преимущества перед старым методом фосгенирования, однако оба широко применяются и продолжают оставаться предметом многочисленных патентов.

ПРОИЗВОДНЫЕ МОЧЕВИНЫ

Красители, получающиеся из карбонил-*Н*-кислоты и бисдиазотированной 4,4'-диаминодифенилмочевины, описанной в гл. XII, могут быть также синтезированы при конденсации двух молей аминоазокрасителя (или по одному молю двух разных азокрасителей) с фосгеном. Этот метод обычно является более удобным, а для некоторых красителей и единственно возможным. Примером дисазокрасителя, производного мочевины, который может быть получен только при фосгенировании двух молей моноазокрасителя, является Бензо-прочно-желтый 4GL экстра (Гюнтер, Хессе, 1908) (Ву; С1 349) (Сириусовый желтый G, IG),⁵ получающийся при конденсации двух молей моноазокрасителя (*м*-аминобензойная кислота \rightarrow *о*-анизидин) с фосгеном



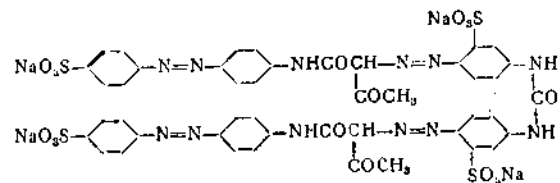
Как указывает Фирц-Давид,⁷ некоторые красители, полученные фосгенированием двух молей моноазокрасителя типа (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота \rightarrow *о*-анизидин или *м*-толуидин) или (2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота \rightarrow *о*-анизидин) поступают в

¹⁻⁶ См. гл. XII.

⁷ Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Berlin, 1926.

продажу под названием Бензо-прочно-желтых RL. По красильным свойствам и прочности они идентичны Хризофенину, однако производство Бензо-прочно-желтых RL обходится значительно дешевле.

Дианиловый желтый GW (IG), полученный недавно в лабораториях IG, представляет собой пример желтого тетракисазокрасителя из фосгенированных промежуточных продуктов



Дианиловый желтый GW

Он получается из 3,3'-дисульфокислоты-4,4'-диаминодифенилмочевины, которая бисдиазотируется и сочетается с 4-ацетоацетиламино-4'-сульфокислотой азобензола. Краситель обладает очень высоким сродством к целлюлозным волокнам и хорошей прочностью к мытью при 40° (3). Однако прочность его к свету мала (3).³

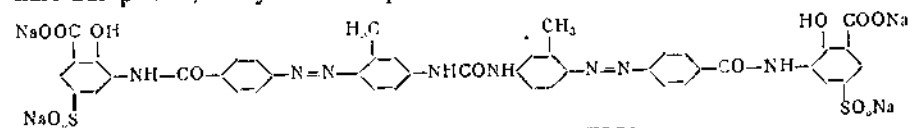
Некоторые прямые сириусовые и сириусовые супра-красители (IG) являются производными мочевины и получают при действии фосгена на моноазо- или дисазокрасители, содержащие первичную аминогруппу.

Сириусовый супра-желтый R экстра² (2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота → *m*-толуидин; фосгенирование) обладает очень хорошей светопрочностью и исключительной стойкостью к действию щелочей.

Сириусовый желтый R экстра (С-кислота → *m*-толуидин; фосгенирование).⁵

Сириусовый желтый 2G имеет прочность к свету 5 и к мытью 2; он получается фосгенированием аминоазокрасителя, полученного при восстановлении сернистого натрия продукта сочетания *n*-нитроанилина с салициловой кислотой.

Сириусовый супра-желтый FRRL является новым ценным дополнением в этом ряду.³ Чисто желтые выкраски имеют высокую светопрочность (6—7) и хорошую прочность к мытью (3). Бледно-зеленые выкраски, полученные при смешении его с синими красителями,

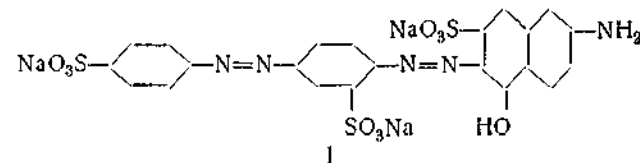


Сириусовый супра-желтый FRRL

как, например, с Сириусовым супра-синим FFGL, обладают выдающейся прочностью к свету.

Установлено, что Тиазоловый желтый GL представляет собой следующий краситель:⁶ *n*-аминоацетанилид → 2-метилиндолсульфокислота; омыление ацетильной группы и последующее фосгенирование.

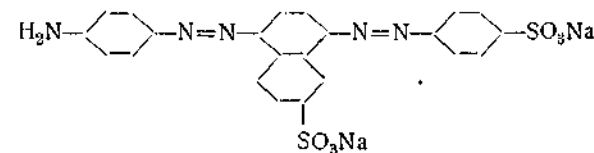
Сириусовый красный F3B, получаемый при фосгенировании (I), является новым красителем и превосходит все красные красители



I

ряда сириусовых и сириусовых супра-красителей по сочности и яркости оттенков. Он обладает выдающимися выравнивающими свойствами, хорошей прочностью к свету (5) и средней прочностью к мытью (2—3), которая может быть повышена при обработке Солидогеном BSE (см. гл. XVII).

Сириусовый супра-коричневый 3RL является тетракисазокрасителем, получающимся при фосгенировании (II). Для получения (II) диазотированная бензолазонафтиламинсульфокислота сочетается с ω-сульфокислотой *N*-метиланилина (анилин + формальдегид + би-



II

сульфит натрия) и продукт реакции подвергается щелочному гидролизу.³ Желтовато-коричневые выкраски по хлопку обладают хорошей прочностью к свету.

Сириусовый супра-коричневый G представляет собой гексакисазокраситель, получаемый фосгенированием трисазокрасителя (4-аминоазобензол-3,4'-дисульфокислота → *m*-толуидин → *m*-толуидин); он очень прочен к свету (6) и исключительно прочен к щелочам (5), однако чувствителен к кислотам.²

Диазокоричневый 3G (IG) получается по схеме: 6-оксалиламино-*o*-толуидин-4-сульфокислота → крезидин; фосгенирование и омыление конечного продукта.⁶

Синевато-красные прочные красители для хлопка получают при фосгенировании аминоазосоединения, образующегося при восстановлении красителя (*n*-нитроанилин $\xrightarrow{\text{NH}_2}$ 2R-кислота).^{7a} Цвет

^{3, 3} См. стр. 653.

² См. стр. 653.

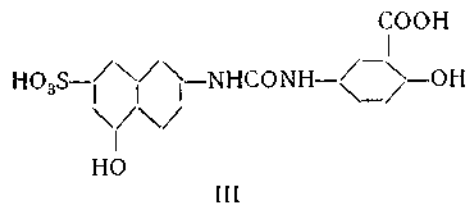
^{7a} Bestehorn, Grimmei, англ. пат. 622941. Ср. СI 348.

³ См. стр. 653.

^{2, 5} См. стр. 653.

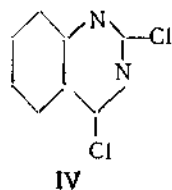
производных мочевины представляет собой примерно сумму, слагающуюся из цветов азокрасителей, связанных между собою. Однако при водно-щелочной конденсации двух различных азокрасителей с фосгеном невозможно осуществить реакцию в две стадии: $A-NH_2 \rightarrow A-NH-CO-Cl \rightarrow A-NH-CO-NH-B$ и желаемый продукт не может быть единственным продуктом реакции без примеси других производных мочевины, могущих получиться из тех же исходных продуктов: $A-NH-CO-NH-A$ и $B-NH-CO-NH-B$.

Тем не менее, в ряде случаев, когда это обусловливается оттенком получающегося красителя или другими причинами, проведение несимметричной конденсации двух различных азокрасителей или аминов вполне возможно.⁸ В качестве примера получения промежуточных продуктов такого типа можно привести фосгенирование аминосалициловой и J-кислоты с образованием (III), являющегося ценным исходным веществом для синтеза прямых красителей, пригодных для упрочения солями металлов



Смешанные продукты конденсации мочевины с азо- и антрахиноновыми красителями получают при конденсации уретанов из аминоазобензола с 1-амино-4-(n-амино)ариламиноантрахинон-2-сульфокислотой и находят применение для синтеза прямых зеленых красителей.⁹

Фосгенирование и конденсация с хлористым циануром часто упоминаются в патентах одновременно, в качестве взаимозаменяемого способа связывания остатков аминоазокрасителей или промежуточных продуктов. В дополнение к ним для связывания двух молекул красителей предложено применение тиофосгена,¹⁰ дихлорхиназолина (IV), дихлорпиримидина¹¹ и 3,5-дихлор-1-фенилтриазина



⁸ Например, *Ciba*, англ. пат. 583849; 634130; ам. пат. 2491566; *Geigy*, англ. пат. 632944.

⁹ IG, швейц. пат. 232389.

¹⁰ Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2384283.

¹¹ *Ciba*, англ. пат. 515066; IG, англ. пат. 288159; 309102; 315431.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3,5-ТРИАЗИНА

Фирм-Давид и Маттер¹² изучали получение и свойства красителей, содержащих 1,3,5-триазиновое кольцо. Красители эти поступают в продажу, начиная с 1924 г., и являются предметом многочисленных патентов.¹³

Введение в молекулу красителя триазинового кольца, осуществляемое при конденсации с хлористым циануром, является не только средством для связывания азокрасителей или представителей других классов в молекулу более сложного красителя. Известно, что красители, содержащие триазиновую группировку, отличаются яркостью, интенсивностью и чистотой оттенка, высоким средством к хлопковому волокну и прочностью.

Фирма *Ciba* включила некоторые из красителей, содержащих триазиновое кольцо, в ряд хлорантиновых прочных красителей, отличающихся своей исключительной прочностью. Небольшое число кубовых антрахиноновых красителей, содержащих остаток цианура, имеется в серии цибановых красителей.

Однако циануровое кольцо само по себе не повышает прочности красителя.

Конденсация с хлористым циануром имеет ряд преимуществ по сравнению с фосгенированием. Хлористый цианур может конденсироваться с тремя различными аминами, что позволяет широко менять свойства и строение получаемых продуктов. Также возможно осуществление реакции с фенолами и конденсации аналогичной реакции Фриделя и Крафтса; однако последние имеют очень ограниченное применение в синтезе красителей. Вполне возможно осуществление ступенчатой конденсации, приводящей к несимметричным и смешанным типам красителей, хотя при этом и затруднительно получение однородного продукта.* Хлористый цианур конденсируется с производными 1,8-аминонафтолов, которые не способны фосгенироваться.

Получение хлористого цианура (I). Техническая важность красителей, получаемых из хлористого цианура, отмечается в ряде патентов, посвященных способу получения хлористого цианура. Удобным методом получения¹⁴ хлористого цианура является пропускание цианистого водорода в насыщенный хлором и охлажденный хлороформ, содержащий до 1% спирта. Присутствие спирта

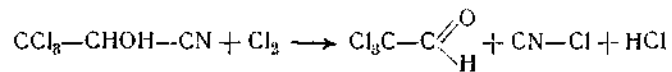
¹² *J. Soc. Dyers Colourists* 53, 424 (1937).

¹³ *Ciba*, герм. пат. 436179; швейц. пат. 103430; 106074—119; 106376—410; 109481; 110405—07; 110623—93; 111274—75; 111702—13; 131494; 137932; 140415; 143566—82; 215147; 236528; англ. пат. 209723; 220302; 221843; 242867; 299331; 403222; 588103; 595181; IG, англ. пат. 300987; 305487; 326791; ам. пат. 1625530—33; 1667312.

* [Изучение кинетики ступенчатого замещения атомов хлора было проведено Н. С. Солодушенковым. — *Прим. редактора*].

¹⁴ *Diels*, *Ber.* 32, 692 (1899).

является необходимым и его роль, вероятно, заключается в промежуточном образовании хлорала и его циангидрина



После стояния реакционной смеси в течение нескольких дней хлороформ отгоняется и остаток кристаллизуется из эфира. Хороший выход получается при пропускании хлора в метилизоцианат, однако получающиеся при этом побочные продукты обладают весьма неприятными свойствами.¹⁵

IG применяет способ получения хлористого цианура,¹⁶ по которому в водный раствор цианистого натрия, хлористого натрия и соляной кислоты пропускается хлор. Водный раствор подвергается перегонке, причем вода конденсируется, а хлористый циан сушится и поглощается бензолом. В бензольный раствор при 0° пропускается сухой хлористый водород. При перемешивании раствора в течение непродолжительного времени при 30—40° происходит превращение хлористого циана в хлористый цианур. Предложены также другие методы проведения второй стадии полимеризации. Так, газообразный хлористый циан может полимеризоваться при 100—170° в присутствии безводного хлористого алюминия, причем образующийся хлористый цианур выделяется путем отгонки на воздухе или в среде инертного газа.¹⁷

Хлористый циан, растворенный в диоксане или хлороформе, полимеризуется при 0° в присутствии хлористого водорода при стоянии в течение 48 часов. Для предотвращения потерь хлористого циана может быть использован трехфтористый бор, с которым хлористый циан образует нелетучее соединение.¹⁸

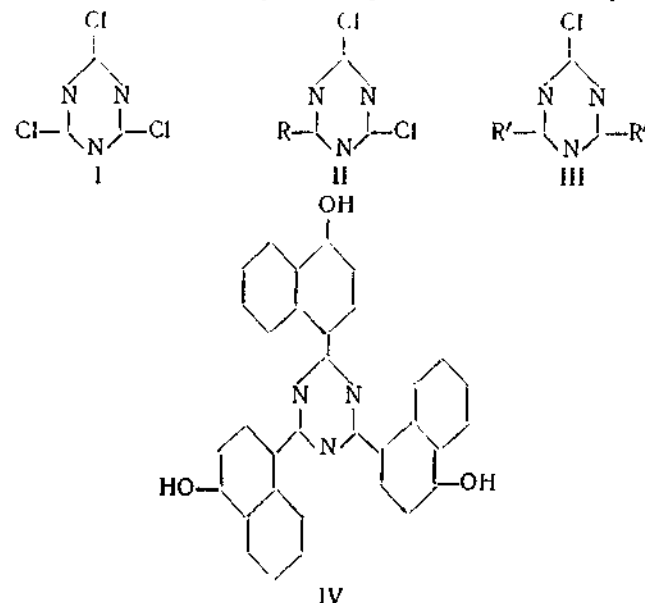
Фирц-Давид и Маттер¹² считают температуру плавления хлористого цианура равной 154° (в то время как в более ранней литературе указана 145—146°), не приводя, однако, никаких деталей способа получения чистого хлористого цианура; последний удается получить путем сублимации продукта над безводной окисью алюминия.

Конденсации с хлористым циануром. Подвижность одного атома хлора в хлористом циануре примерно такая же, как в обычных хлорангидридах кислот, однако при 0° вода не вызывает ощутимого гидролиза в течение 12 часов.¹² При нагревании хлористого цианура с водными растворами щелочей образуются соли циануровой кислоты. При действии аммиака в тщательно контролируемых усло-

виях происходит замена одного атома хлора аминогруппой. Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию 2,4-диамино-6-хлортриазина и, наконец, меламина. При обработке хлористого цианура алкоголятами натрия могут быть получены моно-, ди- и три-эфиры. Аналогичным образом могут быть получены и ароматические эфиры. Первичный продукт конденсации с метилатом натрия (II; R=OCH₃) является важным промежуточным продуктом при получении красителей, содержащих триазинное кольцо. Анилин и его замещенные в ядро производные образуют первичные, вторичные (III; R¹ и R²=NH—Ar) и третичные продукты конденсации. Первые из них являются важными промежуточными продуктами. Более сложные амины вступают в третью конденсацию с трудом. Замена первого атома хлора может осуществляться при 0° в растворителе, например в бензоле. При применении водорастворимых аминов, как, например, ариламиносulfокислот, конденсация может проводиться и в водной среде. Бесцветные продукты конденсации хлористого цианура с ариламиносulfокислотами предложены в качестве защитных средств от моли.¹⁹

Для вторичной и третичной конденсации необходима более высокая температура. Третий атом хлора во вторичных продуктах конденсации может быть замещен амино- или оксигруппой.

Фридгейм²⁰ получил трипаноцидные и спирохетоцидные мышьяковые и сурьмяные препараты, производные сим-триазина при



¹⁹ Grover and Geigy, англ. пат. 543182.

²⁰ JACS 66, 1775 (1944); Friedheim, Vogel, Berman, JACS 69, 560 (1947); см. также Banks и др., JACS 66, 1771 (1944); 67, 1947 (1945).

¹⁵ James, JCS 51, 269 (1887).

¹⁶ BIOS 6611154.

¹⁷ Metcalie and ICI, англ. пат. 566827.

¹⁸ Oldham and American Cyanamid, ам. пат. 2417659; Thurston and American Cyanamid, ам. пат. 2416656.

¹² См. стр. 657.

взаимодействии аминобензолмышьяковой кислоты с хлористым циануром в щелочном растворе. Один или два атома хлора затем замещались амино-, метиламино- и другими группами при обработке первичного продукта соответствующими основаниями в автоклаве при 120°. Курд, Ландквист и Розе²¹ синтезировали ряд первичных, вторичных и третичных продуктов конденсации с хлористым циануром, которые они испытывали в качестве антималярийных средств, ввиду их структурного сходства с производными гуанидина и пиримидина. Циануровые производные полимерного этилендиамина предложено применять в качестве ценных вспомогательных веществ для обработки волокна, окрашенного субстантивными красителями с целью повышения их прочности к мытью и поту.²²

В патентах описаны продукты взаимодействия хлористого цианура с Н-кислотой, J-кислотой, К-кислотой, аминобензойной и аминосалициловой кислотами. Фирц-Давид и Маттер¹² установили, что в этих случаях обычно получается смесь продуктов реакции. Так, конденсируя Н-кислоту и J-кислоту в соответствии с патентом, они получили смесь первичного и вторичного продуктов реакции. Однако в определенных условиях могут быть получены в чистом виде как первичный, так и вторичный продукты реакции.

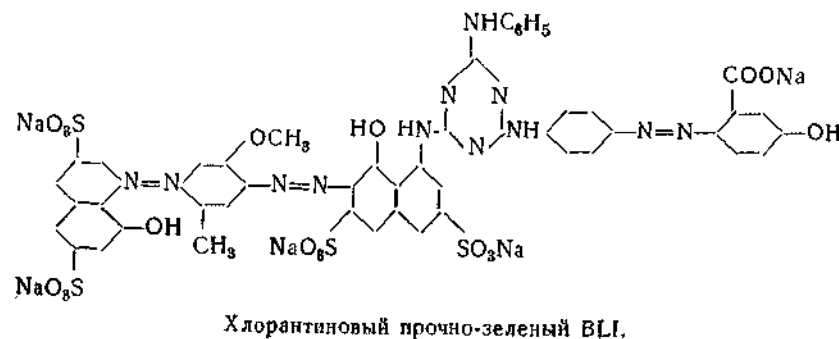
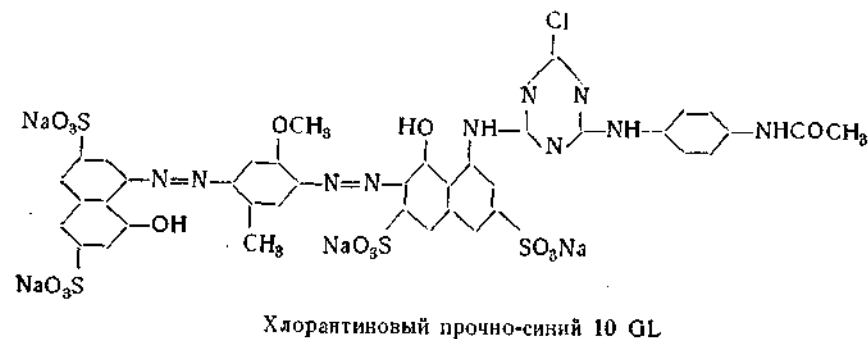
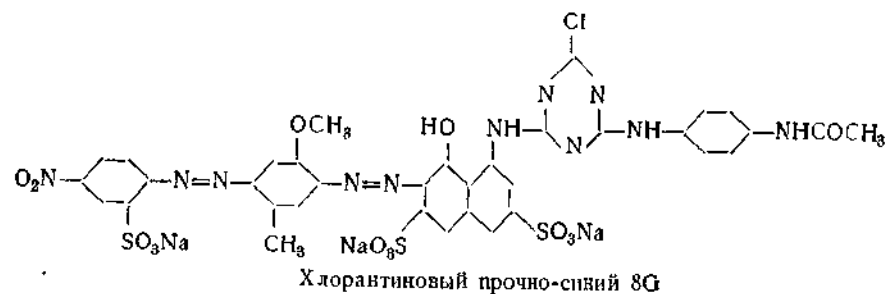
Фенолы и нафтолы конденсируются с хлористым циануром в присутствии безводного хлористого алюминия, образуя третичные продукты реакции.²³ С α -нафтолом Фирц-Давид и Маттер¹² получили 2,4,6-трис-(4'-окси)-нафтил-1,3,5-триазин (IV), который является весьма активной азосоставляющей типа нафтолов AS и обладает хорошим средством к хлопку. С простыми диазосоставляющими получаются выкраски цвета бордо, с диазотированными амино- или диаминоазосоединениями — прочного черного цвета.²⁴ Тем не менее производные цианура этого типа, очевидно, не имеются в числе продажных марок нафтолов (см. гл. XXII).

Строение некоторых хлорантинных прочных красителей. Фирц-Давид и Маттер¹² идентифицировали четыре хлорантинных прямых прочных красителя для хлопка (Ciba) и показали, что они являются производными хлористого цианура.²⁵ При обычном методе восстановительного расщепления при помощи щелочного раствора гидросульфита разрушение красителя происходит по азогруппам, не затрагивая триазинового кольца, которое остается неизменным в продуктах восстановления. Последние были выделены и иденти-

фицированы по характерным цветным реакциям. Строение каждого красителя было подтверждено синтезом.

Хлорантинный прочно-рубиновый RLL (см. гл. XIII) представляет интерес, как медный комплекс красителя, в котором остаток триазина замещает карбонильную группу в уже ранее применявшемся производном мочевины из J-кислоты.

Хлорантинный прочно-зеленый BLL является хорошим примером применения хлористого цианура для получения с его помощью синтетических красителей желаемого цвета. Синяя и желтая компоненты могут быть связаны посредством триазинового кольца, образуя краситель чистого зеленого цвета



²¹ JCS 154 (1947).

²² IG, англ. пат. 423864, 423933.

¹² См. стр. 657.

²³ Ciba, герм. пат. 433100; ам. пат. 1155095; швейц. пат. 107619; 108191; 111500; 119363; 119366.

²⁴ Ciba, швейц. пат. 111123, 111497—9.

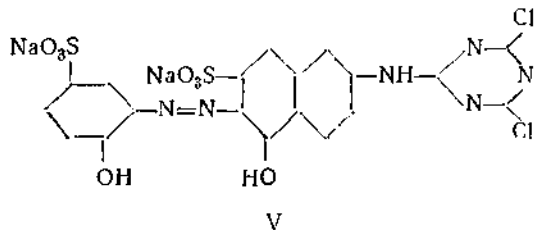
²⁵ Matter, Dissertation, Zurich, 1936.

Типичный метод¹³ получения таких красителей, как Хлорантиновый прочно-зеленый BLL — следующий. Раствор одного моля дисазокрасителя (H-кислота → крезидин → H-кислота) в рассчитанном количестве водного раствора соды при хорошем перемешивании медленно добавляется к суспензии одного моля хлористого цианура в воде (0—5°). Одновременно прибавляется 10% раствор соды с такой скоростью, чтобы pH раствора поддерживался равным 6. Через 4 часа после начала реакции к суспензии первичного продукта конденсации добавляется нейтральный раствор одного моля натриевой соли *n*-аминобензолазосалициловой кислоты и реакционная смесь перемешивается в течение 24 часов при 40° и одновременно прибавлении раствора соды для связывания освобождающегося хлористого водорода. В заключение добавляется третья компонента — анилин в количестве 2 молей (1 моль избытка для связывания выделяющейся кислоты), и смесь нагревается 2 часа при 90—95°, после чего к раствору добавляется сода до щелочной реакции и краситель высаливается.

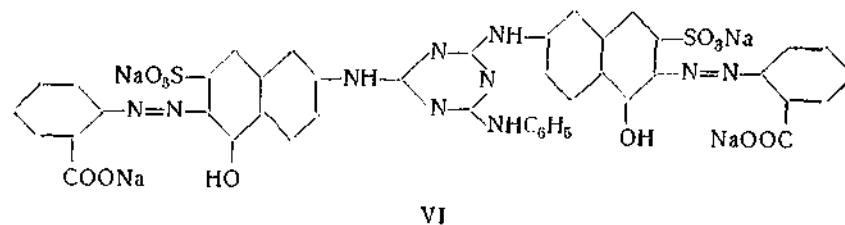
Красители из хлористого цианура в патентах.²⁶ Ряд зеленовато-красновато-желтых красителей, пригодных для упрочения медью на волокне, получается при связывании двух или трех аминоазосоединений посредством хлористого цианура; не менее чем два из них должны быть желтыми; один должен содержать карбоксиамидную или оксиацетамидную группу, не более двух азогрупп и *o*-оксикарбоксильную группу. Последнее условие обеспечивается обычно применением салициловой кислоты, однако может применяться также и 1-окси-2-нафтойная кислота.²⁷

Медные комплексы циануровых азокрасителей, содержащих группы, обеспечивающие субстантивность к хлопковому волокну, фигурируют во многих патентах; эти комплексы могут быть получены непосредственно обработкой красителя или при крашении волокна в присутствии солей меди.

Так, антралиновая кислота или *o*-аминофенол могут диазотироваться и сочетаться с продуктом конденсации J-кислоты (одного или двух молей) с хлористым циануром или первичным продуктом конденсации его с соответствующими аминами. Красители (V) и (VI)

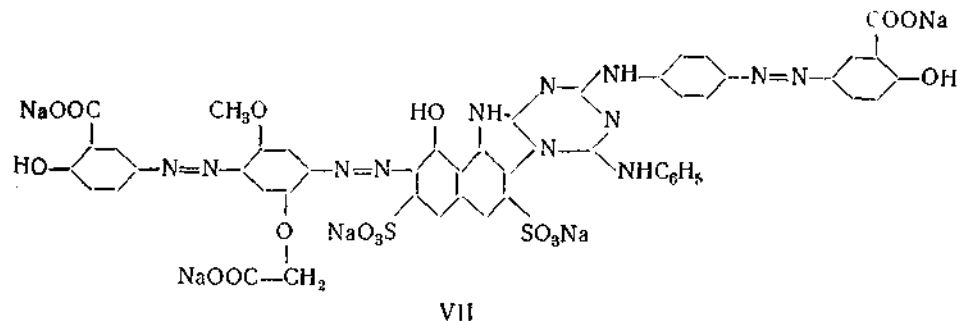


являются типичными красителями, образующими субстантивные медные комплексы.²⁸



Медный комплекс азокрасителя, полученного при сочетании диазотированного 3-амино-4-оксибензанилида с третичным продуктом конденсации хлористого цианура, с двумя молекулами J-кислоты и одной молекулой анилина, красит хлопок в прочный красный цвет.^{28a}

Наличие двух остатков салициловой кислоты в зеленом трисазокрасителе (VII) способствует значительному повышению прочности при обработке медными солями.²⁹



Метоксильная группа в этом красителе может быть заменена другой алкоксильной группой, в которой число углеродных атомов не превышает семи. Трисазокраситель (*n*-нитроанилин → Клеве-кислота → Клеве-кислота → вторичный продукт конденсации J-кислоты и метаниловой кислоты с хлористым циануром) красит хлопок в серый цвет, прочный к свету и кипячению.^{29a}

Смешанные азоантрахиноновые красители для хлопка получают при связывании синего антрахинонового и желтого азокра-

¹³ См. стр. 657.

²⁶ Обзор см. Boyle, Ind. Chemist 15, 331 (1939).

²⁷ Ciba, англ. пат. 546710.

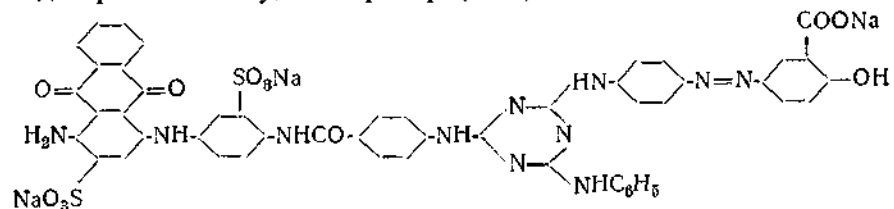
²⁸ Crossley, Am Dyestuff Repr., 27, 127 (1938); см. также Geigy, швейц. пат. 228371—4; Ciba, швейц. пат. 217958—67; 228936; 239342—5; 240225; 232296; ам. пат. 2460618.

^{28a} Ciba, англ. пат. 606872; ам. пат. 2467621.

²⁹ Ciba, англ. пат. 541968; см. также швейц. пат. 2212056.

^{29a} Ciba, англ. пат. 608897.

сителей; образующийся зеленый краситель после обработки солями меди прочен к свету,³⁰ например (VIII)



VIII

Возможны также различные варианты (VIII), например, более желтоватые оттенки зеленого цвета получаются при применении желтого азокрасителя вместо анилина.

³⁰ Ciba, англ. пат. 554463; швейц. пат. 217241; ам. пат. 2167804.

Глава XVII

ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ХЛОПКА,
УПРОЧНЯЕМЫЕ НА ВОЛОКНЕ

Первоначальным стимулом для применения прямых красителей для хлопка, например Конго красного, явились их низкая стоимость и простота процесса крашения. Позже были открыты прямые красители для хлопка, обладающие повышенной прочностью, в частности, к свету и было установлено, что прочность некоторых давно известных красителей может быть значительно повышена при последующей обработке их на волокне солями металлов, например меди. Прочность к мытью окрасок прямыми красителями ограничивается самой природой процесса крашения ими хлопка, однако при определенных методах обработки окрашенного волокна можно достичь значительного эффекта в повышении прочности окрасок к мытью.

В качестве таких мер рекомендуются: а) диазотирование и проявление на волокне; б) проявление солями диазония; в) обработка формальдегидом; г) обработка катионоактивными органическими соединениями; д) обработка солями меди; е) обработка фтористым или сернистым хромом и бихроматом натрия.¹⁻⁶

Следует указать, что в случае наиболее часто применяемых методов а) или б), вследствие введения в молекулу красителя новых азогрупп, может изменяться также и первоначальный цвет красителя.

Хотя улучшение прочностей является результатом эмпирических наблюдений, процессы последующей обработки зависят от химического строения красителя и поэтому интересно сделать краткий обзор этой зависимости. Практическая ценность этих методов упрочнения ограничивается тем, что преимущество прямых красителей является возможность применения их именно для однофазного крашения, и в ряде случаев улучшение прочности и цвета красителей не окупает затрат времени, труда и материалов.

Однако возможности в этом отношении, повидимому, не исчерпаны, так как в современной патентной литературе имеются многочисленные примеры прямых красителей для хлопка, применяемых с последующей обработкой на волокне. В дополнение к методам последующей обработки, включающим химические реакции с красителями, предложена также обработка волокна смолами, которая вначале приводит к получению водонепроницаемости и неигроскопичности окрашенного материала, а затем к повышению прочности

¹⁻⁶ Как в гл. XII.

к мокрым обработкам. Для этой цели предложены все обычные типы синтетических смол (фенол-, мочевино- и меламиноформальдегидные, поливинильные и т. д.); причем они применяются при различной степени полимеризации и конденсации.

ДИАЗОТИРОВАНИЕ И ПРОЯВЛЕНИЕ

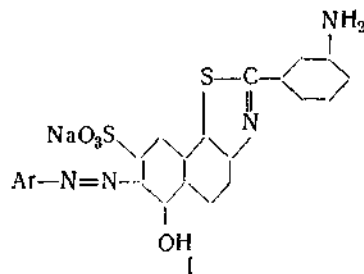
Красители, содержащие первичные аминогруппы в соответствующих положениях, могут быть диазотированы на волокне и проявлены при помощи веществ, способных к сочетанию, как, например: резорцина (Проявитель F, Ву), β -нафтола (Проявитель А, Ву), *m*-фенилендиамина (Проявитель E, Ву) и 1-фенил-3-метилпиразолона (Проявитель Z, Ву).

Ввиду нестабильности диазотированного на волокне красителя проявление его соответствующей компонентой-проявителем должно осуществляться, насколько это возможно, быстро.

Диазотирование и проявление являются процессами, требующими специального контроля, и получение одинаковых оттенков, в том случае, когда эти реакции проводятся на волокне, является нелегкой задачей. Тем не менее, большое число продажных красителей этого типа и современных патентов свидетельствуют, что процесс диазотирования и проявления является важным методом последующей обработки прямого красителя на волокне, так как недостаточная прочность к мытью, являющаяся основным дефектом прямых красителей, может быть при этом значительно повышена. Красители этого типа⁷ применимы также для шерсти и смешанных материалов из целлюлозы и протениновых волокон.

Примулин (см. гл. XIX) был первым красителем, использованным для диазотирования и последующего проявления (Грин, 1887). Непрочный желтый цвет, получающийся при непосредственном крашении, переходит в прочный оранжевый при проявлении резорцином или в красный — при проявлении β -нафтолом.

Другим тиазоловым красителем, к которому применим этот метод, является Диазо-ярко-алый ВА (I) (Ву; ST 47);⁸ проявителем служит β -нафтол



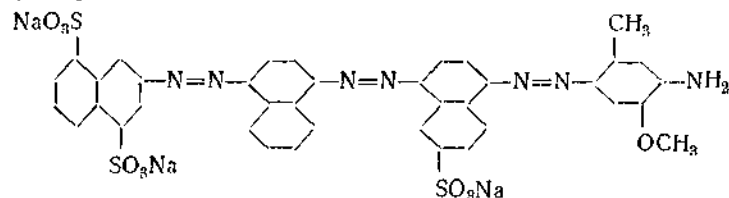
ArNH₂ = 50% *o*-толуидина + 45%
l-толуидин-3-сульфокислоты

Другим типом красителей, пригодных для диазотирования, являются производные *n*-аминоазобензола и аминоазонафталина, содержащие amino- и азогруппы в положении 1, 4 друг к другу.

Они могут быть получены: а) при использовании в качестве концевой компоненты анилина, α -нафтиламина или их производных, в которых имеется свободное *n*-положение, способное к сочетанию; можно также в качестве диазокомпоненты применять б) *n*-нитроанилин, восстанавливая затем нитрогруппу в аминогруппу, или в) *N*-ацильное производное *n*-фенилендиамина, омыляя затем ацильную группу. Концевой компонентой может при этом быть *J*-кислота (щелочное сочетание), аминобензоил-*J*-кислота, γ -кислота или *H*-кислота.

В том случае, когда желательно иметь две диазотирующиеся аминогруппы, применяется комбинация двух описанных выше методов.

Нафтогеновый синий RR (AGFA)⁹ является типичным красителем, получаемым по методу а). Подобно другим трисазокрасителям этого типа он имеет высокую прочность к свету; прочность к мытью значительно повышается при диазотировании и проявлении на волокне β -нафтолом



Нафтогеновый синий RR

Диазосиний 3R (Ву) представляет собой краситель: смесь *R*- и *G*-кислот \leftarrow дианизидин \rightarrow *m*-толуидин.⁶

Диазосиний лазурно-голубой 3G (Ву) получают по схеме: ацетил-*K*-кислота \leftarrow дианизидин \rightarrow *m*-аминоацетанилд.⁵

При крашении хлопка дисазокрасителями типа А \rightarrow П¹ \rightarrow П², в которых А, П¹ и П² представляют собой бензольные или нафталиновые радикалы, связанные в *n*-положении, причем А содержит группу, повышающую растворимость, получают синие и серые окраски, которые при диазотировании и проявлении на волокне арил-*H*-кислотой дают прочные зеленые тона.¹⁰ Синие или синефиолетовые трисазокрасители, например (*H*-кислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow Клеве-6-кислота \rightarrow *n*-ксилидин), при диазотировании на волокне и сочетании дают выкраски с повышенной прочностью к мытью.

⁹ Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe*, Berlin, 1926.

⁶ См. стр. 665.

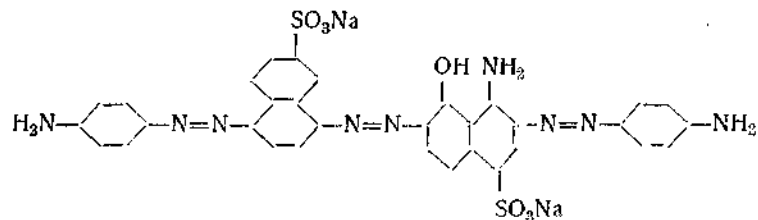
⁵ См. стр. 665.

¹⁰ Geigy, англ. pag. 511103

⁷ Обычно в торговой марке имеется название диаз- или диазо-

⁸ BIOS 1157.

Примерами красителей, получаемых по методу б), являются: Замбези черные D¹¹ и V, из которых последний имеет большее значение. Замбези черный V (AGFA, 1902) получается при восстано-



Замбези-черный V

влению нитрогруппы моноазокрасителя (*n*-нитроанилин → Клеве-кислота), диазотировании одной аминогруппы и щелочном сочетании с моноазокрасителем (*n*-нитроанилин $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ S-кислота и восстановлении нитрогруппы в аминогруппу. При бисдиазотировании на волокне и проявлении β-нафтолом он дает черный цвет с хорошей прочностью к свету и исключительной прочностью к мытью.

Красители типа А → П¹ → П² → К при сочетании на волокне с двумя молями β-нафтола дают синие пентакисазокрасители: А является нитроариламином, нитрогруппа которого впоследствии восстанавливается в аминогруппу, П¹ и П² — Клеве-кислотой и К — ариламином бензольного или нафтиламинового ряда.¹²

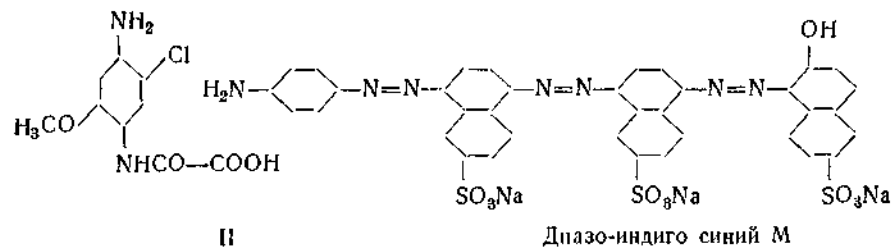
Диаминогеновый синий ВВ (С; СI 316) (4-ацетамидо-Клеве-кислота → α-нафтиламин → кислота Шеффера; ацетильная группа отщепляется при гидролизе) красит хлопок прямо в тусклый синий цвет, который превращается в относительно прочный темносиний при диазотировании и проявлении β-нафтолом и в черный — при проявлении *m*-фенилендиамином.

Диаминогеновый лазурно-голубой N (С): (5-ацетамидо-4-метокси-*o*-толуидин → Клеве-6-кислота → кислота Невиль-Винтера; гидролиз ацетильной группы).

Диазо-прочно-зеленый BL (Ву; СI 532) (Диазо-прочно-зеленый 3GL, IG)⁶ (4-ацетамидо-Клеве-7-кислота → Клеве-6-кислота $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ-кислота → 2-метилиндол; гидролиз ацетильной группы) приобретает значительно более синий оттенок и прочность к свету и мытью при диазотировании и проявлении β-нафтолом. Другими представителями этого типа красителей являются: Диазо-лазурно-голубой

¹¹ См. гл. XII.¹² Murphy, Rossander and du Pont, ам. пат. 2153200—1; см. также Frohing and du Pont, англ. пат. 581305.⁶ См. стр. 665.

3GL (II → Клеве-6-кислота → 1-нафтол-3-сульфо-кислота; омыление)⁵



II

Диазо-индиго синий M

Диазо-индиго синий 4GL экстра получают по схеме: II → Клеве-6-кислота → Клеве-6-кислота → 1-нафтол-3-сульфо-кислота; омыление.

Диазо-индиго синий M (N-оксалил-*n*-фенилендиамин → Клеве-6-кислота → Клеве-6-кислота → кислота Шеффера); после диазотирования и проявления на волокне β-нафтолом окраски приобретают хорошую прочность к мытью (3) и к свету 4, 5—6 и 5—6 соответственно.

Нафтогеновый синий В (AGFA) получается по схеме: *n*-аминоацетанилид → 1-нафтол-5-сульфо-кислота; омыление; → Клеве-6-кислота → крезидин.⁶

В Диазо-оливковом G (Ву; СI 595) (салициловая кислота ← бензидин $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ S-кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ *n*-аминоацетанилид; омыление) салициловая кислота обеспечивает получение оливково-зеленых тонов и (после диазотирования и проявления β-нафтолом) хорошую вытравляемость при набивке; светопрочность красителя, однако, низкая (2—3).

Красители, получаемые при щелочном сочетании J-кислоты, γ-кислоты или H-кислоты с солями диазония, содержат легкодиазотирующуюся аминогруппу.

Оксаминовый фиолетовый В (СI 393) (бензидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ 2 моля J-кислоты) превращается в темносиний краситель при диазотировании и проявлении β-нафтолом и в коричневый — при проявлении *m*-фенилендиамином.

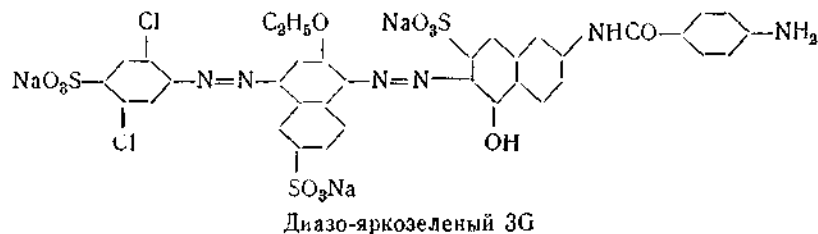
Оксаминовый синий R (В; ST 473) (J-кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ *o*-толуидин → кислота Невиль-Винтера) красит в фиолетово-синий цвет, превращающийся в более прочный сине-фиолетовый при диазотировании и обработке β-нафтолом.

Диамино-гелиотроп В (С) представляет собой краситель (кислота GR ← бензидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ J-кислота.⁶)

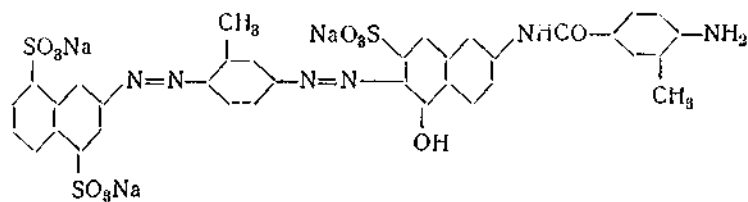
⁵ См. стр. 665.⁶ См. стр. 665.

Важную группу диазотируемых красителей образуют азокрасители, содержащие в качестве концевой компоненты *m*- или *p*-аминобензоил-*J*-кислоту или ее производные.

Розантроновый О и Диазо-яркооранжевый GR экстра являются одними из первых примеров этого типа.¹³ Диазо-яркозеленый 3G



(1G) красит хлопок прямо в сине-зеленый цвет, однако более чистые, прочные и яркие тона получаются после диазотирования и проявления фенолметилпиразолоном.^{9, 14} Диазо-бордо 7BL (1G) является новым красителем, пригодным для диазотирования и проявления β-нафтолом³



Выкраски обладают хорошей прочностью к свету (4—5), мытью (4—5 при 40°) и хорошо вытравляются. Дисазокраситель (A → Π → *m*-амино-*p*-метоксибензоил-*J*-кислота) диазотируется и проявляется на волокне β-нафтолом, образуя «исключительно яркие оттенки».¹⁵

Выкраски дисазокрасителем (5-*p*-амино-бензамидосалициловая кислота → Π → *p*-аминобензоил-*J*-кислота) после диазотирования и проявления на волокне β-нафтолом и обработки веществами, придающими ткани несминаемость,¹⁶ приобретают значительную прочность к свету.

¹³ Диаминный прочно-красный 5B: 4-аминоазобензол-4'-сульфокислота → *p*-аминобензоил-*J*-кислота; см. ссылку 9.

¹⁴ См. стр. 665.

¹⁵ Повидимому, ошибочное строение приведено для этого красителя в ST 598. Ср. ссылку 9. В соответствии с FIAT 764 Диазо-ярко-зеленый 6G (1G) имеет строение: 3-хлор-*o*-толуидин-5-сульфокислота → 2-этоксид-Клеве-6-кислота → *p*-аминобензоил-*H*-кислота.

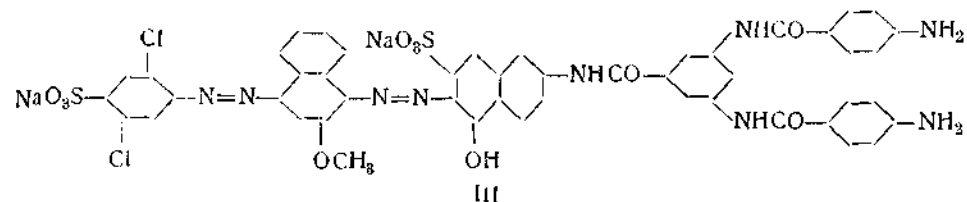
¹⁶ См. стр. 665.

¹⁷ Sparks, Trepagnier and du Pont, англ. пат. 586663.

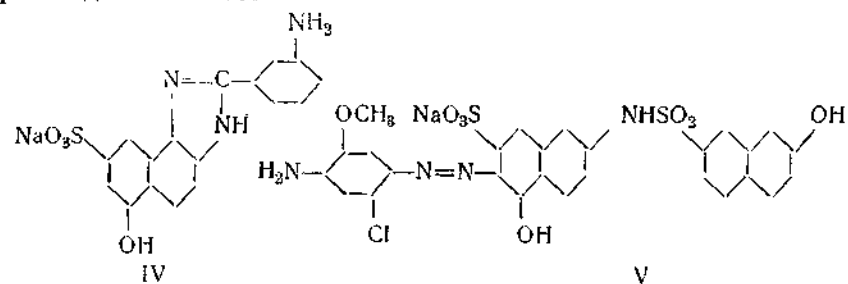
¹⁸ Grandjean and Sandoz, ам. пат. 2458776.

Краситель (III) красит хлопок в сине-зеленый цвет, превращающийся в темнозеленый при бисдиазотировании на волокне и проявлении фенолметилпиразолоном.¹⁷

Синие и серые трисазокрасители, например (метаниловая кислота → Клеве-7-кислота → 2,5-диметилоксианилин → 2-*p*-аминобензамидо-6-нафтол-8-сульфокислота), диазотируются и проявляются на волокне фенолметилпиразолоном, образуя зеленые окраски¹⁰



Диаминный азоалый 4BL (C; CI 322) (сульфаниловая кислота → IV → IV) представляет интерес как гетероциклическое производное *J*-кислота



Диаминный черный RO (C; CI 395) (бензидин $\xrightarrow{\text{цел.}}$ γ-кислота, 2 моля) красит в серовато-фиолетовый цвет, переходящий в сине-черный при диазотировании и проявлении β-нафтолом и черный — при проявлении *m*-фенилендиаминном.

Бензо-лазурно-синий (Дианизидин $\xrightarrow{\text{цел.}}$ 2 моля *H*-кислота) является фенолметилпиразолоном.

Диаминный черный ВН (C; CI 401) (*H*-кислота $\xleftarrow{\text{цел.}}$ бензидин $\xrightarrow{\text{цел.}}$ γ-кислота) красит хлопок в синий цвет, превращающийся в черный при диазотировании и проявлении *m*-фенилендиаминном.

В тех случаях, когда красители (или субстантивные промежуточные продукты) содержат диазотируемую аминогруппу и одновременно способны к сочетанию с диазосоставляющими, может иметь место внутреннее сочетание.

¹⁷ Ciba, англ. пат. 513109.

¹⁸ См. стр. 667.

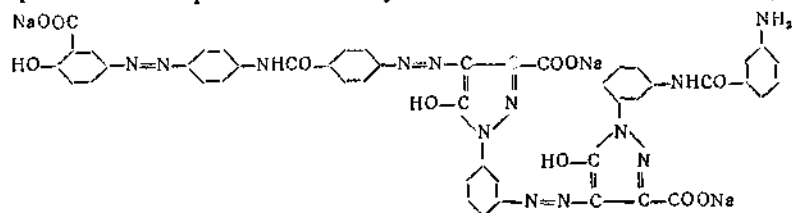
Вероятный механизм реакции, происходящей при обработке таких веществ азотистой кислотой, заключается в том, что одна молекула диазосоединения сочетается в соответствующее положение другой молекулы и процесс непрерывно повторяется с образованием полиазокрасителя.

Примером может служить *m*- или *n*-аминобензамидо-*J*-кислота, которая обладает сродством к волокну и может рассматриваться (подобно Диазо-светопрочно-желтому 2G) как бесцветный краситель.

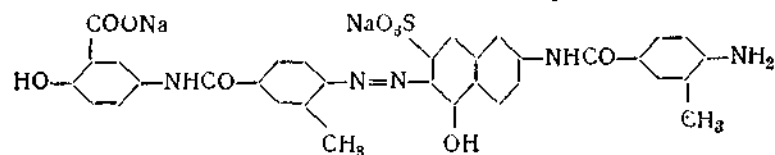
Моноазокраситель (V) красит шерсть или штапельное волокно в фиолетовый цвет; при обработке азотистой кислотой на волокне в обоих случаях происходит сочетание красителя самого с собой и цвет изменяется в синий.¹⁰ Второе сочетание направляется в положение 1 остатка β -нафтола. Прочность проявленного красителя может быть повышена при обработке солями меди или хрома (см. также Автазоловый хром-черный ВА).¹¹

Проявляющиеся красители для вытравной печати. Для получения хорошей вытравляемости особенно пригодны красители, содержащие остаток салициловой кислоты.

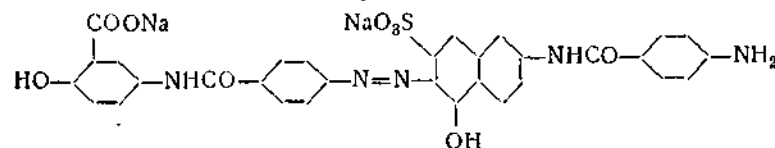
Диазо-золотисто-желтый G экстра (IG) является новым красителем, который проявляется на волокне β -нафтолом или фенилметилпиразолоном, образуя золотисто-желтый цвет (при проявлении фенилметилпиразолоном получается более чистый оттенок)



Диазо-золотисто-желтый G экстра



Диазо-ярко-алый 3BL экстра



Диазо-прочно-алый FBL

¹⁰ Kracker, Schumacher, ам. пат. 2205481.

¹¹ См. стр. 668.

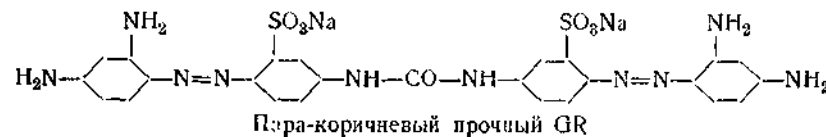
Другими примерами этого типа красителей являются Диазо-ярко-алый 3BL экстра и Диазо-прочно-алый FBL; в качестве проявителя для них рекомендуется применять β -нафтол.²

СОЧЕТАНИЕ С СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ

Азокрасители, способные сочетаться на волокне с солями диазония, обычно содержат в качестве концевой компоненты резорцин, *m*-аминофенол или *m*-фенилендиамин, а так как они одновременно способны к упрочнению путем обработки формальдегидом, то в зависимости от необходимого цвета и прочности может быть применен любой способ обработки.

Введение дополнительной азогруппы углубляет цвет окраски; одновременно это вызывает повышение прочности красителя, особенно к мытью. Единственной солью диазония, применяемой на практике, является соль *n*-нитродиазобензола. Это вызывается, во-первых, необходимостью применения дешевого продукта, во-вторых, тем, что реакция сочетания на волокне должна осуществляться со значительно большей скоростью по сравнению с получением красителя в субстанции. Соль диазония следовательно должна обладать высокой активностью. «Проявление» в этом разделе будет означать сочетание красителя на волокне с диазотированным *n*-нитроанилином.

Простейшим красителем, пригодным для проявления, является Бензо-коричневый D3G экстра (By; CI 273) (сульфаниловая кислота \rightarrow анилин \rightarrow *m*-фенилендиамин). Пара-коричневый прочный GR (By; CI 352) после проявления дает яркие, прочные к мытью (3—4) выкраски



Пара-коричневый прочный GR

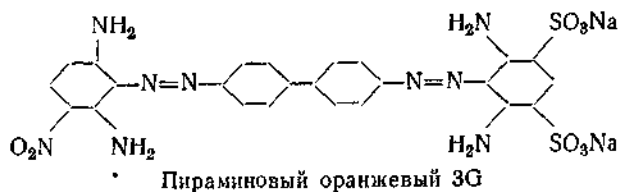
Пара-коричневый V экстра (IG) (*m*-фенилендиамин \leftarrow бензидин $\xrightarrow{\text{ц.к.}}$ 2R-кислота \rightarrow *m*-фенилендиамин)⁶ и Пара-коричневый RK (IG) также являются типичными красителями, применяемыми для проявления и содержащими остаток *m*-фенилендиамина. Пара-коричневый RK получается при сочетании диазотированного *N*-моноформил-*m*-фенилендиамина с γ -кислотой, омылении формильного остатка, бисдиазотирования образовавшегося амина и сочетании его с двумя молями смеси: *m*-фенилендиамин-4-сульфокислота (20%) и *m*-аминофенилглицин (80%).²

² См. стр. 665.

⁶ См. стр. 665.

² См. стр. 665.

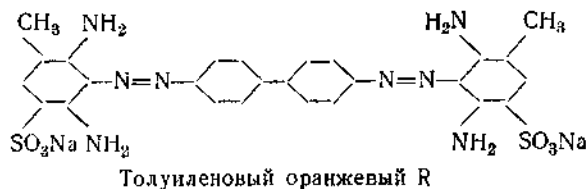
Диаминовый коричневый V (γ -кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ бензидин \rightarrow *m*-фенилендиамин)¹¹ пригоден как для диазотирования и последующего проявления подходящей азосоставляющей, так и для проявления диазотированным *n*-нитроанилином. В обоих случаях одновременно с упрочнением окрасок происходит значительное углубление оттенка. Красителем, в котором первое сочетание в остатке *m*-фенилендиамина протекает в положение 2, второе — при проявлении на волокне — в положение 6, является Пираминовый оранжевый 3G (By; CI 368)



В некоторых случаях неизвестно, в какое положение направляется сочетание, равно как и количество молей диазосоединения, вступающего в реакцию.

Примулин может быть проявлен, причем сочетание протекает, вероятно, в *o*-положение к аминогруппе. Диаминовый бронзовый G (C; CI 559) (салициловая кислота \leftarrow бензидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ *n*-кислота \rightarrow *m*-фенилендиамин) красит хлопок как прямой краситель в желтовато-коричневый цвет, переходящий при проявлении в оливковый.

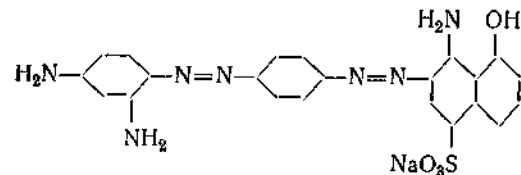
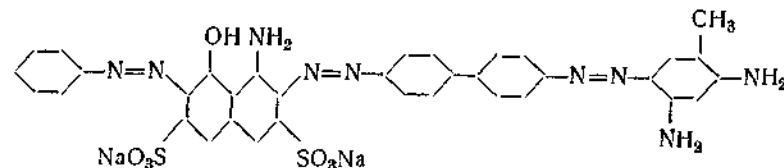
В Толиуиленовых оранжевых R (GrE; CI 446) и G, которые красят хлопок в оранжевый цвет, переходящий при проявлении в прочный к мытью интенсивный красновато-коричневый, не имеется свободных положений для сочетания и оно сопровождается вытеснением сульфогруппы; продукт реакции, однако, ближе не исследован



Широко используются Прямые глубоко черные EW и RW экстра (Мюллер, 1901) (By; CI 581 и 582), для которых предложены различные методы обработки: проявление, диазотирование и сочетание; обработка формальдегидом, сульфатом меди или бихроматом.

¹¹ См. стр. 668.

При проявлении Пара-черного R (Кан, 1909) (By; CI 339) цвет меняется от синего до черного, очевидно, вследствие вступления нескольких азогрупп



В класс проявляемых красителей IG включен также краситель Чикаго синий В (By; CI 516) (*S*-кислота $\xleftarrow{\text{щел.}}$ дианзидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ \rightarrow *S*-кислота), однако это непонятно, если для него принять строение, приведенное в CI.

Тетракисазокраситель (резорцин \leftarrow *n*-фенилендиамин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ \rightarrow γ -кислота \rightarrow α -нафтиламин \rightarrow резорцин) образует при проявлении прочные черные тона на хлопке.¹⁹ Прочные к мытью, вытравляющиеся оливково-черные тона получаются при проявлении красителя (*m*-аминофенол \leftarrow *M*-кислота \leftarrow *n*-фенилендиамин \rightarrow \rightarrow *m*-аминофенол) диазотированным *n*-нитроанилином на волокне.^{19a}

ОБРАБОТКА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

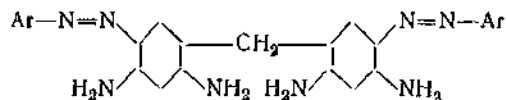
При обработке некоторых прямых красителей на волокне формальдегидом (40% водный раствор формальдегида — 1—2% от веса материала) в присутствии уксусной или муравьиной кислоты (30 минут при 60°) возрастает прочность окраски к мокрым обработкам, однако обычно снижается прочность к свету. Это нежелательное влияние формальдегида на прямые красители следует иметь в виду при окончательной отделке хлопка и вискозы, окрашенных прямыми красителями, в тех случаях, когда эти операции предусматривают также применение формальдегида.

Красители, к которым обработка формальдегидом применима, в большинстве случаев являются производными *m*-фенилендиамина,

¹⁹ Ciba, англ. пат. 564024; см. также Ciba, англ. пат. 573025.

^{19a} Ciba, швейц. пат. 227494—6.

резорцина и *m*-аминофенола (в качестве концевой компоненты). Химизм этого процесса неизвестен. Ароматические амины и фенолы в зависимости от условий реакции реагируют с формальдегидом различными путями, образуя производные бензильного спирта, дифенилметана или высокомолекулярные соединения. Фирц-Давид⁹ установил, что образуются производные дифенилметана, строение которых соответствует формуле



Увеличение молекулярного веса по сравнению с исходным красителем способствует повышению прочности к стирке. Однако вполне вероятно, что причиной понижения прочности к свету является наличие дифенилметановой группировки, так как известно, что другие группы ди- и трифенилметановых красителей также обладают низкой прочностью к свету.*

Фурнесс²⁰ показал, что обработанные формальдегидом красители все же могут содержать первичные аминогруппы; действительно, если выкраски прямыми глубоко-черными EW или RW диазотировать на волокне и проявить β-нафтолом, обычно происходит изменение цвета, независимо от того, произведена ли обработка формальдегидом или нет. Согласно Валкеру,²¹ формальдегид связывает молекулы красителя и целлюлозы. Хотя взаимодействие формальдегида с целлюлозой обычно имеет место при значительно более высокой температуре и в присутствии минеральных кислот, это предположение должно рассматриваться учитывая тот факт, что целлюлоза медленно реагирует с формальдегидом, образуя в присутствии молочной кислоты при 40—50° 0,3% метиленового эфира. Известно также, что формальдегид способствует растворимости целлюлозы в водных растворах тиоцианата кальция на холоду, в то время как в отсутствие формальдегида для этого необходима температура 80—100°.

Некоторые из продажных красителей, пригодных для обработки формальдегидом, содержат в своем названии частицу «форм», например Плутоформ (Бу), Бензоформ (Бу), Азоформ (S), Формаль (Gu), Эриоформ (NAC), Калькоформ (AC), Форманил (AAP), Фармаформ (PhC), Полиформ (du Popf).

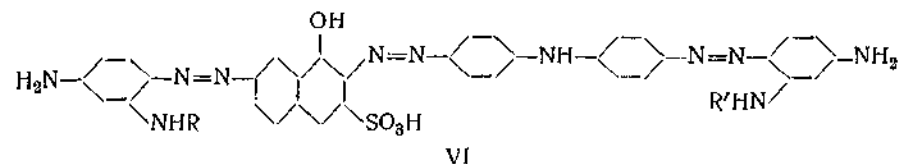
⁹ См. стр. 667.

* [Вряд ли можно с такой определенностью говорить об аналогии между ди- и трифенилметановыми красителями и дифенилметановыми соединениями. — Прим. редактора.]

²⁰ J. Soc. Dyers Colourists 63, 179 (1947); ср. Whittaker, ibid. 38.

²¹ Formaldehyde, Reinhold, стр. 366, New York, 1944.

Вулкановые красители (Lev; BDC) представляют собой примеры первых представителей этого класса



Плутоформовый черный BL, L, 3GL (CI 545) (VI; R и R' = CH₂COONa), Плутоформовый черный G (VI; R = H; R' = CH₂COONa),¹¹ Плуто-черный 5BS экстра (CI 544) (*m*-фенилендиамин ← диаминодифениламин $\xrightarrow{\text{щ.л.}}$ γ-кислота $\xrightarrow{\text{щ.л.}}$ γ-кислота) и Колумбия черный FF экстра¹¹ являются ценными черными трисазокрасителями, пригодными для обработки формальдегидом, в которых одна или обе концевые компоненты представляют собой *m*-фенилендиамин или его производные. Эти красители обладают хорошей прочностью к мытью и пригодны для крашения в смеси с кислотными красителями, например для крашения швейных ниток, полшерстяных материалов и для ситцепечатания.

Бензоформовый коричневый FC имеет строение: салициловая кислота ← *N*-*n*-аминобензоил-*n*-фецилендиамин $\xrightarrow{\text{щ.л.}}$ γ-кислота → *m*-фенилендиамин.⁶

В приводимых ниже красителях, пригодных для обработки формальдегидом, концевой компонентой является резорцин.

Бензоформовый оранжевый G получают по схеме: 4,4'-диамино-3,3'-дисульфокислота дифенилмочевины ⇌ 2 моля резорцина. Бензоформовый синий BBL (*n*-аминоацетанилид → Клеве-7-кислота → Клеве-7-кислота → резорцин и последующий гидролиз ацетильной группы), как указывается,⁶ имеет хорошую прочность к свету, однако оцененную лишь баллом 2 в проспектах IG. Бензоформовый зеленый FFG и FFL получается по схеме: 4-оксалиламиноанилин-2-сульфокислота → 2-этокси-1-нафтиламин → *m*-аминобензоил-*J*-кислота или IV → резорцин; омыление.²² Бензоформовый коричневый R получается по схеме: γ-кислота $\xleftarrow{\text{щ.л.}}$ диаминодифенилмочевина → резорцин.⁶

Дисазо- и полиазокрасители, пригодные для упрочнения формальдегидом и содержащие резорцин или *m*-аминофенол в качестве концевой компоненты, продолжают фигурировать в ряде патентов. Схемы их получения представляют собой различные модификации известных методов, использующих обычные типы симметричных

¹¹ См. стр. 668.

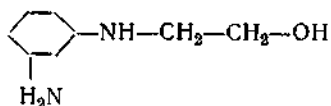
⁶ См. стр. 665.

²² IG, англ. пат. 519644.

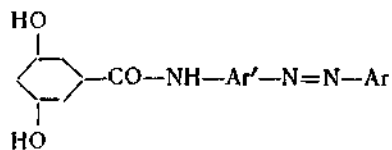
диаминов или других компонент, пригодных для получения субстантивных красителей.²³

Одним из примеров является красный краситель (сульфаниловая кислота → анилин → *p*-аминобензоил-*J*-кислота → резорцин).

В красителях типа Формалевого прочно-черного (Плутоформового черного), в которых концевой компонентой служит *m*-фенилендиамин или его производные, применение *N*-оксиалкил-*m*-фенилендиамина (например VII) приводит к более ярким тонам и лучшей вытравляемости²⁴



VII



VIII

Тетраakisазокраситель, пригодный для упрочнения формальдегидом, может быть получен, например, по схеме: *m*-аминофенол ← диамин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ *J*-кислота → α -нафтиламин → резорцин или *m*-аминофенол.¹⁹

Тетраakisазокрасители типа $K \leftarrow P \leftarrow D \rightarrow P \rightarrow K$, где *K* представляет собой резорцин или 5-замещенный резорцин, дают яркие выкраски на хлопке, упрочняемые обработкой формальдегидом без потери яркости.^{25, 26}

Одновременное возрастание прочности к мытью и к свету после обработки формальдегидом наблюдается у красителей типа: нафтол-(или *N*-замещенная нафтиламиносulьфоkислота) ← бензидин → α -нафтиламин → резорцин.²⁷

Прямые красители типа (VIII), содержащие на конце 3,5-диоксибензамидогруппу, пригодны для обработки формальдегидом и дают более яркие и светопрочные выкраски, чем подобные красители, содержащие на конце остаток резорцина.²⁸ В (VIII) радикал *Ar'* содержит дополнительную азогруппу.

КАТИОНОАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Новый метод упрочнения окрасок прямыми красителями состоит в обработке окрашенного материала поверхностно-активной органической солью аммония, образующей нерастворимый комплекс

²³ du Pont, ам. пат. 2228415—6; 2249045; 2249334; 2234201; 2263894; 2322740; 2322750; Geigy, англ. пат. 634429.

²⁴ IG, англ. пат. 470407.

¹⁹ См. стр. 675.

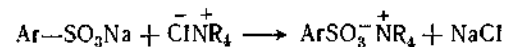
²⁵ Spark and du Pont, ам. пат. 2234201.

²⁶ См. также du Pont, ам. пат. 2204229—30; 2448158.

²⁷ du Pont, ам. пат. 2370500.

²⁸ du Pont, ам. пат. 2416547; 2195089.

с красителем. Реакция заключается во взаимодействии катиона катионоактивного вещества с анионом красителя, аналогично образованию ариламмониевой соли ароматической сульфокислоты при взаимодействии хлористоводородной соли амина с натриевой солью сульфокислоты



Так как прямые красители для хлопка обычно являются натриевыми солями сульфокислот, то реакция проходит со всеми прямыми красителями. Однако на практике каждый продажный продукт этого типа применяют для упрочнения только определенного круга красителей.

Целью обработки является повышение прочности к воде, мытью, смешанному крашению с кислотными красителями и мокрой утюжке. Достижимая степень повышения прочности зависит от стабильности комплекса красителя с реактивом. Аммониевые соли этого типа относительно стабильны к действию воды и кислот, но легко гидролизуются при действии щелочей, вследствие чего обработанный материал не должен подвергаться мыловке или другим щелочным обработкам.²⁹

Как и при обработке формальдегидом, прочность к свету часто снижается, поэтому отбор красителей, пригодных для обработки продажными катионоактивными веществами, основывается на получении повышенной прочности к мытью без ухудшения прочности к свету.³⁰

Красители, получаемые из 3-сульфосалициловой кислоты, пригодны для одновременной обработки солями меди и катионоактивными веществами.^{30a}

Фиксанол (ICI), Солидоген (IG), Сапамин (Сб) и Сандофикс (S) служат примерами находящихся в продаже продуктов, применяемых с этой целью.

Установлено, что Фиксанол представляет собой бромистый октадецилпипридиний.³¹ Сапамин — хлористоводородная, уксуснокислая или другая соль олеилдиэтиламиноэтиламида [C₁₇H₃₃CONHCH₂CH₂N(C₂H₅)₂].

Солидоген³² получается хлорированием парафинового воска (т. пл. 54—56°) при 100—150° до содержания хлора в продукте 24—26%, что соответствует трихлорпарафину. Последний затем нагревается при 160—165° в течение 8 часов с полиэтиленполиамином, взятом в количестве 64% от веса хлорированного парафина. Основание выделяется при добавлении щелочи и превращается в хлористоводородную соль.

²⁹ См. также Chwala, Martina, Becke, Melliand Textilber. 17, 583 (1937).

³⁰ См. также Ackley, Am. Dyestuff Repr. 29, 686 (1940); 30, 148 (1941).

^{30a} Sandoz, англ. пат. 620257.

³¹ ICI, Barlow, Lawrie, англ. пат. 398175.

³² BIOS 239; 667.

Солидоген BSE получается при метилировании Солидогена В в водно-щелочном растворе диметилсульфатом. В патентах описано большое число аминов, четвертичных солей аммония, третичных фосфониевых и сульфониевых солей, рекомендуемых для обработки хлопка и вискозы, окрашенных прямыми красителями. В качестве примеров можно привести:

1) продукт, получаемый при нагревании хлористого аммония, формалина и ацетона при 70°;³³

2) метилированный продукт взаимодействия аммиака с эпихлоргидрином;³⁴

3) продукт, получаемый при нагревании триэтанолamina с мочевиной до прекращения выделения аммиака и метилировании промежуточного соединения;³⁵

4) продукт взаимодействия β-хлор-β'-оксиэтилового эфира, октадециламина, хлоруксусной кислоты и пиридина;³⁶

5) продукт взаимодействия полиэтиленполиамина с хлорангидридом адипиновой кислоты в условиях, обеспечивающих частичное ацилирование полиамина;³⁷

6) продукт, получаемый при нагревании бис-хлорацетил-*n*-фенилендиаминa с пиридином;³⁸

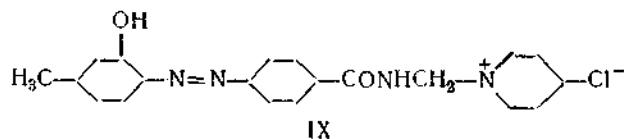
7) трис-*N*-метоксиметилмеламин;³⁹

8) сульфониевая соль, полученная при нагревании α-дихлоргидрина с сернистым натрием, с последующим метилированием избытком диметилсульфата;³⁸

9) продукт взаимодействия сульфированного фенола с вторичными алифатическими аминами и формальдегидом.⁴⁰

Продукт конденсации дициандиамида с формальдегидом повышает прочность окрасок целлюлозы прямыми красителями к мокрым обработкам и придает кислотным красителям сродство к целлюлозе.⁴¹

Прочность красителей типа (IX) (получаемых при нагревании азосоединений, содержащих CONH₂-группу, с хлористоводородным



³³ IG, англ. пат. 506050.

³⁴ Münz, Keller, Trösken, ам. пат. 2104092; см. также Sandoz, англ. пат. 494625.

³⁵ Kuhlmann, англ. пат. 543092.

³⁶ IG, фр. пат. 819000.

³⁷ IG, герм. пат. 645882.

³⁸ IG, англ. пат. 460961; 461181.

³⁹ Schreiber, Schroeder and du Pont, ам. пат. 2416884.

⁴⁰ Geigy, англ. пат. 511654; 511676.

⁴¹ Geigy, англ. пат. 594791; см. также Geigy, англ. пат. 576562.

пиридином и параформальдегидом) к мытью повышается при нагревании красителя до 115—120°.⁴²

Осаждение прямых красителей основными красителями в химическом отношении аналогично обработке четвертичной аммониевой солью, однако приводит к различным результатам. При этом или повышается яркость окраски или прямой краситель используется в качестве протравы для основного красителя.⁴³

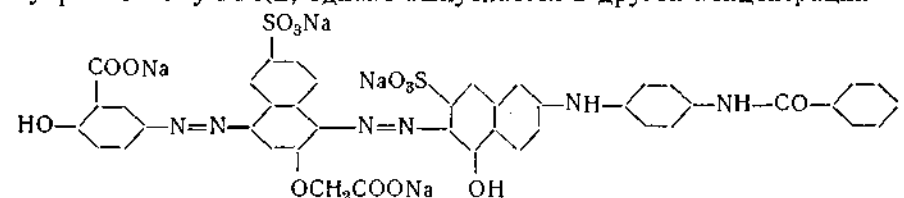
ОБРАБОТКА СОЛЯМИ МЕДИ

Медные комплексы азокрасителей, представляющие ценность как прочные к свету прямые красители, были уже описаны ранее.⁴⁴ Медь, в различных количествах и различной степени связанности, может также вводиться при обработке окрашенного волокна медной солью, обычно сульфатом меди (1—3% от веса материала) в присутствии уксусной или муравьиной кислоты (0,6%) или виннокислого натрия, в течение получаса при 60°. Этот старый, хорошо известный и недорогой способ обработки прямых красителей приводит к повышению прочности к свету. Возрастание прочности к свету при этом обычно весьма значительно, например для Диаминового оранжевого В — от 1 до 4 (при одновременном изменении оттенка в коричневый), для Хризаминового G и R — от 4 до 7¹¹ и для Бензо-лазурно-голубого — от 1 до 5—6. Одновременно повышается и прочность к стирке.

Так как эта обработка влечет за собой образование металлического комплекса, краситель должен обладать структурой, присущей протравным азокрасителям, т. е. содержать остатки салициловой кислоты или *o,o'*-диоксиазогруппы.⁴⁴

Строение ряда Бензо-медно-прочных красителей IG недавно стало известно.^{2, 3, 6}

Бензо-медно-прочно-желтый GRL идентичен Сириусовому супра-желтому FFRL, однако выпускается в другой концентрации^{44a}



⁴² Ciba, швейц. пат. 216109.

⁴³ Latkiewicz, Mellind Textilber. 18, 74 (1937).

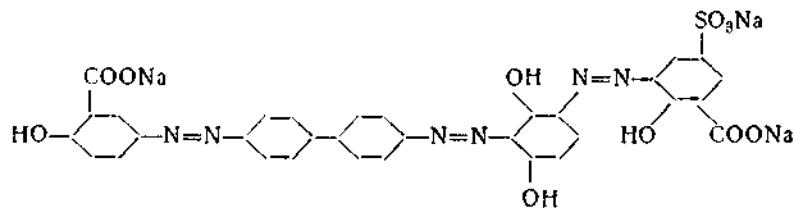
⁴⁴ См. гл. XIII.

¹¹ См. стр. 668.

^{2, 3, 6} См. стр. 665.

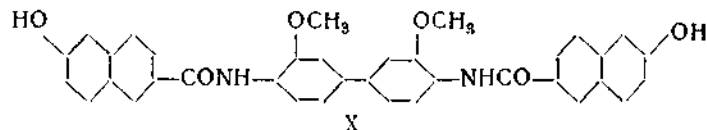
^{44a} Бензо-медно-прочно-желтый GGL представляет собой 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилмочевину ⇌ 2 моля смеси 82,5% ацетоацетил-*o*-анизидид-1-сульфокислоты и 17,5% ацетоацетиланилида-4-сульфокислоты; см. также ссылку².

Примерами красителей, содержащих остаток салициловой кислоты, являются: Бензо-медно-прочно-синий GL (5-аминосалициловая кислота → Клеве-7-кислота → α -нафтиламин → J-кислота), Бензо-медно-прочно-синий F3GL и Бензо-медно-прочно-коричневый BRL



Бензо-медно-прочно-коричневый BRL

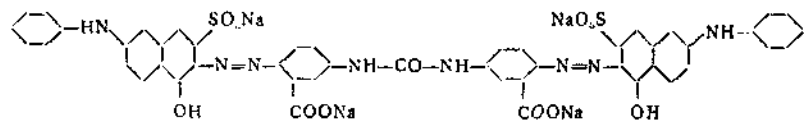
Примерами *o,o'*-диоксиазокрасителей являются: Бензо-медно-прочно-рубиновый RL (2 моля 6-хлор-2-аминофенол-4-сульфокислоты → X) и Бензо-медно-прочно-бордо BL (6-нитро-2-аминофенол-4-сульфокислота → X).



X

Бензо-медно-прочно-фиолетовый BBL (фенил-J-кислота ← бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота → 1-нафтол-5-сульфокислота) и Бензо-медно-прочно-фиолетовый 3RL являются примерами *o*-окси-*o'*-карбоксиязокрасителей.

Небольшие изменения в структуре красителей этого типа имеются в Бензо-медно-прочно-фиолетовом F3BL (5-нитро-2-аминофеноксисульфокислота → *n*-анизил-J-кислота; восстановление и фосгенирование)



Бензо-медно-прочно-фиолетовый 3RL

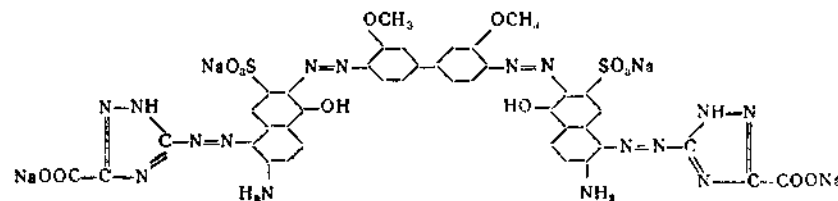
Предложено также обрабатывать солями меди ряд синих красителей для хлопка, производных диазидина, в которых имеется только по одному гидроксилу в *o*-положении к каждой азогруппе; при обработке этих красителей солями меди происходит деметилирование.⁴⁴

При обработке медью окрасок этими красителями наблюдается переход к более зеленым тонам и притупление оттенков; одновре-

⁴⁴ См. стр. 681.

менно возрастает прочность к свету от 1—2 до 6 и незначительно повышается прочность к мытью. Примерами ранее выпускавшихся красителей этого типа являются: Бензоазуриновый G (Бу; CI 502) (кислота Невиль-Винтера ← диазидин → кислота Невиль-Винтера), Бензо-синий RW, Диаминовый лазурно-голубой FF, Дианиловый синий G; Триазоловый чисто синий R¹¹ и Яркий медно-синий GW (Чикаго-кислота ← диазидин → фенил-J-кислота).⁶

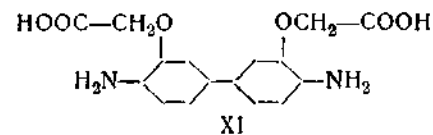
Более поздним дополнением к этой группе красителей является Бензо-медно-прочный флотский синий RL⁶



Бензо-медно-прочный флотский синий RL

3-Амино-1,2,4-триазол-5-карбоновая кислота, служащая промежуточным продуктом для этого красителя, получается при нагревании карбоната аминогуанидина со щавелевой кислотой в водном растворе.⁴⁵

Три красителя из серии Бензо-медно-прочно-синих получают из диазидин ω -дикарбоновой кислоты (XI)



XI

Синий FBL (XI \Rightarrow 2 моля *n*-анизил-J-кислоты), Флотский синий BL (бензоил-J-кислота ← XI → 2',4'-диметоксифенил-J-кислота) и Флотский синий 3RL (XI \Rightarrow 2 моля 1-хлор-J-кислоты).^{3, 6}

Купрофиксовые красители фирмы Sandoz охватывают широкий круг оттенков от желтого до черного цвета, обладают прочностью к свету 6—7 и упрочняются обработкой на волокне солями меди.

Новейшие патентные данные касаются большей частью производных салициловой кислоты.

Примерами могут служить красные дисазокрасители типа (салициловая кислота ← 4,4'-диаминобензанилид → бензоил-J-кислота) и коричневые тетракисазокрасители, например (сульфаниловая

¹¹ См. стр. 668.

⁶ См. стр. 665.

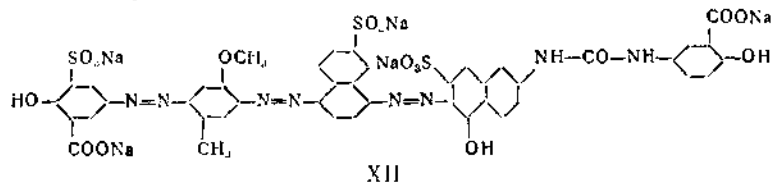
⁴⁵ BIOS 1153.

³ См. стр. 665.

кислота → *o*-оксиацетанилд; омыление → резорцин ← 4,4'-диамнобензанилд → салициловая кислота).^{45a}

Тетракисазокраситель (5-аминосалициловая кислота → Клевекислота → крезидин → J-кислота ← $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ 5-хлорантралиновая кислота) красит хлопок в синевато-серый цвет, который превращается при обработке солями меди в свето-прочно-серый.^{45b}

Трисазокрасители типа А → П¹ → П² → К, например (XII), могут применяться для крашения шелка, причем крашение и обработка солями меди проводится одновременно.⁴⁶



XII

Красители типа (2-аминофенол-4-сульфамид → 1,3-диоксинафталин ← бензидин → салициловая кислота) служат для получения коричневых тонов.⁴⁷

Копрантиновые красители фирмы Сiba, образующие около тридцати оттенков от желтого до зеленого и серого цвета, также относятся к этому типу. Они являются прямыми красителями для хлопка и на волокне обрабатываются медными солями, образуя стабильные комплексы. Выкраски ими обладают очень хорошей прочностью к свету и хорошей прочностью к мытью при 75°.

Копрантинowymi красителями красят из слабощелочной ванны; после того как краситель выбирается из ванны, в нее же добавляют сульфат меди и виннокислый натрий и дополнительно нагревают в течение получаса при 80—90°. Установлено, что копрантиновые красители отличаются по своей структуре от более ранних прямых красителей для хлопка, упрочняемых медью. К аналогичному типу относятся также купрофениловые красители (Gu), которые применяются при однованном крашении.

При сочетании бисдиазотированного дианзидина с 1-амино-7-нафтолом в относительно концентрированной натровощелочной среде получается краситель, не содержащий сульфогрупп, который красит хлопок после омеднения в прочный серый цвет.^{47a}

Дисазо- и полиазокрасители из бисдиазотированного (XI), 3-оксибензидина, 3,3'-диоксибензидина, 3-окси-3'-метоксибензидина¹¹

^{45a} Icher and Sandoz, ам. пат. 2472215; швейц. пат. 246185—9. См. также Сiba, англ. пат. 633790; ам. пат. 2193975.

^{45b} Bossart and Geigy, ам. пат. 2459913.

⁴⁶ Сiba, англ. пат. 455274; 580175; 582977; Kaiser and Сiba, ам. пат. 2435356; швейц. пат. 242995—7.

⁴⁷ Сiba, англ. пат. 587110. См. также англ. пат. 543100.

^{47a} Сiba, англ. пат. 616155.

¹¹ См. стр. 668.

особенно пригодны для упрочнения солями меди в том случае, если конечной компонентой является 5-пиразолон; ценные красные и коричневато-фиолетовые тона получаются при соответствующем выборе остальных компонент.⁴⁸

Красители (3,3'-диоксибензидин ⇌ 2 моля J-кислоты или S-кислоты, или 2,6-, или 2,7-диоксинафталина) дают прочные синие и сине-зеленые тона при обработке солями меди в одно- или двухванном процессе.^{48a}

o-Амино-*o'*-карбокисазокрасители, например тетракисазокраситель (дианзидин ⇌ 2 моля моноазокрасителя; J-кислота ← $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ антралиновая кислота), при обработке их солями меди обладают хорошей прочностью к стирке и не меняют в заметной степени оттенка.⁴⁹

Трисазокрасители (аминоазосоединения → ди-J-кислота ← *o*-аминофенол) хорошо извлекаются волокном; яркие синие выкраски ими при обработке солями меди заметно повышают прочность к свету, поту и мокрым обработкам.⁵⁰

Синевато-красные красители (Ag—NH₂ → *n*-аминобензоил-J-кислота → 8-оксихинолин) обладают субстантивностью как к хлопку, так и протенновым волокнам и способны упрочняться при обработке солями металлов.⁵¹ Крашение и печать могут осуществляться также при одновременной или последовательной обработке соединениями меди и катионоактивными веществами.^{51a}

ОБРАБОТКА ДВУХРОМОВОКИСЛЫМИ СОЛЯМИ

Обработка на волокне бихроматом калия или натрия (или хроматом алюминия, или фтористым хромом) и уксусной или муравьиной кислотой повышает прочность некоторых прямых красителей к стирке. Этот метод может заменять обработку сульфатом меди и применяется для аналогично построенных красителей (большая часть производных салициловой кислоты). Действительно, сочетание обработки сульфатом меди, бихроматом и уксусной кислотой с успехом применяется для некоторых красителей (большая часть коричневых и черных) с целью одновременного повышения прочности к свету и мытью. В дополнение к примерам, приведенным при рассмотрении метода обработки сульфатом меди, может быть приведено еще несколько.

⁴⁸ IG, англ. пат. 518896; Сiba, англ. пат. 572852; 578061; 580486; см. также Сiba, швейц. пат. 229184; 231843; 232503—10; 239334—41; 244510—4; ам. пат. 2476259.

^{48a} Сiba, швейц. пат. 229184; 238264; 241346—7; 246422—3; ам. пат. 2476260; англ. пат. 631262; см. также англ. пат. 636006; ам. пат. 2475265.

⁴⁹ Geigy, англ. пат. 579063; см. также англ. пат. 594325; 633166; швейц. пат. 238451—9; 242497—08; 243000—2.

⁵⁰ Sandoz, англ. пат. 592764.

⁵¹ Audegа, ам. пат. 2411646; Сiba, швейц. пат. 237186; 240364.

^{51a} Сiba, англ. пат. 535582.

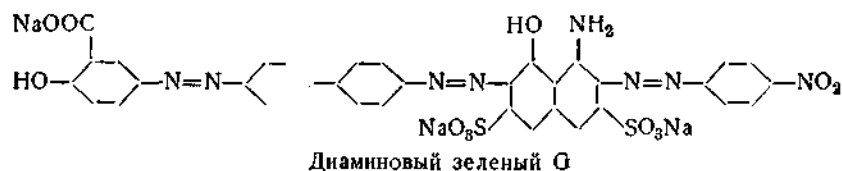
Диаминовый прочно-красный F (салициловая кислота \leftarrow бензидин $\xrightarrow{\text{н.л.}}$ γ -кислота) пригоден для обработки солями хрома, а его аналог из фенил- γ -кислоты (щелочное сочетание) Диаминовый коричневый В — для совместной обработки солями меди и хрома (С; CI 423).

Давно известный и широко применяемый краситель этого типа Бензо-хромовый коричневый G (Бу; CI 596) (Диаминеральный коричневый G; С, IG) (салициловая кислота \leftarrow^2 бензидин $\xrightarrow{3}$ *m*-фенилендиамин \leftarrow^1 сульфаниловая кислота) имеет после хромирования и обработки медными солями прочность к свету 6. Бензо-коричневый D3G экста (IG), как установлено, имеет то же строение, однако его прочность к свету равна только 2—3.

Другим давно и хорошо известным ценным красителем, применяемым как для крашения хлопка, так и шерсти является Конго коричневый G (AGFA; CI 598) (салициловая кислота \leftarrow^2 бензидин $\xrightarrow{3}$ \rightarrow^3 резорцин \leftarrow^1 сульфаниловая кислота). Конго коричневый R (AGFA; CI 601) построен аналогично, но вместо сульфаниловой кислоты применена кислота Лорана.

При обработке Конго коричневого G солями хрома и меди происходит углубление цвета и повышается прочность к свету и стирке.

Диаминовый зеленый G (С; CI 594; *o*-нитроанилин может быть заменен *n*-нитроанилином) 2 применяется для крашения хлопка, шерсти и шелка. Прочность его к стирке повышается от 1—2 до 2—3 при обработке фтористым хромом; прочность к свету, однако, при этом остается равной 2



Диаминовый коричневый M¹¹ может упрочняться как хромированием, так и диазотированием и проявлением.

Сирусский супра-коричневый RT получают по схеме: салициловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow Клеве-кислота \rightarrow салициловая кислота. ⁵²

Сирусский черный L (5-аминосалициловая кислота \rightarrow α -нафтил-амин \rightarrow γ -кислота) 6 имеет прочность к свету 5; прочность его к мытью повышается при хромировании от 2 до 3.

Бензо-прочные хромирующиеся красители (IG) обычно содержат остаток салициловой кислоты.

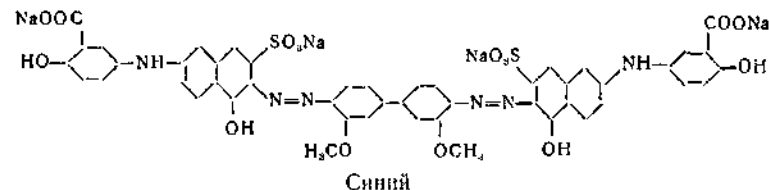
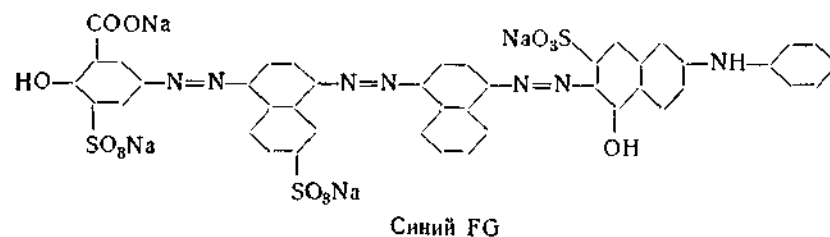
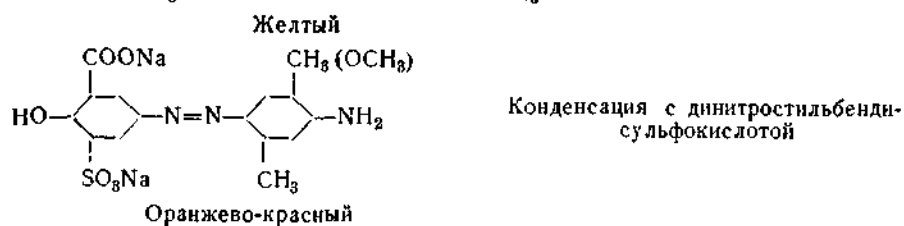
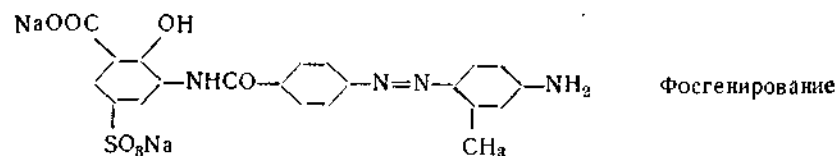
² См. стр. 665.

¹¹ См. стр. 668.

⁵² FIAT 1313, III.

⁶ См. стр. 665.

Ниже приводятся наиболее типичные примеры строения этих красителей 1



Фирмой IG предложены две марки синих красителей, пригодных для упрочнения на волокне солями меди и хрома, которые, как указывает фирма, являются наилучшими образцами красителей для этой цели: 1) дианизидин \rightleftharpoons 2 моля *n*-окси-*m*-карбоксибензил-*J*-кислоты и 2) бензидин 3,3'-дикарбоновая кислота \rightleftharpoons 2 моля *J*-кислоты \rightleftharpoons 2 моля *n*-окси-*m*-карбоксибензолсульфонил-*J*-кислоты. ⁵² Указывается, что Бензо-хромовый сине-черный ВА относится к другому типу красителей — производным диокси-*S*-кислоты (диокси-*S*-кислота \leftarrow *o*-толидин $\xrightarrow{\text{щел.}}$ γ -кислота \rightarrow диокси-*S*-кислота). ⁵

¹ См. стр. 665.

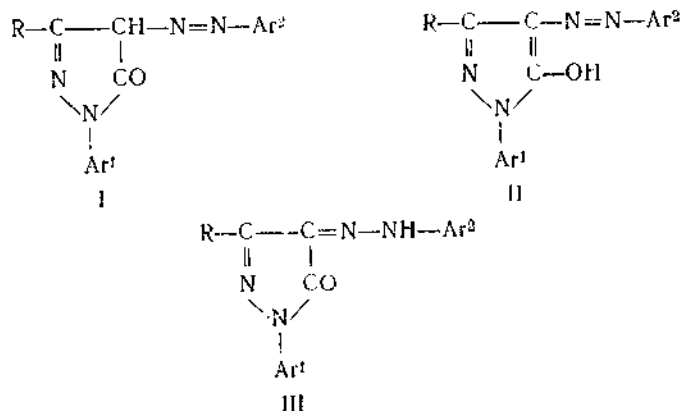
⁵² См. стр. 636.

⁵ См. стр. 665.

Глава XVIII

ПИРАЗОЛОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Строение пиразолоновых красителей отвечает общей формуле (I), (II) или (III); (I) и (II) соответствуют кетоэнольным таутомерным формам 5-пиразолоновой и 5-оксипиразольной, в то время как (II) и (III) соответствуют азо- и хинонгидазонной структурам азофенолов. Вследствие этого пиразолоновые азокрасители можно



получать двумя методами: как видно из формул (I) и (II) — сочетанием 5-пиразолонов с диазосоединениями и исходя из арилгидразонной структуры (III) — конденсацией одного моля α,β -дикетокاربонной кислоты с двумя молями арилгидразина.

Однако в настоящее время первый процесс является единственным применяющимся в технике, вследствие чего пиразолоновые красители следует рассматривать совместно с другими азокрасителями. Красители, получающиеся из промежуточных продуктов производных пиразолона, обычно красят в желтый и красный цвета, и одно время пиразолоновые производные находили особенно широкое применение лишь в производстве желтых пигментов и красителей; однако в настоящее время их производство расширилось за счет красных и синевато-красных красителей, особенно в группе хромирующихся красителей.¹⁻⁶ Отличительной особенностью пиразолоновых

красителей и пигментов является их прочность к свету, а у отдельных кислотных и кислотно-протравных красителей также высокая прочность к различным мокрым обработкам.

Растворимые азокрасители, получаемые из пиразолонов, в большинстве являются кислотными красителями, из которых немногие обладают свойствами протравных красителей.

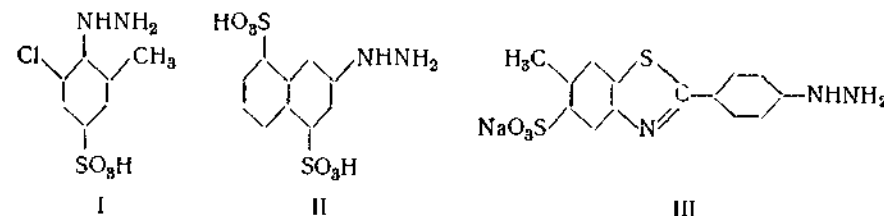
Субстантивные свойства могут быть получены при соответствующем выборе диазосоединения, и так как наличие пиразолонового кольца придает этим красителям известные преимущества, они все шире применяются для крашения хлопка.

Нерастворимые пиразолоновые красители представляют интерес в качестве пигментов (см. гл. XXII).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНИЛГИДРАЗИНА

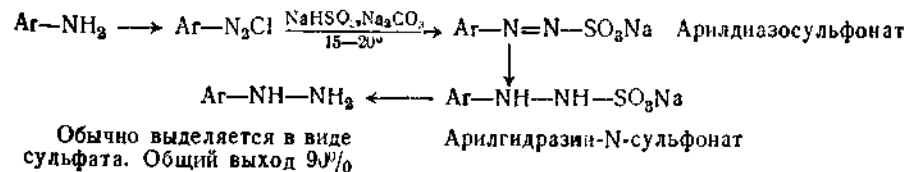
Фенилгидразин, его *p*-сульфокислота и другие производные являются важными промежуточными продуктами для получения соответствующих пиразолонов.

Примерами служат 2-хлор-6-метилфенилгидразин-4-сульфокислота (I), нафтилгидразин (II), гидразин из J-кислоты и дегидротиютолуидиновое производное (III)



Они могут быть получены обычным методом восстановления соответствующих солей диазония (через диазосульфонаты) нейтральным раствором сульфита натрия.^{7,8}

В некоторых случаях предпочтительнее применять в качестве восстановительного агента хлористое олово или цинковую пыль с уксусной кислотой



¹ Технические подробности получения большого числа арилгидразинов и 1-арил-5-пиразолонов описаны в ВЮС 986.

⁸ Колеман, Синтезы органических препаратов, I, стр. 429, ИЛ, 1949.

¹⁻⁶ Как в гл. XII.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1-ФЕНИЛ-5-ПИРАЗОЛОН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

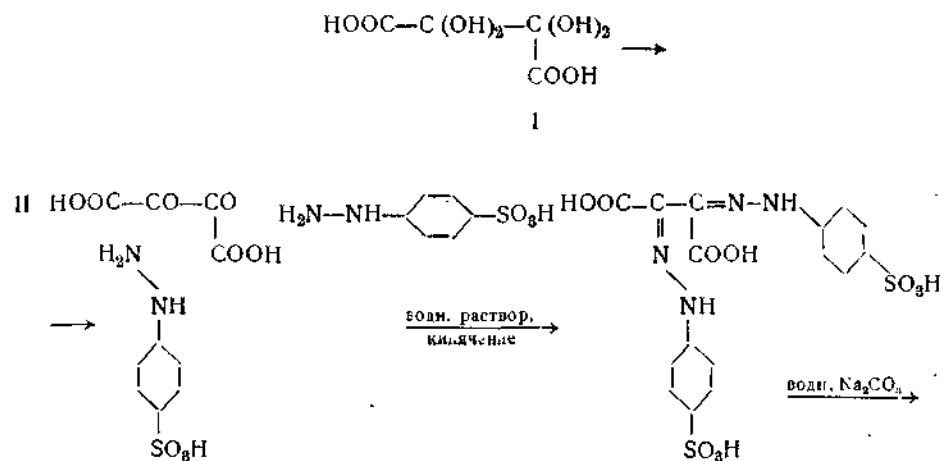
Тартразин (Циглер, 1884; CI 640) до сих пор широко применяется как кислотный краситель для шерсти, хорошо выравнивающийся, обладающий умеренной прочностью. Заслуживает внимания его низкая прочность на шелке, так как сильное различие в прочности одного и того же красителя на шерсти и шелке обычно не встречается, хотя известно, что некоторые красители обладают большей прочностью на шерсти, чем на хлопке.

Циглер описал два способа синтеза Тартразина, из которых в современной технике применяется только второй.

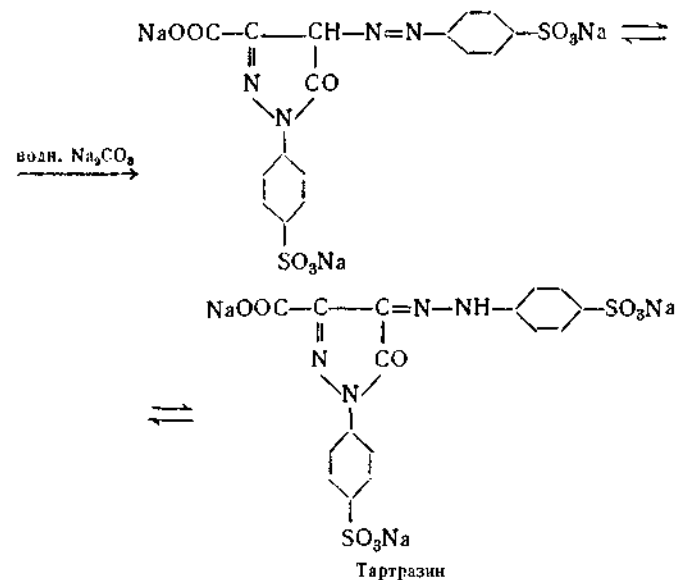
а) Два моля фенолгидразин-*n*-сульфокислоты конденсируются с одним молем диоксивинной кислоты (I), реагирующей в форме дикетоянтарной кислоты (II).

Краситель, получаемый из смеси фенолгидразин-*o*- и *n*-сульфокислот, поступает в продажу под названием Прочного супра-желтого 2G (IG).⁵

б) Первоначально синтезируется пиразолоновое ядро (III) путем конденсации щавелевоуксусного эфира с одним молем фенолгидразин-*n*-сульфокислоты. Щавелевоуксусный эфир получается в виде натриевой соли при конденсации этиловых эфиров щавелевой и уксусной кислот в присутствии натрия в бензоле. При температуре около 75° образование гидронона (IV) происходит почти мгновенно. Циклизация (IV) в пиразолон и гидролиз эфирной группы происходит под действием едкой щелочи; применяя вместо нее соду, можно получить эфир (V)

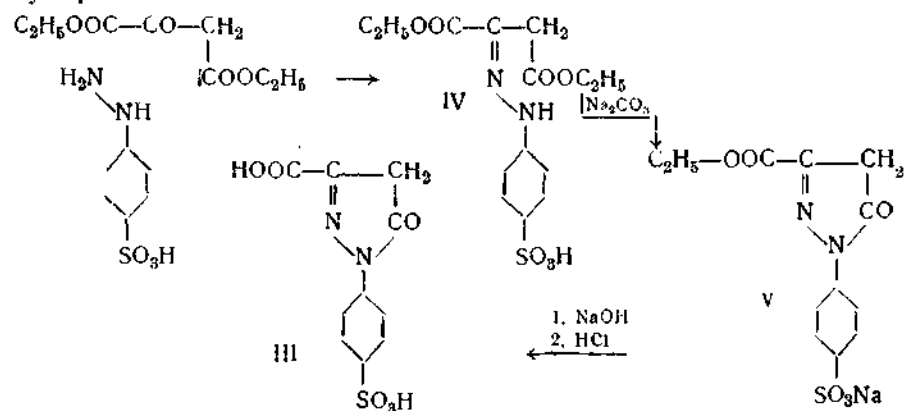


⁵ См. стр. 688.



При получении по этому методу других производных 1-арил-5-пиразолон-3-карбоновых кислот выделение свободных карбоновых кислот (III) может сопровождаться значительными потерями и поэтому целесообразно применять для сочетания непосредственно получающиеся натриевые соли.

Тартразин получается при сочетании (III) с диазотированной сульфаниловой кислотой¹

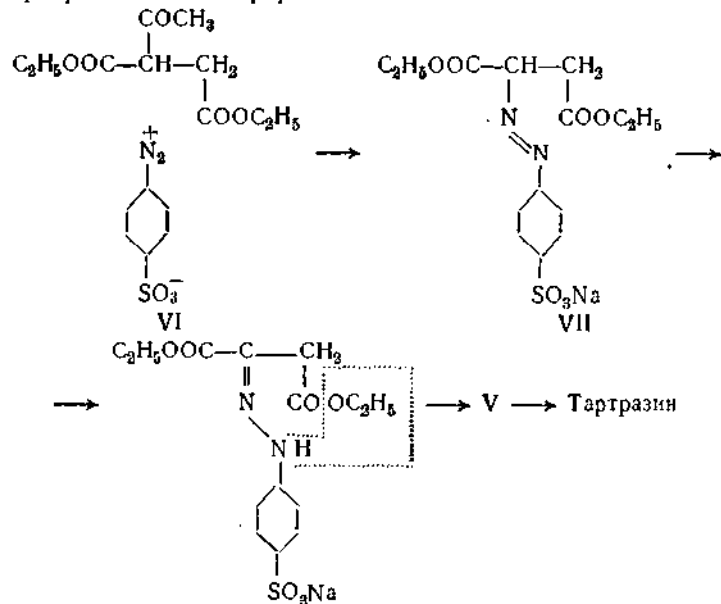


Кендэлл и Фрай описали новый способ получения пиразолоновых производных и азокрасителей из них.⁹

¹ См. стр. 688.

⁹ Англ. пат. 585780—f; ам. пат. 2457823.

При взаимодействии 2-ацетилдиэтилантарного эфира (VI) менее чем с двумя молями диазотированной сульфаниловой кислоты в щелочном растворе образуется азосоединение (VII), которое может быть выделено, и после гидролиза кипящим 2,5 н. раствором едкого натра превращается в тартразин⁹



Первой стадией является сочетание с вытеснением ацетильной группы и образование эфира (VII), который перегруппировывается и замыкается в (V).

Китоновый желтый G (Cb; CI 637) (анилин → III) дает более ровные выкраски по сравнению с Тартразином.

Тартразин GGX (IG) (о-толуидиндисульфокислота → 1-[2'-метил-3',5'-дисульфо]фенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота) более растворим, чем Тартразин⁴ (Тартразин 0).

Желтый G для шерсти и шелка имеет строение (о-хлоранилин → V). Светопрочно-желтый G является ценным красителем с хорошими прочностями и выравнивающими свойствами. Марки GGT и 3G (IG) получают при сочетании диазотированной ортаниловой кислоты с (III) или о-сульфофенил-изомером соответственно.⁴

Циклогексиламинная соль красителя (3-хлор-о-толуидин → 2-хлор-6-метил-V), смешанная для повышения растворимости с 10% фенил-п-толуолсульфоната, поступает в продажу под названием Цапонового прочно-желтого С и используется для окраски лаков.¹⁰

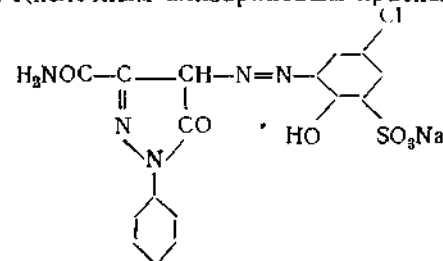
⁹ См. стр. 691.

⁴ См. стр. 688.

¹⁰ FIAT 1313, III.

Нормальный желтый 3GL (MLB; CI 644) (м-4-ксилидин-5-сульфо-кислота → III) красит в более зеленоватые и более прочные к свету тона по сравнению с Тартразином.

Кислотный ализариновый бордо В (IG)¹ является протравным красителем, в котором второй компонентом служит 5-пиразолон-3-карбоксамид. Его изомер из 6-хлор-2-аминофенол-4-сульфо-кислоты называется Кислотным ализариновым красным GN (IG).⁴ Они



Кислотный ализариновый бордо В

дают ровные выкраски и после обработки солями хрома обладают умеренной прочностью.

При сочетании амида 1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновой кислоты с замещенной в 4-положении 2-дiazофенол-6-сульфо-кислотой образуется краситель, дающий бордовые выкраски по шерсти, упрочняемые солями хрома и прочные к свету, валке и мокрой decatировке.¹¹

Сатурновый желтый GG (IG) (3-хлор-о-толуидин → 2'-хлор-6'-метил-V) и 5GL (IG) (анилин-2,5-дисульфокислота → 1-[2',5'-дисульфо]-фенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота) используются для производства лаков.⁴

Сатурновый желтый 3G (B) получается при конденсации 3-хлорили 3-бромтолил-2-гидразин-5-сульфо-кислоты с диоксивинной кислотой.¹²

Прямой краситель для хлопка Тoluиленовый желтый RL (IG), как указывается,⁶ имеет строение: N-п-аминобензоил-п-аминоазобензолазосалициловая кислота → (III).

Бензо-светопрочный оранжевый G (IG) является дисазокрасителем (салициловая кислота ← бензидин → смесь III и 3-метилпиразолона из 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты). Пиразолоновый оранжевый (S; CI 653) (салициловая кислота ← бензидин → III) обладает прочностью к свету, равной всего лишь 3—4, однако находит применение в ситцепечатании и для крашения смешанных волокон.

Красители типа 2-нитро-4-тиоцианоанилин → (V) являются ценными красителями для крашения ацетата целлюлозы.¹³

¹ См. стр. 688.

⁴ См. стр. 688.

¹¹ Beech, Mendoza and ICI, англ. пат. 587334

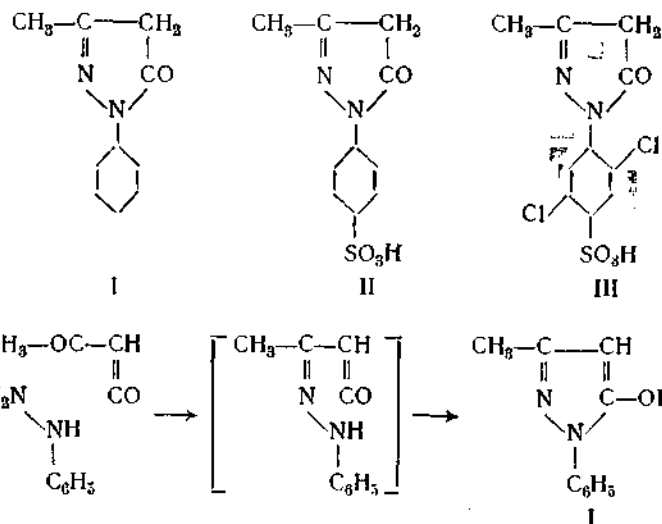
¹² Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe; Ergänzungsband, Berlin, 1935.

⁶ См. стр. 688.

¹³ Strain, Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2430484.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА

Почти все современные производные фенилметилпиразолона получают из этилового эфира ацетоуксусной кислоты. Они имеют общую формулу (I), и различные азокрасители получают при введении соответствующих заместителей в фенильное ядро и арильный радикал ароматического диазосоединения, с которым (I) вступает в реакцию азосочетания. Обычный метод получения 1-арил-3-метил-5-пиразолонов заключается в конденсации ацетоуксусного эфира с соответствующими арилгидразинами

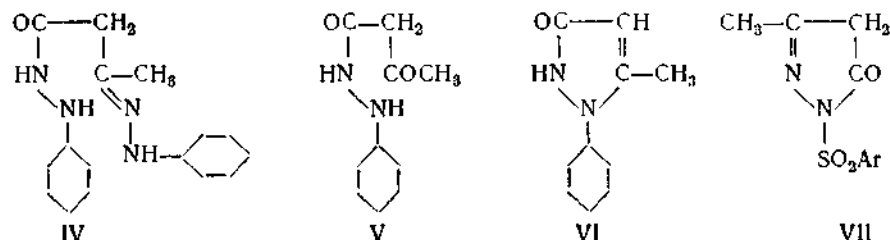


1-Фенильное производное (I) получается в больших количествах как промежуточный продукт в производстве красителей и антипина (путем метилирования). При перемешивании ацетоуксусного эфира и фенилгидразина в небольшом количестве водного спирта сначала при температуре ниже 50°, а затем в течение непродолжительного времени при кипячении образуется фенилметилпиразолон, который выкристаллизовывается при охлаждении и после промывания спиртом может применяться без дальнейшей очистки. Выход составляет 93%, считая на гидразин.

Сульфокислоты пиразолонов получают в виде натриевых солей при конденсации ацетоуксусного эфира с тщательно нейтрализованными водными растворами арилгидразинсульфокислот.

Тремя важными промежуточными продуктами для пиразолоновых красителей являются (I), его *n*-сульфокислота (II) и 2',5'-дихлор-4'-сульфокислота (III).

Пиразолоны могут быть приготовлены конденсацией дикетена с арилгидразинами в кипящем бензоле.^{14,*} Однако, если один моль дикетена вступает в реакцию с двумя молями фенилгидразина при низкой температуре, образуется фенилгидразон (IV) ацетоацетилфенилгидразида (V)



При нагревании (IV) с концентрированной минеральной кислотой он подвергается гидролизу с образованием (V), который затем замыкается в 1-фенил-5-метил-3-пиразолон (VI).¹⁵ Хотя (VI) сочетается с диазосоединениями менее энергично, чем 5-пиразолон (I), он все же может использоваться в качестве промежуточного продукта для азокрасителей.¹⁶

Ряд *n*-нитроацетиламино- и амино-1-арилсульфонил-3-метил-5-пиразолонов (VII) получается при обработке пиразолонов с незамещенным положением 1 *n*-нитро-*n*-ацетиламиноарилсульфохлоридом в растворителе и последующем восстановлении нитрогруппы или гидролизе ацетиламиногруппы.¹⁷

Кислотные красители. Кислотный светопроочный желтый G (Бу; CI 636) (анилин → II), Ксиленовый прочно-желтый 2G (S; CI 639) (сульфаниловая кислота → III), Прочный желтый для шерсти 3GL (IG), Светопроочный желтый EGG (IG) (сульфаниловая кислота → 2'-хлор-5'-сульфо-I), Светопроочный желтый X или E3G (IG) (кислота Тобиаса → 2'-хлор-4'-сульфо-6'-метил-I) и Антралановый желтый G^{1,5} обладают высокой светопроочностью (6—7) и находят

¹⁴ Johnson, ам. пат. 2017815; см. также IG, бельг. пат. 450727.

* [Наиболее современным является иной способ использования дикетена: его превращают в амид ацетоуксусной кислоты при действии водного аммиака; в этот раствор и вносят пасту арилгидразина. При подкислении почти с количественным выходом образуется арилметилпиразолон (см. Б. А. Порай-Кошиц, Т. А. Соколова и М. С. Динабург, Получение фенилметилпиразолона из дикетена. Материалы по обмену передовым опытом и научными достижениями в химико-фармацевтической промышленности, вып. IV—V, стр. 15—23, 1954; ср. также англ. пат. 673623; Chem. Zbl. 5403, 1954). — Прим. редактора].

¹⁵ Lecher, Parker, Сопп. JACS 66, 1959 (1944).

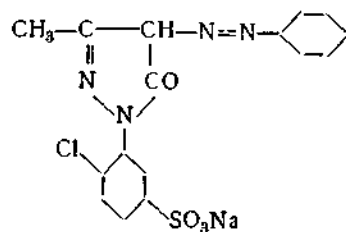
¹⁶ Lecher и др., ам. пат. 2227654; Nies and American Cyanamid, ам. пат. 2432034.

¹⁷ American Cyanamid, ам. пат. 2243324.

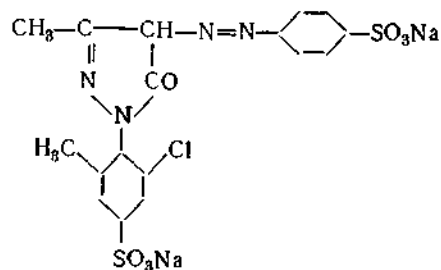
¹ См. стр. 688.

⁵ См. стр. 688.

широкое применение в качестве кислотных красителей



Прочный желтый для шерсти 3GL



Антралановый желтый Q

Ксиленовый прочно-желтый 2G (Ксиленовый светопроочный желтый) ценится за яркость, ровноту окраски и прочность к свету.

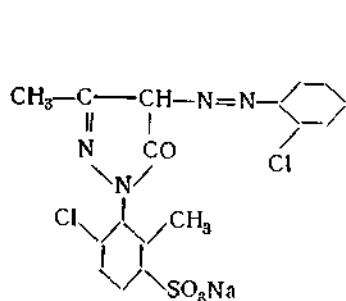
Среди пиразолоновых промежуточных продуктов для производства кислотных красителей (III) является, вероятно, наиболее важным.

В Супраминном желтом S (IG) используется та же пиразолоновая компонента, что и в Светопроочном желтом EGG, однако диазосоставляющей его является 2-нафтиламин-1-сульфокислота.⁴

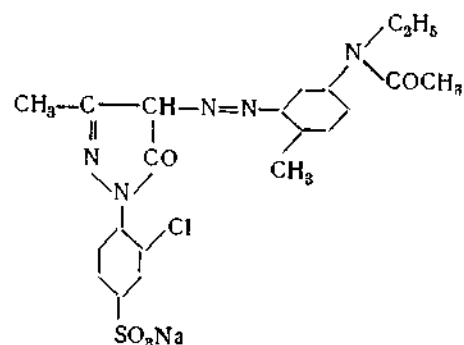
Гидразиновый желтый (IG) получается по схеме: 4-хлоранилин-3-сульфокислота → I.⁴

Флавазиновые L, S и 4G красят шерсть в очень ровный желтый цвет, обладающий высокой прочностью к свету.

Флавазиновые L, S и 4G получают при сочетании хлористого фенилдиазония с 1-фенил-5-пиразолонами, содержащими 4'-сульфо-3'-метил, 4'-сульфо-3-карбоксыльную и 2'-хлор-4'-сульфо-6'-метил-3-карбоксыльную группу соответственно. Влияние ацетидагруппы на появление хороших выравнивающих свойств иллюстрируется на примере Супраминного желтого 3G (IG)



Флавазиновый E3GL



Супраминный желтый 3G

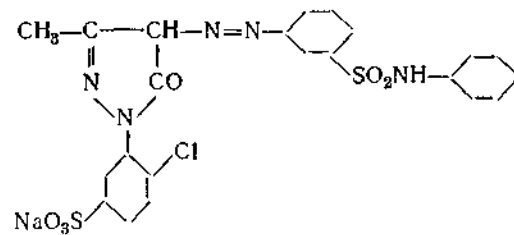
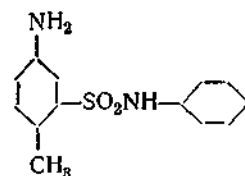
⁴ См. стр. 688.

Супраминный желтый R (IG) (VIII → II) дает ровные выкраски на шерсти, однако обладает умеренной прочностью к свету.

Супраминный желтый 3GL (IG) дает ровные выкраски и обладает высокой прочностью к свету (6—7).⁴

Сульфон-желтый R (IG) (бензидин-2,2'-дикарбоновая кислота ⇒ 2 моля I) является кислотным красителем, обладающим хорошей прочностью к свету (5) и валке (3—4).²

Азо-желтый для валки R (IG) (салициловая кислота ← *m*-толидин → 2'-метил-II) является типичным красителем для валки и обладает также высокой прочностью к свету (5—6).⁴



VIII Супраминный желтый 3GL

VIII

Желтый для валки HG (IG) (4,4'-диаминотрифенилметан ⇒ 2 моля II) является красителем для шерсти с очень высокой прочностью к мытью и хорошей прочностью к свету (5). Его аналог — Желтый для валки H3G (IG) получается из 2'-хлор-6'-метил-II и обладает более зеленоватым оттенком. Среди новых патентов, относящихся к этой группе красителей, могут быть упомянуты немногие. Прочные желтые красители для шелка и шерсти получают при сочетании диазотированного моно-*N*-ацил-*n*-фенилендиаминна с 1-сульфофенил-3-алкил-5-пиразолоном; ацильная группа может быть остатком бензоила или бензолсульфанила.¹⁸

Зеленовато-желтые красители типа (*n*-C₁₅H₃₁—CONH—SO₂—C₆H₄—NH₂ → III) прочны к валке и свету.^{18a} Указывается, что желтые и оранжевые красители типа (H₂N—C₆H₄—SO₂—NHSO₂—Ag → пиразолон, не содержащий сульфогрупп) обладают высокой прочностью к различным обработкам.^{18b} Указывается также, что особой прочностью и выбираемостью обладают желтые красители, получаемые при сочетании сульфокислоты аминифеноксидафенилового эфира или аминодифенилового эфира с 5-пиразолоном, содержащим в фенильном ядре два атома хлора.¹⁹

Супраноловый желтый 4G, выпущенный фирмой IG в качестве экспериментального красителя и намеченный к выпуску в продажу,³

^{2,4} См. стр. 688.

¹⁸ Sandoz, англ. пат. 525834.

^{18a} Sandoz, швейц. пат. 243003—7; см. также англ. пат. 597131.

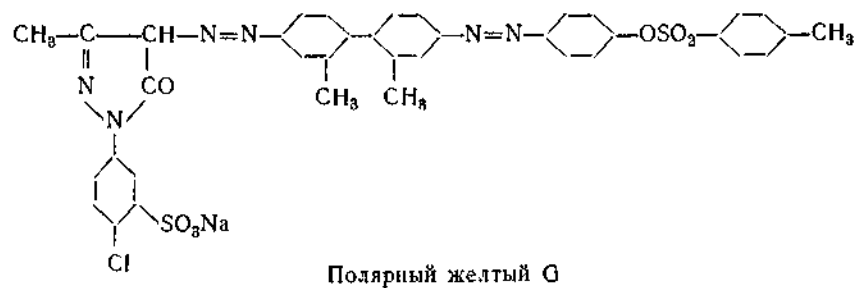
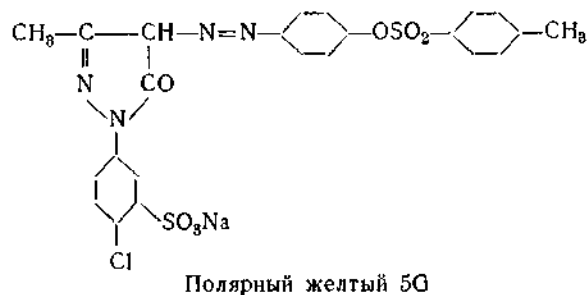
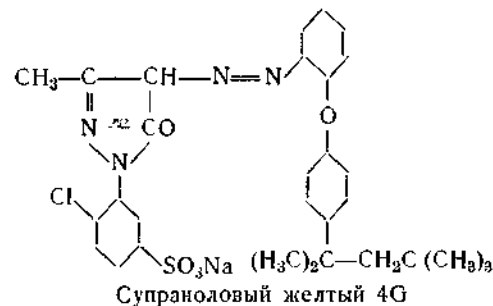
^{18b} Geigy, англ. пат. 621642.

¹⁹ Geigy, англ. пат. 520101.

³ См. стр. 688.

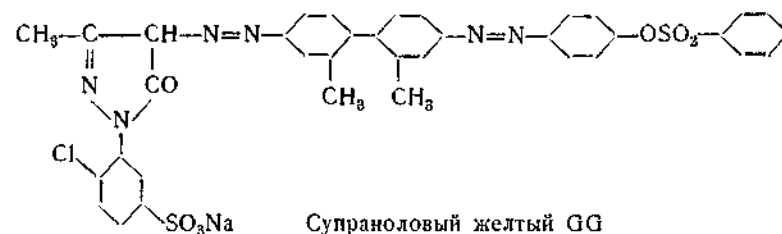
обладает хорошим сродством к волокну при крашении в нейтральной ванне и по своим красильным свойствам и прочности подобен Карболоновому желтому 3GS (ICI), однако обладает умеренной прочностью к свету (4—5).

Полярные красители представляют собой прочные к валке кислотные красители; их отличительной особенностью является наличие остатка *n*-толуолсульфокислоты. Примерами их служат: Полярный желтый 2G (*n*-аминофенол → II, ацилирование фенольной группы *n*-толуолсульфохлоридом) и Полярный желтый 5G (Gy) (CI 642). Полярный желтый G (Gy)¹² и Супраноловый желтый GG (IG)⁴ являются дисазокрасителями, получаемыми из *m*-толидина, который дает красители, несубстантивные к хлопку



¹² См. стр. 694.

⁴ См. стр. 688.



Сульфон-оранжевый G (By) (I ← бензидин-2,2'-дисульфокислота → β-нафтол)⁶ имеет прочность к валке 4, однако прочность его к свету составляет лишь 2—3.

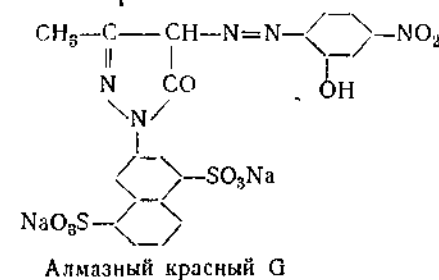
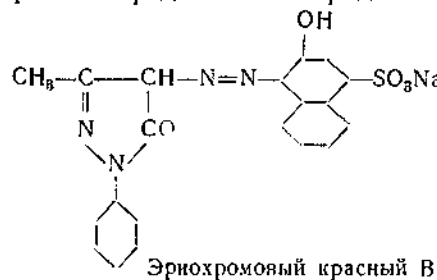
Некоторые пиразолоновые красители, например Игеналевый желтый RR (IG) (*o*-хлоранилин → 2'-сульфо-1),^{5, 20} являются ценными красителями для крашения кожи.

Протравные красители. В тех случаях, когда диазосоставляющая образуется диазотированием *o*-аминофенола, получаются красители, пригодные для протравного крашения или для образования растворимых металлических комплексов.²¹

Хромовый оранжевый LR (By) (2-аминофенол-4-сульфокислота → 1)⁶ имеет прочность к свету 7 и валке 4.

Кислотный ализариновый красный G (IG) (4-метил-2-аминофенол-6-сульфокислота → 1) имеет прочность к свету 6 и валке 5. Прочность окрасок его на шерсти может быть повышена обработкой материала солями хрома.

Эриохромовый красный B (Gy) (CI 652) (Салициловый бордо G; IG)⁴ долго ценился как краситель для шерсти; первоначально получаемые тусклооранжевые тона превращаются в темнокрасные и значительно более прочные и блестящие после обработки хромом. Прочность их хороша, однако не удовлетворяет наиболее высоким современным требованиям. Растворимый хромовый комплекс этого красителя (Неолановый красный B) является одним из наиболее ранних представителей ряда неолановых красителей¹²



⁶ См. стр. 688.

⁵ См. стр. 688.

²⁰ Mendosa and ICI, англ. пат. 596109.

²¹ См. гл. XIII.

⁴ См. стр. 688.

¹² См. стр. 694.

Антраценовый хромовый красный В (IG) является 4-сульфо-фенильным аналогом Эриохромового красного В.

Кислотный ализариновый красный 3В (Салициловый бордо R) (IG) (6-хлор-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → I)² является хромировочным красителем, упрочняемым на волокне, и обладает очень хорошей прочностью к свету.⁴

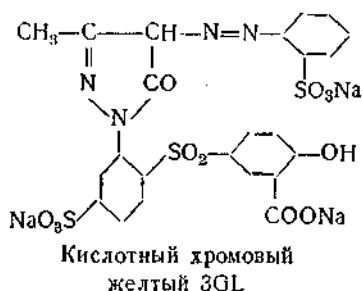
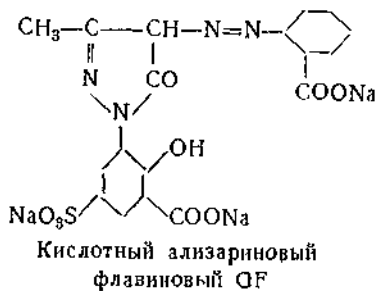
Кислотный антраценовый коричневый KE (By) (5-хлор-4-нитро-2-аминофенол → смесь II и 1-нафтол-5-сульфокислоты)⁶ имеет прочность к свету 7 и к валке 5.

Кислотный ализариновый флавиновый R (IG) (антраниловая кислота → II) является красителем для шерсти и после обработки на волокне хромом имеет очень высокую прочность к свету (7). Кислотный ализариновый флавиновый GF (IG) является протравным красителем, содержащим две металлизруемые группы: *o*-окси-*o'*-карбоксиазогруппу и остаток салициловой кислоты.^{1,4}

Пигментный прочно-желтый G (MLB, 1903; CI 651) (4-сульфо-антраниловая кислота → I) и Пигментный прочно-желтый R (*o*-толуидин-5-сульфокислота → I)¹² применяются в производстве лаков.

Для синтеза Кислотного хромового желтого 3GL (IG) и аналогичного красителя Хромового желтого 2GL (IG) в качестве диазокомпоненты используется *n*-толуидин.^{1,4} Они обладают очень высокой прочностью к свету (7); важнейшим фактором при этом, очевидно, является наличие остатка арилсульфона, связанного с 1-фенилпиразолоном.

Кислотный хромовый желтый GL (IG)⁴ (IX → 2'-хлор-5'-сульфо-I) также является прочным хромировочным красителем для шерсти; его протравные свойства обеспечиваются наличием остатка *o*-оксисульфамида



Протравные красители, пригодные для однованного крашения или метахромового процесса,²¹ получаются из 5-пиразолонов.

² См. стр. 688.

⁴ См. стр. 688.

⁶ См. стр. 688.

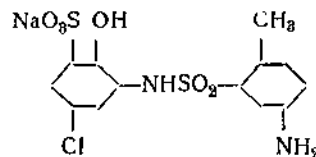
¹ См. стр. 688.

¹² См. стр. 694.

²¹ См. стр. 699.

Метахромовый красный 5G (IG) (4-хлор-2-аминофенол-6-сульфокислота → I) и Метахромовый красный ВВ (IG) являются примерами этой группы красителей.^{4, 22}

Метахромовый красный 5G обладает исключительной прочностью к свету (6—7) и валке (4—5)



Указывается, что красители желтовато-красных до синевато-красных тонов получаются при сочетании диазотированной 2-аминофенол-6-сульфокислоты, содержащей в 4 положении алкильную или циклоалкильную группу с числом углеродных атомов от 3 до 8, с 5-пиразолоном, не содержащим сульфогрупп или карбоксильных групп.²³

При однованном крашении или последующей обработке хромом на волокне получаются выкраски, обладающие хорошей прочностью к свету.

Красный краситель (*o*-аминофенол-*n*-сульфамид → 1-арил-3-метил-5-пиразолон, не содержащий сульфогрупп)^{23а} дает при хромировании на волокне чистые оранжевые тона с хорошей прочностью к свету.

Краситель, получаемый при сочетании 3'-сульфо-I с диазоокисью из 3,6-дихлор-2-аминофенол-4-сульфокислоты (получаемой из 2,4,5-трихлорметаниловой кислоты), может быть превращен в растворимый хромовый комплекс и дает ровные окраски исключительной прочности.²⁴

Среди пиразолонов, применяемых в настоящее время в качестве азосоставляющей для синтеза метахромовых красителей, необходимо упомянуть 1-феноксифенил-3-фенил(или метил)-5-пиразолон.

Сообщается, что моноазокрасители, получаемые из обычных *o*-аминофенолов при сочетании с 1-фенил-5-пиразолоном, в котором фенильный радикал содержит *n*-феноксигруппу, могут применяться в однованном крашении и дают интенсивные окраски высокой прочности.

⁴ См. стр. 688.

²² В отличие от BIOS 271.

²³ Geigy, англ. пат. 584255.

^{23а} Ciba, швейц. пат. 228935.

²⁴ Carlson and du Pont, ам. пат. 2421315; 2443226.

Исходным веществом для синтеза этого пиразолона является гидразин, получаемый при восстановлении диазотированного *n*-аминодифенилового эфира.²⁵

1-(*o*- или *n*-)ксилол-3-фенил-(или метил)-5-пиразолон при сочетании с диазотированными производными *o*-аминофенола дают оранжево-коричневые протравные красители для однованного крашения шерсти, обладающие хорошими прочностями.²⁶

Протравные красители, дающие оранжевые хромовые комплексы, получают при сочетании диазотированных 4-амино-5-пиразолонов с β -нафтолом.²⁷

Прямые красители для хлопка. Серия пиразолоновых красителей может быть расширена при включении некоторых пиразолоновых субстантивных красителей, получаемых при использовании в качестве диазосоставляющей, *n*-диаминов, Примулина и т. д. или при связывании двух арилазопиразононов с помощью фосгена или хлористого цианура.

Дианиловый желтый R (MLB; CI 649) (Примулин \rightarrow I) одинаково успешно применяется как для крашения шерсти и шелка, так и целлюлозы.

При получении прямых красителей для хлопка этого ряда из бис-диазотированных диаминов ряда бензидина в качестве азосоставляющих обычно применяется один моль производного пиразолона и один моль другого соединения, способного к сочетанию. Примерами могут служить: Бензо-прочно-оранжевый краситель,² обладающий умеренной прочностью к свету, имеет строение; салициловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow смесь *m*-сульфо-I (25%) и 1-(5',7'-дисульфо-2')нафтил-3-метил-5-пиразолона (75%).

Толуиленовый прочно-оранжевый GL (салициловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow пиразолон из 2-нафтиламин-4,6-дисульфокислоты)⁶ имеет прочность к свету 5. Эти производные салициловой кислоты отлично вытравляются. Некоторые из Бензо-медно-прочных красителей являются производными пиразолона,²⁸ например Бензо-медно-



²⁵ Beech, Mendoza and ICI, англ. пат. 561516; 624247; ам. пат. 2429600

²⁶ Beech, Mendoza and ICI, англ. пат. 560892.

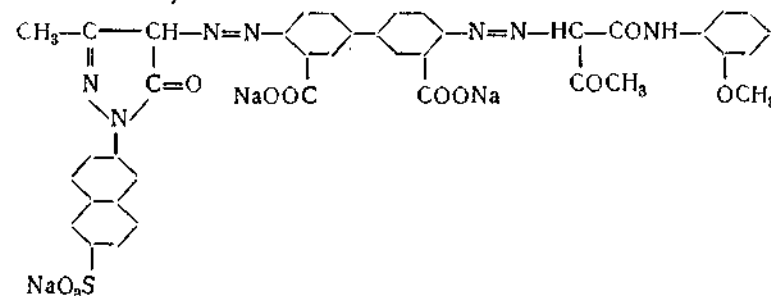
²⁷ Nies, ам. пат. 2420791. Другие примеры металлируемых пиразолоновых красителей см. Ciba, ам. пат. 2494416; Geigy, ам. пат. 2494969; англ. пат. 627069; 629412.

² См. стр. 688.

⁶ См. стр. 688.

²⁸ См. гл. XVII.

прочно-желтый RLN (ацетоацетанилид \leftarrow 4,4'-диамино-3,3'-карбондифенилмочевина \rightarrow 3'-сульфо-I); Бензо-медно-прочно-красный RL (6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислота \rightarrow 4'-амино-I; фосгенирование);⁶ Бензо-медно-прочно-коричневый TL (I \leftarrow бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота \rightarrow 6-сульфо-2,8-диоксинафталин-3-карбоновая кислота);³ Бензо-медно-прочно-коричневый 3GL⁴ и Бензо-медно-прочно-коричневый TRL (I \leftarrow бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота \rightarrow X)¹⁰



1-Фенил-3-метил-5-аминопиразол, необходимый для синтеза Бензо-медно прочно-красного 2GL, получается при димеризации ацетонитрила под действием натрия и последующей конденсации диацетонитрила с фенилгидразином.³

Медные комплексы красителей (бис-4-амино-3-карбоксифенилмочевина \rightarrow два моля пиразолонов, содержащих сульфамидные группы) отличаются прочностью к свету, мытью и кислотам.²⁹

Медные комплексы, обладающие хорошим сродством к хлопку и выдающейся прочностью к свету, получают из моноазокрасителей типа: один моль 6-нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты \rightarrow бис-пиразолон из диаминодифенил мочевины.^{29a}

В качестве диазокомпоненты, пригодной для получения металлируемых пиразолоновых красителей, применяется 3,3'-диоксибензидин.^{29b}

В Диазо-яркооранжевом 5G экстра (IG) высокое сродство к хлопку достигается применением пиразолона, полученного из дегидротио-*n*-толуидинсульфокислоты в качестве азосоставляющей и диазотированной *m*-нитробензоил-*n*-фенилендиаминсульфокислоты — в качестве диазосоставляющей. При диазотировании на волокне и проявлении β -нафтолом окраски²⁸ имеют малую прочность к свету

³ См. стр. 688.

³ См. стр. 688.

⁴ См. стр. 688.

¹⁰ См. стр. 692.

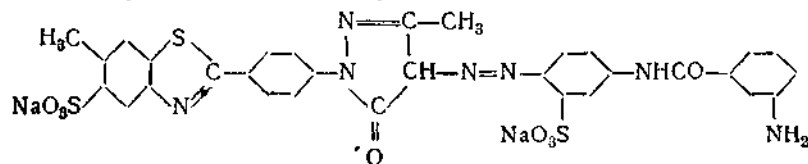
²⁹ Pieth and Ciba, ам. пат. 2427534.

^{29a} Hinderman and Geigy, ам. пат. 2472109.

^{29b} Ciba, швейц. пат. 233083—4.

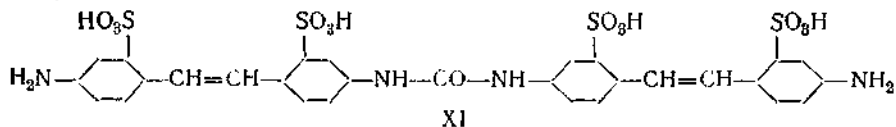
²⁸ См. стр. 702.

(3), однако, вследствие яркости окрасок и относительной прочности к мытью, краситель находит применение до настоящего времени



Диазо-ярко-оранжевый 5G экстра

Еще один интересный метод увеличения субстантивности к хлопку иллюстрируется примером получения бис-пиразолонов на основе производного мочевины из диаминостильбендисульфокислоты (XI), через обычные стадии конденсации бис-гидразина с эфиром ацетоуксусной кислоты³⁰



При сочетании бис-пиразолона с двумя молями диазотированной антралиновой кислоты (или ее производных) образуется дисазокраситель, который может быть превращен в медный комплекс, являющийся прочным прямым желтым красителем для хлопка.³¹

Прямой зеленый краситель для хлопка получается при конденсации 4-ацетидамо-4'-гидразинодифенила (из моноацетилбензидина) с ацетоуксусным эфиром, сочетании пиразолона с диазотированной 4-хлорметаниловой кислотой, гидролизе ацетильной группы, диазотировании и сочетании с моноазокрасителем (2,5-дихлоранилин $\xrightarrow{H^+}$ H-кислота).^{31a}

РАЗЛИЧНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОНА

1-м(или п)-Аминофенил-5-пиразолоны. Азокрасители, полученные из 1-аминофенил-5-пиразолонов (например XII) обладают способностью легко диазотироваться и проявляться на волокне, в то время как азокрасители, в которых амино- и азогруппы находятся в одном и том же бензольном или нафталиновом ядре, диазотируются с трудом и полученная соль диазония сочетается очень медленно. Азокрасители (A \rightarrow XII или его п-изомер) используются также для фосгенирования (см. например Бензо-медно-прочно-красный RL) и для конденсации с хлористым циануром. 1-Аминофенил-пиразолоны могут также сначала фосгенироваться, а затем сочетаться с солью диазония.³²

³⁰ Ciba, англ. пат. 503609.

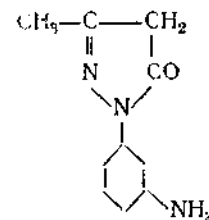
³¹ Англ. пат. 580174.

^{31a} Ciba, швейц. пат. 223703

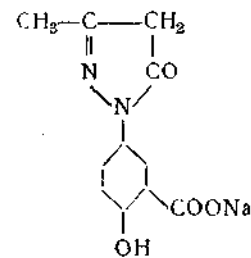
³² Ciba, швейц. пат. 220411—4.

1-(4'-Циннамоиламино-4-дифенилил-)5-пиразолон-3-карбоновая кислота дает красители, субстантивные к хлопку.³³

Краситель (бензидин-3,3'-дисульфокислота \rightleftharpoons два моля XII) при бисдиазотировании на волокне и проявлении (I) дает прочные желтые тона³⁴



XII



XIII

Пиразолоны, содержащие в положении 1 аминифенильную группу, пригодны также для получения дисазо- и полиазокрасителей. Как сообщалось ранее, пиразолоны, содержащие в положении 1 остаток салициловой кислоты, являются ценными промежуточными продуктами для получения металлических комплексов или кислотных и прямых красителей, которые могут быть металлизированы на волокне. Примером³⁵ трисазокрасителей, в которых применены два таких пиразолоновых промежуточных продукта, является краситель (салициловая кислота \leftarrow 3-оксибензидин $\xrightarrow{2}$ XII \rightarrow XIII). В бисдиазотированном 3-оксибензидине о-оксиазогруппа сочетается очень вяло, поэтому в первую очередь проводится сочетание с медленно реагирующей салициловой кислотой, а во вторую стадию о-оксиазогруппа сочетается с молекулой пиразолона.

4-Амино-5-пиразолон может диазотироваться и сочетаться с анилидом ацетоуксусной кислоты и о-сочетающейся компонентой, и азокраситель затем металлизироваться.³⁶ 3-Амино-5-пиразолоны могут сочетаться с солями диазония и металлизироваться.³⁷

Метиленовая группа в пиразолонах, как в индоксиле, конденсируется с альдегидами, нитрозо- и аналогичными соединениями и образует ряд окрашенных производных.³⁸ При окислении хлорным железом имеет место образование пиразолонового синего.^{38a}

Аминоантипирин также дает ряд глубоко окрашенных продуктов.³⁹ Все они не имеют практического значения.

³³ Ciba, швейц. пат. 220106—10.

³⁴ Murphy, Rossonder and du Pont, ам. пат. 2191801.

³⁵ Ciba, англ. пат. 580486; см. также Ciba, англ. пат. 578964.

³⁶ Nies and American Cyanamid, ам. пат. 2446662; 2447867.

³⁷ Long, Lewis and American Cyanamid, ам. пат. 2437645.

³⁸ А. Е. и Б. А. Порай-Кошиц и О. Ф. Гинзбург, ЖОХ 17, 1752 (1947).

^{38a} Knorr, Ann. 238, 137 (1887).

³⁹ Emerson, Beegle, J. Org. Chem. 8, 433 (1943).

Глава XIX

ТИАЗОЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

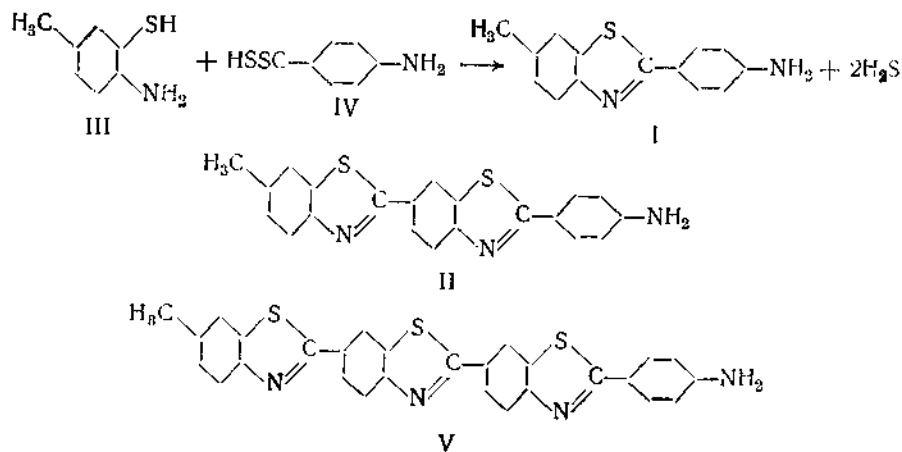
Тиазоловое кольцо имеется во многих классах красителей, как например прямых для хлопка, сульфированных кубовых красителях, цианиновых красителях; однако число тиазоловых красителей очень ограничено и в каждом классе они представлены очень небольшим числом примеров.¹⁻⁶

Наличие тиазолового кольца способствует появлению субстантивных свойств. В классе азокрасителей они образуют очень небольшую группу, в которой общим промежуточным продуктом является дегидротиио-*n*-толуидин.

При нагревании *n*-толуидина (одного моля) с несколько большим чем два моля количеством серы (причем температура поднимается от 180 до 230° в течение нескольких часов) с выделением сероводорода (в течение около 20 часов) образуется смесь дегидротиио-*n*-толуидина (I) и примулинового основания (II).

Разделение их в технике осуществляется путем вакуум-дистилляции, а в лаборатории — обработкой кипящим спиртом, в котором дегидротиио-толуидин лучше растворим.⁷

Дегидротиио-толуидин отгоняется при 230—240°/2—3 мм

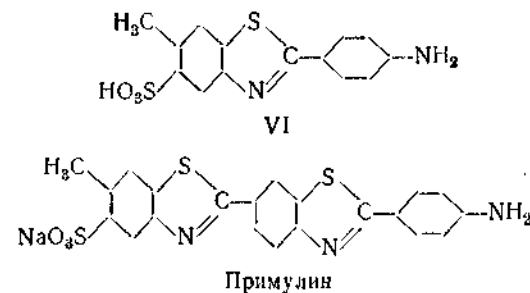


Относительные количества (I) и (II) зависят от количества серы, взятой в реакцию: для получения (I) отношение количества серы и *n*-толуидина должно быть равным 4:10, а для получения (II) — 7:10.

Механизм реакции, вероятно, заключается в образовании тиофенола (III) и дитиобензойной кислоты (IV), которые затем конденсируются, образуя дегидротиио-толуидин. Взаимодействие (I) со второй молекулой (IV) затем ведет к образованию примулинового основания (II). При более продолжительном взаимодействии возможно введение третьего тиазольного кольца, вследствие чего примулиновое основание на практике обычно содержит небольшие количества (V).⁸

После охлаждения реакционная смесь измельчается в порошок и сульфидируется при температуре, не превышающей 40°, пятикратным количеством 20—25% олеума до тех пор, пока проба не будет полностью растворяться в водном аммиаке. Смесь выливается на воду, желто-оранжевый осадок отфильтровывается и обрабатывается концентрированным аммиаком. Сульфокислота примулина при этом растворяется в виде аммонийной соли, в то время как сульфокислота дегидротиио-*n*-толуидина образует малорастворимую аммонийную соль, которая отделяется фильтрованием. В заключение из фильтрата высаливается натриевая соль сульфокислоты примулина.

Богерт и Шнелль⁹ показали, что в сульфокислоте примулина и дегидротиио-*n*-толуидина сульфогруппы расположены в *o*-положении к метильным группам в бензотиазольном кольце, а не в *o*-положении к аминогруппе в 2-фенильном ядре, как это предполагалось в течение ряда лет



При диазотировании аминогруппы на волокне и проявлении получается ряд оранжевых (проявление резорцином), красных (β -нафтолом), малиновых (R-солью), коричневых (*m*-фенилендиаминном) и т. д. окрасок, значительно более прочных к мытью, чем исходный краситель.

¹⁻⁶ Как в гл. XII.

⁷ BIOS 986.

⁸ Cp. Fierz-David, Bruppel, Helv. Chim. Acta 27, I (1944); см. также Geigy, швейц. пат. 239006.

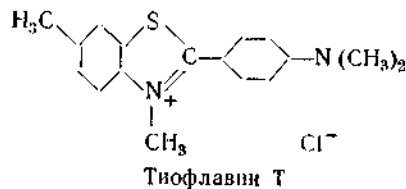
⁹ Bogert, Snell, Colour Trade J. 14, 109 (1924).

Примулин (Грин, 1887; СI 812) явился первым субстантивным красителем в том смысле, что он был красителем с заметным сродством к хлопку, и из него при диазотировании и проявлении на волокне мог быть получен ряд красителей различных оттенков и повышенной прочности. Последнее имеет важное значение как пример упрочнения прямых красителей на волокне, хотя сам Примулин в значительной степени потерял свое первоначальное значение.

Чувствительность диазотированного Примулина к свету была использована для получения окрашенных фотографических отпечатков на хлопчатобумажных тканях и на бумаге. Окрашенный материал обрабатывается азотистой кислотой и сушится в темноте. При экспозиции позитива на свету происходит разложение диазосоединения и при последующей обработке щелочным раствором β -нафтола или другого способного к сочетанию соединения образуется окрашенное изображение, интенсивность которого пропорциональна экспозиции.

Этот «диазо» или «диазопечатный» процесс в настоящее время широко применяется для изготовления окрашенных технических чертёжей, заменяющих синие отпечатки, производство которых представляет значительно большие трудности (см. гл. IV).

Дегидротиотолуидин и его сульфокислоты не обладают красящими свойствами, но являются ценными промежуточными продуктами. При нагревании основания с метанолом и соляной кислотой в автоклаве до 170° в течение нескольких часов образуется основной краситель — Тиофлавин Т (Грин и Лаусон, 1888) (С; СI 815)



Строение Тиофлавина Т было подтверждено при изучении синтетических замещенных бензотиазолов.¹⁰ Как основной краситель он красит шерсть и шелк непосредственно, а хлопок по таниновой протраве — в зеленовато-желтый цвет. В настоящее время он большей частью применяется в ситцепечатании как непосредственно, так и по вытравкам.

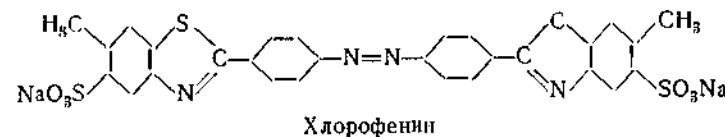
Тиофлавин S (Розенгек, 1888) (С; СI 816) получается при метилировании и сульфировании примулинового основания, причем обе эти операции могут быть осуществлены в любой последовательности.¹¹

В отличие от Примулина Тиофлавин S неспособен к дальнейшему диазотированию и применяется как прямой краситель, крася-

¹⁰ Bogert, Taylor, Coll. Czech. Chem. Comm. 3, 480 (1931).

¹¹ По Фирц-Давиду Тиофлавин S получается при сульфировании Тиофлавина Т.

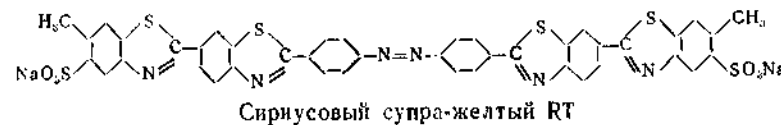
щий хлопок в канареечно-желтые тона, хотя и обладает малыми прочностями. Окисление натриевой соли дегидротиотолуидинсульфокислоты (VI) гипохлоритом натрия при $70-80^\circ$ приводит к получению важного азокрасителя Хлорофенина (Грин, 1887; САС, СI 814) (Хлораминовый желтый, Ву) (Прямой прочно-желтый). Его строение как азокрасителя, а не производного стильбена было доказано¹² при синтезе по следующей схеме: *m*-меркапто-*n*-толуидин $\xrightarrow{\text{восстановит.}}$ 2-*n*-нитрофенил-6-метилбензтиазол $\xrightarrow{\text{сульфат.}}$ азосоединение $\xrightarrow{\text{сульфат.}}$ Хлорофенин



Вследствие исключительной ровноты получаемых окрасок он применяется для крашения хлопка в кремовые и желтые тона, несмотря на то, что имеет низкую прочность к мытью.¹³

Окисление дегидротиотолуидин-5,7-дисульфокислоты гипохлоритом натрия в щелочной среде первоначально при 35° , а затем при 70° дает Сириусовый супра-желтый RR (IG), который обладает прочностью к свету 6—7.^{14, 15}

Окисление Примулина хлором в щелочной среде при $0-5^\circ$ приводит к ценному красителю для хлопка Сириусовому супра-желтому RT, характеризующемуся, подобно другим красителям ряда сириусовых и сириусовых супра, высокой светопрочностью.¹⁴



Фирц-Давид и Бруннер⁸ показали, что при окислении дегидротиотолуидинсульфокислоты гипохлоритом первоначально с количественным выходом образуется азоксисоединение, которое затем реагирует с избытком гипохлорита, образуя азосоединение и хлорат натрия. Предпочтительнее, однако, проводить восстановление азоксисоединения сернистым натрием, сульфитом или глюкозой (но не гидросульфитом натрия, который восстанавливает азосоединение в гидразо-). Азогруппа в Хлорофенине (и в Сириусовом супра-желтом RT) не может быть восстановлена дальше стадии гидразосоеди-

¹² Bogert, Bergeim, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 10, 318 (1924).

¹³ Основные красители этого типа, обладающие исключительной прочностью к мытью, приведены в гл. XII.

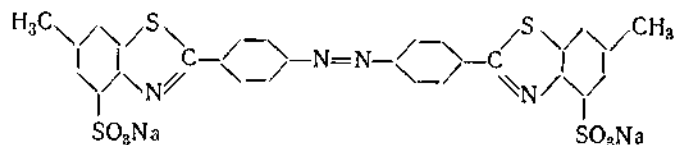
¹⁴ BIOS 1482.

¹⁵ Характеристика Сириусового супра-желтого RR (Нафталинового желтого NN), VI и Примулина приведена у Schubert'a, Ann. 558, 10 (1947).

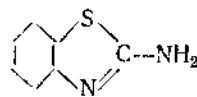
⁸ См. стр. 707.

нения, вследствие чего при ситцепечатании нельзя получить белые вытравки. При окислении дегидротиотолуидина до азоксисоединения и восстановлении сульфидом натрия Фирц-Давид и Бруннер⁸ получили несulfированный аналог Хлорофенина. Сульфирование его приводит к красителю (VII), который красит в значительно более чистый цвет, чем Хлорофенин. Прочность его к свету достигает 7—8 по сравнению с 6 для Хлорофенина.

Богерт и Аллен¹⁶ синтезировали пять изомеров дегидротио-*n*-толуидина, содержащих метильные и аминогруппы в иных положениях, и превратили их в красители, аналогичные Тиофлавиону Т



VII



VIII

Они получили также 2-*n*-аминофенил-5- и 7-метилбензтиазолы и превратили их затем при окислении гипохлоритом и сульфировании в изомеры Хлораминового желтого, почти не отличающиеся от него по красящим свойствам.¹⁷ При обработке 2-аминобензтиазола (VIII) гипохлоритом тотчас же образуется яркий красный краситель, строение которого отвечает азосоединению. На бумаге, пропитанной (VIII) или каким-либо его С-замещенным производным, образуется глубоко окрашенное пятно, как только она обрабатывается веществом, вызывающим окраску, как например гипохлоритом натрия. По этим причинам (VIII) с успехом применяется при составлении официальных бумаг, документов и чеков во избежание их подделок.¹⁸

Дегидротиотолуидинсульфокислота (VI), ее *m*-ксилидиновый аналог (IX) и Примулин используются в качестве диазосоставляющих при получении прямых красителей для хлопка. Дианиловый желтый R (Шолль, 1899) (MLB; CI 649) получается при сочетании диазотированного Примулина с фенилметилпиразолоном и является ценным желтым красителем. Среди других красителей, получаемых из Примулина, могут быть названы: Дианиловый желтый 3G (MLB; CI 647) (Примулин ацетоацетанилид), Дианиловый желтый RR и RRL [смесь VI и красителя (Примулин → 4'-сульфофенилметилпиразолон)], Дианиловый желтый 5G (VI + I — 7-SO₃Na → ацето-

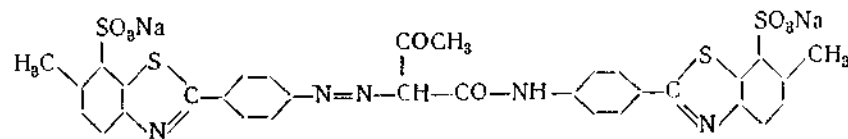
⁸ См. стр. 707.

¹⁶ JACS 49, 1315 (1927).

¹⁷ Ind. Eng. Chem. 18, 532 (1926).

¹⁸ Kirk, Johnson, Blomquist, J. Org. Chem. 8, 557 (1943)

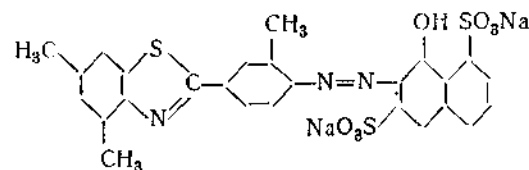
ацетанилид), Замбези оранжевый R (IG) (VI → *m*-нитрофенилметилпиразолон с последующим восстановлением нитрогруппы) и Дианиловый оранжевый G (Примулин → 1-*n*-сульфофенил-5-пиразолон-3-карбоновая кислота).⁴ Несмотря на их низкую прочность к свету, эти красители, обладающие хорошей прочностью к щелочам, используются в бумажной и текстильной промышленности. Дианиловый желтый 3GW, краситель фирмы IG, до сих пор не поступивший в продажу, получается при сочетании диазотированной дегидротиотолуидин-7-сульфокислоты с ацетоацетанилидом, полученным из нее же.^{3, 19}



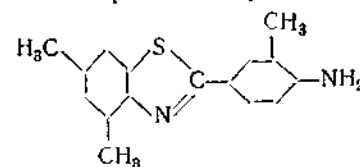
Дианиловый желтый 3GW

Краситель обладает очень хорошим сродством к хлопку и хорошей прочностью к мытью и щелочам, однако прочность его к свету является неудовлетворительной (3). Распространенными азосоставляющими нафталинового ряда являются: ϵ -кислота, γ -кислота и 1-хлор-8-нафтол-3,6-дисульфокислота, которые дают выкраски малиново- или розовато-красного цвета.

Примерами служат: Эрика 2GN (Шульц, 1888) (AGFA; CI 126) (I → ϵ -кислота), Эрика В экстра (AGFA; CI 130), Диамино-роза BD (Вайнберг, 1893) (C; CI 128) и Хлораминовый фиолетовый FFB (IX → ацетил-Н-кислота)



Эрика В экстра



IX

Эти красители имеют очень низкую прочность к свету (1), однако дают исключительно ровные выкраски, а также вытравляются

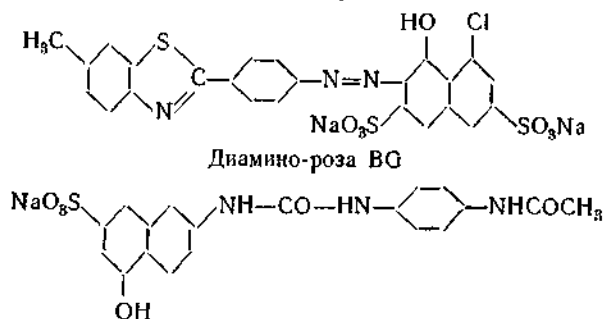
⁴ См. стр. 706.

⁸ См. стр. 706.

¹⁹ См. также Сiba, швейц. пат. 217489.

гидросульфитом и хлоратом, вследствие чего находят применение в ситцепечатании.

Резофенин 10В (Грин, 1893) (САС; CI 225) (VI → кислота Невиль-Винтера) красит хлопок в розовые и красные тона и находит также применение для крашения шерсти



X

Из красителей этого ряда следует также упомянуть очень прочный к свету Сириусовый алый В (дегидротиазолуидин-дисульфокислота → X).⁶

Альфаноловый коричневый В (С) (смесь Примулина и VI → фенол-γ-кислота) является ценным красителем для шерсти;² он обладает хорошей прочностью к мокрым обработкам (3—4), однако прочность его к свету равна лишь 3.

При конденсации диазотированной (VI) с (VI) в слабощелочной среде образуется диазоаминосоединение (Ar—N=N—NH—Ar) (Клайтон-желтый) (САС; CI 813) (Тиазоловый желтый G Ву). Оно находит ограниченное применение в качестве яркого прямого желтого красителя для хлопка, хотя прочность его к свету (1—2) и щелочным обработкам чрезвычайно мала. Большой интерес оно представляет как индикатор на едкую щелочь (переход желтой окраски в красную).

⁶ См. стр. 706.

² См. стр. 706.

Глава XX

СТИЛЬБЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Стильбеновые красители рассматриваются отдельно в качестве подкласса азокрасителей, хотя они получаются различными методами, исходя из общих промежуточных продуктов, и содержат одну или больше азогрупп.^{1—6}

КРАСИТЕЛИ ИЗ *n*-НИТРОТОЛУОЛ-*o*-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Желтые и оранжевые красители, обладающие хорошей прочностью и субстантивностью к хлопку, получаются при кипячении *n*-нитротолуол-*o*-сульфокислоты (I) в разбавленном растворе едкого натра и последующем окислении или восстановлении получающихся продуктов.

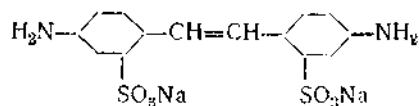
Стильбеновые азокрасители образуют ряд групп, однако все они получаются из (I) как общей компоненты. Некоторое число дисазокрасителей получается из бисдиазотированной 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты, однако преобладающее большинство стильбеновых красителей получается из (I) при помощи специфических реакций, не включающих процессы диазотирования и сочетания.

Легкость, с которой (I) и его производные вступают в реакции конденсации, приводящие к красителям с выдающимися красильными свойствами и особой прочностью к свету, вызвала неослабевающий интерес к этому классу красителей. Первый представитель ряда стильбеновых красителей был получен Вальтером в 1883 г.; в числе современных продажных азокрасителей находится значительное число стильбеновых производных. Большой частью это красители неизвестного строения; общий же характер реакции их получения и строение некоторых из них было установлено ранними исследованиями Грина, и с тех пор в выяснении строения этих красителей были достигнуты весьма незначительные успехи. При нагревании (I) с раствором едкой щелочи могут быть непосредственно получены красители, — необходим лишь правильный выбор концентрации щелочи, температуры и продолжительности конденсации. Первой стадией реакции является взаимодействие двух молекул (I) с образованием 4,4'-динитротильбендисульфокислоты (II). При

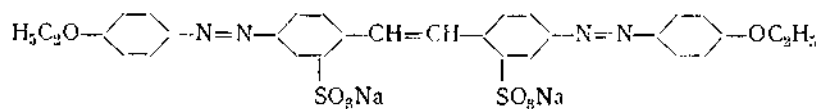
^{1—6} Как в гл. XII.

восстановлении (II) железом и кислотой получается диамин (III). При сочетании бисдиазотированного диамина (III) с фенолом получается Ярко-желтый (Бендер, 1886) (CI 364); он слишком чувствителен к щелочи и непригоден для крашения, однако широко используется как индикатор. При этилировании гидроксильной группы образуется Хризифенин G (Бендер, 1886) (L; CI 365) — широко применяемый желтый прямой краситель с хорошей прочностью к свету (4—5) и щелочам и имеющий также значение для крашения шерсти и других волокон. Дифенилхризонин G (Cu; CI 631), по видимому, идентичен Хризифенину.

При сочетании бисдиазотированного (III) с двумя молями салициловой кислоты (Vu; CI 366), α - или β -нафтиламина, кислотой Бреннера или другими компонентами получается ряд красителей для хлопка и шерсти, которые, однако, в настоящее время потеряли свое практическое значение

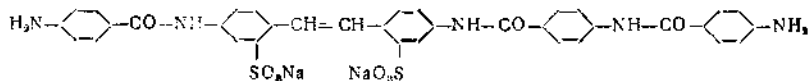


III



Хризифенин G

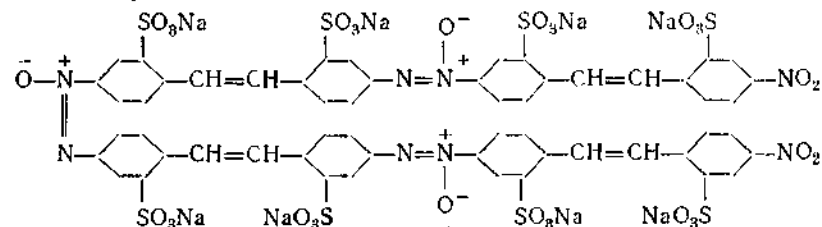
Диазо-прочно-желтый 2G (IG), получающийся при конденсации (III) с одним молем *n*-нитробензоилхлорида и одним молем *n*-(*n*'-нитро)-бензамидобензоилхлорида с последующим восстановлением железом и кислотой,^{7, 8} обладает сродством к хлопку. При бисдиазотировании его на волокне и проявлении фенолметилпиразолоном получают прочные к свету (4) желтые выкраски



Диазо-прочно-желтый 2G

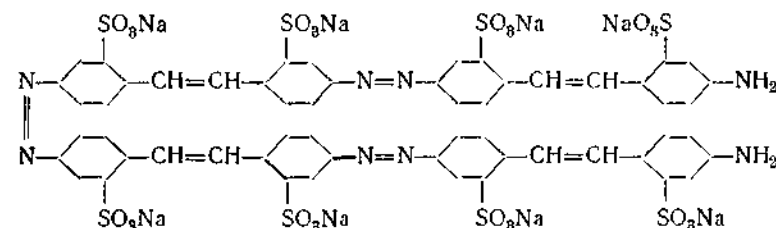
При нагревании (I) с водным раствором едкой щелочи в особых условиях основным продуктом реакции является Солнечный желтый (Вальтер, 1883) (Gu; CI 620) (Куркумин S), который до сих пор находит техническое применение для получения золотисто-желтых тонов на хлопке, шерсти и шелке; обычно строение его изображается формулой азо-азокси-бисстильбенного производного. При добавлении к реакционной массе восстановителя, например сернистого нат-

рия, глюкозы и некоторых других, предложенных в патентной литературе, получают оранжевые красители (Микадо оранжевый) (Бендер, 1885) (L; CI 621) (Диаминовый оранжевый D; C), которым обычно приписывают строение бис-азостильбенных производных. Они применяются как прямые красители для получения оранжевых и коричневых тонов



Куркумин S

Замкнутая циклическая структура, предложенная для Солнечного желтого и Микадо оранжевого,⁹ стереохимически невозможна и красители, вероятно, представляют собой линейные, полимерные продукты конденсации. Указанное выше строение Куркумина S предложено химиками IG, высказавшими также предположение, что Диаминовый оранжевый D представляет собой смесь Куркумина S как главного продукта и продукта его восстановления (IV)



IV

При ацелировании технического Диаминового оранжевого D, содержащего главным образом (IV), получается ценный яркий краситель — Диаминовый оранжевый GR.¹⁰

Побочным продуктом при получении Солнечного желтого является натриевая соль динитродибензил-дисульфокислоты (V). При окислении Куркумина S азотной кислотой (Бендер, 1886), гипохлоритом или хромовой кислотой или дальнейшем нагревании (V) со щелочью (Грин и Вааль, 1897), или при восстановлении динатриевой соли динитростильбен-дисульфокислоты (VI) глюкозой и щелочью получается ценный желтый краситель Микадо желтый G (L; CI 692) (Стильбенный желтый 8G; CAC) — см. схему I (стр. 716).

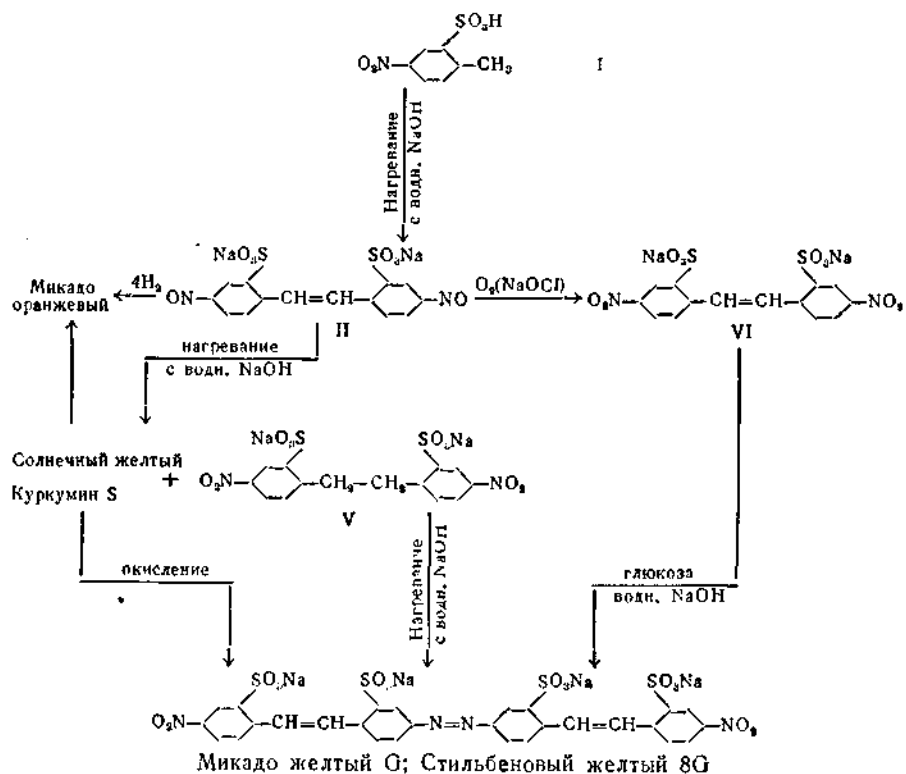
⁷ FIAT 1313, III.

⁸ По CI 654 Диазо-прочно-желтый 2G идентичен Диазо-светлопрочному 2G.

⁹ Green, Crosland, JCS 89, 1611 (1906).

¹⁰ BIOS приведен в Annual. Repts. Soc. Imeh. Cnd. London 32, 60 (1947).

СХЕМА I

Красители из *p*-нитротолуол-*o*-сульфокислоты

Динитростильбен-дисульфокислота (VI) получается при окислении динитрозопродукта (II). Обработка ее раствором едкой щелочи и формальдегидом при 90—93° приводит к образованию Стильбенового желтого 3GX (IG), обладающего хорошей светопрочностью (4—5).²

Диаминовый оранжевый GR, выпущенный IG в 1943 г., является красителем для хлопка и вискозы и обладает хорошей светопрочностью. Он получается при обработке (II) раствором едкой щелочи при 85°, восстановлении нитрогруппы в образовавшемся нитропроизводном азо-азоксистильбена сернистым натрием и ацелировании аминогрупп.³

Конденсация одного моля (III) с двумя молями хлористого цианура приводит к образованию промежуточного продукта, имеющего

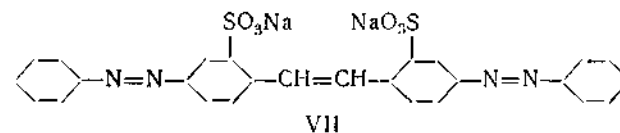
важное значение для получения зеленовато-желтых, оранжевых и красновато-коричневых красителей. Эти красители имеют хорошую прочность к свету, особенно в тех случаях, когда они могут быть обработаны на волокне сульфатом меди.¹¹

Полиазокраситель (III \rightleftharpoons антралиновая кислота, 2 моля \rightleftharpoons фенилметилпиразолон, 2 моля) дает на хлопке красные, упрочняемые медью, тона.¹²

КРАСИТЕЛИ ИЗ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ АМИНОВ С *p*-НИТРОТОЛУОЛ-*o*-СУЛЬФОКИСЛОТОЙ (I), ДИНИТРОДИБЕНЗИЛ-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ (V) И ДИНИТРОСТИЛЬБЕН-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ (VI)

4,4'-Динитростильбен-2,2'-дисульфокислота (VI) является важным промежуточным продуктом. Она может быть получена с выходом 80—90% при нагревании (I) до 50—55° с 20-кратным избытком 3% едкого натра и постепенном добавлении 5% раствора гипохлорита, содержащего 5% едкой щелочи, до появления легкого избытка окислителя. После перемешивания в течение 5 часов при 50—55° продукт (VI) высаливается. В то время как ранее описанные красители представляют собой продукты самоконденсации (I), известно большое число ценных красителей, получающихся при конденсации первичных аминов (например анилина, *l*-фенилендиамин, бензидина, аминоазобензола) с (VI), (I) или дибензоильным производным (V). При применении (I), вероятно, первичным продуктом реакции является динитрозостильбен (II), который затем конденсируется с первичными аминами, образуя азокрасители. Реакция представляет интерес как метод получения азокрасителей без диазотирования и сочетания.¹³

Продукты представляют собой смесь красителей, однако при строгом соблюдении условий реакции получают смеси воспроизводимого состава и определенных красящих свойств. Так, при взаимодействии (VI) с анилином в растворе едкого натра и последующем окислении гипохлоритом получается смесь Стильбенового жел-



того 8G и (VII), которая прямо красит хлопок в зеленовато-желтые прочные к свету и обработкам тона (Дифенилцитронин G; Gy) (Pis, 1897; CI 624). При конденсации (I) с *l*-фенилендиамином в

¹¹ Ciba, англ. пат. 578014; 595181; ам. пат. 2399066; 2421553; 2459435; швейц. пат. 242159. См. также Geigy, швейц. пат. 239758; 244250—62; англ. пат. 630181; Ciba, швейц. пат. 233845; 245576.

¹² Ciba, англ. пат. 592614; ам. пат. 2405353.

¹³ IG, англ. пат. 451673; см. также Geigy, швейц. пат. 243962—5.

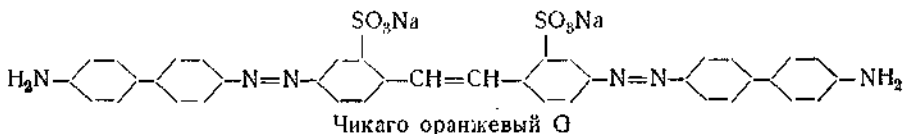
² См. стр. 713

³ См. стр. 713.

тщательно контролируемых условиях получают в качестве основного продукта *p,p'*-диаминопроизводное (VII) (Прямой коричневый R) (Рис, 1890) (Gu; CI 625), который красит хлопок в оранжево-коричневый цвет умеренной прочности; свободные аминогруппы могут диазотироваться на волокне и проявляться β -нафтолом (бордо) или α -нафтиламинном (черный). Та же реакция, но в других условиях, приводит к красновато-оранжевому красителю (Дифениловый оранжевый RR) (Gu; CI 626), который также способен диазотироваться и проявляться на волокне.

Сириусовый супра-оранжевый 5G (IG) получается при нагревании (I) с водным раствором щелочи при 27—63° в течение нескольких часов, а затем в течение 12 часов при 103—104° с 4-амино-4'-сульфокислотой азобензола в автоклаве.² Дифенилхризоин G получается при нагревании (I) с *n*-аминофенолом и водным раствором едкого натра и этилировании продукта реакции.

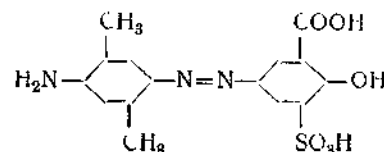
Стыльбенновые красители с диазотирующимися аминогруппами находят применение как компоненты для получения полиазокрасителей. Дифениловый коричневый R (Рис, 1899) (Gu; CI 629) является красителем, содержащим, вероятно, четыре азогруппы, и получается при диазотировании Дифенилового оранжевого и сочетании с фенил- γ -кислотой. Краситель Чикаго оранжевый 3G, который является тетраазокрасителем, получается при бисдиазотировании Чикаго оранжевого G (Gu; CI 633) и сочетании с двумя молями салициловой кислоты. Чикаго оранжевый G является аналогом Дифенилцитронина G и Прямого коричневого R и получается при конденсации (I) с бензидином в щелочной среде



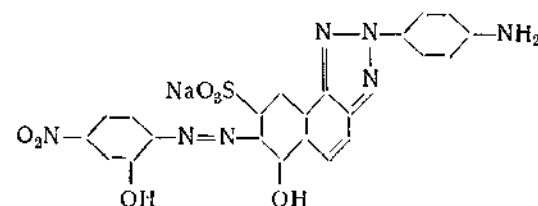
Ряд ярких оранжевых красителей, принадлежащих к сириусовым супра красителям (IG), имеющих прочность к свету 6—7, выдающуюся прочность к щелочам (5) и умеренную прочность к кислотам, получается при конденсации динитростыльбендисульфокислоты (VI) с аминоазосоединениями в щелочной среде; в некоторых случаях продукты не выделяя восстанавливают глюкозой или сернистым натрием.²

При конденсации (VI) с моноазокрасителем (сульфаниловая кислота \rightarrow крезидин) получается Сириусовый супра-оранжевый 3R; моноазокраситель (*n*-анизидин-2-сульфокислота \rightarrow *n*-ксилидин) дает Сириусовый супра-оранжевый RRL; моноазокраситель (сульфаниловая кислота \rightarrow *m*-толуидин) — Сириусовый супра-оранжевый 7G.

Бензо-прочно-хромовый оранжевый R (IG) получается³ при конденсации (VI) с моноазокрасителем (VIII)



VIII



IX

Бензо-прочно-хромовый красный, выпущенный IG в 1940 г., имеет аналогичное строение, но в красителе (VIII) вместо *n*-ксилидина применен крезидин. Краситель имеет прочность к свету и мокрым обработкам лучшую, чем ранее выпускавшиеся хромирующие красители для хлопка, и представляет интерес для крашения смесей шерсти с хлопком, так как он прочен при повторном крашении шерсти хромирующимися красителями. Конденсация (VI) с красителем (*n*-анизидин-2-сульфокислота \rightarrow крезидин) дает Сириусовый супра-алый GG.

Обычно для проведения реакции смешивают один моль (VI) с равным объемом воды, одним молем едкого натра (40% раствор) и аминоазосоединением; для Сириусового супра-оранжевого 7G применяют 1,75 моля красителя (сульфаниловая кислота \rightarrow *m*-толуидин). После перемешивания в течение 12 часов паста передается в автоклав, куда загружается едкая щелочь (3,5 моля) и вода в количестве, необходимом для получения концентрации щелочи, равной 3,6%. Смесь затем нагревается при 102—103° в течение 2—3 часов. Для выделения красителя избыток щелочи нейтрализуется соляной кислотой, после чего он осаждается прибавлением соли.

При конденсации 4-аминоазобензол-4'-карбоновой кислоты и (VI) и восстановлении глюкозой продуктом реакции является Сириусовый супра-оранжевый GR; 4-аминоазобензол-4'-сульфокислота в зависимости от количества взятого аминоазосоединения (1,15 или 1,0 моля) и восстановителя (сернистый натрий или глюкоза) дает Сириусовый супра-оранжевый GGL или 7GL соответственно.

² См. стр. 713

³ См. стр. 713.

Ряд ценных коричневых красителей для хлопка получается при конденсации (VI) с *n*-аминоазосоединениями. Реакция проводится при нагревании исходных веществ в течение нескольких часов с 0,5—1,0% водным раствором щелочи в автоклаве при 100—103°. Так, конденсация (VI) с моноазокрасителем (сульфаниловая кислота → α -нафтиламин), взятых в отношении 1,0 : 0,62, дает Диаминовый прочно-коричневый G (IG), обладающий хорошей прочностью как к свету, так и к щелочам и кислотам (4—5); при увеличении количества моноазокрасителя до 1,09 моля получают Сириусовый супра-коричневый 3R, который обладает очень хорошей прочностью к свету (6), кислотам и щелочам (4—5). Сириусовый супра-коричневый R по прочности подобен марке 3R, но обладает лишь менее красноватым оттенком и получается при конденсации эквимолекулярных количеств (VI) и моноазокрасителя (сульфаниловая кислота → крезидин) и восстановлении продукта сернистым натрием. Конденсация (VI) с красителем (2-нафтиламин 3,6-дисульфокислота → α -нафтиламин) дает Диаминовый прочно-коричневый GB (IG); последний лишь умеренно прочен к свету (3—4).

Прочные яркие красители (например Дифениловый прочно-желтый) (Gu; Рис, 1897; CI 632), обладающие высоким средством к целлюлозным и протениновым волокнам, получают при конденсации (I), (V) или (VI) с дегидротитолуидинсульфокислотой или Примулином.

При конденсации (I) или 4,4'-динитростильбена или (V) с монометиланилином образуются желтые кристаллические продукты.¹⁴ При обработке на волокне сульфатом меди или фтористым хромом азокрасителей, получающихся при конденсации 5-аминосалициловой кислоты или производных азосалициловых кислот, содержащих свободную аминогруппу с (I), (V) или (VI), могут быть получены исключительно прочные к свету, хлору и стирке выкраски от оранжевых до глубоких коричневых тонов.¹⁵

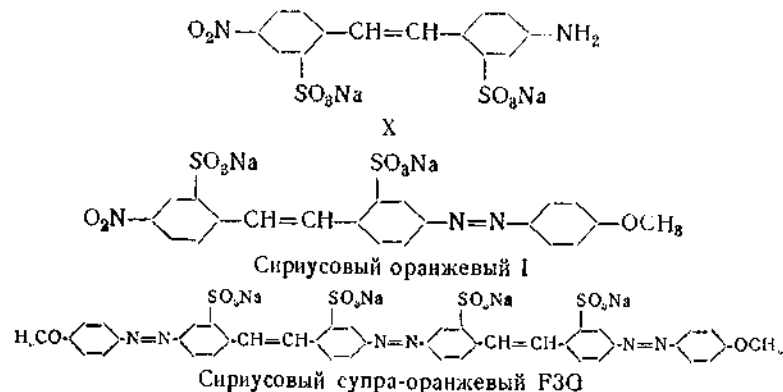
Стильбеновые азокрасители, которые, как указывается, являются однородными и обладают очень хорошей светопрочностью и способностью выглажаться, были получены IG путем ступенчатой конденсации в щелочной среде 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты с *n*-фенилендиамином (1 или 2 моля при 50° и 80—85° соответственно, причем образуются моно- или диаминсоединения). Последние могут диазотироваться или бисдиазотироваться и сочетаться с фенолом в *n*-положение. Для устранения чувствительности получающихся красителей к щелочам они подвергаются алкилированию.¹⁶ Устано-

влено,¹⁷ что оранжевые красители, получающиеся при конденсации (VI) с аминоазокрасителями (амино-G-кислота → анилин) отличаются прочностью к хлору, свету и мытью.

Среди предложенных для конденсации с (VI) сложных аминов следует упомянуть нафтотриазолы, например (IX); так как образующиеся желто-коричневые красители содержат *o,o'*-диоксиазогруппу они могут быть превращены в растворимые металлические комплексы или упрочняться солями меди на волокне.¹⁸ Указывается также, что повышенной прочностью к мытью обладают оранжевые, коричневые и оливковые красители, получающиеся при конденсации в щелочной среде (I) с аминодиарилтриазолами, содержащими по крайней мере одну карбоксильную или сульфогруппу; красители могут упрочняться металлизированием.¹⁹

КРАСИТЕЛИ ИЗ 4-НИТРО-4'-АМИНОСТИЛЬБЕН-2,2'-ДИСУЛЬФО-КИСЛОТЫ

4-Нитро-4'-аминостильбен-2,2'-дисульфокислота (X) является важным промежуточным продуктом для получения прямых красителей для хлопка, обладающих высокой светопрочностью.² При сочетании диазотированной (X) с фенолом и метилировании красителя получается Сириусовый оранжевый I. Восстановление его глюкозой приводит к трисазокрасителю — Сириусовому супра-оранжевому F3G, светопрочность которого равна 6—7



Медные комплексы азокрасителей, полученных из (X), описаны в гл. XIII.

¹⁴ Sandoz, англ. пат. 586411.

¹⁵ Cassella, герм. пат. 422466; см. также Ciba, швейц. пат. 217235; Geigy, швейц. пат. 228817—24. Относительно других типов металлизующихся аминоазосоединений, способных конденсироваться с (VI), см. Geigy, англ. пат. 532970; 555867.

¹⁶ Швейц. пат. 225559; 230635—6; 232606; 236691—2.

¹⁷ Allied Chemical and Dyestuff, ам. пат. 2386847.

¹⁸ Geigy, англ. пат. 542731; см. также швейц. пат. 231890.

¹⁹ Geigy, англ. пат. 556580; см. также Knight and ICI, англ. пат. 590426. Как указывает Knight, J. Soc. Dyers Colourists 66, 410 (1950), Солофениловый коричневый RL и Солофениловый серый GL (Gu), вероятно, являются медными комплексами азокрасителей стильбенового ряда.

² См. стр. 713.

Продукты, получающиеся при превращении (X) в пиразолон, восстановлении нитрогруппы в аминогруппу и фосгенировании, имеют большое значение для получения прочных, упрочняемых медью, дисазокрасителей.²⁰

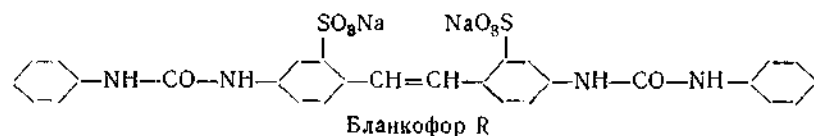
Имеются различные патенты, описывающие упрочняемые медью на волокне или способные превращаться в растворимые медные комплексы красители из (X),²¹ а также из продуктов конденсации хлористого цианура и (X). Так, прочный к свету оранжевый краситель получается при конденсации хлористого цианура с одним молем (X) и двумя молями 5-аминосалициловой кислоты и восстановлении красителя в азо- или азоксипроизводное при помощи глюкозы в щелочной среде.²²

Другим путем получения азокрасителей из (X) является его превращение в триазол при диазотировании, сочетании с соответствующей компонентой, например 2-нафтиламин-6-сульфокислотой, и окислении полученного продукта. Триазол затем применяется для конденсации с медными комплексами аминазокрасителей.²³

БЛАНКОФОРЫ

Бесцветные стильбеновые производные, обладающие сродством к хлопку и способностью флуоресцировать под действием ультрафиолетового и дневного света, поступили в продажу в качестве белящих агентов для применения при стирке и белинии текстильных изделий и бумаги. Рекомендовано также применять их для улучшения белизны при вытравной печати. Повидимому, первыми веществами, предложенными для подобного «флуоресцентного белиния» явились *N*-бензоильные производные диаминостильбенди-сульфокислоты (III).²⁴

Бланкофор R (IG) получается при взаимодействии натриевой соли (III) с фенилизотиоцианатом в водном растворе



Бланкофор В обладает большим сродством к волокну и прочностью к стирке и получается при конденсации одного моля (III)

²⁰ Ciba, англ. пат. 580174; см. также швейц. пат. 220215; 220750—1; 222139—48; 225560; 246424—7.

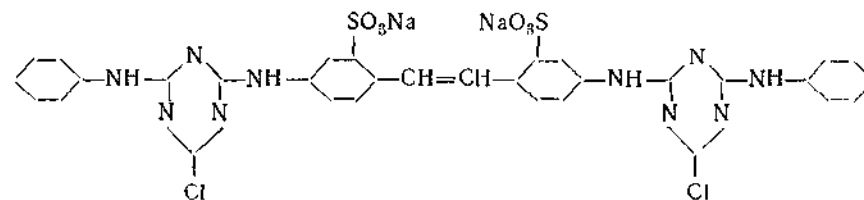
²¹ Geigy, англ. пат. 591354; швейц. пат. 238444—50; ам. пат. 2468204.

²² Geigy, ам. пат. 2368844; швейц. пат. 210115—26; см. также швейц. пат. 236586; англ. пат. 616523; Ciba, швейц. пат. 228825—30.

²³ Geigy, ам. пат. 2462405; швейц. пат. 229350—5.

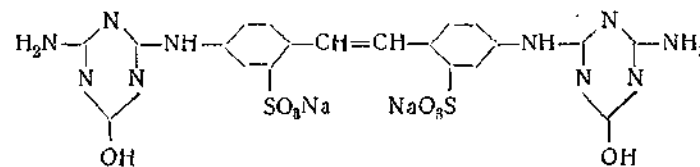
²⁴ BIOS 259; 1088; FIAT 1302; Landolt, Am. Dyestuff Reporter 38 353 (1949); ICI, англ. пат. 472473; 580205. См. также Petersen, Angew. Chem. 61, 17 (1949).

с двумя молями продукта конденсации хлористого цианура (один моль) с анилином (один моль) (XI)²⁵



XI

Смесь Бланкофора R и Антраланового зеленого GB (2,5%) поступила в продажу под названием Бланкофор RG для получения слегка зеленоватых оттенков белого цвета



XII

Продукт конденсации (XII) с формальдегидом применяется для повышения прочности прямых красителей к хлопку и как агент для оптического белиния.²⁶

²⁵ IG, швейц. пат. 224613; см. также Adams, Wilson and ICI, англ. пат. 624051—2.

²⁶ Geigy, англ. пат. 595065.

Глава XXI

АЗОКРАСИТЕЛИ ДЛЯ АЦЕТАТНОГО ШЕЛКА

Гидроксильные группы целлюлозы играют существенную роль в возникновении сродства красителя к целлюлозному волокну и естественно, что ацетатный шелк отличается от последней по своим красильным свойствам. Среди продажных красителей для хлопка, шерсти и шелка имеется лишь немного кислотных, основных и основно-протравных красителей, которые обладают некоторым сродством к ацетату целлюлозы и ранее применялись, несмотря на их неудовлетворительное качество.¹

Подвергая ацетатное волокно предварительному набуханию путем обработки целлюлозольвом, можно красить его прямыми, кислотными, растворимыми кубовыми и азондными красителями.²

Другой метод крашения ацетата целлюлозы заключается в омылении ацетильной группы горячим раствором щелочи и крашении образовавшейся при этом регенерированной целлюлозы и вискозы.

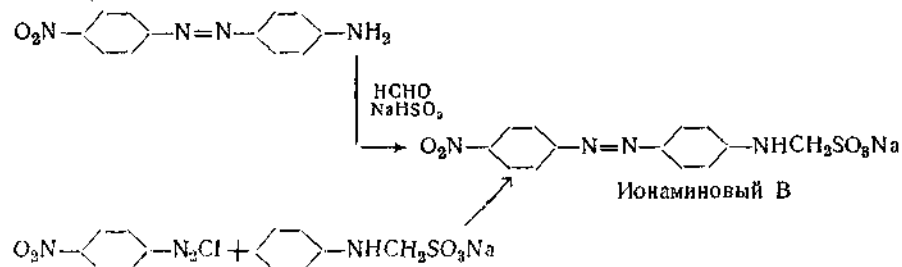
Вследствие значительных трудностей получения однородного продукта, определения конца процесса омыления и опасности ослабления волокна этот процесс в настоящее время применяется только в весьма редких случаях для особых целей.

ИОНАМИНЫ

Первое систематическое исследование красителей, пригодных для прямого крашения ацетата целлюлозы, принадлежит Грину, который установил, что успешное крашение может производиться лишь красителями, обладающими низким молекулярным весом, наличием гидроксильных и аминогрупп и нейтральным или основным характером. Напротив, красители с относительно большим молекулярным весом, кислым характером (например вследствие наличия сульфогрупп) и высокой растворимостью в воде непригодны для крашения ацетилцеллюлозы. Круг применяемых ныне красителей для ацетат-

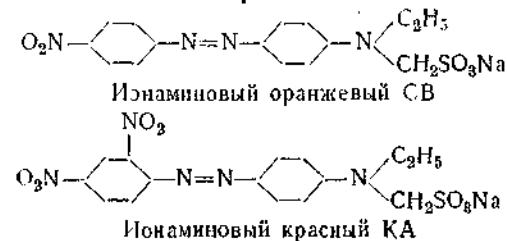
ного шелка значительно шире описанного выше^{3-11a} Грином, однако в результате этих исследований Грин и Саундерс¹² в 1922 г. открыли ионамины (BDC). Последние представляют собой ω -сульфокислоты N-алкиламиноазосоединений (для синих красителей — производных аминоантрахинонов).⁹ Они были получены: а) при конденсации нерастворимых азокрасителей, содержащих первичную или вторичную аминогруппу, с бисульфитным соединением формальдегида или б) более удобно, при сочетании соли диазония с N-метиланилин- ω -сульфокислотой.

Продукт растворим в воде, устойчив в нейтральной среде и применяется для крашения ацетата целлюлозы из теплой, слабокислой или щелочной ванны



В процессе крашения он подвергается гидролизу и образующееся исходное аминоазосоединение абсорбируется волокном. Если исходное азосоединение содержит первичную аминогруппу, оно может диазотироваться на волокне и сочетаться с резорцином, β -нафтолом или м-фенилендиаминном. Непосредственно при крашении ионаминами образуются желтые до красных тона. Красные, коричневые, синие и черные тона можно получить при диазотировании на волокне и проявлении.

Ионамины типа Ионаминового оранжевого СВ и Красного КА при гидролизе освобождают вторичный амин и дают только соответ-



³⁻⁸ Как ссылки 1—6 в гл. XII.

⁹ См. также гл. XXVII.

¹⁰ Mullin, Acetate Silk and its Dyes, Van Nostrand Co., New York, 1927.

¹¹ Green in Thorpes Dictionary of Applied Chemistry 4 ed., Vol I, London, 1937.

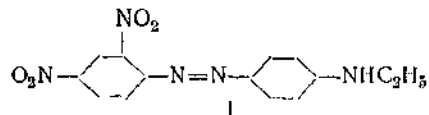
^{11a} Knight, J. Soc. Dyers Colourists 66, 175 (1950).

¹² J. Soc. Dyers Colourists 39, 10 (1923); 40, 138 (1924).

¹ Sanderson, J. Soc. Dyers Colourists 38, 162 (1922).

² Bowen и др., англ. пат. 601706.

ствующие их названию цвета. Ионаминовый желтый МА — *m*-нитроанилиновый аналог Ионаминового В — применяется для получения только желтых ионов, которые он непосредственно дает при крашении, хотя краситель на волокне и содержит свободную амино-группу



Хотя ионамины дают на ацетатном шелке окраски, прочные к мытью, свету и трению, в настоящее время стали доступными более ценные красители разнообразных оттенков и ионамины потеряли свое первоначальное значение. В первую очередь это вызвано затруднениями, возникающими при крашении, особенно при применении смесей, вследствие различных скоростей гидролиза.

Как только выяснилось, что ионамины подвергаются гидролизу с образованием свободных оснований еще до адсорбции на волокне, стало ясно, что ацетат целлюлозы ведет себя в отношении основных веществ как растворитель, и Мейер¹³ показал, что вещества, которые могут быть экстрагированы из водных растворов этилацетатом, могут адсорбироваться также ацетатом целлюлозы.

Вслед за работами Грина, Клавель¹⁴ показал, что ацетат целлюлозы может окрашиваться некоторыми основными красителями, например Аурамином, трифенилметановыми, галлоцианиновыми или сафраниновыми, аналогично крашению хлопка прямыми красителями, из горячих водных растворов при добавлении соли. Прочность к свету получаемых в этих случаях окрасок лучше, чем на хлопке. Однако и эти красители недолго представляли интерес для крашения ацетата целлюлозы, так как стали доступны новые, значительно более прочные красители. Быстрый прогресс, имевший место в производстве красителей для ацетатного шелка, явился результатом исследований, показавших, что для крашения ацетата целлюлозы пригодны как растворимые, так и не растворимые в воде красители, при условии, что растворимость в воде должна быть достигнута без потери растворимости красителя в ацетате целлюлозы.

Так, сульфогруппа может находиться лишь в определенном положении, например, в нитрокрасителях, указанных в гл. X, и азокрасителях типа (2,6-динитроанилин-4-сульфокислота → α- или β-нафтиламины или их N-этильные производные) или (анилин → фенолперикислота).¹⁵

Целлитовый прочно-красный В и ВВ (Ву) представляет собой (2,4-динитроанилин → N-бензилортаниловая кислота) и (*n*-нитроанилин → N-этил-N-*m*-сульфобензил-*m*-толуидин) соответственно.⁸

¹³ Melland Textilber. 6, 737 (1925).

¹⁴ Герм. пат. 355533.

¹⁵ Bayer, англ. пат. 225862; British Dyestuffs and Frank, англ. пат. 226948.

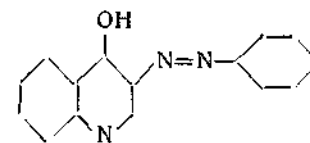
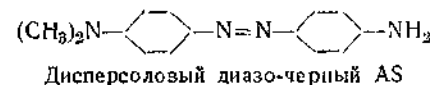
⁸ См. стр. 725.

Наличие карбоксильной группы и остатка эфира серной кислоты —O—SO₃Na благоприятно сказывается на повышении растворимости в воде, не ухудшая растворимости в эфирах и эфире целлюлозы.

Специальные красители, широко применяемые в настоящее время для крашения ацетатного шелка, представляют собой в большинстве случаев водные дисперсии нерастворимых или мало растворимых азо- и антрахиновых красителей.⁹

ДИСПЕРСНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Первыми представителями ряда дисперсных красителей для ацетата целлюлозы явились дисперсолы¹⁶ и красители S.R.A.¹⁷ Последнее название указывает на то, что диспергирование осуществляется при помощи сульфорицинолеиновой кислоты. В настоящее время она заменена несравненно более эффективными диспергирующими средствами, например продуктами конденсации алкилнафталиносульфокислот с формальдегидом. Наиболее старыми представителями красителей этого типа явились аминоазосоединения, аналогичные применявшимся для получения ионаминов



Аналогично ионаминам, дисперсолы, обладающие первичной аминогруппой, могут диазотироваться и проявляться на волокне. Так, Дисперсолный диазо-черный AS идентичен амину, формальдегид-бисульфитное производное которого представляет собой Ионаминовый А или Черный AS. Он прямо красит ацетат целлюлозы в желтый цвет и при диазотировании на волокне и проявлении оксинафтойной кислотой дает глубокие сине-черные тона исключительной прочности.

Хотя эти простейшие азосоединения до сих пор находят себе применение, были синтезированы новые красители, более прочные и значительно легче поддающиеся диспергированию в воде.

Большинство ранее применявшихся красителей для ацетатного шелка отличалось светочувствительностью и под действием света темнело и изменяло оттенки.

⁹ См. стр. 725.

¹⁶ Baddiley, Shepherdson and British Dyestuffs, англ. пат. 211720

¹⁷ Ellis and British Celanese, англ. пат. 219349.

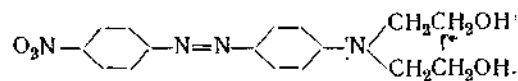
Грин и Саундерс установили, что хотя этим свойством, как правило, обладают желтые окраски, полученные при крашении ацетатного шелка производными аминозобензолов, более четко этот эффект наблюдается на зеленоватых тонах.

Аминоазосоединения, обладающие светочувствительностью (фототропностью) на ацетате целлюлозы, этил- и бензилцеллюлозе, не обладают ею на хлопке и нитроцеллюлозе; ¹⁸ отрицательные заместители уменьшают фототропный эффект. Активной частью света являются видимые фиолетовые лучи; ультрафиолетовые, синие и инфракрасные лучи не оказывают никакого действия.

Дисперсоловый желтый 3G (BDC) (анилин → 2,4-диоксихинолин) красит ацетат целлюлозы в яркий лимонно-желтый цвет и свободен от указанного выше дефекта. ¹¹

Введение остатка этаноламина в нерастворимые азосоединения способствует образованию коллоидных растворов.

В 1923 г. Грин и Саундерс синтезировали азокрасители из фенилдиэтанолamina $C_6H_5N(CH_2CH_2OH)_2$ и аналогичных оснований и показали их пригодность для крашения ацетатного шелка ¹²



Дисперсоловый прочно-красный R

Группы дисперсолов (ICI) и целлитонов (IG) включают красители, синтезированные из подобных оксиалкиланилинов (например II—VIII)

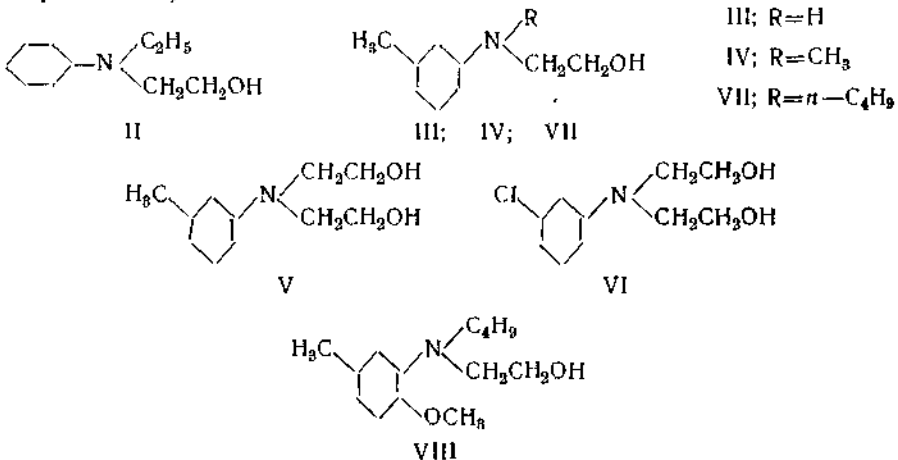
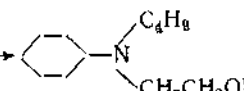
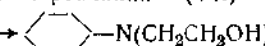
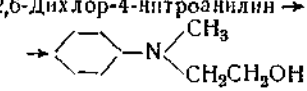


ТАБЛИЦА I

Целлитоновые красители

Целлитоновый	Строение
Прочно-желтый G	<i>n</i> -Аминоацетанилид → <i>n</i> -крезол
Прочно-желтый 5R	<i>n</i> -Аминоазобензол → <i>o</i> -крезол
Желтый 3GN	<i>o</i> - и <i>n</i> -Нитроанилин → (XI)
Желтый 5G	<i>m</i> -Нитроанилин → (XI)
Прочно-оранжевый GR	<i>n</i> -Нитроанилин → анилин
Прочно-оранжевый 5R	<i>n</i> -Нитроанилин → дифениламин
Прочно-алый RN	<i>n</i> -Нитроанилин → (X)
Алый В	<i>n</i> -Нитроанилин → (II)
Прочно-красный GG	<i>n</i> -Нитроанилин → (V)
Красный R ⁷	<i>n</i> -Нитроанилин → (III)
Прочно-красный R	<i>n</i> -Нитроанилин → (VI)
Прочно-рубиновый В	2-Хлор-4-нитроанилин → (II)
Прочно-рубиновый 3В	2-Хлор-4-нитроанилин → (V)
Рубиновый ВВF	5-Нитро-2-аминофенол → (V)
Вытравляемый розовый В1521 ⁴	
Красно-фиолетовый RR	2,4-Динитроанилин → 
Вытравляемый фиолетовый RR	
Фиолетовый R ⁷	2,4-Динитроанилин → (VII)
Вытравляемый малиновый BRP	(IX) → 
Вытравляемый синий FFR	6-Бром-2,4-динитроанилин → (XII)
Синий RRF	2-Хлор-4-нитроанилин $\xrightarrow{\text{кисл.}}$ (XIII)
Вытравляемый синий 3G	(IX) → (XIII)
Вытравляемый синий 5G	6-Бром-2,4-динитроанилин → (XIV)
Вытравляемый синий BG	6-Бром-2,4-динитроанилин → (VIII)
Вытравляемый синий 3R ⁷	2,6-Дихлор-4-нитроанилин → 
Прочно-коричневый 3R	
Прочно-коричневый 5R ¹⁹	2,6-Дихлор-4-нитроанилин → (IV)

При сочетании их с диазотированными производными *n*-нитроанилина, хлоранилина и т. п. образуются красители от оранжевых до синевато-красных тонов, обладающих исключительной прочностью. Установлено, что 6-хлор- и 6-бром-2,4-динитроанилины в качестве диазосоставляющих дают синие моноазокрасители, ²⁰

⁷ См. стр. 725.

⁴ См. стр. 725.

¹⁹ FIAT 1313 III дает для (VIII) вместо C₄H₉ R=H и указывает на возможность применения его в качестве компоненты для сочетаний.

²⁰ IG, англ. пат. 409921; ICI, англ. пат. 421975; Geigy, англ. пат. 462233

¹⁸ MecheI, Stauffer, Helv. Chim. Acta 24, 151E (1941); см. также гл. XL

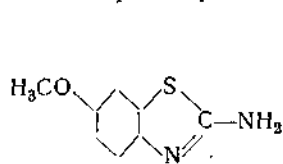
в т. II.

¹¹ См. стр. 725.

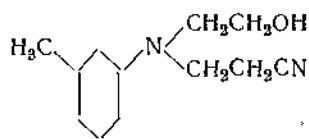
¹² См. стр. 725.

обладающие способностью вытравляться (например Целлитоновый вытравляемый синий).

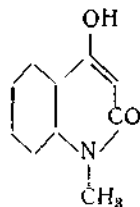
Строение ряда целлитоновых красителей (IG) приведено в табл. I.^{3,9} Группа целлитоновых красителей включает различные типы нерастворимых азокрасителей для ацетата целлюлозы



IX

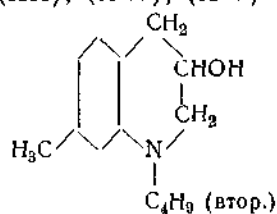


X

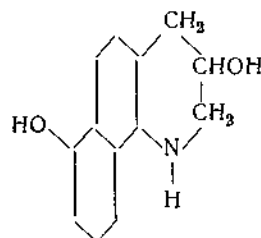


XI

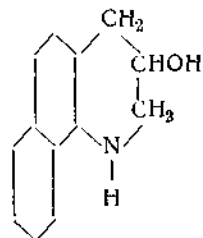
Диазосоединениями служат нитроанилины и их производные; единственным амином, отличающимся по строению от вышеуказанных, является 2-амино-6-метоксибензотриазол. В дополнение к производным этаноламина (II) — (VIII) предложены цианоэтильное производное (X), α -хинолон (XI) и производные тетрагидрохинолина (XII), (XIII), (XIV)



XII



XIII



XIV

Производные тетрагидрохинолина могут быть получены путем конденсации соответствующего амина (например 1-амино-5-нафтола для XIII) с эпихлоргидрином.^{20a}

Дисперсные азокрасители, содержащие свободные аминогруппы и способные диазотироваться и сочетаться на волокне, были выпущены в продажу фирмой IG под названием Целлитазоловых красителей. Строение ряда таких красителей приведено в табл. II (звездочка указывает, что нитрогруппа восстанавливается в аминогруппу при помощи сернистого натрия).

В современных патентах, посвященных азокрасителям, для ацетата целлюлозы описаны лишь немногие изменения уже ранее известных типов. Одними из них являются недавно открытые красители фиолетового и синего цвета, стойкие к действию дымовых газов.⁹

³ См. стр. 725.

⁹ См. стр. 725.

^{20a} IG, англ. пат. 449089; 456824; 458423.

ТАБЛИЦА II

Целлитазоловый	Строение
8R	α -Нафтиламин
ORB (Целлитоновый прочно-желтый 2GN)	<i>m</i> -Аминобензойная кислота \rightarrow <i>o</i> -анизидин
R	Аминоазобензол
B	Дианизидин
BQL ²¹	3,3'-Диметокси-4,4'-диаминоазобензол
STN	<i>n</i> -Нитроанилин \rightarrow α -нафтиламин *
Диазо-синий	<i>n</i> -Нитроанилин \rightarrow 4-этоксид- <i>m</i> -толуидин *
AZN (AL)	2-Хлор-4-нитроанилин \rightarrow диметиланилин *
BT	<i>n</i> -Нитроанилин \rightarrow крезидин *
B5266	<i>n</i> -Нитроанилин \rightarrow диэтиланилин *
27556	<i>n</i> -Нитроанилин \rightarrow α -аминотетралин *
GG	5-Нитро- <i>o</i> -анизидин \rightarrow (V) *

Желтый краситель (3,5-динитроанилин \rightarrow анилин) и оранжево-желтый (5-нитро-*o*-анизидин \rightarrow *m*-5-ксилол) не обладают светочувствительностью.²²

n-Аминоазобензолы, содержащие три или четыре заместителя в *o*-положениях к азогруппе, красят сложные эфиры и эфиры целлюлозы в золотисто-желтые тона.²³

При введении одной нитрогруппы в 4-аминоазобензол, содержащий в 4'-положении Cl, NO₂ или N(CH₃)₂, образуются прочные желтые и желтовато-коричневые красители.²⁴ Черный пигмент образуется при сочетании бисдиазотированного 4,4'-диамино-2-метилфенил-1,1'-азонафталина с 2-окси-3-нафтойной кислотой в водном растворе ацетата натрия.²⁵ Ряд патентов посвящен прочным к свету и мытью флуоресцентным красителям. Например, при обработке на волокне красного красителя 2,4-динитробензол-азодиэтиланилина водно-спиртовым раствором формальдегида и натриевой солью сульфокислоты происходит переход красного цвета в желтый с сине-желтой флуоресценцией при освещении ультрафиолетовыми лучами.²⁶ Полуэфиры щавелевой кислоты типа H₅C₆-N(C₂H₅)-CH₂-CH₂-O-CO-COOH являются ценными компонентами для сочетания.²⁷

Краситель (*n*-амино-*N*- β -оксиэтилбензамид \rightarrow фенилметилпирозолон) конденсируется с малеиновым ангидридом.²⁸ В качестве азосоставляющих предложены ариламины ряда бензола, нафталина

²¹ FIAT 1313 III.

²² Ciba, англ. пат. 584731; ICI, англ. пат. 407037.

²³ Wright and British Celanese, ам. пат. 2423542.

²⁴ Ciba, швейц. пат. 218273—5.

²⁵ Ciba, швейц. пат. 215403; см. также Kuhlmann, англ. пат. 602878.

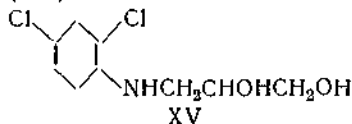
²⁶ Ward, Salvin and Celanese Corp. ам. пат. 2433939.

²⁷ Ciba, швейц. пат. 215068—075.

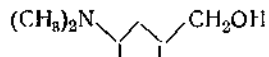
²⁸ Ciba, швейц. пат. 216416; см. также швейц. пат. 229185.

и бензтиазола, в которых аминогруппа содержит остаток $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.²⁹

Соединением этого типа, приводящим к *o*-аминоазокрасителям, является, например, (XV)³⁰



XVI



XVII

Описаны соединения, имеющие остаток $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH})_2$,³¹ а также красные и синие красители (XVI), содержащие полиэтиленгликолевую цепочку.³² В качестве азосоставляющей предложены *m*-диалкиламинобензиловые спирты, содержащие у азота алкильный, оксипалкильный радикалы или остаток глицерина.

Например, краситель (*n*-нитроанилин XVII) красит в прочный красный цвет.³³ Алифатический радикал может быть связан с сульфамидным остатком в азосоставляющей, как, например, $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.³⁴

Красители типа $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ *n*-алкилфенол) красят в желтые и желтовато-коричневые тона, прочные к свету и стирке.³⁵

Азокрасители, содержащие трифторацетиламиногруппу, представляют значительный интерес для крашения ацетатного шелка, а также природных и синтетических протеиновых волокон.³⁶

Трифторметилные производные тетрагидрохинолина и бензоморфолина применяются в качестве азокомпонент.³⁷ Моноазокрасители, содержащие остаток 1,3-бутадиена (например *n*-нитроанилин \rightarrow *N*-1-метиленаллилилин), могут полимеризоваться на волокне, образуя исключительно прочные к мытью окраски.^{37a}

Аминокислоты, например $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, которые получают при взаимодействии монометиланилина с акриловой

²⁹ Dickey, McNally and Eastman Kodak, ам. пат. 2323314—5.

³⁰ Dickey, Byers and Eastman Kodak, ам. пат. 2271220.

³¹ McNally, Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2336275; см. также Eastman Kodak, ам. пат. 2448853.

³² Dickey, McNally and Eastman Kodak, ам. пат. 2359905; см. также ICI, англ. пат. 434126.

³³ McNally, Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2196221.

³⁴ Ciba, англ. пат. 543567.

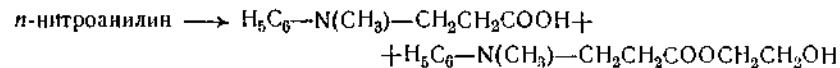
³⁵ McNally, Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2436115.

³⁶ Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2436100; см. также ам. пат. 2342678; 2432393.

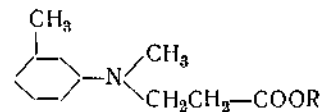
³⁷ Dickey, McNally and Eastman Kodak, ам. пат. 2442345; см. также 2491481.

^{37a} Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2469682.

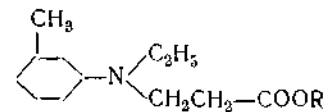
кислотой или ее β -оксиэтиловым эфиром, пригодны для применения в качестве азосоставляющих водорастворимых красителей для ацетатного шелка.³⁵ Ряд этих красителей включен в число марок, выпускаемых IG. Так, например, Алый для ацетатного шелка 5892 представляет собой смешанный краситель



Применяя другие диазосоставляющие, а также (XVIII) и (XIX) в



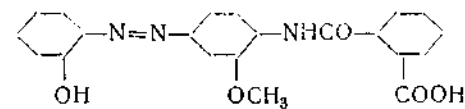
XVIII



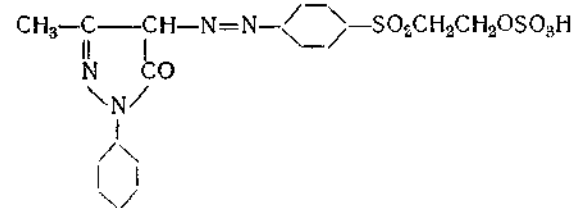
XIX

качестве азосоставляющих, получают красители различных оттенков. Все они выпускаются в виде смеси, состоящей из 0,7 моля красителя из кислоты ($\text{R}=\text{H}$) и 0,3 моля красителя из эфира ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Красный для ацетатного шелка представляет собою (*n*-нитроанилин - XIX); Красно-фиолетовый для ацетатного шелка — (2,4-динитроанилин \rightarrow XVIII); Рубиновый для ацетатного шелка — (2-хлор-4-нитроанилин \rightarrow XIX); Коричневый для ацетатного шелка — (2,6-дихлор-4-нитроанилин \rightarrow XVIII).

Азокрасители, например (XX), получаемые из фталевой или других дикарбоновых кислот, красят ацетат целлюлозы, а также шерсть и шелк.³⁸

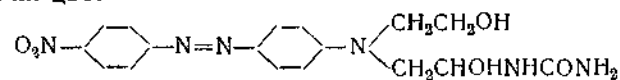


XX



XXI

Краситель (XXI) красит ацетатный шелк в интенсивный зеленовато-желтый цвет



XXII

³⁵ См. стр. 732.

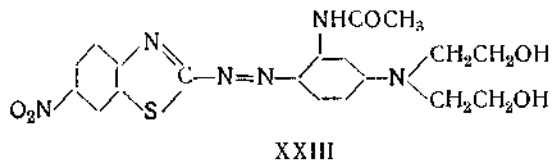
³⁸ Felix, Heckendorf and Ciba, ам. пат. 2398367.

При обработке янтарным ангидридом в ледяной уксусной кислоте SO_3H -группа в (XXI) замещается остатком $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и продукт красит в прочный, нечувствительный к свету, чистый желтый цвет.³⁹

Описаны красители (например XXII),⁴⁰ содержащие спиртовые группы и остаток замещенной мочевины, которые, как указывается, применяют для крашения ацетатного шелка, шерсти, шелка и нейлона; они обладают высокой прочностью к свету, а также к мытью и обработке дымовыми газами.

Гетероциклические соединения, пригодные для применения в качестве диазо- и азосоставляющих, часто фигурируют в современных патентах, особенно фирмы Eastman Kodak Co., посвященных выпущенным в продажу Истон-красителям для ацетата целлюлозы.

Считается⁴¹, что красновато-синий краситель (XXIII) прочен к свету и дымовым газам (ср. Вытравливаемый малиновый BRF и синий 5G)



Красители, полученные из некоторых производных пиразолона, как известно, прочны к свету и обладают высокой красящей способностью.⁴² Зеленовато-желтые красители получают⁴³ при сочетании диазотированных аминов типа $\text{R}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ (где R представляет собой остаток фурана, тиафена или пиррола) с диметилдигидрорезорцином (5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом).

Краситель (4-аминоэтиловый эфир катехина \rightarrow *n*-крезол) окрашивает ацетат целлюлозы в прочные желтые тона.⁴⁴ 2-Аминобензоксазол и его производные пригодны для использования в качестве азосоставляющих при получении красителей для ацетатного шелка.⁴⁵ 1,2,3,4-Тetraгидрохиолин и его производные сочетаются с солями диазония в *n*-положение к азоту, и красители, не содержащие сульфогрупп, с успехом применяются для крашения ацетата целлюлозы (ср. табл. I).⁴⁶ Описаны также моноазокрасители, про-

³⁹ Müller, Scheidegger and Ciba, ам. пат. 2424493.

⁴⁰ Dickey, McNally and Eastman Kodak, ам. пат. 2397927.

⁴¹ British Celanese, англ. пат. 587134; см. также англ. пат. 440113.

⁴² Eastman Kodak, ам. пат. 2439798.

⁴³ Eastman Kodak, ам. пат. 2171159; 2193037; см. также IG, англ. пат. 461965; Gelgy, англ. пат. 470436.

⁴⁴ Ciba, англ. пат. 580092.

⁴⁵ McNally, Dickey and Eastman Kodak, ам. пат. 2193037.

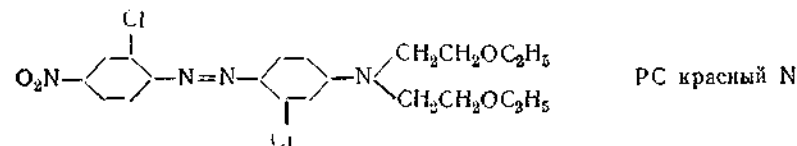
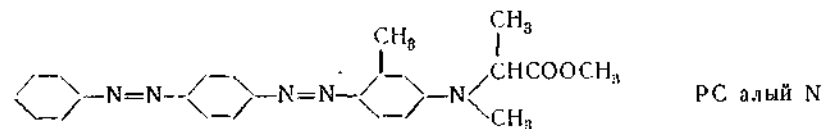
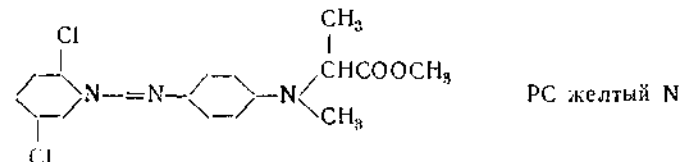
⁴⁶ McNally, Dickey and Eastman Kodak, англ. пат. 548902—3.

изводные бензотриазолов, бензоморфолинов, бензотиоморфолинов, 1-алкилиндолов или нафтиндолов и тетрагидрофенантролинов.⁴⁷

Предметом некоторых из этих патентов также является применение специфических диазосоставляющих, как, например, производных *n*-нитроанилина, содержащих сульфамидные, сульфалкильные, кетогруппы, галоиды или другие заместители, позволяющие значительно расширить число оттенков и получить красители повышенной прочности к свету и дымовым газам.

РС (ПэЦэ) представляет собой синтетическое волокно из хлорированного поливинилхлорида.^{47а} Фирма IG, выпустившая его на рынок, предложила также ряд красителей, не растворимых в воде, но растворимых в органических растворителях, которые могут применяться для крашения РС в виде водных дисперсий.⁵

Как видно из приведенных ниже примеров, эти красители принципиально не отличаются от красителей для ацетатного шелка. Для получения синих и фиолетовых тонов применяются имеющиеся продажные красители для ацетата целлюлозы



СОЛАЦЕГОВЫЕ КРАСИТЕЛИ (ICI)

Солацетовые красители являются ценным дополнением к имеющемуся ассортименту красителей для ацетатного шелка.¹¹ Они представляют собой не водные дисперсии нерастворимых красителей, но сер-

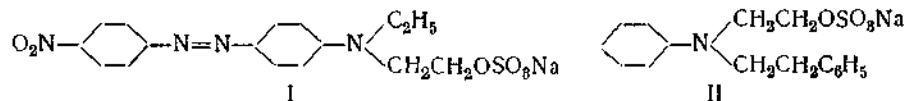
⁴⁷ Eastman Kodak, англ. пат. 570561; ам. пат. 2196222; 2198002; 2196776; 2448869—70. См. также ам. пат. 2130358; 2140537—9; 2140987; 2150180; 2186629; 2196757; 2199987; 2206885; 2221020; 2221028; 2226174; 2226198; 2231705; 2234723—4; 2245261—2; 2251947; 2258977; 2261176; 2282333; 2283220; 2317365; 2319217; 2322925; 2323315; 2341427; 2364351; 2391856.

^{47а} De Bell, Goggin, Gloor, German Plastics Practice, De Bell, Richardson, Springfield, Mass., 1946.

⁵ См. стр. 725.

¹¹ См. стр. 725.

нокислые эфиры этаноламиновых производных, как, например, (I)



Натриевая соль (I) растворяется в воде, не теряя при этом свойств, определяющих наличие сродства к ацетатному волокну.

Представляя собою натриевые соли алкилсульфокислот, эти соединения отличаются от ионоаминов, которые неустойчивы в кислой и щелочной среде и подвергаются гидролизу при крашении.

Солацетовые красители не претерпевают никаких химических превращений в процессе крашения, который поэтому осуществляется совершенно аналогично крашению хлопка прямыми красителями. Аналогия с процессом прямого крашения хлопка увеличивается также вследствие чувствительности солацетовых красителей к изменению концентрации соли в красильной ванне. Процесс крашения может регулироваться прибавлением поваренной или глауберовой соли, чем достигается желательная степень выбираемости красителя из ванны. Остаток алкилсерной кислоты сообщает красителю поверхностно-активные свойства, повышая его способность проникать в волокно. Солацетовые красители являются особенно ценными для получения хорошего прокрашивания и ровных окрасок при крашении плотных тканых изделий.

При получении солацетовых красителей азокраситель, содержащий оксиэтильную группу, может подвергаться сульфированию или, наоборот, остаток сернокислого эфира может содержаться в исходной азосоставляющей.⁴⁸

Вместо этильного и этаноламинового остатка могут быть применены алкильные остатки с более длинной цепью. Так, диазотированный *n*-нитроанилин может сочетаться с третичным амином $C_6H_5-NR-CH_2CH_2-O-SO_3Na$, где R представляет собой *n*-амил, гексил или октил.⁴⁸

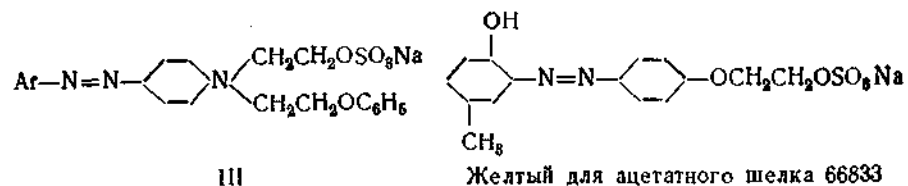
Красные красители типа (I) обладают особенно большим сродством к ацетату целлюлозы в тех случаях, когда сумма углеродных атомов в двух алкильных группах находится в пределах 6—11.

2-Циано-4-нитроанилин и его 6-хлор- и 6-бромпроизводные при диазотировании и сочетании с сернокислыми эфирами *N*-оксиалкиланилинов, например (II), образуют прочные красители с высоким сродством к ацетату целлюлозы и нейлону.⁴⁹

⁴⁸ Knight and ICI, англ. пат. 429936; 430079; 431564; 441089; 455643; 466799; 486302; 492668; 558330; 575342; 588409; 609275; ам. пат. 2473885; см. также Ciba, швейц. пат. 236764; 238460—6; Kuhlmann, англ. пат. 478228; 489738; British Celanese, англ. пат. 516923.

⁴⁹ Green, Saunders and British Dyestuffs, англ. пат. 181750; Perkin, Bates and British Dyestuffs, англ. пат. 237739; Ciba, англ. пат. 447561; 505854; Heywood and ICI, англ. пат. 584692; ам. пат. 2474737.

Примером солацетового красителя, содержащего феноксиэтильную группу совместно с оксиэтильной, подвергающейся сульфированию, может служить (III)⁵⁰



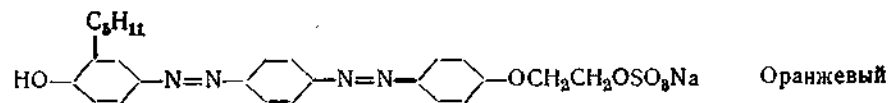
Желтый для ацетатного шелка 66833

Краситель ($H_2N-C_6H_4-OCH_2CH_2OSO_3Na \rightarrow$ 2-оксидибензфуран) красит ацетат целлюлозы и нейлон в прочный к свету желтый цвет.⁵¹

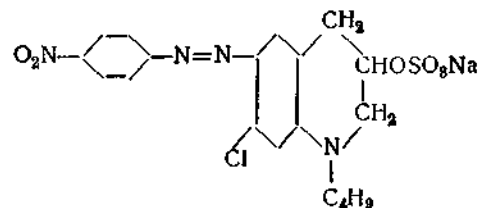
В ряду солацетовых красителей должны быть упомянуты: Солацетовые — желтый G, оранжевый 2G, алый B, рубиновый 3B и фиолетовый 4R.

Желтый для ацетатного шелка 66833 (IG) является представителем солацетовых красителей, содержащих сульфозтанольную группу в азосоставляющей, и одним из красителей, предложенных фирмой IG для крашения тяжелых, плотных тканых изделий и крепа.⁵

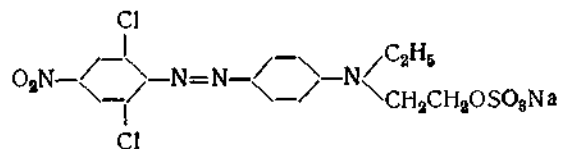
Этот краситель был описан также в патентах ICI. Дальнейшими примерами солацетовых красителей, упоминавшихся в патентах ICI и других фирм, являются:



Оранжевый



Красный

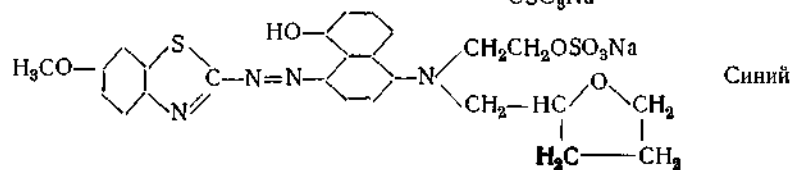
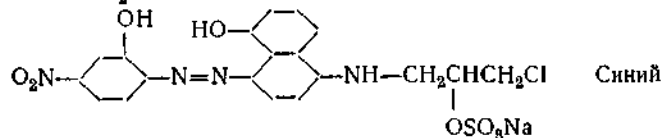
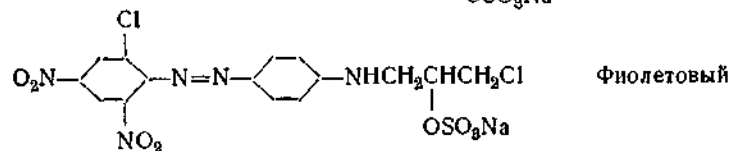
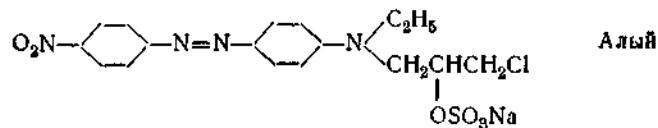


Оранжево-коричневый

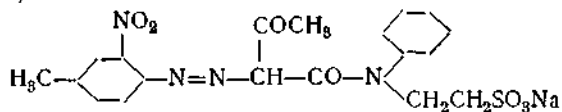
⁵⁰ Heywood and ICI, англ. пат. 584956.

⁵¹ Heywood, Knight and ICI, англ. пат. 596280.

⁵ См. стр. 725.



Наличие сульфоэтильной группы [например $-(C_2H_5)CH_2CH_2-SO_3Na$] сообщает этим красителям растворимость. В отличие от сульфоэтильной группы в ионаминах, в солацетовых красителях она не отщепляется при крашении и последнее осуществляется водорастворимыми красителями. Представителем желтых красителей этого типа, который, как указывается, прочен к свету, стирке и дымовым газам,⁵² является



Сульфохлоруксусная кислота $HSO_3CHClCOOH$ (получаемая при нагревании хлоруксусной кислоты с серным ангидридом при 140°) с успехом применяется при получении водорастворимых красителей для ацетата целлюлозы. Так, она может применяться для получения сернокислого эфира оксиалкиланилина, который затем сочетается с диазотированным *n*-нитроанилином, или для этерификации уже полученного красителя.⁵³

Примером может служить синий моноазокраситель (2,4-динитро-6-цианоанилин \rightarrow *N*-метил-*N*- β -оксиэтил-*m*-толуидин), применяющийся в виде эфира сульфохлоруксусной кислоты.

Для крашения ацетата целлюлозы предложены также водорастворимые красители, содержащие ароматические сульфогруппы, например: **A** \rightarrow 2,4-диоксихинолинсульфокислота.⁵⁴

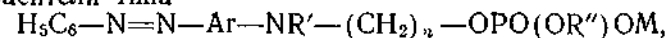
⁵² Knight and ICI, англ. пат. 441884; Eastman Kodak, ам. пат. 2251921.

⁵³ Ciba, швейц. пат. 225362; 227509—15; 231254; англ. пат. 565697.

⁵⁴ Geigy, англ. пат. 441628; 455216.

В ряде патентов предлагается применять, кроме эфиров серной кислоты, также эфиры тиосерной, фосфорной и других неорганических кислот.

Азокрасители типа



где R' и R'' представляют собой алкильные группы, а M — водород или катион, сообщающий растворимость в воде, предложены для крашения ацетата целлюлозы; вместо эфиров фосфорной кислоты могут быть применены эфиры тиофосфорной. В некоторых патентах описаны также различные способы придания растворимости красителям для ацетатного шелка.⁵⁵

МЕТОДЫ КРАШЕНИЯ

Дисперсные красители окрашивают ацетат целлюлозы из ванн, содержащих мыло, при $60-80^\circ$. Повышение температуры ванны свыше 80° влечет за собой уменьшение блеска волокна. Роль мыла заключается не только в диспергировании не растворимого в воде красителя, но и в увеличении набухания волокна, что создает благоприятные условия для адсорбции красителя волокном. Количество адсорбируемого волокном красителя колеблется в пределах 0,25—1,0% от веса волокна.

Различия между целлюлозой и ацетатом целлюлозы в отношении их к красителям, которые первоначально рассматривались как серьезная проблема в технологии крашения ацетатного волокна, в настоящее время используются для получения двухцветного крашения смешанных изделий из ацетата целлюлозы и хлопка или вискозы. В этих случаях применяются Дисперсные красители типа дисперсолов, целлитонов, цибаетов и аналогичных типов, поскольку они не окрашивают хлопок и вискозу.

Ряд красителей для ацетата целлюлозы пригоден для крашения нейлона, и часто в патентах указываются красители, пригодные для крашения обоих видов волокон.

Растворимость азокрасителей для ацетата целлюлозы в ацетоне, целлюлозе и других растворителях может быть использована для крашения ацетата целлюлозы в массе (см. гл. VI). Предложены азосоединения, содержащие длинную парафиновую цепочку, которая обеспечивает им необходимую растворимость в ацетоне. Так, например, в синем дисазокрасителе (*n*-нитроанилин \rightarrow 2,5-диметоксианилин \rightarrow *m*-5-ксилол); оксигруппа метилируется, а нитрогруппа восстанавливается, после чего полученный первичный амин диазотируется и диазосоединение сочетается с *m*-стеариламинодиэтиланилином.⁵⁶

⁵⁵ Eastman Kodak, ам. пат. 2183998—9; 2196757; 2196776; 2198002; 2221027; 2227963; 2328570. См. также IG, англ. пат. 486097; 490945; Ciba, англ. пат. 510453.

⁵⁶ British Celanese, англ. пат. 551435—7; см. также англ. пат. 599278; 599562.

Глава XXII

АЗОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

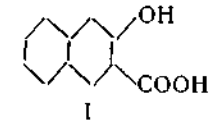
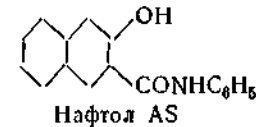
Применение Пара-красного (1-*n*-нитробензолазо-2-нафтола) и аналогичных органических пигментов, принадлежащих к классу азокрасителей для окрашивания масел и лаков и получения цветных лаков в производстве красок, хорошо известно.

Рид Холлидей и Зон в 1880 г. сделали весьма важное усовершенствование в методах крашения, когда нашли, что хлопок, пропитанный щелочным раствором β-нафтола после сушки и «проявления» диазотированным *n*-нитроанилином, окрашивается в глубокий красный цвет, по яркости не уступающий значительно более дорогому кумачу. Вслед за полученным таким образом Пара-красным вскоре появились и другие нерастворимые азокрасители, синтезированные из β-нафтола и различных диазосоединений — бордо — или бордо-красного цвета из α-нафтиламина и оранжевого из *o*- и *m*-нитроанилинов. Синие тона получались при помощи бисдиазотированного дианзидина. Применение жирных кислот и медных солей оказалось необходимым для получения чистых синих тонов, более прочных на хлопке к свету, чем индиго, однако непрочных к кислотам. 6- и 7-Амино-1-нафтол (Нафтолы ВD и 3В) (С) применялись для получения черных тонов с диазотированным *n*-нитроанилином. Получающиеся на волокне нерастворимые азокрасители ранее назывались ледяными красителями, вследствие применения льда при диазотировании аминов, однако в настоящее время они известны под названием азоидных красителей, в отличие от водорастворимых азокрасителей, применяющихся для крашения волокна обычным методом.

Крашение азоидными красителями — производными β-нафтола ограничивается рядом обстоятельств, например отсутствием субстантивности β-нафтола к хлопку, небольшим количеством оттенков, получаемых при применении простых диазосоставляющих, и низкой прочностью к свету и трению.

Вследствие дешевизны Пара-красный, однако, продолжает применяться в ситцепечатании, особенно при вытравной печати. Отсутствие коллоидных свойств у щелочных растворов β-нафтола и его низкая субстантивность в известной степени могут быть возмещены путем прибавления в ванну для пропитывания ткани смачивающих

веществ и защитных коллоидов. Большим шагом вперед явилось открытие Нафтола AS (GrE; 1911) — анилида 2-окси-3-нафтойной кислоты (β-оксинафтойной кислоты или BON-кислоты; I)



как компоненты, позволяющей вследствие своей субстантивности к хлопку проводить крашение в более простых условиях, чем Пара-красным, хотя необходимо указать, что сам анилид β-оксинафтойной кислоты был получен Шепфом на двадцать лет раньше. Он значительно расширил ассортимент азоидных красителей, так как Нафтол AS может быть заменен другими арилидами β-оксинафтойной кислоты и арилидами других *o*-оксикарбоновых кислот. * Эти красители составляют почти шестую часть находящихся в продаже красителей. В продаже имеется около 30 нафтолов и 50 оснований и стабилизированных диазосоединений,²⁻⁴ что дает возможность получить около 1500 комбинаций тонов, от желтого до зеленого, синего и черного цветов. Из них, однако, применяется лишь небольшая часть, так как многие из полученных тонов совпадают друг с другом и не отвечают необходимым требованиям по прочности и по ряду других причин. Так, среди более чем тридцати «нафтолов» и их аналогов, получаемых различными фирмами (к которым могут быть добавлены сотни аналогичных соединений, упоминаемых в патентах), анилид-β-оксинафтойной кислоты является все же наиболее распространенным. Красители, получаемые на волокне из арилидов β-оксинафтойной кислоты, во многом превосходят окраски, получаемые из β-нафтола, в отношении прочности к трению, мытью и свету. Возможно получение даже таких комбинаций, которые по прочности к свету пригодны для крашения оконных занавесей, прочны к бучению и белению и могут применяться для крашения пряжи, которая выдерживает стирку совместно с неокрашенной пряжей.

Некоторые азоидные красители по своей прочности превосходят кубовые антрахиноновые красители. Азоидные красители обладают неценимыми преимуществами при крашении в глубокие и яркие алые, красные, каштановые и шоколадные тона, в то время как для получения синих и зеленых тонов предпочтительнее кубовые красители.

Особое развитие приобрело крашение нафтолами после получения специальных аминов для диазотирования и проявлений и стабильных форм диазосоединений.

* [В СССР нафтолы AS носят названия азотолов. — Прим. редактора].

²⁻⁴ Методы, применяемые фирмой IG для получения промежуточных продуктов для нафтолов, некоторых «нафтолов» и «оснований», описаны в (2) BIOS 986, (3) BIOS 1149 и (4) 1363.

¹ Larworth в Thorpe Dictionary of Applied Chemistry, стр. 227, 4th ed., London.

Для печати применяются смеси стабилизированных диазосоединений с «нафтолами»⁵ (Прочные рапиды, Рапидогены, Рапидозоли), причем обе компоненты наносятся на ткань одновременно.

Таким образом, развитие химии азоидных красителей может происходить в направлении получения аналогичных смесей, пригодных для целей крашения, а также азоидных красителей в субстанции для применения их в крашении и печати в растворенном или диспергированном состоянии.

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ «НАФТОЛОВ»

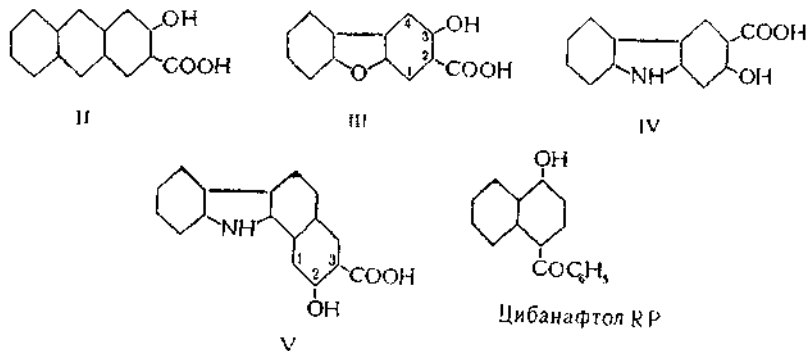
Соединения ряда Нафтолов AS в настоящее время включают две группы веществ, пригодных для применения в качестве компонент для сочетания:

1) для всех цветов, кроме желтого, — ариламида *o*-оксикарбоновых кислот, в которых сочетание направляется в соседнее с гидроксильной свободное положение;

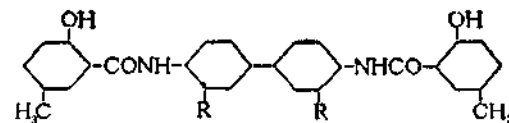
2) для желтых тонов — ариламида ацилуксусных кислот, вступающие в реакцию сочетания с диазосоединениями за счет активной метиленовой группы.

«Нафтолы» первой группы в большинстве своем являются производными β -оксинафтойной кислоты (I), содержащими различные замещенные ариламида: ариламида β -оксинафтойной кислоты применяются для получения алых, красных, фиолетовых и синих тонов и особенно ценятся для получения красных тонов.

Арилиды 2-оксиантрацен-3-карбоновой кислоты (II) применяются для получения зеленых тонов, арилиды 3-оксидибензофуран-3-карбоновой кислоты (III) и арилиды 2-оксикарбазол-3-карбоновой кислоты (IV) — для получения коричневых тонов, а арилиды 2-окси- α -бензокарбазол-3-карбоновой кислоты (V) — для черных



⁵ Хотя название «нафтол» относится к вышесказанным фирмой IG азосоединениям для азоидного крашения, в настоящей главе для краткости также и другие фенольные и изолиновые соединения, применяемые в качестве азосоединяющих, будут называться «нафтолами».



Цибанафтолы SB, ST, SD (R=H, CH₃, OCH₃ соответственно)

Были сделаны попытки использовать другие производные фенолов, способные к сочетанию, например 4-бензоил-1-нафтол, однако, повидимому, они оказались безуспешными.

В табл. I приведен перечень нафтолов и указано их строение.

Под названием «Брентол» фирма ICI выпустила ряд аналогов Нафтолов AS, из них марка Брентол BA не соответствует ни одному из нафтолов фирмы IG (5-бром-2-метоксианилид- β -оксинафтойной кислоты).⁶

Фирма Сiba выпустила аналогичные соединения под названием Цибанафтолы и, как видно из табл. I, они в большинстве случаев построены аналогично «нафтолам» фирмы IG.

Цибанафтол RP явился в этом отношении новинкой,⁷ однако не обладал никакими преимуществами перед уже известными типами и не нашел дальнейшего применения. Цибанафтолы SB, ST и SD представляют интерес как арилиды, содержащие только бензольные кольца и с их помощью можно получать теплые коричневые тона, обладающие хорошей прочностью; однако вследствие плохой субстантивности к хлопку от них вскоре отказались.

«НАФТОЛЫ» ДЛЯ ЖЕЛТЫХ ТОНОВ

«Нафтолы», получающиеся из β -оксинафтойной кислоты и подобных *o*-оксикарбоновых кислот, дают окраски оранжевых, красных и более глубоких тонов. Присоединение арилазогруппы к углеродному атому в алифатическом остатке явилось методом получения желтых красителей. В 1921 г. фирма IG выпустила Нафтол AS—G, который представляет собою бисацетоацетил-*o*-толидид и пригоден для получения желтых тонов. При сочетании на волокне с диазотированным хлоранилином он дает лимонно-желтые окраски. Вследствие малой субстантивности и невысокой светопрочности окрасок из Нафтола AS—G вскоре были выпущены марки: Нафтол AS—LG, L3G и L4G. Первые два являются ариламидами терефталойл-бис-уксусной кислоты, а третий 2-ацетоацетиламино-6-этоксипензотиазолом.⁸

⁶ Mouallim, Venkataraman, J. Sci. Ind. Research (India) 3, 447 (1945).

⁷ Lederer, Melland Textilber. 12, 461 (1931).

⁸ Desai, Mehta, J. Soc. Dyers Colourists 54, 422 (1938).

ТАБЛИЦА I

Нафтолы (JG), Брентолы (ICI) и Цибанафтолы (Сб)

Нафтол	Брентол	Цибанафтол	Кислота	Амин	Ссылка на литературу
AS	AS	RF	(I)	Анилин	8
AS—D	OT	RTO	(I)	o-Толуидин	8, 9
		RT	(I)	p-Толуидин	10
AS—OL	FR	RK	(I)	o-Анизидин	8, 11
AS—RL	PA	RBL	(I)	p-Анизидин	8, 12
		RPH	(I)	p-Фенетидин	10
AS—LT	MA		(I)	5-Метокси-o-толуидин	13
AS—BG	FO	RDM	(I)	2,5-Диметоксианилин	8, 11
AS—BS	MN	RM	(I)	m-Нитроанилин	12, 14
AS—E	BB	RC	(I)	p-Хлоранилин	8, 11
AS—TR	CT	RCT	(I)	5-Хлор-o-толуидин	8, 9
		RCA	(I)	4-Хлор-o-анизидин	15
	BA		(I)	4-Бром-o-анизидин	6
AS—ITR			(I)	3-Хлор-4,6-диметоксианилин	16
AS—LC			(I)	4-Хлор-2,5-диметоксианилин	17
AS—BO	AN	RN	(I)	α-Нафтиламин	8, 12
AS—SW	BN	RA	(I)	β-Нафтиламин	8, 12
AS—S			(I)	2-Амино-3-метоксидибензофуран	6, 18
AS—BR	DA		(1, 2 моля)	Дианизидин	19
AS—OR	NG		(II)	o-Толуидин	16, 20, 21
AS—BT; DB			(III)	2,5-Диметоксианилин	10
AS—LB	BT		(IV)	p-Хлоранилин	16, 20, 22
AS—SG	GB		(V)	p-Анизидин	16, 20, 23
AS—SR	RB		(V)	5-Метокси-o-толуидин	16, 20, 23

⁸ GrE, англ. пат. 23732; герм. пат. 293897.

⁹ Rowe, Levin, J. Soc. Dyers Colourists 42, 207 (1926).

¹⁰ Semard, Teintex 4, 76 (1939).

¹¹ Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 46, 227 (1930).

¹² Rowe, Levin, J. Soc. Dyers, Colourists 40, 218 (1924)

¹³ Ueno, Suzuki, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 37, Suppl. binding, 223 (1934).

¹⁴ GrE, англ. пат. 13237; герм. пат. 261527.

¹⁵ Diserens, The Chemical Technology of Dyeing and Printing, New York, 1948.

¹⁶ Fierz-David, Künstliche Organische Farbstoffe, Ergänzungsband, Berlin, 1935.

¹⁷ Horner, MacGregor, Wilson, J. Soc. Dyers Colourists 55, 449 (1939).

¹⁸ IG, франц. пат. 818074.

¹⁹ Rowe, Levin, J. Soc. Dyers Colourists 41, 355 (1925).

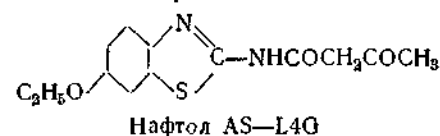
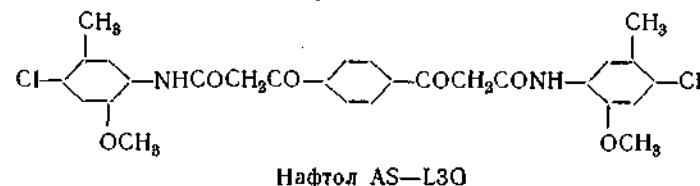
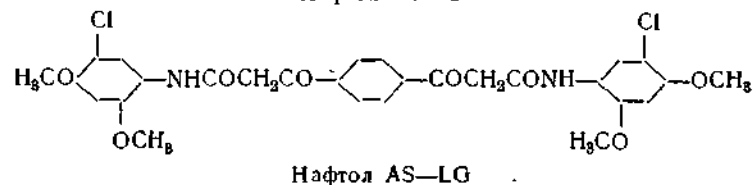
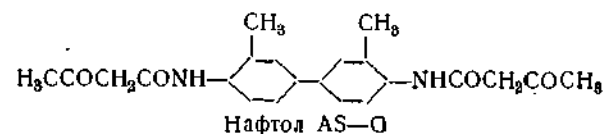
²⁰ Diserens, Rev. gén. mat. color. 40, 265 (1936).

²¹ IG, англ. пат. 367907; герм. пат. 549983.

²² IG, англ. пат. 343164; герм. пат. 551880.

²³ IG, англ. пат. 347113; герм. пат. 539116.

С соответствующими диазосоединениями Нафтол AS—L4G дает яркие желтые тона, обладающие весьма высокой прочностью к свету



Необходимо, однако, отметить, что вследствие идентичности получаемых оттенков для получения желтых тонов наибольшее значение попрежнему сохраняет Нафтол AS—G.

Весьма интересным является отношение Нафтолов AS—G, AS—LG и AS—L3G к диазосоединениям, так как они обладают двумя положениями, в равной степени способными к сочетанию, и, следовательно, относительная скорость сочетания должна иметь решающее значение при использовании нафтолов для крашения и печати.

В условиях обычного крашения образуется смесь моно- и дисазокрасителей. Проводя реакцию в обычных условиях азосочетания, можно получить дисазокраситель при действии двух молей диазосоединения на один моль нафтола. С одним молем диазосоединения образуется смесь моноазо- и дисазокрасителя, причем количество последнего колеблется в пределах 40—60%; часть Нафтола AS—G при этом вообще не вступает в реакцию.²⁵

Брэдли²⁶ нашел, что цвет растворов красителей из Нафтолов AS—LG, AS—L3G и AS—L4G в пиридине значительно углубляется

²⁵ Modak, неопубликованная работа.

²⁶ J. Soc. Dyers Colourists 56, 298 (1940).

при добавлении раствора едкого кали в метаноле, что он считал доказательством их энантичного строения. Красители из Нафтола AS—G обладают только кетонным строением, за исключением тех случаев, когда диазосоставляющая является производным 5-нитро-*o*-анизидина или 5-нитро-*o*-толуидина. Наличие *n*-нитрогруппы в обоих случаях способствует возрастанию кислотных свойств получаемых красителей.

ПОЛУЧЕНИЕ «НАФТОЛОВ»

Арилыды β-оксинафтойной кислоты. Нафтол AS и его производные получают: а) при нагревании раствора β-оксинафтойной кислоты и амина в соответствующем растворителе в присутствии треххлористого фосфора или б) при конденсации предварительно полученного хлорангидрида β-оксинафтойной кислоты в соответствующем растворителе.

Наиболее пригодными растворителями являются толуол и хлорбензол.

При работе по первому методу обычно реакцию проводят следующим образом. Смесь одного моля β-оксинафтойной кислоты, одного моля амина и 10 вес. частей толуола (считая на вес амина) перемешивают в течение непродолжительного времени при 75—85°, постепенно добавляя 0,4—0,5 моля треххлористого фосфора. Для завершения реакции смесь кипятят в течение нескольких часов, затем охлаждают и обрабатывают водным раствором соды. Толуол удаляют и выпавший «нафтол» отфильтровывают (выход около 95%). Продукт не нуждается в дальнейшей очистке.

Второй метод применяется в тех случаях, когда амин не поддается ацилированию в условиях проведения одностадийной конденсации. Превращение β-оксинафтойной кислоты в хлорангидрид проводится в растворителе, предотвращающем образование побочных продуктов. Суспензия кислоты в бензоле или петролейном эфире (т. кип. 70—80°) нагревается с хлористым тионилем до образования прозрачного раствора (4—5 часов). Хлорангидрид выделяется при охлаждении и должен применяться немедленно, так как при хранении он постепенно разлагается.^{2, 27}

В некоторых случаях при проведении реакции *o*-оксикарбоновой кислоты с ариламинами в присутствии треххлористого фосфора или хлористого тионила, или при конденсации предварительно полученных хлорангидридов кислот с ариламинами образуются смеси, разделение которых связано с трудностями. По одному из методов, предложенных для разделения, реакционная смесь нейтрализуется

² См. стр. 741.

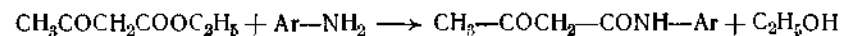
²⁷ Bhat, Forster, Venkataraman, J. Soc. Dyers Colourists 56, 166 (1940).

едким натром и обрабатывается соответствующими растворителями для удаления смолистых продуктов, а амид отфильтровывается.²⁸

Применение хлористоводородной соли амина вместо свободного основания способствует более гладкому течению реакции и образованию продукта более высокого качества.²⁹

Установлено, что наилучшим растворителем при получении некоторых «нафтолов» является бензин (т. кип. 110—140°).³⁰ При получении Нафтола AS—BS лучшие результаты получаются при замене толуола лигроином (т. кип. 130—135°).³¹

Арилыды ацетоуксусной кислоты. Нафтол AS—G и другие «нафтолы» для желтых тонов получают при нагревании соответствующего ариламина с эквимолекулярным количеством этилового эфира ацетоуксусной кислоты в соответствующем растворителе (например ксилоле). В технике реакция проводится в алюминиевой аппаратуре. Так как образующийся в процессе реакции этиловый спирт постепенно приводит к уменьшению ее скорости, то наилучшие результаты получаются при непрерывной отгонке этилового



спирта из реакционной аппаратуры. Скорость реакции возрастает при добавлении небольших количеств каустической соды, пиридина или триэаноламина (около 2% от веса амина). Реакция заканчивается при температуре кипения растворителя примерно в течение двух часов и при охлаждении «нафтол» выкристаллизовывается (выход 90—95%).

Ацетоацетанилид и его аналоги из *o*-толуидина, *o*-анизидина, *m*-4-ксилидина и хлоранилинов получают по этому способу в аналогичных условиях.² Арилыды ацетоуксусной кислоты могут также получаться при действии дикетена на ароматические амины.^{32, *}

Этиловый эфир терефталойл-бис-уксусной кислоты, из которого при конденсации с соответствующими аминами образуются

²⁸ Weiss, Wintringham and American Cyanamid, ам. пат. 2410397.

²⁹ Tinker, Spiegler and du Pont, ам. пат. 1890201; 1890202.

³⁰ Вольхин, АКП № 1, 3, 11 (1933); MLB, герм. пат. 294799.

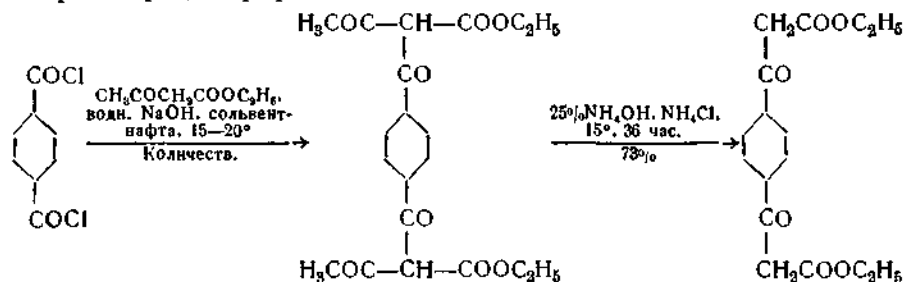
³¹ Завельский, АКП № 1, 3, 19 (1933); см. также Weiss, Wintringham and American Cyanamid, ам. пат. 2418326.

² См. стр. 741.

³² Boese, Ind. Eng. Chem. 32, 16 (1940); ам. пат. 2152132; Уильямс и Криницкий, Синтезы органических препаратов 3, стр. 96, ИЛ, 1952.

* [В. Д. Ляшенко, Т. А. Соколовой, Н. А. Кирзнер и др. разработан оригинальный метод получения ацетоацетанилидов, заключающийся во взаимодействии дикетена с ароматическими аминами в водной среде. Выходы арилыдов зависят от основности аминов, но близки к количественным. Полученные продукты обладают высокой степенью чистоты. (В. Д. Ляшенко и Т. А. Соколова, ЖОХ 17, 1868 (1947); см. также Б. А. Порай-Кошиц, Основность аминов и их реакционная способность, Труды VII Совещания по анилинокрасочной химии и технике, Изд. АН СССР, стр. 43, 1950. — Прим. редактора].

Нафтолы AS—LG и AS—L3G, получается обычным методом из хлорангидрида терефталевой кислоты³³



2-Амино-6-этоксиприазол для Нафтола AS—L4G получается³ из *n*-фенетидина при нагревании с натриевой солью тиоциановой кислоты и моногидратом в хлорбензоле при 90° с последующей циклизацией образовавшегося производного тиомочевины (без выделения его) под действием хлористой серы при 80°. ^{3, 34}

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ «НАФТОЛОВ»

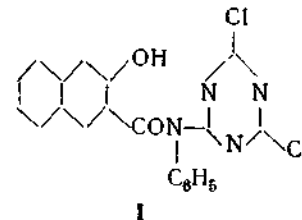
Строение некоторых «нафтолов» было установлено Роу^{11, 19, 35, 36} путем гидролиза их разбавленной серной кислотой (т. кип. 140—145°) и несколько позже,³⁷ при гидролизе 98% серной кислотой. β-Оксинафтойная кислота и ариламины были выделены и идентифицированы. Расщепление серной кислотой сопровождается побочными процессами, а в результате обугливания получается низкий выход продуктов расщепления. Концентрированная серная кислота сульфировает амины, а в случае наличия алкоксигрупп вызывает их отщепление. Нафтолы AS—ITR, AS—LT, AS—LB, AS—SG, AS—SR, AS—LG, AS—L3G расщепляются при нагревании с 50% водным раствором едкого натра при 200° в автоклаве.^{13, 24}

Щелочной гидролиз Нафтола AS—LB сопровождается декарбонизированием и конечным продуктом реакции является 2-оксикарбазол.

По имеющимся литературным данным, Нафтол AS—LB представляет собою *n*-хлоранилид-3-оксикарбазол-2-карбоновой кис-

лоты^{24, 38} или 2-оксикарбазол-3-карбоновой кислоты,^{1, 3} а по другим данным, — *n*-толуидид последней.¹⁶ Ввиду противоречивости имеющихся сведений было изучено его строение.³⁹ При гидролизе 50% водным раствором каустической соды при 200° были получены *n*-хлоранилин и 2-оксикарбазол, идентичный по температуре плавления, спектрам поглощения и другим свойствам с образцом, полученным из 2-нитрокарбазола через амин и диазосоединение и отличающийся от 3-оксикарбазола, полученного из 3-хлоркарбазола.

Хлористый цианур реагирует с амидогруппой, но не с оксигруппой. Нафтолов AS в слабощелочной среде. Получающийся продукт (I) отщепляет β-оксинафтойную кислоту при действии 1%



раствора едкой щелочи при 50°. Эта реакция представляет собою удобный метод гидролитического расщепления нафтолов. Нафтол AS—GR дает при этом с 75% выходом 2-антрол-3-карбоновую кислоту,⁴⁰ в то время как при нагревании с 25% спиртовым раствором едкого кали в течение 48 часов получают лишь следы кислоты, а при нагревании с 50% щелочью под давлением удается выделить β-антрол, но не кислоту.

При действии моно-, ди- и триэаноламинов, а также этилендиамина арилыды оксикарбоновых кислот с легкостью расщепляются на исходные соединения, не затрагивая алкоксигруппы в остатке амина; однако для расщепления ариламидов ацетоуксусной, бензоилуксусной и терефталойл-бис-уксусной кислот эти соединения неприменимы, так как вызывают полное разложение остатков кислот, и продукты реакции не могут быть выделены.¹⁷

Перегонка с натронной известью является удобным методом для идентификации аминов в арилидах β-оксинафтойной кислоты.⁴¹

Нафтол AS—S был выпущен в продажу фирмой IG в 1938 г. в качестве «нафтола» для красных тонов, обладающего высокой

³³ См. гл. III.

³ См. стр. 741.

³⁴ Ср. Аллен и Вай-Аллан, Синтезы органических препаратов 3, стр. 49, ИЛ, 1952.

¹¹ См. стр. 744.

¹⁹ См. стр. 744.

³⁵ Rowe, Levin, J. Soc. Dyers Colourists 40, 227 (1924).

³⁶ Rowe, Levin, J. Soc. Dyers Colourists 42, 82 (1926).

³⁷ Rowe, Giles, J. Soc. Dyers Colourists 51, 287 (1935).

¹³ См. стр. 744.

²⁴ См. стр. 743.

²⁴ См. стр. 743.

³⁸ Rowe, The Development of the Chemistry of Commercial Dyes Institute of Chemistry, стр. 34, London, 1938.

¹ См. стр. 740.

³ См. стр. 741.

¹⁶ См. стр. 744.

³⁹ Krishna, неопубликованная работа.

⁴⁰ Talavdekar, неопубликованная работа.

¹⁷ См. стр. 744.

⁴¹ Cross, Carlene, J. Soc. Dyers Colourists 59, 191 (1943).

непосредственно в растворе при помощи спектрофотометра Спеккера с ультрафиолетовым освещением, так как растворы ариламинов β -оксинафтойной и аналогичных кислот обладают сильным поглощением в ультрафиолетовой области.⁴⁸

ОСНОВАНИЯ И СТОЙКИЕ ДИАЗОСОЛИ^{3, 4, 33}

Для азоидного крашения, вообще говоря, могут быть применены любые первичные ароматические амины, способные диазотироваться и вступать в реакцию азосочетания и не содержащие сульфогрупп или других групп, придающих растворимость. Однако по соображениям цветности, прочности полученных окрасок и другим свойствам, например способности к легкому сочетанию с «нафтолами» на волокне в условиях обычного проявления, количество применяемых в технике аминов равно примерно пятидесяти. Предложенные для этой цели амины выпущены в продажу под названием «оснований» (IG), с указанием торговой марки Нафтола AS, дающей наиболее удачный по качеству (цвету и прочности) азопигмент.*

Работа красильщиков была облегчена при выпуске в продажу стабильных форм диазосоединений (стойких диазосолей), которые перед употреблением необходимо только растворить в воде (см. гл. IV). Хотя в этих случаях при азоидном крашении отпадает необходимость в диазотировании аминов, их стоимость и ряд других причин (например, крашение пачек пряжи на машинах упаковоч-

⁴⁸ Giles, J. Soc. Dyers Colourists 61, 47 (1945).

³ См. стр. 741.

⁴ См. стр. 741.

³³ См. стр. 748.

* [В СССР эти «основания» выпускаются под названием «Азоаминов».

В настоящей главе диазосоединения, применяющиеся для азоидного крашения, называются «основаниями». К этому названию прибавляются слова, характеризующие азопигмент, для получения которого на волокне данное «основание» специально предназначается, а также торговая марка Нафтола AS, применяющегося для синтеза. Например, если «основание» дает удачную окраску при развитии на волокне прочно-красного пигмента по Нафтолу AS—TR, то полное название его составят слова «Основание прочно-красного TR» и т. д.

Исключение составляют несколько диазосоставляющих, известных под названием «Вариаминового синего В, ВВ и FG, RT», и «Нитразолов», не имеющих в своем названии слов «основание» и др.

Стойкие формы диазосоединений, носящие часто названия «прочных солей», в настоящей главе не называются специальными названиями: в тех случаях, когда та или иная форма выпускает стойкую диазосоль «основания»; в тексте и таблицах около торговой марки его поставлена звездочка, например: «Основание прочно-коричневого RR*» или «Основание прочно-оранжевого RD*».

Таким образом, было бы ошибкой название цвета относить к цвету собственно амина, подвергающегося диазотированию, или к цвету стойкой диазосоли, равно как было бы неправильным считать, что данное «основание» не может давать с иными Нафтолами AS азопигменты, отличающиеся по цвету от обозначенного в торговом названии. — *Прим. редактора*].

ного типа) приводит к тому, что красильные фабрики предпочитают покупать «основания» и диазотировать их обычными методами.

Преимуществом такого метода работы является высокая степень чистоты получающихся «оснований», что позволяет знать точный состав имеющихся растворов диазосоединений. Как видно из табл. II, хотя большинство «оснований» имеется в продаже также и в виде стойких диазосолей, некоторые из них выпускаются на рынок только в форме последних, так как требуют специальных методов диазотирования, трудно осуществимых в условиях красильных производств.

В табл. III приведен перечень стабилизаторов, применяющихся в других случаях получения стойких солей.

Другие фирмы, производящие красители, выпустили на рынок параллельную, однако значительно меньшую серию аминов и стабилизированных солей диазония для использования при азоидном крашении. Так, фирмой Ciba выпущены: 2',4-дихлор-2-аминодифенилоксид (Основание алого Циба IV); 4-амино-3-метоксиазобензол (Основание бордо Циба III); 5-(*n*-хлор-) бензолазо-4-этило-анизидин (Основание фиолетового Циба I);¹⁵ *n*-аминобензолазо-1-нафтиламин (Основание фиолетового Циба II); 4-*n*-толил-оксиацетиамидо-2,5-диметоксанилин (Основание фиолетового Циба III); фирмой Кюльман выпущены: 2-хлор-*n*-анизидин (Основание алого N3J); 2-нитро-*m*-4-ксилидин (Основание розового NK) и 2-нитро-5-метокси-*n*-толуидин (Основание розового NCL).^{10, 15}

В то время, как большинство «оснований» производится обычно как промежуточные продукты для получения азо- и других красителей, некоторые из них представляют интерес исключительно (или, во всяком случае, преимущественно), как «основания» и стойкие диазосоли.³³ Получение таких соединений^{2, 3, 4} включает в себя длинную цепь реакций и предпринимается с целью заполнения пробела в имеющейся гамме цветов азоидных красителей, несмотря на недостаточный спрос на эти «основания».

Соединения этого типа. В числе «оснований» имеются четыре соединения, содержащие трифторметильную группу, которая, в противоположность трихлорметильной группе, отличается прочностью к гидролизу. Они получаются по приводимым ниже схемам, исходя из соответствующего бензотрифторида.³³ Присутствие

¹⁵ См. стр. 744.

¹⁰ См. стр. 744.

³³ См. стр. 748.

² См. стр. 741.

³ См. стр. 741.

⁴ См. стр. 741.

ТАБЛИЦА II

«Основания» (IG) и (или) стойкие диазосоли из них *

Название	Строение	Ссылка на литературу
Основание прочно-желтого G, GC	o-Хлоранилин	12
Основание прочно-оранжевого O, GC	m-Хлоранилин	19
Основание прочно-оранжевого GR	o-Нитроанилин	11
Основание прочно-оранжевого R	m-Нитроанилин	12
Основание прочно-оранжевого RD*, RDA	4-Хлор-3-аминобензотрифтормид	4
Основание прочно-оранжевого GGD*	5-Амино-1, 3-бис-трифторметилбензол	3
Основание прочно-оранжевого LG*	2-Аминодифенилсульфон	3
Основание прочно-золотисто-оранжевого GR*	Этил-2-амино-4-трифторметилфенилсульфон	4
Основание прочно-алого GG	2, 5-Дихлоранилин	49
Основание прочно-алого TR	6-Хлор-о-толуидин	36
Основание прочно-алого G, GC	4-Нитро-о-толуидин	12
Основание прочно-алого RC, R	4-Нитро-о-анизидин	12
Основание прочно-алого VD	5-Хлор-2-аминобензотрифтормид	4
Основание прочно-алого B	β-Нафтиламин	16
Основание прочно-алого LG*	Бензил-3-амино-4-метоксибензосульффон	10
Основание прочно-красного GG	n-Нитроанилин	4, 16
Нитразол С, CF, К экстра		
Основание прочно-красного 3GL	4-Хлор-2-нитроанилин	12
Основание прочно-красного KB	4-Хлор-о-толуидин	19
Основание прочно-красного TR	5-Хлор-о-толуидин	36
Основание прочно-красного RL	5-Нитро-о-толуидин	19
Основание прочно-красного G, GL	3-Нитро-п-толуидин	12
Основание прочно-красного AL	α-Аминоантрахинон	11
Основание прочно-красного BB	о-Анизидин	12
Основание прочно-красного B	5-Нитро-о-анизидин	12
Основание прочно-красного R, RC	4-Хлор-о-анизидин	12
Основание прочно-красного ITR	о-Анизидин-4-сульфодидэтил-амид	16
Основание прочно-красного RBE	6-Бензамидо-м-4-ксилидин	11
Основание прочно-красного FG*	4-Хлор-2-амино-дифениллоксид	10
Основание прочно-красного F3G	4-Хлор-6-циано-м-толуидин	3
Основание прочно-красного FR новое	4, 4'-Дихлор-2-аминодифениллоксид	3, 10
Основание прочно-красного GTR*	Этил-3-амино-4-метоксифенилсульфон	10
Основание прочно-бордо BD	4-Циано-2, 5-диметоксианилин	3
Основание прочно-бордо GP	3-Нитро-п-анизидин	16
Основание прочно-сине-красного O	3-Нитро-п-фенетидин	50

* «Основания», обозначенные звездочкой, выпускаются в виде двойных солей диазосоединений с хлористым цинком].

^{3, 4} См. стр. 741.

^{10, 11, 12, 16, 19} См. стр. 744.

³⁶ См. стр. 748.

⁴⁹ Rowe, Korbishley, J. Soc. Dyers Colourists 41, 278 (1925).

⁵⁰ Dogman, Am. Dyestuff Repr. 82, 83 (1939).

Продолжение

Название	Строение	Ссылка на литературу
Основание прочно-коричневого RR*	2, 6-Дихлор-п-фенилендиамин	
Основание прочно-коричневого V	2-Хлор-4-нитро-2'-амино-4'-метокси-5-метилазобензол	3
Основание прочно-гранатового B	α-Нафтиламин	12
Основание прочно-гранатового GB, GBC	о-Аминоазотолуол	12
Основание прочно-гранатового GC	m-Аминоазотолуол	15
Основание прочно-коринф V*	2-Нитро-4'-амино-5'-метокси-2', 4-диметилазобензол	
Основание прочно-коринф B, R	Бензидин	50
Основание прочно-коринф LB*	4-Хлор-6-бензамидо-м-анизидин	3
Основание прочно-фиолетового B	6-Бензамидо-4-метокси-м-толуидин	16
Вариаминный синий RT	п-Аминодифениламин	16
Вариаминный синий B	4-Амино-4'-метоксидифениламин	11
Вариаминный синий FG	4-Амино-3-метоксидифениламин	4
Основание прочно-синего B	Дианизидин	16, 49
Основание прочно-темносинего R*	(раньше о-толидин), 2, 6-дихлор-4-нитро-4'-амино-2', 5'-диметоксиазобензол	
Основание прочно-синего RR	4-Бензамидо-2, 5-диметоксианилин	16
Основание прочно-синего BB	4-Бензамидо-2, 5-диэтоксанилин	16
Основание прочно-черного LB	4-(о-Этокс) бензолазо-1-нафтиламин	12
Основание прочно-черного B	4, 4'-Диаминодифениламин	3, 50
Основание прочно-черного G*	4'-Амино-5'-этокс-4-(п-аминофениламино) 2'-метилазобензол	4
Основание прочно-черного K*	4-Нитро-4'-амино-2', 5'-диметоксиазобензол	

ТАБЛИЦА III

Стабилизаторы для получения стойких диазосолей ⁵¹

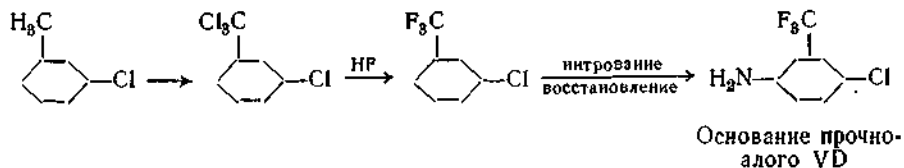
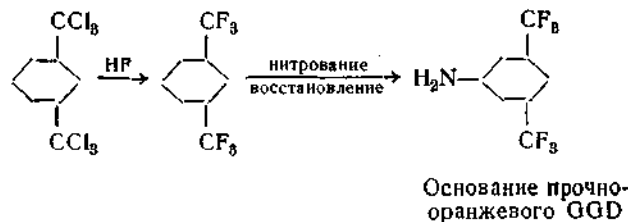
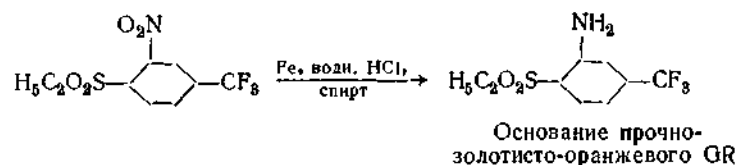
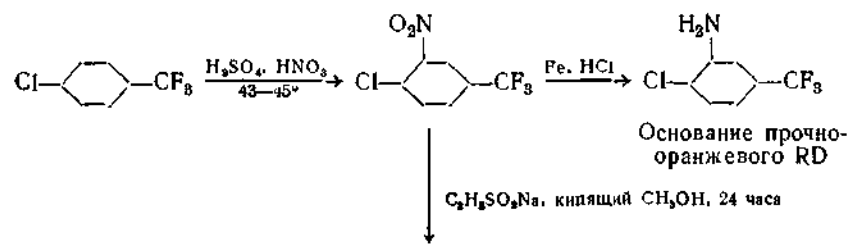
Стойкая диазосоль	Стабилизатор
Нитразол CF экстра	Фтороборная кислота
Нитразол CFK экстра	4-Сульфокислота хлорбензола
Основания прочно-оранжевого RDA	1, 5-Дисульфокислота нафталина
Основания прочно-алого VD	1, 5-Дисульфокислота нафталина
Основания прочно-красного F3G	m-Сульфокислота нитробензола или бензолсульфокислота
Основания прочно-красного FR нового	Хлористый кобальт
Основания прочно-красного FRK	Этилосерная кислота
Основания прочно-гранатового GBC	Серная кислота; глауберова соль

^{3, 4} См. стр. 741.

^{11, 12, 15, 16, 49, 50} См. стр. 744.

⁵¹ BIOS 988.

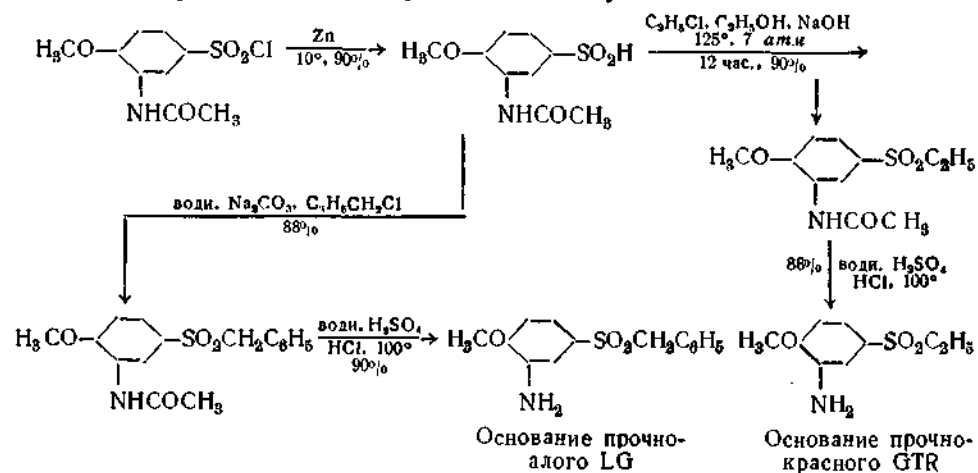
трифторметильной группы заметно сказывается на улучшении чистоты оттенка и прочности к свету, однако снижает прочность к мытью



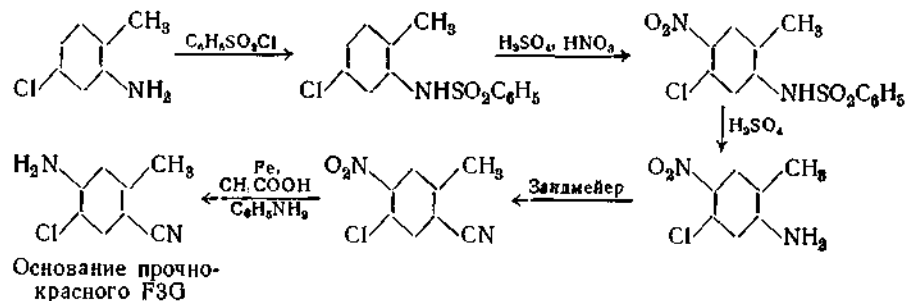
Сульфоны. «Основания», содержащие остаток сульфона, дают прочные к свету тона. Основание прочно-оранжевого — производное *o*-аминодифенилсульфона, получается² при нагревании *o*-динитробензола с бензолсульфиновой кислотой (последняя неустойчива и должна применяться непосредственно после ее получения) при 130—135° в автоклаве в течение 15 часов; при этом получается *o*-нитродифенилсульфон, который затем восстанавливается в амин.

² См. стр. 741.

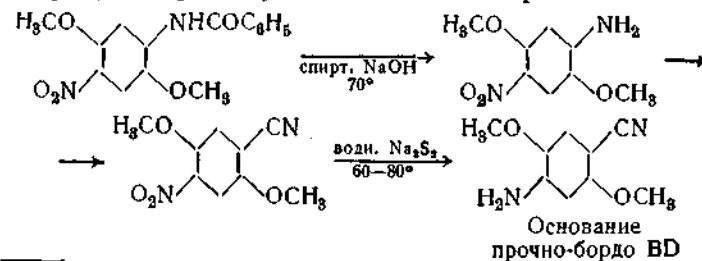
Исходным продуктом для получения Основания прочно-алого LG, красного GTR и красного ITR служит ацет-*o*-анизид³



Нитрилы. Основание прочно-красного F3G и Основание прочно-бордо BD содержат нитрильные группы. Оба «основания» выпускаются фирмой IG в небольших количествах²



Основание прочно-бордо BD используется в качестве промежуточного продукта при получении Основания прочно-синего RR³



³ См. стр. 741.

² См. стр. 741.

«Основания» для синих азодных красителей. Небольшое число «оснований», пригодных для получения синих тонов (а в комбинации с Нафтолом AS—GR также и темнозеленых), является производными дифениламина или эфиров амингидрохинона. Вариаминовый синий В и FG являются изомерными соединениями, получающимися по двум различным схемам;² Вариаминовый синий FG поступает в продажу только в форме стабильного диазосоединения

СХЕМА 2

Получение Вариаминового синего В

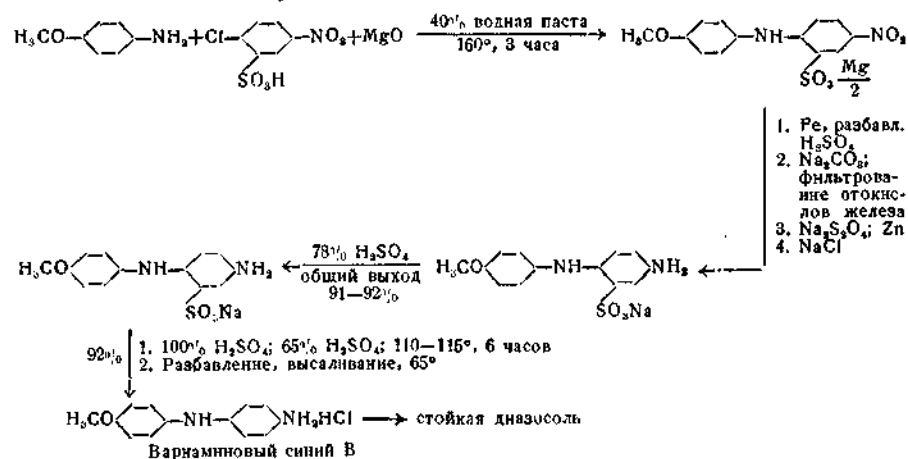
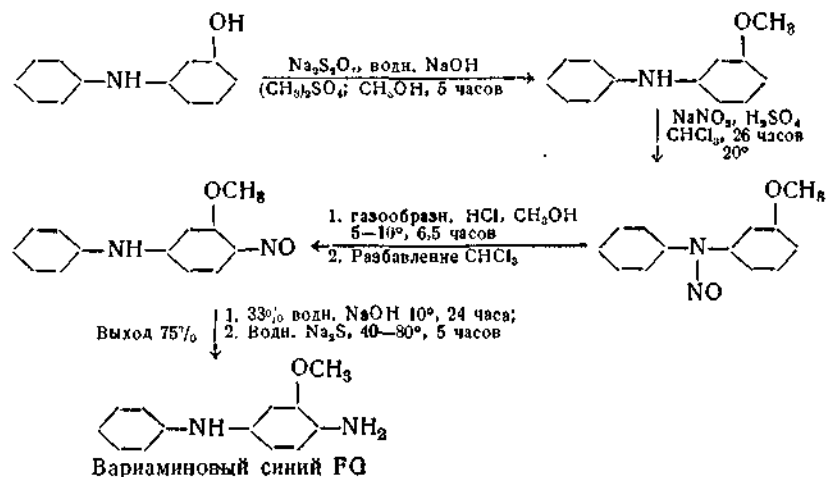


СХЕМА 3

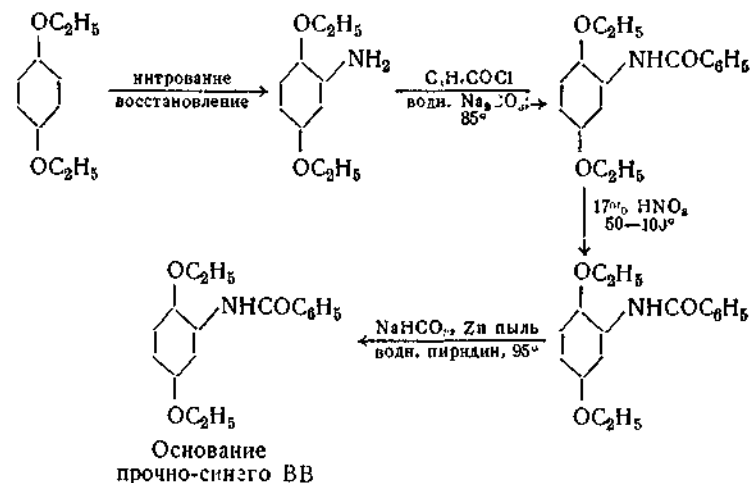
Получение Вариаминового синего FG

² См. стр. 741.

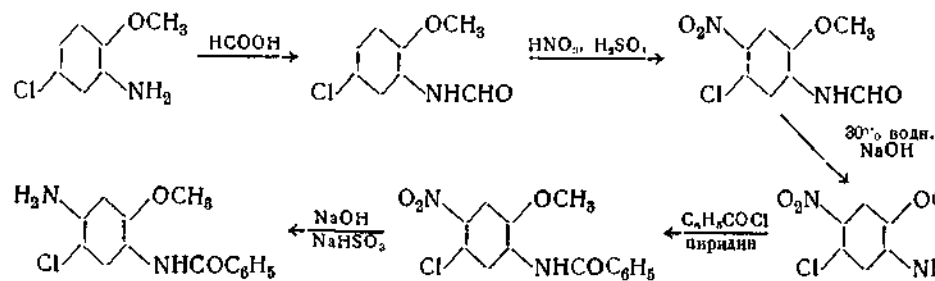
Основания прочно-синих ВВ и RR (последнее является диметокси-производным Основания прочно-синего ВВ) получают по аналогичному методу, исходя из соответствующего эфира гидрохинона

СХЕМА 4

Получение Основания прочно-синего ВВ



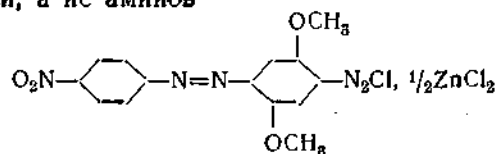
Основание прочно-коринф LB получается из 4-хлор-о-анизидина



Интересной особенностью процесса является восстановление нитросоединения в пиридиновом растворе, без выделения после стадии бензоилирования, при помощи раствора едкого натра и бисульфита натрия при 100°.³

³ См. стр. 741.

Основания прочно-черных G* и K* являются типичными диазо-компонентами для азодидного крашения и выпускаются в виде стабильных солей, а не аминов

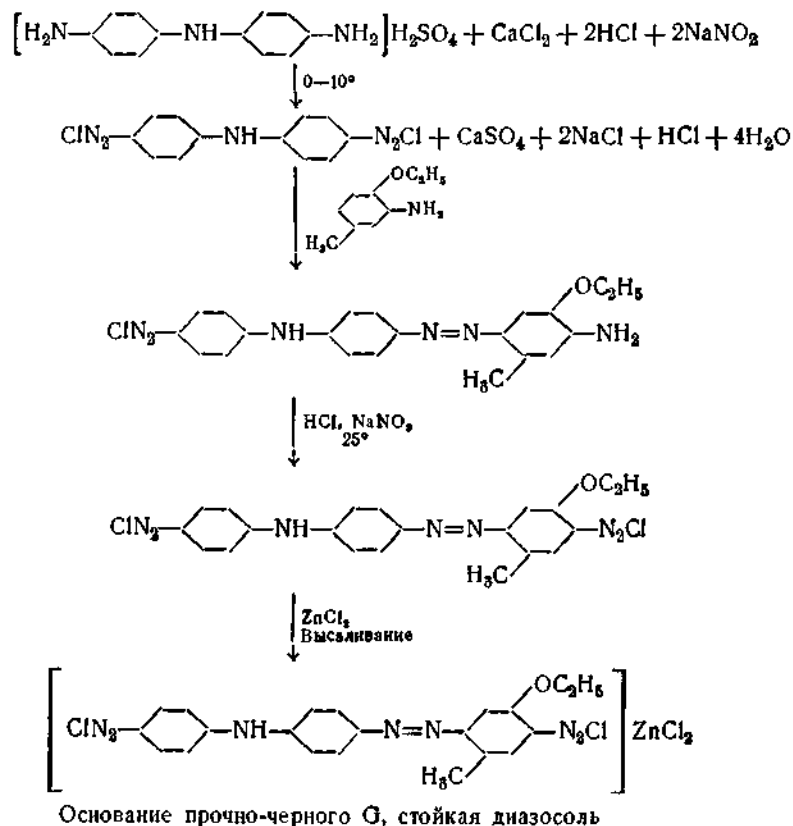


Основание прочно-черного K, стойкая диазосолеь

Способ получения стойкой диазосоли Основания прочно-черного G приведен на схеме 5

СХЕМА 5

Получение соли Прочно-черного G



После смешения с глауберовой солью и сульфатом цинка продукт сушится при 40—45° и устанавливается на типовое содержание продукта (20,5%).

ЦВЕТ ОКРАСОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ПОМОЩИ АЗОДИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

В отличие от других групп красителей, где название красителя (Конго красный, Диаминовый темносиний, Каледоновый нефритово-зеленый) непосредственно отвечает цвету, получающемуся на волокне, названия «нафтолов» и прочных «оснований» в значительной степени случайны.

ТАБЛИЦА IV

Технически важные комбинации азодидных красителей для получения определенных характерных тонов и их прочность к свету и хлору

Нафтол	Основание	Цвет	Прочность	
			к свету	к хлору
AS—G	прочно-алого GG	Зеленовато-желтый	5—6	3—4
AS—G	прочно-красного B	Оранжево-желтый	4—5	4—5
AS—L4G	прочно-красного KB	Желтый	6	4
AS—RL	прочно-оранжевого RD	Оранжевый	6	4—5
AS	прочно-оранжевого GC	Оранжевый	4—5	4
AS—SW	прочно-алого TR	Алый	5—6	4—5
AS	прочно-алого GG	Алый	6	5
AS—OL	прочно-алого GG	Алый	6—7	5
AS—BS	прочно-алого R	Синевато-алый	4	5
AS—OL	прочно-красного AL	Желтовато-красный	7	5
AS	прочно-красного 3GL	Красный	6	4—5
AS—SW	прочно-красного KB	Красный	5	5
AS—TR	прочно-красного TR	Красный	5	5
AS—ITR	прочно-красного ITR	Красный	7	5
AS—RL	прочно-красного GL	Красный	6—7	4—5
AS—BO	прочно-красного B	Гранатовый	6—7	4—5
AS—S	прочно-бордо BD	Бордо	5	5
AS—SW	прочно-бордо GP	Синевато-бордо	6—7	4—5
AS—LT	прочно-коринф LB	Коринф	6—7	4
AS	прочно-фиолетового B	Красно-фиолетовый	5	4—5
AS—TR	прочно-фиолетового B	Красно-фиолетовый	5	4—5
AS	прочно-синего BB	Синий	5—6	4
AS	прочно-синего RR	Красновато-синий	5—6	4
AS—D	прочно-синего BB	Синий	5—6	4
AS—LT	Вариамин-синий B	Синий	6—7	2
AS—GR	прочно-синего BB	Темнозеленый	4—5	3
AS—GR	Вариамин-синий B	Темнозеленый	4	3—4
AS—GR	Вариамин-синий FG	Темнозеленый	4—5	2
AS—LB	прочно-оранжевого GC	Хаки	7	4—5
AS—LB	прочно-красного RL	Красно-коричневый	7	4
AS—LB	прочно-красного B	Шоколадно-коричневый	7	3—4
AS—SG +	прочно-красного B	Черный	7—8	4
AS—SR				
AS—SW	прочно-черного G	Черный	3—4	3—4

Название «нафтола» или Brentола не указывает непосредственно на цвет получающегося из него красителя, так как из данного «нафтола» может быть получен целый ряд различных тонов.

Однако для большинства «нафтолов» индексы, стоящие после букв AS, указывают на характер оттенка, для которого этот «нафтол» специально предназначается: TR (turkey red) — оранжево-красный; ITR (turkey red of Indanthrene fastness); G (gelb) — желтый; L4G — желтый с высокой светопрочностью; GR (grün) — зеленый; SG (schwarz-grün) — черно-зеленый; SR (schwarz-rot) — красно-черный! Названия некоторых Брентолов указывают на их строение: AT-ацетоацеттолидид; BN — β -нафталид; AN — α -нафталид. Названия «оснований» и стойких диазосолей являются более конкретными, однако не исчерпывающими, за исключением того, что они указывают на типичные или основные оттенки, для которых эти соли и «основания» предназначаются. Так, тона бордо обычно получаются из Основания бордо GP и Нафтолов AS, AS—SW и т. д., однако то же Основание бордо GP в комбинации с Нафтолом AS—G дает чистые желтые тона.

«Нафтолы» могут быть разделены на два больших класса на основании получаемых из них тонов.

1. «Нафтолы», которые дают ряд тонов, соответствующих названиям тех «оснований» или стойких диазосолей, которые применялись для проявления.

2. Специальные «нафтолы», построенные таким образом, что каждый дает более или менее одинаковые тона с любым «основанием» или стойкой диазосолью. Такими Нафтолами являются: AS—G (желтые и желто-коричневые); LB (различные оттенки коричневого цвета, исключая тона, получаемые с основаниями прочно-черных); SG* и SR* (черные); Нафтол AS—GR применяется специально для получения зеленых тонов в комбинации с «основаниями» для синих пигментов или стойкими диазосолями.

В табл. IV приведены некоторые технически важные комбинации для получения характерных оттенков.

Азоидные красители обычно применяются для средних и глубоких тонов и не применяются для получения бледных оттенков, которые обладают значительно меньшей светопрочностью.

КРАШЕНИЕ АЗОИДНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Азоидные красители применяются в основном на хлопке и вискозе. Крашение хлопка азоидными красителями коренным образом отличается от крашения прямыми, основными, сернистыми и кубовыми красителями, так как волокном из раствора адсорбируется не краситель, а промежуточный продукт, который дает краситель на волокне только при взаимодействии со второй компонентой. Вследствие этого, а также ввиду значительного разнообразия «нафтолов» и «оснований», крашение азоидными красителями является относительно сложным процессом и для того, чтобы полностью использовать преимущества азоидных красителей, необходимо хорошо знать особенности всех трех стадий процесса: «нафтолирования», сочета-

ния и последующей обработки. Прочность азоидных красителей к свету, трению и другим агентам зависит от строения красителей, однако максимально возможная прочность для данной комбинации достижима только при выборе правильного метода крашения.

Пропитка волокна щелочным раствором нафтолята («нафтолирование»). Перед растворением «нафтол» затирается с эффективным смачивающим и эмульгирующим веществом, например сульфопроизводными жирных спиртов или сульфированным касторовым маслом до получения однородной пасты. Последняя, при добавлении раствора едкой щелочи, горячей воды и дополнительном нагревании образует прозрачный раствор нафтолята. Применяется также так называемый «холодный процесс», при котором «нафтолы» растворяются при комнатной температуре в водном растворе едкой щелочи при помощи спирта или денатурата, при этом, однако, следует помнить, что спирт понижает субстантивные свойства «нафтолов». Затруднения, возникающие вследствие легкого гидролиза и окисления щелочных растворов нафтолятов на волокне, устраняются путем добавки формалина. Эта добавка не производится при штучном крашении на пропиточной машине, когда материал пропитывается при 95—100° и сушится. Формалин добавляется только в тех случаях, когда сырой материал оставляют лежать на некоторое время. Добавка формалина к щелочному раствору «нафтола» повышает коллоидные свойства раствора и стабилизирует красильную ванну, которая при этом выдерживает относительно продолжительное стояние без выделения осадка.

Брасс и Зоммер⁵² установили, что формалин конденсируется с Нафтолами AS, AS—BO и AS—SW, образуя производные 1,1-ди-нафтилметана, причем образующийся метиленовый мостик разрушается под действием диазосоединений при реакции азосочетания. Реакция эта, однако, нуждается в более тщательном изучении.⁵³

Более вероятным является образование в щелочной среде метильного производного, превращающегося при подкислении в производное динафтилметана.⁵⁴ Отчасти роль формальдегида заключается в создании поверхностного слоя паров, защищающего «нафтолированную» пряжу от действия атмосферного углекислого газа и кислорода.

Некоторые «нафтолы» не нуждаются в добавлении формальдегида к пропиточной ванне, так как их растворы стабильны и в отсутствие формалина. Далее, арилиды ацетоуксусной кислоты (например, Нафтол AS—G) образуют с формальдегидом сложные продукты конденсации и теряют свою способность вступать в реакцию сочетания с диазосоединениями; вследствие этих причин формальдегид может применяться только после тщательного изучения его

⁵² Ber. 61, 993 (1928).

⁵³ Forster, Ramachandran, Venkataraman, J. Soc. Dyers Colourists 54, 216 (1938).

⁵⁴ Cp. Dumas, Rev. gen. mat. color. 41, 449 (1937).

поведения в отношении определенного «нафтола» в щелочной среде. Также должны быть изучены красильщиками условия перевода «нафтолов» в раствор, особенно в случае «нафтолов» высокого молекулярного веса. Если они при этом устанавливают, что устранение этого процесса оправдывает возрастание стоимости, то могут быть использованы «солунафтолы»,⁵⁵ которые содержат необходимое количество щелочи и смачивающего вещества, вследствие чего для получения раствора «нафтола» необходимо только добавить горячую воду.

«Солунафтолы» обладают высокой проницаемостью и их растворы обладают относительно высокой стабильностью к действию жесткой воды, так как в присутствии крепкой щелочи и при применении соответствующих поверхностно-активных веществ «нафтолы» находятся в растворе в высокодисперсном состоянии.

Обработка хлопчатобумажных материалов (пряжи и ткани) «нафтолами» требует очень тщательного выполнения. Пряжа в большинстве случаев обрабатывается по методу, который состоит в пропитывании пряжи вручную щелочным раствором «нафтола» в течение тридцати секунд (концентрация раствора зависит от степени сродства «нафтола» к волокну и интенсивности получающегося цвета), отжимании избытка раствора и промывке водой. Количество «нафтола», удерживаемого волокном, рассчитывается на основании величины субстантивности, и концентрация ванны поддерживается постоянной путем добавления необходимого количества раствора «нафтола» требуемой концентрации. Ткань пропитывается раствором «нафтола» на машине и сушится в горячей камере или на сушильном барабане.

Адсорбция «нафтолов», аналогично прямым азокрасителям, сильно возрастает при добавлении хлористого натрия или сульфата натрия. Это особенно важно для несубстантивных «нафтолов», например AS—G. В других случаях поваренная соль добавляется для улучшения выбираемости ванны при проведении операции «нафтолирования» на упаковочных машинах.

Проявление. «Нафтолированный» материал обрабатывают раствором диазосоединения, причем содержащуюся в нем минеральную кислоту предварительно нейтрализуют обычно путем добавления ацетата натрия. Перед проявлением пряжу не сушат, причем для предотвращения смывания нафтолята натрия с волокна в проявляющую ванну можно добавлять соль.

Для повышения прочности к трению при крашении добавляют защитные коллоиды и диспергирующие вещества; незафиксированный на волокне краситель находится в растворе в коллоидном состоянии и не осаждается на окрашиваемом материале. В качестве такого вещества фирмой IG выпущены Диазопон А и аналогичные ему вещества. Диазопон А представляет собою 20% раствор Эмуль-

фора О; последний получается при конденсации спермацетового масла с 20—25 молями окиси этилена при 160° в водно-щелочной среде.⁵⁶

Действие веществ, аналогичных Диазопону А, в процессе проявления может быть продемонстрировано при проведении реакции сочетания диазосоединения с β-нафтолом или Нафтолом AS. В присутствии Диазопона А при этом получается красный коллоидный раствор, нацело проходящий через фильтр; в отсутствие Диазопона А получается хорошо фильтрующийся осадок и бесцветный прозрачный фильтрат.

Для связывания едкой щелочи, переходящей в раствор с окрашиваемого волокна, при проявлении применяются вещества, нейтрализующие щелочь.⁵⁷ Правильный выбор необходимого в этом случае вещества является важным фактором, существенно влияющим на конечный результат. Оно должно быть инертно к другим химическим соединениям, присутствующим в растворе, не должно образовывать осадка с едкой щелочью и его кислотность должна соответствовать активности применяющегося диазосоединения. При использовании весьма активных диазосоединений применяют соответственно и сильные кислоты, в то время как сочетание малоактивных диазосоединений проводится в нейтральной среде. Обычно применяется уксусная кислота, однако в случае очень быстро сочетающихся диазосоединений применяют сульфат алюминия. В случае малоактивных диазосоединений (например, Вариаминового синего или Основного прочно-синего ВВ) при проявлении добавляется избыток ацетата натрия. Для некоторых специальных целей был предложен интересный метод нейтрализации избыточной щелочи, заключающийся в добавлении к раствору диазосоединения хлористого аммония и формальдегида, причем образуется гексаметилентетрамин и освобождается соляная кислота.⁵⁸

При крашении Вариаминовым синим, особенно при крашении пряжи, применяется так называемый содовый метод проявления. Пропитанный «нафтолом» и высушенный материал пропускается через раствор диазосоединения, содержащий большой избыток уксусной кислоты, нейтрализующей щелочь, причем на этой стадии сочетания не происходит. Последнее осуществляется при последовательном пропускании материала через раствор соды, причем сочетание происходит тотчас же. Таким образом удается выполнить сочетание даже в случае исключительно малоактивных диазосоединений. Уксуснокислый раствор диазосоединений обладает достаточной стабильностью и настолько хорошо адсорбируется волокном, что получение ровных окрасок не представляет труда даже в случае крашения самых тяжелых и плотных целлюлозных материалов. Так как

⁵⁶ BIOS 421, 518.

⁵⁷ Christ, Melliand Textilber. 11, 447 (1930).

⁵⁸ Jäger, Melliand Textilber. 14, 401 (1933).

сочетание в содовой ванне протекает быстро, проявление может осуществляться в виде непрерывного процесса. Сочетание с диазосоединениями, чувствительными к щелочам, например Вариаминового синего и Основания прочно-синего ВВ,⁵⁹ значительно облегчается присутствием сульфата триэтаноламина или продуктов конденсации олеинового спирта и окиси этилена.

Скорость сочетания данного «нафтола» и диазосоединения зависит от свойств обеих компонент.⁶⁰ Для практических целей проявления «нафтолов» на волокне «нафтолы» и диазосоединения могут быть грубо разделены на следующие группы, в которых представлены наиболее низкие (1) и наиболее высокие (4) скорости сочетания. «Нафтол» группы (1) очень медленно сочетается с диазосоединениями группы (1). «Нафтол» группы (4) очень быстро сочетается с диазосоединениями группы (4).

Нафтолы: (1) AS—SG; AS—SR. (2) AS—LT; AS—LB; AS—GR, (3) AS; AS—D; AS—OL; AS—RL; AS—BG; AS—BS; AS—E; AS—TR; AS—ITR; AS—LC; AS—BO; AS—SW; AS—BR. (4) AS—G.

Стойкие диазосоли «оснований»: (1) прочно-красного AL; прочно-красного RBE; прочно-коринф LB; прочно-синего ВВ; Вариаминового синего В, FG и RT; прочно-черного В; прочно-черного К. (1—2) прочно-синего RR; прочно-фиолетового В; (2) прочно-алого TR; прочно-красного KB; прочно-красного TR; прочно-коринф V; прочно-синего В; прочно-черного G. (3) прочно-желтого GC; прочно-оранжевого GC; прочно-алого GG; прочно-красного RC. (4) прочно-оранжевого GR; прочно-оранжевого R, прочно-алого G; прочно-алого R; прочно-красного В; прочно-красного GG; прочно-красного GL; прочно-красного 3GL; прочно-красного RL; прочно-бордо GP.

Последующая обработка. Обработка материала после проявления заключается в тщательной промывке холодной водой и энергичном кипячении с раствором мыла, при котором удаляется плохо закрепленный пигмент и достигается максимально возможная для данного красителя прочность. Хорошо известно, что прочность окрасок азоидными красителями на хлопке заметно возрастает при обработке мылом.

Ряд окрасок, первоначально обладающих относительно высокой чувствительностью к свету и мытью и непрочных к трению, приобретает хорошую прочность к этим воздействиям.

Обычно прочность, чаще всего прочность к трению, находится в прямой зависимости от эффективности последующей обработки окрашенного материала. Кроме мыла,⁵³ для этой обработки с успехом могут быть применены синтетические моющие вещества и эмульгаторы. Естественно, что существует известный предел подоб-

ному повышению прочности, отчасти вследствие того, что для получения хорошей прочности к свету и мытью необходима различная степень агрегирования красителя.

Бин и Роу⁶¹ пришли к выводу, что «задачей обработки является удаление несвязанного с поверхностью (материала) пигмента и обеспечение первой стадии агрегирования внутри клеток; однако, насколько возможно, должны быть ограничены последующий рост частиц красителя и их миграция. Это выражается в возрастании прочности к свету при минимальном уменьшении прочности к трению».

Применение азоидных красителей для крашения иных кроме хлопка волокон. — Вискоза. Азоидные азокрасители с успехом используются для получения прочных окрасок на вискозе. Крашение вискозы производится аналогично крашению целлюлозных волокон, за исключением того, что необходимо принимать обычные предосторожности для защиты более нежных волокон вискозы от механических повреждений. По этим причинам необходимо избегать операций машинной пропитки и отжимания материала. Вследствие большего сродства вискозы к красителям, особенно при добавлении соли, как в процессе «нафтолирования», так и проявления можно получить практически полное исчерпывание ванн. При крашении необходимо применять стойкие диазосоли и вещества, связывающие щелочь, однако перед крашением следует убедиться, что осадок красителя не осаждается на материале, понижая его блеск. Насколько это возможно, необходимо применять наиболее активные комбинации «нафтолов» и диазосолей.

Было установлено, что окраски азоидными красителями на вискозе обладают значительно более высокой прочностью к трению, чем на хлопке. В случае применения некоторых азоидных красителей вискоза «тускнеет» при мыловке окрашенного материала. Роу показал, что в последнем случае окрашенное волокно представляет собою суспензию микрокристаллических агрегатов красящего вещества, равномерно распределенных на бесцветном волокне.⁶² Коагуляция или кристаллизация красителя в толще волокна зависит исключительно от температуры. Блестящее, не потускневшее волокно представляет собою истинный раствор красителя в гидратированной целлюлозе.

Влияние коллоидного характера «нафтольной ванны» на ровноту окрашивания хорошо видно при тщательном соблюдении условий, предложенных для использования «нафтолов» при крашении галет вискозы на упаковочных машинах.⁶³ При этом через вискозную массу первоначально пропускают раствор Фиксанола (ICI) (цетилпиридиниевая соль), затем раствор «нафтола» в смеси воды с

⁵⁹ IG, англ. пат. 489972.

⁶⁰ См. гл. XI.

⁵⁸ См. стр. 763.

⁶¹ J. Soc. Dyers Colourists 45, 67 (1929).

⁶² J. Soc. Dyers Colourists 42, 207 (1926).

⁶³ Courtaulds, Cluley, Taylor, англ. пат. 542779.

целлозольвом, содержащей едкий натр, и в заключение — смесь кальсолонового масла HS (ICI) (сульфированный метилолеат) с водным аммиаком. Масса затем промывается раствором соли и проявляется.

Ацетатный шелк. Азоидное крашение находит ограниченное применение при крашении ацетатного шелка в тех случаях, когда от выкрасок требуется более высокая прочность к мытью, чем этого можно достигнуть при суспензионном крашении нерастворимыми азоидными и антрахиноновыми красителями. Обычный метод «нафтолирования» и проявления, как он описан для хлопка и вискозы, не применим для ацетата целлюлозы, так как она в этих условиях омыляется. Ролинг показал,⁶⁴ что при изменении методики, применяемой для хлопка, можно с успехом осуществить крашение ацетатного шелка, причем наблюдается лишь очень незначительное омыление.

Описано крашение Нафтолами AS—G, AS—OL, AS—LT и AS—LB в комбинации с различными «основаниями». По применявшемуся методу «нафтол» и «основание» первоначально смешивали с этиленгликолем, едким натром и мягкой водой и полученную смесь при 60—65° вносили в ванну, содержащую едкий натр, смачивающее вещество, сульфат натрия, нитрит натрия и клей. В ванну вносили окрашиваемый ацетатный шелк и после выдержки в течение 1 часа подкисляли муравьиной кислотой, выдерживали 15 минут, после чего подвергали мыловке и обычным отделочным операциям.⁵⁵

Шерсть и шелк. В то время как кислотные, кислотно-протравные и другие группы красителей дают возможность получения многочисленных прочных окрасок на животных волокнах, применение азоидных красителей связано со значительными затруднениями, особенно для шерсти.

При применении азоидных красителей для крашения шелка и шерсти возникают два рода затруднений: 1) чувствительность обоих видов волокон к действию щелочей и 2) способность волокон самих вступать в сочетание с диазосоединениями. Последняя реакция может быть устранена при добавлении в ванну для проявления уксусной кислоты. Эверест и Валлворк⁶⁵ описали метод, позволяющий избежать применения едкой щелочи в ванне для «нафтолирования».

«Нафтолы» обладают одинаковой субстантивностью к шерсти и в случае применения их в виде водных дисперсий, содержащих мыло и соду. При крашении шелка, который обладает намного меньшим сродством к «нафтолам», для повышения их абсорбции шелком в ванну добавляют соль.

⁶⁴ Melland Textilber. 20, 63 (1939); см. также Pokorny, J. Soc. Dyers Colourists 42, 345 (1926). Относительно аналогичного применения азоидных красителей для крашения терилена см. ICI, Hardwick, Waters, англ. пат. 629452.

⁶⁵ См. стр. 764.

⁶⁶ J. Soc. Dyers Colourists 50, 37 (1934).

СУБСТАНТИВНОСТЬ «НАФТОЛОВ»

Важным свойством Нафтола AS и его аналогов является их значительно большая по сравнению с β-нафтолом в щелочном растворе субстантивность.

Под субстантивностью в настоящей главе будет подразумеваться субстантивность к хлопку. Среди других представителей ряда «нафтолов» сам Нафтол AS обладает наиболее низкой субстантивностью. В то время, как повышенная субстантивность класса «нафтолов» в целом является их ценнейшим качеством, субстантивность отдельных представителей «нафтолов» меняется в широких пределах и ценность «нафтола» не может определяться только его субстантивностью. Так, Нафтол AS и Нафтол AS—BS, которые обладают низкой и умеренной субстантивностью, используются очень широко, а Нафтол AS—BR, субстантивность которого весьма высока, применяется, однако, очень мало, так как он неудовлетворителен с других точек зрения. Очень высокая субстантивность «нафтолов» не всегда является преимуществом, за исключением крашения на упаковочных машинах.

Однако сама по себе субстантивность «нафтолов» различного строения по отношению к целлюлозе представляет значительный интерес.^{53, 66}

Количественное измерение субстантивности затруднительно, так как субстантивность «нафтолов» в значительно меньшей степени поддается точному определению, чем, например, субстантивность прямых красителей.⁶⁷

Для определения обратимости адсорбции не может быть использован ни один простой метод, основанный, например, на мытье «нафтолированной» ткани.

Различия в кислотности отдельных «нафтолов» проявляются в различной растворимости их в едкой щелочи и стабильности щелочных растворов. Субстантивность зависит от коллоидного характера водных растворов, а величина ее зависит от температуры, концентрации едкой щелочи и наличия поверхностно-активных веществ и защитных коллоидов. Если при получении стабильных растворов для определения субстантивности эти факторы изменялись, результаты определений не будут сопоставимы. Затруднения, возникающие при переводе «нафтолов» в раствор, часто могут быть устранены при добавлении спирта, однако возрастание дисперсности, определяемое количеством добавленного спирта, вызывает прогрессирующее уменьшение субстантивности. Тем не менее, зависимость субстантивности «нафтолов» от их строения может быть установлена совершенно отчетливо.

⁵³ См. стр. 763.

⁶⁶ Venkataraman, Presidential Address, Chemistry Section, Indian Science Congress, стр. 18, 1945.

⁶⁷ См. том II, гл. XLI.

Морыганов и Ростовцев⁶⁸ изучали зависимость субстантивных свойств анилида, *m*-нитроанилида и *n*-анизидида β-оксинафтойной кислоты (Нафтолы AS, AS—BS и AS—RL) от условий «нафтолирования», например от количества щелочи, температуры, добавки спирта, пиридина, формальдегида и защитных коллоидов. Они нашли, что изменение количества щелочи от 3—4 до 12—14 молей на моль «нафтола» в очень малой степени сказывается на субстантивности нафтолятов. При этом, для Нафтолов AS и AS—BS характерно наличие небольшого максимума адсорбции, который не наблюдается у Нафтола AS—RL. Добавка ализаринового масла, как правило, повышает субстантивность «нафтолов» в щелочном растворе, напротив, добавление спирта, пиридина, желатины и клея понижает ее. Добавление соли резко повышает субстантивность «нафтолов», в то время как формальдегид понижает субстантивность Нафтолов AS и AS—RL, однако повышает субстантивность Нафтола AS—BS. С повышением температуры субстантивность «нафтолов» падает. По данным Набара и сотрудников,⁶⁹ адсорбция «нафтолов» увеличивается, достигает максимума и затем падает при добавлении возрастающих количеств едкого натра, хлоридов, сульфата или фосфата, а также мыла. Было найдено, что скорость адсорбции больше при высокой температуре, чем при низкой.

На рис. 1 и 2 представлена субстантивность ряда Нафтолов AS, измеренная в одинаковых условиях.⁷⁰ Кривые наглядно иллюстрируют очень большие различия в величине субстантивности различных «нафтолов».⁷¹

Адсорбция наименее субстантивных «нафтолов» достигает лишь 10—20%, в то время как Нафтолы AS—GR, AS—SG и AS—SR адсорбируются почти полностью.

В том случае, когда ариламины *o*-оксикарбоновых кислот имеют исключительно бензольное строение, субстантивность их очень незначительна и их применение для крашения хлопка возможно лишь при применении соли (ср. Цибанафтол SB).

Незначительное повышение субстантивности может быть достигнуто при введении в «нафтолы» метоксильной или нитрогруппы, а также атомов галоида. *S*-алкильные группы или совсем не влияют на субстантивность или действуют в очень незначительной степени.⁷² Особо эффективен хлор в *n*-положении; *n*-хлоранилид (Нафтол AS—E) обладает наивысшей субстантивностью среди при-

⁶⁸ Труды Ивановского Химико-Технологического Ин-та № 2, 96, 1939 г.; см. также Giles, J. Soc. Dyers Colourists 60, 280 (1944).

⁶⁹ Proc. Indian Acad. Sci. 10A, 344 (1939).

⁷⁰ IG, Manual for Dyeing of Cotton, стр. 538, 1936.

⁷¹ Относительно измерения субстантивности большого числа амидов и анилидов β-оксинафтойной кислоты см. Scheel, Dissertation Univ. of Frankfurt, 1927.

⁷² См. также Mangini, Andrisana, Pubbl. ist. chim. ind. univ. Bologna, № 8, 3; № 9, 3 (1943).

меняемых на практике анилидов β-оксинафтойной кислоты. Влияние положения заместителя в ядре на субстантивность видно на примере более высокой субстантивности *n*-анизидида (Нафтол AS—RL) по сравнению с *o*-анизидидом (Нафтол AS—OL).

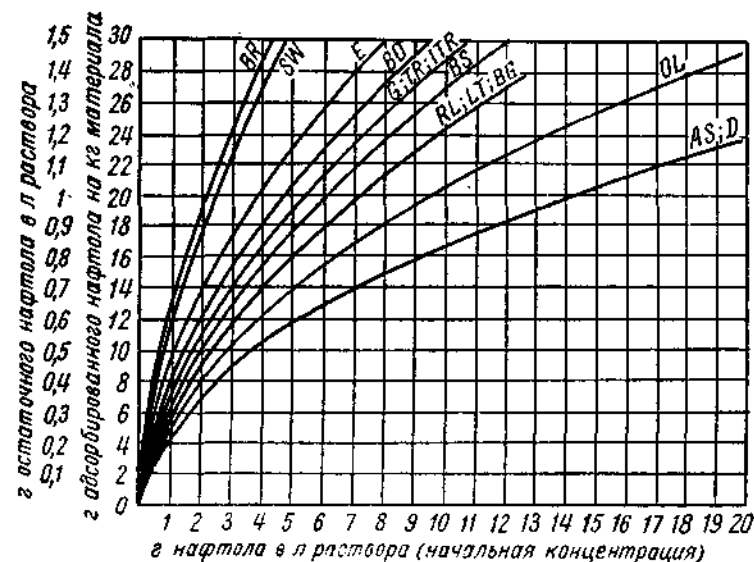
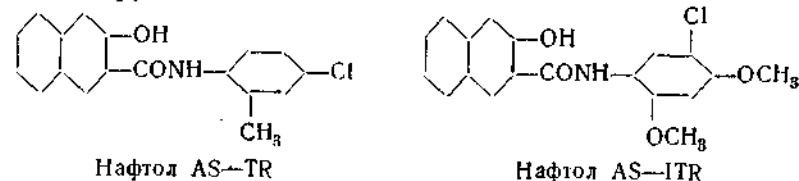


Рис. 1. Субстантивность некоторых производных ряда Нафтолов AS (длина ванны 1 : 20; материал Лузона 2/40'S; температура 30°); Нафтол AS—G с добавлением соли (30 г безводной глауберовой соли в литре).

Субстантивность Нафтола AS—TR, содержащего в *n*-положении атом хлора, равна субстантивности Нафтола AS—ITR, который имеет две метоксильные группы и атом хлора в *meta*-положении к амидной группе



n-Нитроанилид более субстантивен, чем *m*-изомер, хотя вследствие других причин последний (Нафтол AS—BS) является широко применяющимся техническим продуктом, а *n*-нитроанилид вообще не выпущен на рынок. Введение второй ациламидной группы повышает субстантивность; последняя особенно возрастает при наличии двойной связи, конъюгированной с ацильной группой, как, например, в *N*-циннамоил-*N'*-оксинафтоил-*n*-фенилендиамине (I).

Аддитивное влияние этоксильной и бензамидной групп видно на примере высокой субстантивности (II). Низкая субстантивность «нафтола» (III) может быть объяснена влиянием сульфамидной группы, которая вызывает легкую растворимость «нафтола» в щелочи и

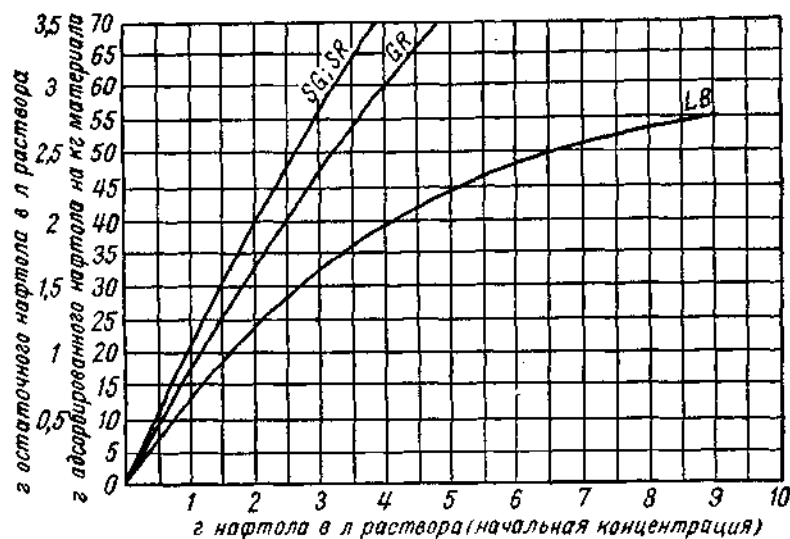
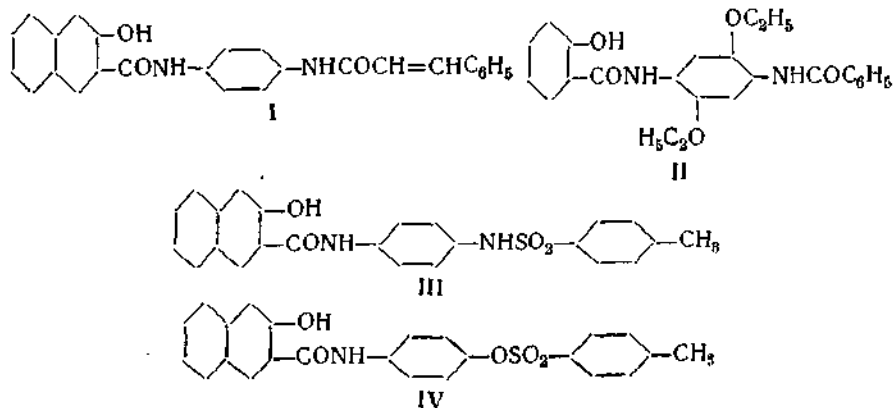


Рис. 2. Субстантивность некоторых производных ряда Нафтолов AS.

обуславливает отсутствие коллоидных свойств щелочного раствора. Если «нафтол» содержит эфирную группу, образованную остатком *p*-толуолсульфокислоты, он обладает высокой субстантивностью²⁷ (IV)



²⁷ См. стр. 746.

Замена анилина остатком бензидина приводит к заметному повышению субстантивности. Учитывая уже упоминавшееся ранее, при изучении прямых красителей для хлопка, влияние *o*- и *m*-заместителей в бензидине и групп, разделяющих бензолные кольца, была изучена их роль в ряду производных Нафтолов AS на примере продуктов конденсации β -оксинафтойной кислоты с *o*- и *m*-толидином, *o*- и *m*-хлорбензидином, диаминодифенилметаном, диаминоазобензолом и бензидинсульфоном.^{73, 27} Обычно заместители, уничтожающие субстантивность азокрасителей, уменьшают также субстантивность «нафтолов»; однако субстантивность оксинафтоильных производных *m*-замещенных бензидинов или диаминодифенилметана не исчезает полностью и ни одно из соединений этого ряда не обладает субстантивностью меньшей, чем у Нафтола AS. Производные *m*-толидина и *m*-дихлорбензидина в действительности значительно превосходят по субстантивности Нафтол AS.

Переход от анилидов к нафтиламидам β -оксинафтойной кислоты приводит к значительному возрастанию субстантивности. β -Нафталид (Нафтол AS—SW) значительно субстантивнее, чем α -изомер, причем первый приближается по субстантивности к бис-дианизиду (Нафтол AS—BR).

Были синтезированы бис-оксинафтоильные производные некоторых диаминонафталинов и найдено, что они обладают субстантивностью того же порядка, что и Нафтол AS—SW.⁷³ При замене нафталинового ядра в Нафтоле AS карбазольным имеет место большее возрастание субстантивности; антраценовое производное (Нафтол AS—GR) имеет относительно высокую субстантивность; однако максимальной субстантивностью среди продажных «нафтолов» обладают производные 1,2-бензокарбазола — Нафтол AS—SG и Нафтол AS—SR. Возрастание субстантивности «нафтолов» в ряду производных бензола, нафталина, карбазола, антрацена и бензокарбазола, вероятно, связано с резонансными свойствами этих кольцевых систем; важно также и то, что с возрастанием сложности конденсированных кольцевых систем наблюдается прогрессирующее увеличение поглощения света.⁶⁷

Гетероциклические системы, содержащие кислород, азот и серу, также способствуют повышению субстантивности. Нафтолы AS—LAG, AS—SG и AS—SR уже упоминались. Имеется большое количество патентов, указывающих на попытки повышения субстантивности путем введения гетероэлементов в кольцевую систему, в особенности на попытки получения субстантивных ариламинов β -кетокислот для желтых тонов. Продукт конденсации β -оксинафтойной кислоты с α -аминопиридином субстантивнее, чем

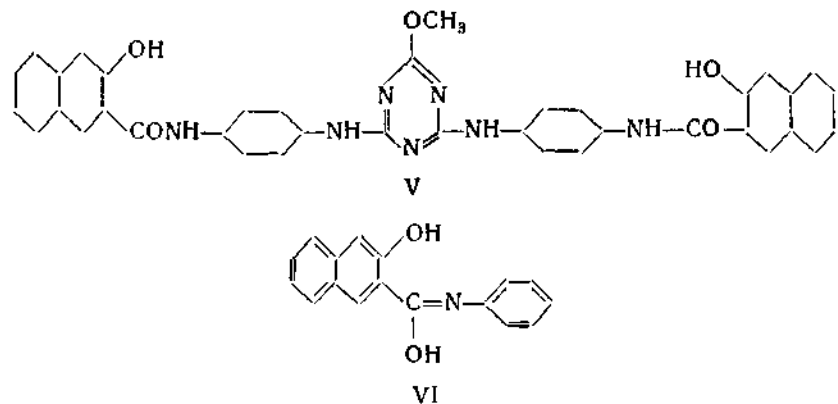
⁷³ Bhat, Patel, неопубликованное сообщение.

²⁷ См. стр. 746.

⁶⁷ См. стр. 769.

Нафтол AS—SW; его 2-аминоназольный аналог занимает промежуточное положение между Нафтолами AS и AS—SW.²⁷

«Нафтолы», полученные при конденсации хлористого цианура с аминами салициловой и β-оксинафтой кислоты (например V), обладают очень высокой субстантивностью.⁷⁴ Субстантивность Нафтолов AS объясняется⁷⁵ энолизацией —CONH-группы и конъюгацией, как указано на схеме VI



Однако важнейшим фактором в появлении субстантивности у «нафтолов», является наличие по соседству с —CONH-группой гидроксила, который, очевидно, принимает участие в присоединении к целлюлозе. Характерные особенности 2-окси-3-карбоксамидной группы и отсутствие субстантивности у ее изомеров, вероятно, связаны со стерическими факторами, определяющими присоединение реакционных центров «нафтола» к целлюлозной цепи.

Гипотеза Ширма о том, что энолизация амидной группы увеличивает конъюгацию, была подвергнута критике⁷⁶ на том основании, что ацилирование аминогруппы приводит к расширению конъюгированной цепи и, следовательно, должно действовать батохромно. Последнее предположение противоречит хорошо известному факту повышения цвета красителя при ацилировании аминогруппы. Однако эта критика безосновательна; хотя удлинение конъюгированной цепи обычно действует батохромно, в данном случае, как будет показано ниже, преобладающим является более сильный гипсохром-

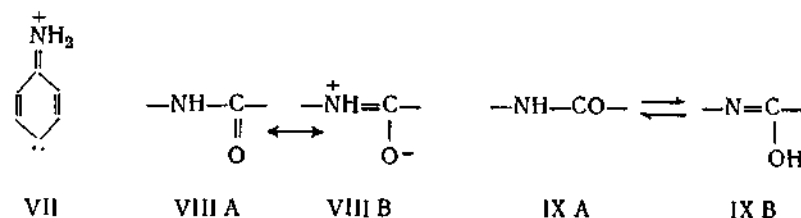
²⁷ См. стр. 46.

⁷⁴ Shah, Talavdekar, неопубликованная работа.

⁷⁵ Krzikalla, Eistert, J. Prakt. Chem. (2) 143, 50 (1935); см. также Schirm, J. Prakt. Chem. 144, 69 (1935).

⁷⁶ Rodd, Davidson, Stocks, Annual Repts. Soc. Chem. Ind. London, 21, 106 (1936).

ный эффект. Поглощение света анилином обусловлено образованием полярных структур типа VII



Ацилирование аминогруппы уничтожает ее аукохромный характер; вследствие сопряжения, представленного VIII, или таутомерии IX, неподеленная пара электронов атома азота теряет способность участвовать в сопряжении с ядром с образованием полярных структур типа VII. В отличие от иона анилина, спектр поглощения которого почти идентичен спектру поглощения бензола, бензанилид поглощает в области более длинных волн, чем бензол. Поглощение бензанилида определяется суммой адсорбционных характеристик бензольного кольца, сопряженного с карбонильной группой (хромофор $C_6H_5-C=O$) и хромофором $C_6H_5-N=C$.

Относительное значение этих хромофоров зависит от участия А и В в сопряжении или амидоэнольной таутомерии.

Какое бы ни было относительное участие (хромофоров) и независимо от того, находится ли бензанилид в форме энола или нет, введение бензамидной группы в бензол действует батохромно.

Рат и Бурхардт⁷⁷ обратили внимание на то, что β-оксинафтойная кислота и ее N-метил- и N-этиланилиды обладают значительно меньшей субстантивностью, чем Нафтол AS. N-Алкиланилиды β-оксинафтойной кислоты трудно растворяются в водных щелочах даже в присутствии диспергирующих веществ. Незначительная растворимость N-алкилпроизводных Нафтола AS в щелочах зависит от прочности водородной связи между 2-оксигруппой и карбонильной, так как благодаря эффекту сверхсопряжения N-метильной группы неподеленная пара электронов кислорода карбонильной группы становится более способной к участию в водородной связи. Далее, энолизация амидной группы увеличивает кислотные свойства Нафтола AS,⁷⁸ в то время как N-алкиланилиды не обладают способностью к энолизации. Азоидные выкраски N-алкиланилидами значительно слабее и менее прочны к мыловке, чем соответствующие выкраски Нафтолами AS. Спектры поглощения Нафтола AS и его N-метилпроизводного в нейтральном и щелочном растворе приведены на рис. 3.

⁷⁷ Ber. 73B, 701 (1940).

⁷⁸ Modak, Rao, неопубликованная работа.

Нафтол AS обладает двумя максимумами поглощения в нейтральной спиртовой, водно-щелочной и спиртово-щелочной среде. Как видно из кривых поглощения, N-метилпроизводные обладают

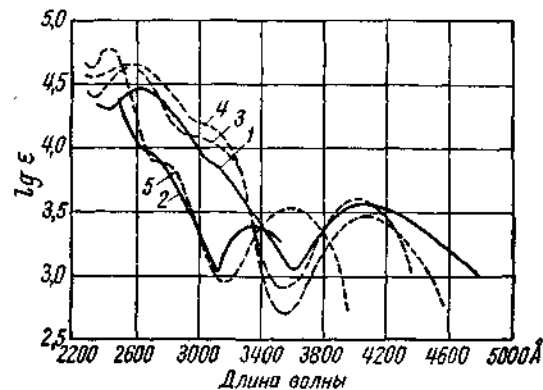
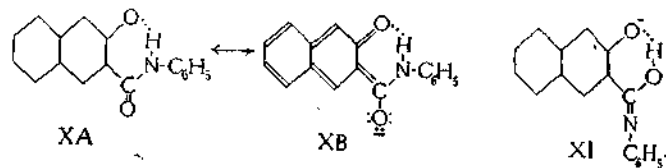


Рис. 3. Кривые спектров поглощения.

1 — Анилин β-оксинафтольной кислоты в спирте; 2 — N-Метиланилин β-оксинафтольной кислоты в спирте; 3 — Анилин β-оксинафтольной кислоты в водном растворе едкого натра; 4 — Анилин β-оксинафтольной кислоты в спиртовом растворе едкого натра; 5 — N-Метиланилин β-оксинафтольной кислоты в спиртовом растворе едкого натра.

заметным гипсохромным эффектом. Так как при этом одновременно наблюдается снижение субстантивности к хлопку, то вероятно имеется общий фактор, определяющий изменение обоих свойств Нафтола AS и его N-метилпроизводного. Этим фактором является энолизация, возможная только в первом случае. Субстантивность Нафтола AS и его аналогов вызвана образованием нафтолятного иона, а не наличием недиссоциированного соединения.

С точки зрения наблюдений, сделанных при изучении азокрасителей и показавших, что, по крайней мере, среди ограниченного числа изученных красителей о-оксиазокрасители адсорбируются волокном гораздо сильнее, чем *n*-изомеры,⁷⁹ можно предположить, что в образовании связи Нафтола AS с волокном участвуют хелатные структуры типа (XA, XB) и (XI); при этом хелатная водородная связь замещается водородной связью между —CO—NH-группой и волокном



Хелатная связь в нафтолятном ионе не может возникнуть в изомерах Нафтола AS, где гидроксильная и амидная группы расположены не по соседству друг с другом, а также в N-алкиланилидах.

Субстантивность лейкосоединения 1-бензамидоантрахинона, в отличие от его 2-изомера, может быть объяснена аналогичным образом.

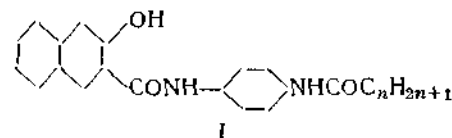
⁷⁹ Ruggli, Jensen, *Helv. Chim. Acta* 18, 624 (1935).

ПРОЧНОСТЬ ОКРАСОК АЗОИДНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Прочность к трению. Из сущности процесса крашения следует, что главной проблемой, возникающей при азоидном крашении, является то, что поверхностно осаждающийся пигмент вызывает недостаточную прочность к трению. Для получения окрасок, обладающих хорошей прочностью к трению, необходим тщательный контроль условий выполнения операций «нафтолирования», проявления и последующей обработки.⁵³

Прочность к трению определяется, главным образом, двумя факторами. Одним из них является субстантивность «нафтола», так как если «нафтол» удерживается на волокне не за счет субстантивности, а механически захвачен волокном, это и будет служить причиной стирания пигмента с волокна. Вторым фактором является эффективность удаления азоидного пигмента с поверхности при мыловке. Водные растворы мыла и синтетических моющих веществ растворяют органические соединения, незначительно растворимые в воде; жиры, масла или другие органические вещества дают жидкие растворы в агрегатах или мицеллах, образованных при определенных критических концентрациях ионами парафиновых цепей моющего вещества.⁸⁰ Растворимость азоидных красителей в чистых мылах и моющих веществах различных типов изучались Мак-Байном,⁸¹ однако применимость его данных при обработке окрасок азоидными красителями никем не проверялась.

Окончательная обработка окрашенного материала мылом или растворами синтетических моющих веществ обычно рассматривается как процесс диспергирования осажденного на поверхности слоя пигмента, образовавшегося из части «нафтола», не связанного субстантивно с волокном и не удаленного при обработке водой.⁸² Исходя из этой точки зрения, можно ожидать, что введение длинной парафиновой цепочки в «нафтол» или диазокомпоненту позволит получать азоидные окраски с повышенной прочностью к трению. Были синтезированы «нафтолы» этого типа^{77, 82} (например I: $n = 5-17$)



⁵³ См. стр. 763.

⁸⁰ Hartley in *Wetting and Detergency*, стр. 153, London, 1937, Mc Bain, *Alexanders Colloid Chemistry*, V, New York, 1944.

⁸¹ Green, Mc Bain, *J. Phys. Colloid Chem.* 51, 286 (1947), а также более ранние работы.

⁸² Bhat, Ramachandran, Venkataraman, *J. Soc. Dyers Colourists* 58, 203 (1942).

⁷⁷ См. стр. 775.

Так как эти «нафтолы» частично построены из компонент, входящих в состав мыла, и обладают сравнительно высоким молекулярным весом и четко выраженными коллоидными свойствами, то они отличаются высоким сродством к целлюлозе. Полученные из них азоидные выкраски имеют выдающуюся прочность к трению, однако практическое применение этих «нафтолов» ограничено вследствие их плохой растворимости.

Прочность к щелочам является важным требованием, предъявляемым к азоидным выкраскам, так как окрашенная пряжа может ткаться совместно с неокрашенной и готовое изделие подвергаться мытью в щелочной жидкости, обычно растворе соды или мыла (или другого моющего средства) при температуре до 60°.

Необходимо, чтобы при этом красители были устойчивы к более жестким обработкам, сохраняя некоторый запас прочности. Действие кипящих растворов едкой щелочи на нерастворимые азо-красители на волокне было тщательно изучено Роу.⁸³ Выкраски на отбеленной целлюлозной пряже сплетались с равным (по весу) количеством неокрашенного материала и кипятились с 0,36% раствором едкой щелочи (соотношение материал:жидкость 1:10) в течение 6 часов, после чего оценивался внешний вид образцов; для оценки выкрасок было установлено пять градаций. Роу установил, что ни один из испытанных им азоидных красителей не заслуживает оценки «пять», под которой подразумевалось полное отсутствие изменений в интенсивности окраски и тоне. Были также изучены продукты разложения красителей при кипячении и восстановительном действии целлюлозы и загрязнения, образующиеся в волокне под действием кипящей щелочи.

Им были сделаны три вывода:

1. Неустойчивость к кипячению со щелочью является результатом агрегирования и миграции частичек красителя, которое может сопровождаться гидролитическим и восстановительным расщеплением.

2. Наличие в красителе нитрогруппы во всех случаях оказывает неблагоприятное влияние на прочность красителя к щелочной обработке.

3. Устойчивость красителя при щелочной отварке является специфическим свойством каждого отдельного азоидного красителя и не может быть объяснена свойствами его компонент.

В поисках комбинаций, устойчивых при щелочной отварке, Бен и Роу⁶¹ установили, что надежным критерием в этом отношении может служить легкость образования агрегатов и последующей миграции красящего вещества в толщу волокна; комбинации, легко

подверженные агрегированию и миграции, должны при кипячении со щелочью смываться с волокна и значительно менять цвет. Азоидные окраски обычно прочны к гипохлориту, но прочность их к щелочной отварке меняется в широких пределах. Они также смываются с волокна при обработке некоторыми типами смягчителей, используемыми при окончательной отделке, особенно при горячем каландрировании.⁸⁴

Исследования Роу были расширены при экспериментах в условиях, максимально приближающихся к применяемым обычно в технике, например в жестких условиях кипячения в автоклаве с раствором, содержащим соду и едкую щелочь.⁴³ В результате изучения ряда азоидных комбинаций как из продажных «нафтолов», так и из синтезированных новых аналогов стали очевидны определенные зависимости между прочностью к щелочным обработкам и наличием специфических групп в азоидных компонентах.

Не было обнаружено никакой зависимости между субстантивностью «нафтола» и прочностью полученного из него красителя к кипячению со щелочью. Действие щелочной обработки для большинства азоидных красителей на волокне проявляется в потускнении оттенка. Было найдено, что при одинаковой диазосоставляющей алкильная, алкоксильная, бензамидная группы и галонд, входящие в ариламидный остаток нафтола, повышают прочность к щелочной обработке. Так, Нафтол AS—D, представляющий собой орто-толуидид β-оксинафтойной кислоты, несколько превосходит по прочности Нафтол AS. Окраски Нафтолами AS—OL, AS—RL, AS—TR и AS—ITR, содержащими в качестве заместителей метоксильные группы и хлор, отличаются большей прочностью по сравнению с окрасками Нафтолом AS—D. α-Нафталид (Нафтол AS—BO) превосходит по прочности β-изомер (Нафтол AS—SW). Положительное влияние бензамидной группы видно на примере выдающейся прочности окрасок, полученных из «нафтолов», содержащих бензамидные группы. Присутствие последних в диазосоставляющей также положительно сказывается на повышении прочности к щелочам, так как известно, что красители, полученные из Основания синего BB*, обычно прочны в этих условиях. Также существенно положение бензамидной группы. Окраски, полученные из Основания синего BB,* превосходят по прочности окраски из Основания синего RBE,* бензамидные группы в этих соединениях расположены соответственно в пара- и мета-положениях к азогруппам. Симметрично построенные «нафтолы», как, например, Нафтол AS—BR дают окраски с высокой прочностью к щелочам. Также прочны «нафтолы» — производные дифениламина. Высокой прочностью к кипячению со щелочами отличается группа арилидов ацето-

⁸³ Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 47, 29 (1931); Rowe, Ueno, J. Soc. Dyers Colourists 47, 35 (1931). Rowe, Jowett, J. Soc. Dyers Colourists 47, 163 (1931). Rowe, Giles, J. Soc. Dyers Colourists 51, 278 (1935).

⁶¹ См. стр. 767.

⁸⁴ Blackshaw, J. Soc. Dyers Colourists 52, 9 (1936).

⁴³ См. стр. 751.

уксусной кислоты, что видно на примере очень хорошей прочности окрасок из Нафтолов AS—G, AS—LG и AS—L3G. Введение кетонной группы в «нафтолы» обычного типа играет положительную роль; окраски на базе оксинафтольных производных *n*-аминоацетофенона и *n*-аминобензофенона обладают высокой прочностью к щелочам.

Ни экспериментальные данные для большого числа комбинаций азоидных красителей, ни теоретические соображения не подтверждают высказанного⁸⁵ предположения о том, что пониженная прочность комбинаций на основе Нафтола AS—SR по сравнению с Нафтолом AS—SG вызвано высокой потенциальной энергией красителя в твердой фазе вследствие влияния метильной группы в Нафтоле AS—SR, предотвращающей плотную упаковку ариламидного остатка и сближение с соседней амидной группой.

Прочность к свету. При проведении испытаний выкрасок на прочность к свету важно сравнивать окраски одинаковой интенсивности, так как прочность азоидных красителей уменьшается с понижением концентрации красителя на ткани. Прочность к свету азоидных красителей зависит от свойств обеих компонент. Причиной того, что из общего количества более чем одной тысячи известных азоидных комбинаций в технике используется лишь сравнительно небольшая часть, является именно широкое изменение прочности к свету от 1—2 для некоторых тонов на базе Нафтола AS—G до 7—8 для немногих производных Нафтолов AS—SG, AS—SR и AS—L4G.^{85a}

Нафтол AS с Основанием прочно-алого GG, прочно-красного GL, Вариаминовым синим В дает очень прочные к свету тона, в то время как окраски с тем же нафтолом и Основанием прочно-красного RBE обладают малой прочностью к свету.

Неудовлетворительная прочность к свету получается при сочетании Нафтола AS—G с Основанием бордо GP, в то время как с Нафтолом AS—BO, AS—SW и AS—RL и той же диазосоставляющей получают очень прочные окраски. При сочетании «нафтола» и диазотированного основания, каждый из которых имеет малую прочность к свету, получающийся краситель обладает прочностью к свету ниже, чем в среднем каждая из компонент. С другой стороны, известны «нафтолы» и «основания», образующие азоидные красители более высокой прочности, чем средние прочности отдельных компонент. Примером последнего случая может служить азоидный

⁸⁵ Preston, Turner, Wall, Annual Repts. Soc. Chem. Ind. London 23, 221, 1938.

Интересным примером того, как незначительное изменение структуры скажется на значительном возрастании прочности, является уменьшение выцветания окрасок при замене метильной группы в Нафтоле AS—TR этильной.

^{85a} Talavdekar установил, что прочность к свету окрасок азоидными пигментами, полученными из Нафтола AS—L4G и Основания прочно-красного GC, Основания прочно-алого GG, Основания прочно-красного KB и основания прочно-красного В, равна только 4—5.

краситель из Нафтола AS—ITR и Основания прочно-красного ITR, обладающий прочностью 7, в то время как среднее значение для «нафтола» равно 6, а «основания» — 5. Подобных примеров особой прочности к свету азоидных красителей можно привести много, хотя в то же время наблюдаются и определенные отклонения.

В табл. V (стр. 783) приведены средние прочности ряда «нафтолов» и «оснований» к свету и хлору при их комбинации друг с другом. Числа, приведенные для каждого «нафтола», являются средними значениями для азоидных красителей, полученных при сочетании «нафтола» с 33 стойкими солями; аналогично, цифры, приведенные для каждой стойкой диазосоли, являются средними значениями прочности, полученными при сочетании каждой стойкой диазосоли с 16—24 «нафтолами».

Данные, приведенные для Нафтолов AS—BT, AS—S, AS—LG, AS—L3G и AS—L4G, являются менее характерными и относятся только к комбинациям, специально рекомендованным для этих «нафтолов». Это также относится к «основаниям»: прочно-алого VD и LG, прочно-красного F3G и GTR, прочно-золотисто-оранжевого GR, прочно-оранжевого GGD и LG; прочно-бордо BD и Вариаминовому синему FG. Все эти данные опубликованы фирмой IG.

α -Аминоантрахинон выделяется среди всех других «оснований» необычно высокой прочностью получаемых из него красителей.

«Основания», содержащие трифторметильную группу (прочно-оранжевого GGD и RD, прочно-золотисто-оранжевого GR, прочно-алого VD), образуют окраски, отличающиеся выдающейся прочностью к свету.

Примерами высокой прочности к свету служат красители, получаемые при следующих комбинациях: Нафтол AS—OL и Основание прочно-оранжевого GGD (6—7); Нафтол AS—L3G и Основание прочно-оранжевого RD (6—7); Нафтол AS—L4G и Основание прочно-оранжевого RD (7—8); Нафтол AS—LC и Основание прочно-оранжевого GR (7); Нафтол AS—RL и Основание прочно-оранжевого GR (6—7); Нафтол AS и Основание прочно-алого VD (6—7); Нафтол AS—E и Основание прочно-алого VD (6).

Основания, содержащие остатки алкил- или аралкилсульфонов (прочно-оранжевого LG, прочно-алого LG или прочно-красного GTR), также образуют очень прочные к свету окраски. Хлоранилины дают прочные к свету тона с большинством нафтолов. Основание прочно-алого 2G (2,5-дихлоранилин) дает более прочные окраски, чем монохлоранилины. Основание прочно-оранжевого GR (*o*-нитроанилин) образует окраски прочнее, чем Основание прочно-желтого GC (*o*-хлоранилин), однако окраски на базе *o*-хлоранилина (Основание прочно-оранжевого GC) более прочны, чем из Основания прочно-оранжевого R (*m*-нитроанилин).

Атомы хлора и нитрогруппы, находящиеся в диазосоставляющей, в значительно большей степени способствуют повышению прочности к свету, чем находящиеся в «нафтоле», причем положение их по

отношению к аминогруппе в «основании» весьма существенно. Хлор и нитрогруппа в *o*- и *n*-положениях сообщают более высокую прочность к свету, чем в *m*-положении; причем, в свою очередь, заместитель в *o*-положении более эффективен, чем в *n*-положении. Нитротолуидины и нитроанилидины, содержащие нитро- и аминогруппы в *o*- и *n*-положениях друг к другу, образуют окраски с хорошей прочностью к свету. Производные бензидина и аминоазосоединения в качестве прочных «оснований» дают азоидные красители с низкой светопрочностью.

Окраски, получаемые с Нафтолом AS—L4G, обладают исключительной прочностью к свету, однако необходимо отметить, что цифры 6—7 в табл. V, вероятно, являются условными, так как основаны на сравнительно ограниченном числе примеров.^{85a}

Наличие этоксиальной группы и ядра бензотиазола в молекуле Нафтола AS—L4G, а также образование моноазокрасителя при сочетании благоприятно влияют на повышение прочности его к свету. Известно, что введение второй азогруппы в молекулу азоидного красителя обычно понижает его прочность к свету, однако в красителях, полученных из Нафтола AS—L3G, влияние второй азогруппы компенсируется наличием атома хлора, а также метильной и метоксиальной групп. Азоидные красители из производных карбазола и бензокарбазола (Нафтолы AS—LB, AS—SG, AS—SR) обладают очень высокой светопрочностью.

Среди ариламинов β-оксинафтойной кислоты Нафтол AS—ITR (5-хлор-2,4-диметоксианилид), вероятно, в результате присутствия хлора и метоксигрупп образует окраски очень высокой прочности к свету (среднее значение 6). Изомерное соединение 4-хлор-2,5-диметоксианилид (Нафтол AS—LC) слегка уступает ему по прочности. Положительное влияние метоксильных групп в *o*- и *n*-положениях к амидной связи на прочность к свету видно также и на примере *o*- и *n*-анилидов (AS—OL; AS—RL), 2,5-диметоксианилида (AS—BG), 4-метокси-2-метиланилида (AS—LT) β-оксинафтойной кислоты, обладающих высокой светопрочностью.

Ядро дибензофурана придает азоидным красителям высокую светопрочность, независимо от того, входит ли оно в «кислотную» или «аминную» часть «нафтола»; действительно, Нафтолы AS—BT и AS—S имеют в среднем светопрочность 5—6. Анилид, хлортолуидид, *α*- и β-нафталиды β-оксинафтойной кислоты дают окраски с хорошей светопрочностью (5). Интересно, что красители из *n*-хлоранилида β-оксинафтойной кислоты (AS—E) обладают светопрочностью ниже, чем из анилида (AS) и 2-метил-*n*-хлоранилида (AS—TR). Наиболее низкой прочностью к свету (3—4) среди нафтолов обладают окраски из диэтоацетил-*o*-толидида (AS—G) и производных антрацена (AS—GR).

ТАБЛИЦА V

Прочность азоидных красителей к свету и хлору

Нафтол	Прочность к свету (восьми-балльная шкала)	Прочность к хлору (пяти-балльная шкала)	Диазокомпонента	Прочность к свету (восьми-балльная шкала)	Прочность к хлору (пяти-балльная шкала)
AS—L4G	6—7	4	Основание прочно-красного AL	6—7	4
AS—LT	6	4—5	Основание прочно-оранжевого GR	6	4
AS—ITR	6	4	Основание прочно-алого GGS	6	4
AS—LB	6	3—4	Основание прочно-алого VD	6	4
AS—SG	6	4	Основание прочно-алого LD	6	4
AS—SR	6	4	Основание прочно-красного RL	6	3—4
AS—OL	5—6	4	Основание прочно-красного B	6	3—4
AS—RL	5—6	3—4	Основание прочно-красного F3G	6	4
AS—BG	5—6	3—4	Основание прочно-оранжевого RD	5—6	4
AS—LC	5—6	4	Основание прочно-оранжевого GGD	5—6	4
AS—S	5—6	3—4	Основание прочно-золотисто-оранжевого GR	5—6	3—4
AS—BT	5—6	3	Основание прочно-оранжевого LG	5—6	4—5
AS—L3G	5—6	4	Основание прочно-красного GG	5—6	3
AS	5	4	Основание прочно-красного 3GL	5—6	4
AS—D	5	4	Основание прочно-красного GL	5—6	4
AS—TR	5	4	Основание прочно-красного GTR	5—6	4—5
AS—BO	5	4	Вариаминный синий RT	5—6	3
AS—SW	5	4	Основание прочно-черного LB	5—6	4
AS—LG	5	3—4	Основание прочно-желтого G, GC	5	4
AS—BS	4	4	Основание прочно-оранжевого GGC	5	4
AS—E	4	4	Основание прочно-оранжевого R	5	4
AS—BR	4	2—3	Основание прочно-алого TR	5	4
AS—OR	3—4	3	Основание прочно-алого RC	5	4—5
AS—O	3—4	4	Основание прочно-алого G	5	4
			Основание прочно-красного KB	5	4—5
			Основание прочно-красного TR	5	4
			Основание прочно-красного RC	5	4
			Основание прочно-красного ITR	5	4
			Основание прочно-красного FG	5	4
			Основание прочно-красного FR	5	4
			Основание прочно-бордо GP	5	4
			Основание прочно-бордо BD	5	3—4
			Основание прочно-коринф LB	5	4
			Вариаминный синий B	5	2—3
			Основание прочно-синего RR	5	3—4
			Основание прочно-синего BB	5	3—4
			Основание прочно-черного K	5	4
			Основание прочно-коринф V	4—5	4
			Основание прочно-гранатового GBC	4—5	4
			Основание прочно-фиолетового B	4—5	3—4
			Вариаминный синий FG	4—5	2
			Основание прочно-красного RBE	4	4—5
			Основание прочно-гранатового GC	4	4
			Основание прочно-синего B	3—4	3—4
			Основание прочно-черного G	3—4	3

^{85a} См. стр. 780.

Прочность к хлору. В табл. V «нафтолы» и «основания» расположены в группы по убывающей прочности к свету получающихся из них азоидных красителей, однако их нельзя расположить в тот же ряд по прочности к хлору.

Почти все арилиды β-оксинафтойной кислоты в сочетании с большим количеством диазосоставляющих дают азоидные красители, обладающие в среднем прочностью к хлору равной 4.

Особой прочностью отличается 5-метокси-*o*-толуидид (Нафтол AS—LT). Другим исключением среди арилидов β-оксинафтойной кислоты является бис-дианизидид (Нафтол AS—BR), азоидные красители из которого обладают прочностью к хлору, равной только 2—3.

Два производных бензокарбазола (Нафтол AS—SG и AS—SR) аналогично другим производным β-оксинафтойной кислоты обладают хорошей прочностью (4); производное карбазола (Нафтол AS—LB) имеет прочность несколько ниже (3—4). Желтые азоидные красители из Нафтолов AS—G, AS—L3G и AS—L4G имеют прочность 4, из Нафтола AS—LG несколько ниже. Прочность производных дибензофурана (Нафтолы AS—BT и AS—S) равна соответственно 3 и 3—4. Производное антрацена (Нафтол AS—GR) образует азоидные красители, обладающие относительно низкой прочностью как к свету, так и к хлору.

Высокие средние значения прочности азоидных красителей к хлору зависят также и от влияния «оснований» или стойких диазосолей, примененных для их синтеза. Интересным является тот факт, что для некоторых «оснований» имеются существенные различия в прочности получающихся из них азоидных красителей к свету и хлору. Основания прочно-красного KB и RBE, например, образуют азоидные красители со средней прочностью к хлору 4—5, однако с прочностью к свету соответственно только 5 и 4.

Производные аминодифениламина (Вариаминовые синие) дают азоидные красители с низкой прочностью к хлору (2—3).

АЗОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

Азоидные красители образуют наиболее важную группу красящих веществ, применяющихся в ситцепечатании. Яркость окрасок является особенно ценным качеством при печати; в этом отношении азоидные красители имеют большие преимущества перед другими классами и уступают только основным красителям, в то же время значительно превосходя их по прочности. Вследствие нерастворимости в щелочах, азоидные красители применимы для печати на шелке совместно с кубовыми красителями, а также с прямыми прочными и вытравляющимися красителями. Из азоидных красителей производных β-нафтола сохранил свое значение Пара-красный, поскольку он по яркости сравним с кумачом, но получение его значительно проще, и он более пригоден для применения в совре-

менном производстве; однако преобладающее большинство современных азоидных красителей, употребляемых в печати, как и в крашении, относится к типу Нафтолов AS и применяется в комбинации с многочисленными диазосоединениями. В процессе печати азоидными красителями необходимые «нафтолы» и диазосоединения могут применяться: а) раздельно, как при гладком крашении, и б) одновременно, в виде специальных комбинаций для печати. Первый двустадийный способ имеет ряд вариантов, каждый из которых используют в зависимости от имеющейся аппаратуры и других условий.

1. Нужный рисунок может быть напечатан щелочным раствором «нафтола» (соответственно загущенного при помощи трагантной или другой загустки), высушен и проявлен при пропускании через раствор диазосоединения.

2. Материал подготавливается «нафтолом», т. е. пропитывается раствором «нафтола», сушится и по нему печатается рисунок загущенным раствором диазосоединения; очевидно, что в обоих случаях при применении различных «нафтолов» и диазосоединений может быть легко осуществлена многоцветная печать.

Пасты для печати, содержащие диазосоединения и углеводные загустки, имеют тенденцию к разжижению при хранении, в связи с чем был предложен ряд веществ, предотвращающих указанное явление (например, N-винил-ацетамид).⁸⁶

3. Материал «нафтолируется» и по нему печатается резерв (например, формальдегид-сульфоксилат), который разрушает соль диазония, после чего проявляется пропусканием через раствор диазосоединения.

4. Материал окрашивается азоидным красителем; необходимый узор получается путем вытравки при печати по полю восстановительным агентом (обычно загущенным раствором формальдегид-сульфоуксиды и щелочи) и последующей запарки. Восстановительный агент разрушает азоидный краситель и образует белое поле; цветная вытравка может быть получена при добавлении к восстановительной смеси красителя (например, кубового), который не разрушается при вытравке.

Печатание является сложным делом и на практике возможны и применяются кроме описанных также многочисленные другие варианты.

Печатные составы (краски). Хотя двустадийный способ печати азоидными красителями продолжает применяться до сих пор, количество употребляемых азоидных красителей чрезвычайно возросло при введении в практику ситцепечатания готовых составов для печати, содержащих одновременно «нафтол» и диазосоединение в условиях, исключающих возможность их преждевременного сочетания. При печати необходимо только приготовить их смесь с загусткой,

⁸⁶ Adams and American Cyanamid, ам. пат. 2497890.

напечатать и проявить рисунок путем создания необходимых условий для сочетания.

Соли диазония могут быть получены в двух стабильных формах:

1) в виде сульфатов, двойных солей и т. д., способных к сочетанию, как только они будут растворены в воде;

2) в виде антидиазотатов,* стабильных в щелочной среде и превращающихся в способную к сочетанию лабильную форму при внесении в кислоту или других обработках.⁸⁷

Первый тип стабилизированных диазосоединений пригоден для крашения и печати по двустадийному методу, второй в смесях со щелочными нафтолятами используется для приготовления печатных красок.

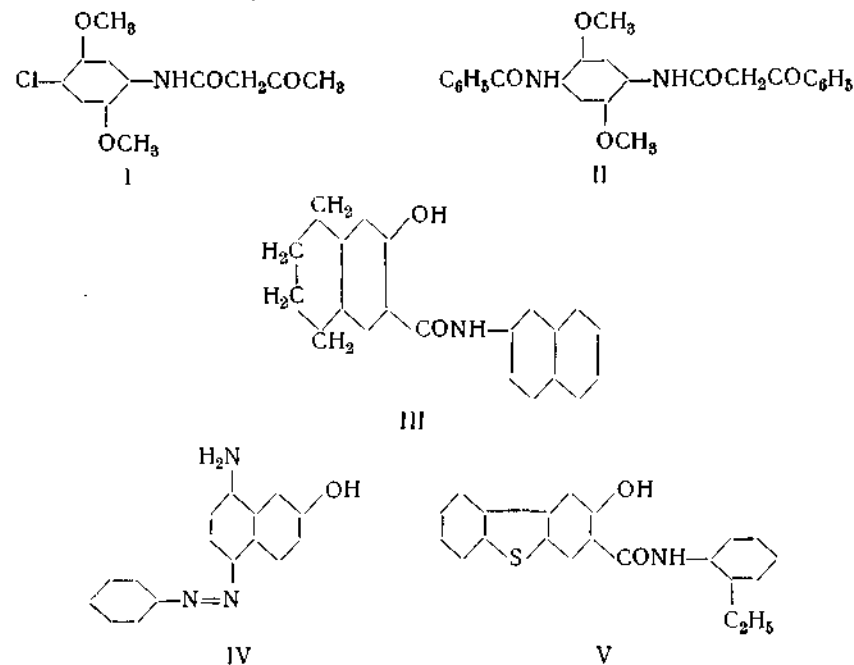
Процесс для печати щелочной смесью β-нафтола и нитрозамина был запатентован еще в 1894 г. фирмой BASF и после появления Нафтолов AS этот процесс с соответствующими изменениями приобрел очень большое значение. Прочные рапиды были введены в практику в 1914—15 гг. фирмой GrE, Рапидогены в 1930 и Рапидозоли в 1932 г.

Прочные рапиды. Применяющиеся в Прочных рапидых стабильные формы диазосоединений представляют собою нитрозамины и щелочные антидиазотаты.*

В табл. VI приведен перечень применяющихся в настоящее время Прочных рапидов и их строение. Идентификация отдельных компонент в смесях, применяющихся для печати, осуществляется путем подкисления смеси, отделения выпавшего «нафтола» и сочетания диазосоединения в фильтрате со щелочным раствором р-нафтола.

«Нафтол» после соответствующей обработки идентифицируется отдельно.⁸⁸ Азоидные красители, получающиеся при сочетании с β-нафтолом, также сравниваются с красителями, специально получаемыми для этой цели из аминов известного строения. В большинстве случаев «нафтолы», применяемые в смесях со стойкими диазосоединениями в Прочных рапидых и Рапидогенах, относятся к типу продажных Нафтолов AS, однако известны и некоторые исключения. Арилиды ацетоксусной кислоты (I) и (II) в табл. VI и VII дают желтые тона при печати, однако они не обладают такой же субстантивностью, как при использовании их в качестве «нафтолов» для желтых тонов при гладком крашении. о-Фенетидид β-оксинафтойной кислоты (Нафтол AS—PH), β-тетралолкарбокси-β-нафтиламид (III), 1-амино-4-бензолазо-7-нафтол (IV) и о-этиланилид-3-оксидибензотиофен-2-карбоновой кислоты (V) являются «нафтолами», применяемыми исключительно для печати.

Число Прочных рапидов сравнительно невелико, так как далеко не все амины способны к образованию нитрозаминов. Первоначально Прочные рапиды были выпущены на рынок в виде паст, однако впоследствии была найдена возможность получения их в виде порошков. В обоих случаях они достаточно стабильны, тем не менее



приходится применять ряд предосторожностей для предотвращения их разложения или преждевременного сочетания. Поглощение двуокиси углерода при достаточной продолжительности воздействия, например, может привести к нейтрализации избытка щелочи и вызвать сочетание. Смеси также не являются неограниченно стабильными во времени; постепенно в них происходит самопроизвольная изомеризация стабильной формы диазосоединения в лабильный син-диазотат,* способный к сочетанию с «нафтолами».

Для целей печати Прочные рапиды смешиваются с крахмально-трагантной загусткой; порошковые марки затираются предварительно с едкой щелочью. Целесообразно также для предотвращения восстановления диазосоединения в процессе вызревания добавлять раствор нейтрального хромата. Печать может быть проявлена путем нейтральной запарки в течение нескольких минут с последующей проводкой через ванну, содержащую уксусную кислоту и глауберову соль, или путем кислой запарки в зрельнике, куда вводятся пары

* [См. примечание редактора на стр. 263].

⁸⁷ См. гл. IV.

⁸⁸ Rowe и др., J. Soc. Dyers Colourists 37, 204 (1921).

* [См. примечание редактора на стр. 263].

ТАБЛИЦА VI
Строение прочных рапидов

Рапид прочно	Нафтол	Диазокомпонента
Желтый GGH	AS—G	Основание прочно-красного RC
Желтый GH	AS—G	Основание прочно-алого GG
Желтый IZGH	(I)	Основание прочно-красного TR
Золотисто-желтый IGH	(II)	Основание прочно-красного RC
Оранжевый GH	AS—D	Основание прочно-оранжевого GC
Оранжевый IGH	AS	Основание прочно-оранжевого RD
Оранжевый IRH	AS—OL	Основание прочно-оранжевого RD
Оранжевый RG	AS	Основание прочно-оранжевого GR
Оранжевый RH	AS—PH	Основание прочно-алого GG
Золотисто-оранжевый IGG	AS—D	Основание прочно-золотисто-оранжевого GR
Алый ILH	AS—OL	Основание прочно-алого GG
Алый RH	AS—PH	Основание прочно-красного KB
Красный B	AS	Основание прочно-красного B
Красный BV	AS—BS	Основание прочно-красного B
Красный FGH	AS—D	Основание прочно-красного KB
Красный GG	AS	Основание прочно-красного GG
Красный GL	AS	Основание прочно-красного GL
Красный GZH	AS	Основание прочно-алого GG
Красный IZGL	AS	Основание прочно-красного ZGL
Красный ILB	AS—RL	Основание прочно-красного RL ^{86a}
Красный IRH	AS—LT	Основание прочно-красного TR
Красный RH	AS—OL	Основание прочно-красного RC
Бордо IB	AS—BOX	Основание прочно-красного B
	(нерастворимый AS—BO)	
Бордо RH	AS—BS	Основание прочно-красного RC
Синий B	AS	Основание прочно-синего B
Коричневый B	AS	Основание прочно-синего B + Основание прочно-красного GG
Коричневый GGH	AS—LB	Основание прочно-алого GG
Коричневый IBH	AS—LB	Основание прочно-красного RC
Коричневый IRH	AS—BG	Основание прочно-алого GG
Оливково-коричневый IGH	AS—LB	Основание прочно-оранжевого GC

уксусной или муравьиной кислот (или те и другие вместе). По второму методу получают более яркие и сочные тона.

Рапидогены. Рапидогены, которые имеют тенденцию вытеснить с рынка Прочные рапиды, представляют собою смесь «нафтолов» (или нафтолятов) с диазоаминосоединениями.⁸⁷ После установки на тип сульфатом натрия, бензолсульфонатом натрия, модифицированным крахмалом и т. д. они поступают в продажу в виде порошков и обладают значительно большей прочностью по сравнению с Прочными рапидами, а также рядом других преимуществ.

^{86a} В FIAT 1313 II указывается Нафтол AS—LT и Основание прочно-красного TR.

⁸⁷ См. стр. 786.

Для применения в печати Рапидогены затираются в пасту с раствором едкой щелочи, крахмально-трагантовой загусткой и сульфированным маслом. Проявление их происходит при кислой запарке.

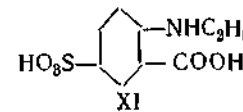
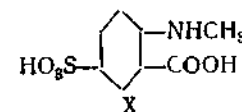
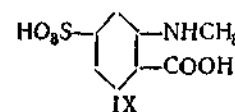
В отличие от Прочных рапидов, которые могут проявляться и при других видах обработки (даже при развешивании напечатанной ткани и поглощении ею атмосферной двуокиси углерода), обработка паром, содержащим уксусную или муравьиную кислоту, вследствие высокой стабильности диазоаминосоединений, является обязательной для Рапидогенов. Кислотная обработка лучше всего проводится в специальном кислотном зрельнике, представляющем собою камеру, изготовленную из материала, устойчивого к действию кислых паров; при прохождении напечатанного материала через камеру происходит быстрое проявление красителя. Если кислотное проявление по тем или иным причинам неприменимо, могут быть использованы два других способа.

1. Мокрый процесс проявления, при котором проявление осуществляется при прохождении материала через ванну, содержащую около 1% уксусной, 0,5% муравьиной кислоты и 5% глауберовой соли при 95—100°.

2. Процесс, основанный на применении сушильного барабана, при котором напечатанная ткань пропитывается таким же или, при необходимости, более крепким раствором при комнатной температуре и сразу же высушивается при умеренной температуре на обычных сушильных барабанах.

Фирмой IG были выпущены вспомогательные вещества для печати Рапидогенами—Проявитель N (диэтиламиноэтозол) и Проявитель NN (диэтиламиноэтанол + лактат кальция). Как указывается, при использовании Проявителя N можно печатать Рапидогенами вместе с кубовыми красителями. Применяя Проявитель NN при печати Рапидогенами, можно заменить кислое запаривание нейтральным. С этой же целью могут быть использованы смесь тиодигликоля, слабой кислоты и летучего вещества со слабой щелочной реакцией.⁸⁹

При помощи Рапидогенов можно получить окраски всех цветов, включая синий, фиолетовый, зеленый и коричневый. «Нафтолы» диазокомпоненты, а также аминокислоты, используемые для стабилизации диазосоединений в виде диазоаминосоединений, приведены в табл. VII. В качестве аминокислот, пригодных для стабилизации диазосоединений, применяются саркозин (VI), N-метилтаурин (VII), 4-сульфоантраниловая кислота (VIII), ее N-метильное производное (IX) и 5-сульфоалкилантраниловая кислота (X и XI).



⁸⁹ Lautz, St. Denis, франц. пат. 859710.

ТАБЛИЦА VII

Строение рапидогеновых красителей

Рапидоген	Нафтол	Диазокомпонента	Амино-кислота
Желтый G	AS—G	Основание прочно-красного KB	(VIII)
Желтый GS	AS—G	Основание прочно-красного KB	(VI)
Желтый GQ	AS—G	Основание прочно-красного RC	(VI)
Желтый 14Q	(I)	Основание прочно-красного TR	(VII)
Желтый PT	AS—G	<i>n</i> -Толуиладиазоаминотолуол	
Желтый 13Q			
Золотисто-желтый IGL	AS—L4Q ⁹⁰	Основание прочно-красного KB	(VI)
Золотисто-желтый IFJ		(II)	Основание прочно-красного RC
Золотисто-желтый R	AS—G + + AS—PH	Основание прочно-красного KB	(VI)
Оранжевый G	AS—D	Основание прочно-оранже- вого GC	(VIII)
Оранжевый IGN	AS—OL	Основание прочно-оранже- вого GGD	(XI)
Оранжевый IRR	AS—OL	Основание прочно-оранже- вого KD	(XI)
Оранжевый R	AS—PH	Основание прочно-алого GG	(XI)
Золотисто-оранжевый I2Q	AS—D	Основание прочно-золотисто- оранжевого GR	(XI)
Алый IL	AS—OL	Основание прочно-алого GG	(XI)
Алый R	AS—PH	Основание прочно-красного KB	(VIII)
Алый RS	AS—PH	Основание прочно-красного KB	(VI)
Красный GS	AS—D	Основание прочно-красного KB	(VI)
Красный G	AS—D	Основание прочно-красного KB	(VII)
Красный IGG	AS—LC	<i>o</i> -Толуидин-4-сульфодиметил- амид	(X)
Красный ITR	AS—ITR	Основание прочно-красного ITR	(XI)
Красный R	AS—OL	Основание прочно-красного RC	(VI)
Бордо IB	AS—BO	Основание прочно-красного B	(X)
Бордо RN	AS—D	Основание прочно-красного RL	(XI)
Коринф IB	AS—LT	Основание прочно-коринф IB	(IX)
Фиолетовый B	AS	Основание прочно-фиолето- вого B	(VI)
Красно-фиолетовый RR	AS—BO	6-нитро-4-метокси- <i>m</i> -толуидин	(XI)
Синий B, BN	AS	Основание прочно-синего BB	(VI) + + 50% (VII)
Морской синий IB	AS	Вариаминовый синий B	(VI)
Морской синий D	AS—D	Смесь Оснований прочно- синих *	(VI)
Синий R	AS	Основание прочно-синего RR	(VII)
Морской синий B	AS	Основание прочно-синего B	(VII)
Морской синий R	AS—BO	Основание прочно-синего RR	(VII)
		Основание прочно-синего BB	50% (VI) + + 50% (VII)
Зеленый B	AS—GR	Основание прочно-синего BB	(VI) + (VII)
Коричневый GN	AS + AS—G	Основание азокрасного RBS * + Осно- вание азосинего RR *	
Коричневый IB	AS—LB	Основание прочно-красного RC	(VI)
Коричневый IBR	AS—LB	<i>n</i> -Толуидин	(VI)
Коричневый IR	AS—BG	Основание прочно-алого GG	(XI)

Продолжение

Рапидоген	Нафтол	Диазокомпонента	Амино-кислота
Коричневый IRRN	AS—LB	Основание прочно-красного RL	(XI)
Оливково-коричневый IG	AS—LB	Основание прочно-оранже- вого GC	(VIII)
Черно-коричневый ITR	AS—BT	Основание прочно-красного ITR	(XI)
Черно-коричневый T	AS—BT	Основание прочно-красного RC	(VI)
Черно-коричневый IT	AS—BT + + AS—ITR	Основание азокрасного RC *	
Черный IT	AS—SR + (III)	Основание прочно-красного B (X)	
Черный MG	(IV)	Основание азосинего MG * и BD (Основание прочно-сине- го B и BB)	
Черный IG	AS—SR + (V)	Основание прочно-красного RL	(XI)

Рапидозоли. Рапидозолями называются смеси «нафтолов» и арил-диазосульфонов $Ar-N=N-SO_3Na$.⁸⁷ Для применения в печати они затираются в пасту с раствором едкой щелочи, нейтральным раствором хромата и крахмал-трагантовой загусткой. Проявление печати происходит при нейтральном запаривании в течение нескольких минут. В отличие от Рапидогенов, для Рапидозолей неприменимо кислое запаривание, так как для легкого образования свободного диазосоединения, которое в пасте реагирует с «нафтолом», необходим щелочной окислительный агент. Фирмой IG выпущены четыре Рапидозоля для печати. Строение их следующее:

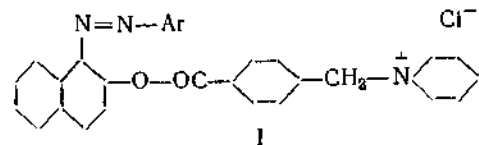
Рапидозоль	Нафтол	Диазокомпонента
Синий IB	AS	Вариаминовый синий B
Темносиний G	AS—D	Вариаминовый синий B
Темносиний RR	AS—D	Вариаминовый синий RT
Черный B	AS—OL	Вариаминовый синий B

Новым типом красителей для азоидной печати⁹¹ являются выпущенные фирмой Ciba Неокотоны (Неогенали фирмы Sandoz и Тиогенали фирмы Geigy). Они представляют собою водорастворимые красители, получаемые из пигментов при введении в последние групп, придающих растворимость и отщепляющихся в щелочной среде с образованием исходного пигмента. Неокотоны могут применяться для печати совместно с кубовыми красителями. Для печати Неокотонами рекомендуется следующий способ: на ткань наносят нейтральную печатную краску и производят нейтральное запаривание (7—15 минут), после чего ткань развернутым полотнищем проводят через холодную ванну, содержащую едкую щелочь,

⁸⁷ См. стр. 786.⁹¹ Ciba, ам. пат. 2095600, англ. пат. 480358; 482184; 512664.⁹⁰ Согласно BIOS Misc. 20 используются 5-метокси-производные нафтола AS—L4G.

хлористый барий и хлористый калий, моют, подкисляют разбавленной соляной кислотой при 70—80°, моют и мылуют.⁹²

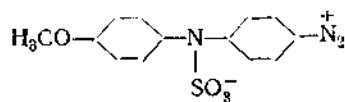
Неокотоны получают при обработке нерастворимых азопигментов ацетилирующими агентами, содержащими группы, придающие продуктам реакции растворимость в воде; например, 1-арил-азо-2-нафтол ацилируется *n*-хлорметилбензоилхлоридом в пиридине. Продуктом реакции является четвертичная аммониевая соль (I)⁹³



I

Для этой цели могут также применяться и другие ацетилирующие агенты, например 3-сульфо- и 3,5-дисульфобензоил хлориды в пиридиновом растворе. Установлено, что ацилированные производные арилов *p*-оксинафтойной кислоты содержат два ацильных остатка, причем один из них связан с оксигруппой, а второй с группой NH- (ср. действие хлористого цианура, упоминавшееся ранее). Неокотоны не получили широкого технического применения и мало используются в практике печати, вследствие трудностей, возникающих при работе с ними, и вследствие отсутствия заметных преимуществ перед Рапидогенами.

Уфимцев предложил методы получения водорастворимых пиридиновых солей эфиров азоидных красителей, применяя с этой целью хлорангидрид хлоруксусной кислоты в пиридине, или хлорангидрид никотиновой кислоты и иодистый метил.⁹⁴ Диазотированные сульфаминовые кислоты (например, типа II из Вариаминового синего)



II

при сочетании с «нафтолами» дают водорастворимые красители, пригодные для крашения хлопка, шерсти или шелка в нейтральном или слабокислом растворе.

При обработке разбавленной серной кислотой при 50—100° в течение нескольких секунд, они образуют нерастворимые азоидные красители.⁹⁵ Метод получения водорастворимых форм азоидных красителей, содержащих антрахиноновые остатки, из которых на волокне может быть регенерирован исходный пигмент, описан в гл. XXXIV (том II).

⁹² Graenacher, Reichart, Melland Textilber, 20, 288 (1939).

⁹³ Graenacher, Ackermann, Bruengger and Ciba, ам. пат. 2235480.

⁹⁴ ЖОХ 14, 600 (1941).

⁹⁵ Lantz, Teintex. 13, 191 (1948); ам. пат. 2500080.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЗОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ввиду большого технического значения азоидных красителей методы идентификации их представляют значительный интерес.⁹⁶

Обычный способ заключается в восстановлении пигмента и идентификации продуктов восстановления.⁹⁷

Пигмент может быть снят с волокна при помощи пиридина или концентрированной серной кислоты. В последнем случае происходит полное разрушение целлюлозы и переход пигмента в серную кислоту, откуда он может быть выделен при разбавлении. Хорошим растворителем для азоидных пигментов является этилендиамин; для восстановления красители растворяются в 60—70% этилендиамина и к горячему раствору добавляется гидросульфит.⁹⁸

Другим ценным растворителем при восстановлении гидросульфитом является водный диоксан; при значительном разбавлении диоксана водой осаждаются 1-аминопроизводные «нафтолов», а находящиеся в фильтрате диазосоставляющие идентифицируются в виде бензоильных производных при бензоилировании аминов непосредственно в полученном растворе.⁹⁹

При восстановительном расщеплении азоидных пигментов нитрогруппы одновременно восстанавливаются в аминогруппы; образующиеся при восстановлении *o*-нитроазокрасителей *o*-диамины могут быть выделены и идентифицированы в виде хиноксалинов; *n*-нитроазосоединения при восстановлении дают окисляющиеся *n*-диамины, которые при тщательной работе можно выделить в чистом виде.

Азоидные красители могут идентифицироваться при расщеплении их дымящей азотной кислотой; метод представляет особую ценность при анализе пигментов, содержащих нитрогруппу.¹⁰⁰ Продукты расщепления представляют собой диазонитраты, которые сочетаются с β -нафтолом и идентифицируются в виде соответствующих азокрасителей, и нитропроизводные «нафтольных» производных.

Диазосоставляющие, не содержащие нитрогрупп, при расщеплении красителей дымящей азотной кислотой нитруются, причем нитрогруппа становится в *para*-положение к диазогруппе и в *ortho*-, если *para*-положение занято. Азоидные красители, полученные из тех же диазосоединений, дают цветные реакции с различными реактивами (например концентрированной серной кислотой; пиридином с 4% раствором едкой щелочи; горячим концентрированным раствором едкой щелочи и сернистым натрием; раствором борной

⁹⁶ Cp. Rowe, J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 21, 189 (1938).

⁹⁷ См. Vesce, Microscopic Identification of Azo Dyes and Organic Pigments, Harman Color and Chemical Co., New Jersey; см. также Vesce в Mattiello's Protective and Decorative Coatings II, стр. 124, New York, 1942. Азидные и другие пигменты и лаки идентифицируются путем изучения микрокристаллической структуры кристаллов, перекристаллизованных из концентрированной серной кислоты.

⁹⁸ Clayton, J. Soc. Dyers Colourists 53, 178 (1937).

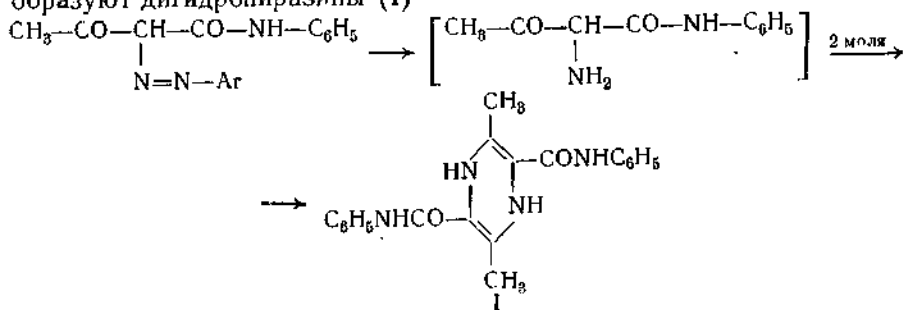
⁹⁹ Koch, Milligan, Anal. Chem. 19, 12 (1947); см. также Koch, Milligan, Zuckerman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 755 (1944).

¹⁰⁰ Burr, Rowe, J. Soc. Dyers Colourists 44, 205 (1928).

кислоты в серной, нитрующей смеси), которые характерны для данной диазокомпоненты, независимо от применяемого «нафтола».

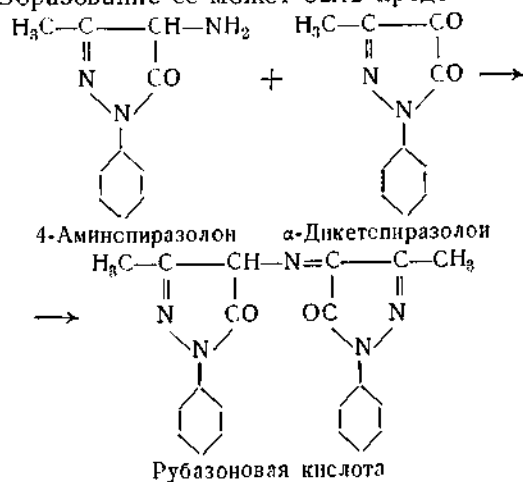
Для идентификации азоидных красителей применяется также определение спектров поглощения и формы кристаллов.¹⁰¹

Азо- и азоидные красители, производные арилидов ацетоуксусной кислоты, при восстановлении вместо ожидаемых аминокетонов образуют дигидропиразины (I)¹⁰²



Барр и Роу идентифицировали пигменты типа Ганза желтого как производные арилидов ацетоуксусной кислоты также при действии дымящей азотной кислоты; образующиеся диазонитраты переводились в β-нафтольные красители и идентифицировались, однако выходы диазонитратов оказались чрезвычайно низкими.

Пиразолонны не применяются для азоидного крашения, однако они являются весьма ценными компонентами для получения желтых и оранжевых пигментов. При восстановлении этих пигментов (равно как и азокрасителей, производных пиразолона) образуется не 4-аминопиразолон, а продукт его дальнейшего превращения — рубазоновая кислота. Образование ее может быть представлено схемой:



СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Возможности для получения различных азоидных производных являются совершенно неограниченными и до сих пор появляются многочисленные патенты, посвященные получению новых «нафтолов» и «оснований», несмотря на изобилие патентов, появившихся в течение предвоенной четверти века. Следует указать, однако, что наибольшая активность проявляется в области изучения новых и улучшения имеющихся способов получения стабилизированных диазосоединений и делается значительно больше попыток изменения свойств азоидных красителей за счет введения новых диазосоставляющих, чем за счет новых «нафтолов».

Интересным примером подобной попытки в ряду обычных Нафтолов AS является получение продукта конденсации β-оксинафтойной кислоты и 1-этил-4-метилового эфира 2-амино-гидрохинона, который, как указывается, дает прочные коричневые тона в комбинации со стойкой диазосолью Основания прочно-алого GG.^{102a}

Увеличение молекулярного веса арилидов о-оксикарбоновых кислот, содержащих сложные конденсированные системы, приводит наряду со значительным углублением цвета к увеличению субстантивности; изменение строения нафтола может производиться как за счет амина, так и за счет конденсированной с ним кислоты; так, β-оксинафтойная кислота может быть заменена аналогами антрацена, карбазола или бензокарбазола; анилин и простейшие амины могут быть заменены производными нафталина, антрацена, карбазола, пирена и хризена.¹⁰³ При конденсации β-оксинафтойной кислоты с аминопиреном и аминохризеном получают «нафтолы», представляющие интерес для получения коричневых, красно-коричневых и черных тонов.¹⁰³

Арилиды 3-оксифлуорен-2-карбоновой кислоты обладают более высокой субстантивностью по сравнению с 2,3-изомером и дают коричневые, оливковые тона и цвет хаки.¹⁰⁴ Продукт конденсации 2,7-диаминофлуорена с β-оксинафтойной кислотой и ацетоуксусным эфиром, как указывается, превосходит имеющиеся Нафтолы AS по субстантивности и прочности азоидных красителей.¹⁰⁵ «Нафтолы», обладающие высокой субстантивностью, получают при конденсации β-оксинафтойной кислоты с 2-амино-3-алкоксидифенилоксидом, замещенным в 6- или 7-положении атомом хлора, метильной или метоксильной группами (ср. Нафтол AS—S).¹⁰⁶

^{102a} Сiba, англ. пат. 634390.

¹⁰³ Ср. Сiba, англ. пат. 515381.

¹⁰⁴ IG, англ. пат. 494423.

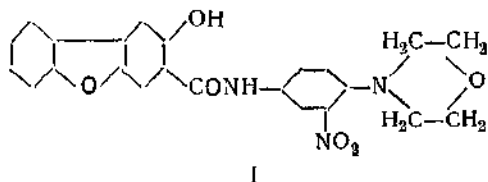
¹⁰⁵ Б. А. Порай-Кошиц, В. В. Перекалии, Промышленность органической химии 4, 165 (1937).

¹⁰⁶ IG, герм. пат. 718348.

¹⁰¹ Ср. BIOS 763.

¹⁰² Fierz-David, J. Soc. Dyers Colourists 45, 133 (1929).

Недавно описаны «нафтолы», содержащие остаток морфолина.¹⁰⁷ *n*-Нитрохлорбензол или 2,4-динитрохлорбензол конденсируются с морфолином, и *n*-нитрогруппа восстанавливается. Амин затем конденсируется с β-оксинафтойной кислотой или другой *o*-оксикарбоновой кислотой. Примером «нафтола» этого типа служит (I)

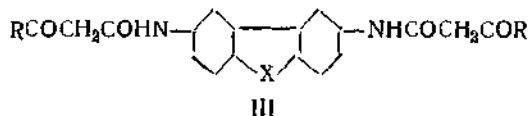
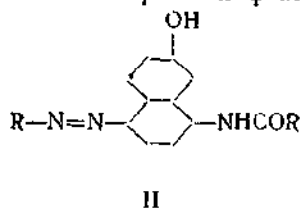


Как указывается, высокой субстантивностью к хлопку обладают продукты конденсации аминоарилпиридинов с β-оксинафтойной или аналогичными кислотами.¹⁰⁸

Другим примером гетероциклических аминов, конденсированных с β-оксинафтойной кислотой, является 2-амино-6-этоксипиридин¹⁰⁹ и аминоазофсантрон.¹¹⁰

В качестве компонент для азоидного крашения предложены некоторые соединения, не являющиеся ариламидами *o*-оксикарбоновых или β-кетокислот.

«Прочные черные тона» получают при применении в качестве азосоставляющей 3-амино-4-(2'-)нафталипазо-2-нафтола и сочетания с 4-нитро-1-амино-2,5-диметоксибензолом.¹¹¹ Другими примерами являются: (II);¹¹² ди- или триарилметаны, содержащие одну или больше оксигрупп и свободное для сочетания положение;¹¹³ 2-окси-2'-арил β-нафтазимида; окси-бенз-(α)-акридины¹¹⁴



Ввиду наличия очень небольшого числа технически доступных «нафтолов» для желтых тонов, были сделаны попытки получения

¹⁰⁷ Grimmel, Guenther and General Aniline and Film, ам. пат. 2408421; 2419932; англ. пат. 613130.

¹⁰⁸ Heilbron, Haworth, Hey and ICI, англ. пат. 518886; Kershaw, Kenneth, Saunders and ICI, англ. пат. 519437.

¹⁰⁹ Ciba, англ. пат. 578268.

¹¹⁰ IG, англ. пат. 451932; 461425; см. также Ogeth и др., ам. пат. 2465979; 2468457.

¹¹¹ Ciba, швейц. пат. 215051—8.

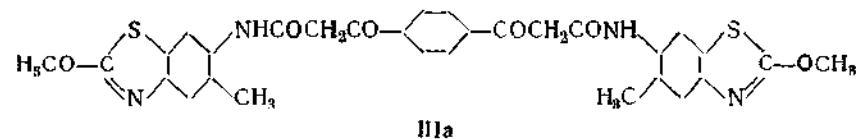
¹¹² du Pont, англ. пат. 499335—6.

¹¹³ Burawoy, Barclay, Thomson, англ. пат. 561302.

¹¹⁴ Ciba, англ. пат. 516585; Trepagnier and du Pont, ам. пат. 2373926; 2499800.

ариллидов β-кетокрбоновых кислот с улучшенными свойствами. Субстантивность их может быть повышена при введении гетероциклического кольца; имеется много патентов, относящихся к производным эфиров 2-индолилуксусной кислоты.¹¹⁵ 2-амино-3,6-диметоксибензофурана,¹¹⁶ amino-2-фенилбензоксазолов и фенилбензотиазолов,¹¹⁷ 5-амино-2-фенил-4-азимидобензола.¹¹⁸

Бис-ацилацетиламинопроизводные, содержащие трехядерную циклическую систему типа III, где X представляет собою двувалентный радикал, являются общим типом соединений, дающих желтые и оранжевые тона с хорошей прочностью.¹¹⁹ «Нафтол» (IIIa) имеет большое сродство к целлюлозе и дает прочные к свету желтые тона^{119a}



Описаны «нафтолы» типа Нафтола AS—G, в которых вместо остатка бензидина содержатся другие диамины (например, тиоанилин, диаминодифениловый эфир, аминобензоил-*l*-фенилендиамин, аминобензофенон).¹²⁰

Ариламида, которые не обладают достаточной субстантивностью для применения в гладком крашении, могут найти применение для печати в случае, если они обладают достаточной прочностью. Подобные примеры были приведены при рассмотрении Прочных рапидов и Рапидогенов; к ним можно добавить 3-хлор-4-этоксипиридинид и 4-циано-2,5-диалкоксиацетонацетанилид.¹²¹ Недостатки производных типа Нафтола AS—G, образующих при сочетании дисазокрасителями, могут быть устранены при использовании продуктов конденсации моноацилированных производных бензидина с ацетоуксусным эфиром. Соединения этого типа (например 4-ацетидамо-4'-ацетонацетидамо-3,3'-диметилдифенил) применяются для печати.¹²²

Хотя обычно указывается, что соединения, содержащие реакционноспособную метиленовую группу, применяются только для получения желтых тонов, при сочетании ацилацетиларилиамидов с диазотированным 2,5-бис-оксипиридилином или алкоксианилинами образуются прочные красные тона.¹²³ С диазотированными

¹¹⁵ IG, англ. пат. 512799.

¹¹⁶ IG, англ. пат. 540743.

¹¹⁷ Kuhlmann, англ. пат. 516851.

¹¹⁸ Ciba, англ. пат. 498051.

¹¹⁹ Dahlen, Zwilgmeyer and du Pont, ам. пат. 2059852.

^{119a} Francolor, англ. пат. 598985.

¹²⁰ Zitscher, Schmitt, ам. пат. 1580709; 1634090; 1594864.

¹²¹ ICI, англ. пат. 516689—90; Glahn, Bergstrom, ам. пат. 2453692.

¹²² Dahlen, Bigelow, Zwilgmeyer and du Pont, ам. пат. 2193553.

¹²³ Saunders and ICI, англ. пат. 513323.

Сафранинами арилыды ацетоуксусной кислоты образуют синие и зеленые тона.¹²⁴

При использовании субстантивных diaзосоединений обычный процесс азодного крашения может быть осуществлен в обратном порядке. Применяемые в этом случае амины должны обладать по крайней мере одним из перечисленных ниже качеств:

а) содержать группы из трех- или более пяти- или шестичленных циклов ароматического или гетероциклического ряда, связанных между собой таким образом, что молекула в целом образует длинную цепь конъюгированных двойных связей;

б) содержать группу $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ или циануровое кольцо;

в) содержать группы $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$ или $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}'$.

Далее, они должны содержать по крайней мере один атом азота, входящий в состав шестичленного кольца, четвертичный азот или остаток полигликолевого эфира.¹²⁵ Так, хлопок окрашивается в желтый или соответственно красный цвет при обработке холодными раствором diaзотированного 3-амино-7,8-бензакридина или аминобензофеназина и проявлении 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном. Аналогично, хлопок, пропитанный diaзосоединением из 9,10-(4'-аминофенилтриазоло)-4-азафенантрена (IV), окрашивается в красный цвет при проявлении β -нафтолом или Нафтолом AS и в желтый — при проявлении диацетоацетил-*o*-толидидом.

Среди новых аминов, предложенных в качестве «оснований» для азодного крашения, необходимо упомянуть: 3-хлор-1-аминоантрахинон, который, как указывается, образует окраски, «исключительные по яркости» и обладающие «экстраординарной прочностью к свету»;¹²⁶ а также ряд сульфонов (ср. Основание прочно-алого LG и Основание прочно-красного GTR);¹²⁷ арильные эфиры ортаниловой кислоты для ярких оранжевых тонов — высокой прочностью к свету;¹²⁸ амины, содержащие алкокси- и кетогруппы; в числе последних, например, 3-амино-2,5-диметоксацетофенон дает азодные красители, прочные к перекисям;¹²⁹ амины (например V), содержащие сульфон-*n*-бутиламинорные группы и применяемые для получения ярких красных тонов высокой прочности¹³⁰ (ср. Основание прочно-красного ITR); амины, содержащие фторсульфоновую группу для ярких, прочных к мытью тонов;¹³¹ амины, содержащие две сульфамидные группы (например VI);¹³² хлоралкильные эфиры

¹²⁴ IG, англ. пат. 492290; см. также Francolor, англ. пат. 632595.

¹²⁵ IG, англ. пат. 489429.

¹²⁶ FIAT 1313 III.

¹²⁷ Manchester Oxide Co.; Clayton, Vann, англ. пат. 546301; 546428; 546277—81.

¹²⁸ Kuhlmann, англ. пат. 497862.

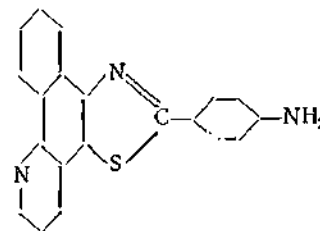
¹²⁹ IG, англ. пат. 516773.

¹³⁰ IG, англ. пат. 498534.

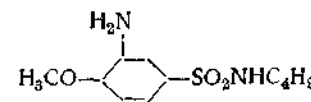
¹³¹ Lecher, Parker, Hofmann and American Cyanamid, ам. пат. 2427995; 2436697.

¹³² Kuhlmann, англ. пат. 518791.

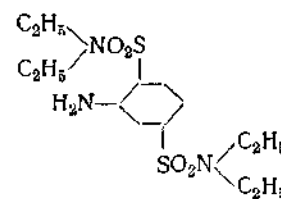
аминодифениламина для тонов, отличающихся исключительной прочностью и яркостью;¹³³ диаминодифенилдисульфиды, например (VII), для тонов, прочных к кипячению со щелочами;¹³⁴ амининдазолы для красно-коричневых тонов;¹³⁵ аналоги Основания проч-



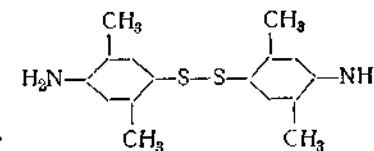
IV



V

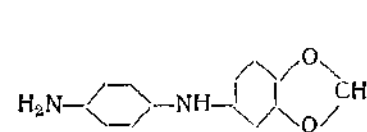


VI

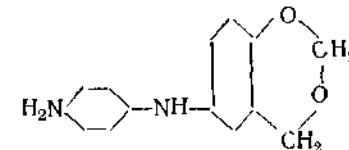


VII

но-синего ВВ, в которых остаток бензоила замещен остатком фурилы,¹³⁶ пиколинила, никотинила и аналогичными арильными группами;¹³⁷ *N,N*-дифенил-*N'*-(2,5-диэтокси-4-амино)фенилмочевину для синих тонов;¹³⁸ 2,7-диаминофенантренион для синих и сине-черных тонов;¹³⁹ 5-*N*-(*n*-амино)фениламино-1,3-бенздиоксол (VIII) для синих тонов;¹⁴⁰ 6-*N*-(*n*-амино)фениламино-1,3-бензодиоксан (IX)



VIII



IX

для фиолетовых тонов; 6-*N*-(*n*-амино)фениламино-1,4-бенздиоксан для темносиних и фиолетовых тонов;¹⁴¹ 1-арилазо-2-нафтолы типа

¹³³ Goulding, Parker, Denton and American Cyanamid, ам. пат. 2426576.

¹³⁴ Manchester Oxide Co. и др., англ. пат. 559784.

¹³⁵ Francolor, англ. пат. 599834.

¹³⁶ Markush and Pharma-Chemical Corp., ам. пат. 2074186.

¹³⁷ Gross and du Pont, ам. пат. 2439728.

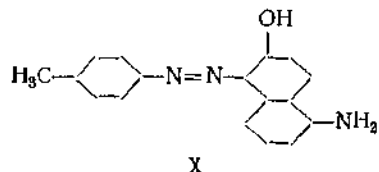
¹³⁸ Ciba, швейц. пат. 217227; см. также 220403.

¹³⁹ Никольюк, Промышленность органической химии 6, 581 (1939).

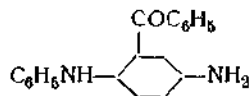
¹⁴⁰ Lecher, Goulding and American Cyanamid, ам. пат. 2409133.

¹⁴¹ American Cyanamid, ам. пат. 2409134; Conn, Adams, Goulding, ам. пат. 2419334; см. также ам. пат. 2501188.

(X), содержащие легко диазотирующуюся аминогруппу¹⁴² во втором ядре; тетраминофталоцианины для зеленых и зеленовато-синих тонов хорошей прочности¹⁴³ и, наконец, аминодифениламины (например XI), содержащие С-бензоильную группу для получения глубоких черных тонов.¹⁴⁴



X



XI

ПИГМЕНТЫ

Азодные красители^{145, 146} могут применяться в качестве пигментов для окраски лаков, масел, приготовления красок и паст для печати, окраски пластмасс и т. д. Они используются также в качестве пигментов для окраски вискозы в массе и при печати на текстильных изделиях пигментами. Некоторые азодные пигменты идентичны азодным красителям, получаемым на волокне; однако обычно различают два типа азодов, так как природа процесса азодного крашения ограничивает выбор обеих компонент, в особенности «нафтола». Требования, предъявляемые к прочности азодных красителей, различны в обоих случаях и обычно для приготовления азодных пигментов могут быть применены менее дорогие компоненты. В качестве азокомпоненты значительно чаще применяются β-нафтол, чем Нафтолы AS. Для приготовления желтых пигментов используются ацетоацетанилид (I) и его производные, в особенности м-ксилидид (II), 1-фенил-3-метил-5-пиразолон (III), 2,4-диоксихинолин, не применяемые в практике азодного крашения. Важное значение имеет физическое состояние частичек пигмента, причем оно определяется не только достижимой степенью измельчения пигмента. Должны также тщательно контролироваться условия сочетания, фильтрования и сушки, так как они влияют на цвет пигмента, равно как и на диспергируемость его в масле. Некоторые пигменты, например 2,4-динитробензолазо-β-нафтол, нельзя применять совместно с красным и оранжевым суриком,

¹⁴² Zwilgmeyer and du Pont, ам. пат. 2193996—8.

¹⁴³ Blackshaw, Haddock and ICI, англ. пат. 535935.

¹⁴⁴ IG, англ. пат. 512844.

¹⁴⁵ Относительно цветности, строения, свойств и идентификации нерастворимых азокрасителей см. литературу 96, а также Yates, Industrial Chemist 18, 107, 215 (1942).

¹⁴⁶ Относительно применения азодных пигментов для окраски лаков см. Walker, J. Oil Colour Chemists' Assoc. 30, 91 (1947). Общий обзор органических пигментов см. Mattiello, Protective and Decorative Coatings, т. II, New York, 1942.

ТАБЛИЦА VIII

Азодные пигменты

Пигмент	Диазокомпонента	Азокомпонента
Ганза желтый А супра; KG	Основание прочно-красного G, GL	(I) + (II)
Ганза желтый O; GA; GT	Основание прочно-красного G, GL	(I)
Ганза желтый GGR	99% Основания прочно-красного G, GL + 1% Основания прочно-бордо GP	(I)
Ганза желтый 3G	4-Хлор-2-нитроанилин	(I)
Ганза желтый 5G	80% Основания прочно-оранжевого GR + 20% Основания прочно-красного G, GL	(I)
Ганза желтый 10G (10GT, паста)	4-Хлор-2-нитроанилин	o-Хлор-(I)
Ганза желтый GE	99% 4-Хлор-2-нитроанилина + 1% Основания прочно-бордо GP	(I)
Ганза желтый GR	4-Хлор-2-нитроанилин	(II)
Ганза желтый R	Основание прочно-алого GG	(III)
Ганза желтый 3R	Основание прочно-бордо GP	o-Метил-(I)
Ганза желтый RN	Основание прочно-бордо GP	o-Метокс-(I)
Перманент желтый NCG	2,4-Дихлоранилин	Нафтол AS—G
Перманент желтый 5899	Основание прочно-красного TR	Нафтол AS—G
Перманент желтый NCR {Литоль прочно-желтый R}	Основание прочно-оранжевого OR	2,4-Диоксихинолин
Перманент желтый R	Основание прочно-желтого G, GC	n-Нитро-(III)
Перманент желтый 4R	Основание прочно-желтого G, GC	(III)
Спиннинг желтый GON	Основание прочно-красного TR	4-Хлор-2,5-диметокс-(I)
Спиннинг желтый RA	4,4'-Дихлор-2-амино-5-метилдифениловый эфир	Нафтол AS—G
Вулкан прочно-желтый G	3,3'-Дихлорбензидин	Метил-(I)
Вулкан прочно-желтый 5G	3,3'-Дихлор-5,5'-диметоксбензидин	(II)
Вулкан прочно-желтый GR	3,3'-Дихлорбензидин	(II)
Вулкан прочно-желтый R	o-Толлидин	(II)
Перманент золотисто-желтый G	Основание прочно-красного KB	Нафтол AS—G
Судан G	Анилин	Резорцин
Литоль прочно-оранжевый RN	2,4-Динитроанилин	β-Нафтол
Литоль прочно-оранжевый 3GL, 20% паста	3-Нитро-4-амино-1-бензотрифторид	β-Нафтол
Перманент оранжевый G	3,3'-Дихлорбензидин	(III)
Перманент оранжевый GTR	Основание прочно-оранжевого G, GC (98% + 2% анилина	Нафтол AS
Автол оранжевый	2-Хлор-л-толуидин	β-Нафтол
Спиннинг оранжевый GA	3-Бром-1-аминоантрахинон	2,5-Диметокси-(I)
Тускалин оранжевый GN	3-Хлор-6-нитроанилин	β-Нафтол
Пигмент оранжевый R	Основание прочно-алого G	β-Нафтол
Судан I	Анилин	β-Нафтол
Вулкан прочно-оранжевый GG	Основание прочно-синего B	(I)

Продолжение

Пигмент	Диазокомпоненты	Азокомпонента
Спиннинг оранжевый 4RN Перманент алый R	Основание прочно-оранжевого OC 3-Аминобенз-л-бутиламид	Нафтол AS—OL л-Толуидид β-оксинафтойной кислоты β-Нафтол
Литоль прочно-алый GRN, R, RB, RN; Ганза красный B	Основание прочно-красного G, GL	
Вулкан прочно-розовый G	4-Метил-3-аминобензоил-м-ксили- дид	Нафтол AS—E
Автол красный RLP Флаговый красный пиг- мент; Перманент крас- ный FFR	α-Нафтиламин Основание прочно-алого GG	β-Нафтол Нафтол AS
Перманент красный FRLL Гелио прочно-красный RBR	Основание прочно-алого GG м-4-Ксилидин	Нафтол AS—OL β-Нафтол
Литоль прочно-красный тонёр B	3-Амино-4-метоксибензилсуль- фон	o-Ксилидид β-окси- нафтойной кис- лоты м-Ксилидид β-оксинафтойной кислоты β-Нафтол
Литоль прочно-красный тонёр R	Основание прочно-алого LG	
Тускалин красный B Пара красный; пигмент красный B, RN	Основание прочно-красного B Основание прочно-красного GG	β-Нафтол β-Нафтол
Перманент красный FR Перманент красный F2R Перманент красный F4R Перманент красный F4RH Перманент красный FFR Перманент красный FRL	Основание прочно-желтого G, GC Анилин Основание прочно-алого G Основание прочно-красного TR 2,5-Дихлоранилин 2,5-Дихлоранилин	Нафтол AS Нафтол AS Нафтол AS—E Нафтол AS—TR Нафтол AS л-Толуидид β-оксинафтойной кислоты β-Нафтол Нафтол AS—D
Перманент красный GG Перманент красный L, FGR	2,4-Динитроанилин Трихлоранилин	β-Нафтол β-Нафтол
Перманент красный R Гелио красный RBL Перманент красный 4R Перманент красный 4RT Судан II Судан IV	2-Хлор-4-нитроанилин Основание прочно-красного G, GL Основание прочно-красного TR м-4-Ксилидин Основание прочно-гранатового GBC	β-Нафтол β-Нафтол Нафтол AS—TR β-Нафтол β-Нафтол
Автол красный GL Вулкан прочно-крас- ный B	Основание прочно-красного R 3,3'-Дихлорбензидин	β-Нафтол Этиловый эфир 1-фенил-5-пиразо- лон-3-карбоновой кислоты л-Метил-(III)
Вулкан прочно-крас- ный GF Киноварь масляная } Пигмент пурпурный }	Основание прочно-красного BB Основание прочно-красного BB	β-Нафтол

Продолжение

Пигмент	Диазокомпонента	Азокомпонента
Пигмент рубиновый FBH	Основание прочно-красного KB	4-Хлор-о-толуидид β-оксинафтойной кислоты Нафтол AS
Вулкан прочно-рубино- вый B Перманент кармино- вый FB	3-Амино-4-метоксибензанилид Основание прочно-красного ITR	Продукт конденса- ции Основания красного ITR и β-оксинафтойной кислоты
Перманент карминовый FB экстра, порошкооб- разный	Основание прочно-красного ITR	Нафтол AS—ITR
Бордо пигмент Перманент бордо F3R Перманент бордо FRR Вулкан прочно-бордо B Перманент фиолетов- ый FR	Основание прочно-бордо GP Основание прочно-красного B Основание прочно-красного RL 3-Амино-4-метоксибензанилид 2-Нитро-л-анизидин	Нафтол AS—D Нафтол AS—BO Нафтол AS—D Нафтол AS—BS Нафтол AS—BO
Синий 4022 Дианизидин синий Спиннинг хаки GV	Основание прочно-синего B Основание прочно-синего B Основание прочно-оранжево- го G, GC	Нафтол AS—BO β-Нафтол Нафтол AS—LB
Коричневый пигмент L878 Перманент коричневый B Перманент коричневый FG	o-Анизидин-4-сульфодибутиламид Основание прочно-красного TR Основание прочно-алого GO	Нафтол AS—LB Нафтол AS—ET Нафтол AS—BG
Спиннинг коричневый RA Спиннинг коричневый 5RV	л-Толуидин 3-Амино-4-метоксибензанилид	Нафтол AS—LB Нафтол AS—LB

так как сухие смеси их вследствие наличия в пигменте нитрогрупп способны воспламеняться, а при размоле смесей на шаровых мельницах происходят взрывы.¹⁴⁵

В табл. VIII приведено строение азоидных пигментов, выпускавшихся фирмой IG.¹⁴⁷ Другие фирмы выпускали аналогичные пигменты, соответствующие литолевым, ганза и перманент-пигментам под своими собственными наименованиями, например монолиты фирмы ICI. Вулкановые пигменты (фирмы IG) рекомендуются для окраски резины.

¹⁴⁵ См. стр. 800.¹⁴⁷ BIOS 961; Report 19, Textile Series, Office of the Quartermaster General, U. S. Dept. of Commerce.

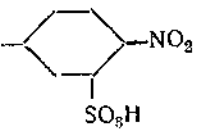
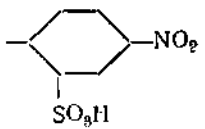
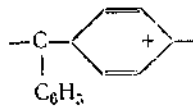
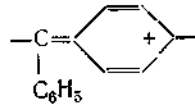
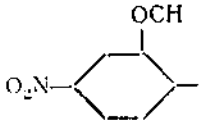
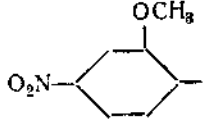
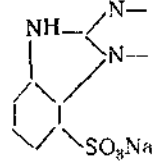
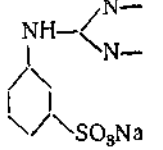
К. Венкатараман
ХИМИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор **К. Э. Ульман**
 Техн. редактор **Е. Я. Эрлих**
 Корректоры: **Р. Б. Мазурина** и
К. А. Ланская

Слано в производство 12/V 1956 г.
 Подписано к печати 5/XI 1956 г.
 Формат бумаги 60×92/16. Объем 53,42 уч.-изд. л.
 50,25 печ. л. М-44 59. Тираж 5000 экз.
 Цена 28 р. 20 к. Заказ 1232.

ЛЕНГОСХИМИЗДАТ
 Ленинград, Невский пр., 28

Министерство культуры СССР,
 Главное управление
 полиграфической промышленности.
 4-я тип. им. Евг. Соколовой.
 Ленинград, Измайловский пр., 29.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
5	18 св.	48	68
6	10 св.	промежуточные как	как промежуточные
158	15 св. (формула конечное ядро)		
177	3 св.	379 Whitson	379 Whiston
326	20 св.	красителей, в Катаюл	красителей. Катаюл
414	Рис. 15 (подпись)	идентичен	идентична
433	15 св.	стерильных	стирльных
436	5 св. (формула)		
511	6 св.	(<i>m</i> -ксилидин <i>R</i> -кислота)	(<i>m</i> -ксилидин → <i>R</i> -кислота)
563	11 св. (подпись под формулой)	Сульфон-п-цианин 3 <i>R</i> и <i>G</i>	Сульфон-цианин 3 <i>R</i> и <i>G</i>
615	формула XXV (первое ядро)		
663	формула VII (4-е ядро)		
714	9 св.	Дифенилхризюи <i>G</i> (<i>Cy</i> ;	Дифенилхризюи <i>G</i> (<i>Gy</i>
731	10 св.	солями	дiazосолями