

66746 107290
8-46
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
648.046.1 «СОЮЗМЕХПРОМ»

946

А. М. Я К О Б С О Н

ХИМИЯ

ОКСИДАЦИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

26
6
ВНЕШТОРГИЗДАТ
МОСКВА-ЛЕНИНГРАД 1937

01010001
246
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
«СОЮЗМЕХПРОМА»

МАЙ 1957

А. М. Я К О Б С О Н

ХИМИЯ

ОКСИДАЦИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

С ПРЕДИСЛОВИЕМ И ВВОДНОЙ ГЛАВОЙ
ПРОФ. А. М. БЕРКЕНГЕЙМА

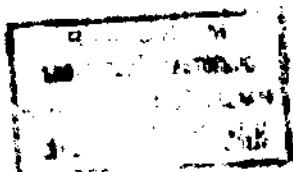
Глава «ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА
ОКСИДАЦИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ» состав-
лена совместно с доктором С. П. ЛУРЬЕ

ЛЕНИНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА
ИМ. А. С. ПУШКИНА
ВНЕШТРАНСОБЩ.
БССР

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

ВНЕШТОРГИЗДАТ
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД — 1937

22.



22.

ОТ АВТОРА

Изучаемые в настоящем руководстве оксидационные красители нашли широкое применение для крашения меха. Большинство из них до сего времени выпускается в продажу в виде различных зашифрованных марок под названием: «Урзолы», «Вульпулолы», «Фурсины» и т. п.

Засекречивание химического состава меховых красителей затрудняло доступ химии к процессам мехового крашения и служило препятствием на пути дальнейшего развития техники мехового крашения. — Умение окрашивать мех являлось достоянием отдельных мастеров — практиков, которые сохраняли в строгом секрете как методы окраски, так и применяемые красители.

Такое положение еще сейчас имеется на меховых предприятиях в капиталистических странах, чему еще способствует полукустарный характер этих предприятий. Но такое положение не может иметь место в Советском Союзе, где в течение последних лет бурными темпами из нескольких кустарных и полукустарных меховых мастерских дореволюционной России выросла новая отрасль индустрии — меховая промышленность, насчитывающая в настоящее время значительное количество крупных предприятий.

В соответствии с ростом меховой промышленности росла и потребность в оксидационных красителях.

Несмотря на увеличение потребности в меховых красителях, большинство из них меховая промышленность вынуждена была импортировать, так как не был известен их химический состав. Это обстоятельство со всей серьезностью поставило перед Центральной научно-исследовательской лабораторией Союзмехпрома задачу расшифровки немецких марок урзолов и подбора наиболее эффективного ассортимента меховых красителей. Не менее важными являлись задачи химического обоснования процессов, происходящих при крашении меха оксидационными красителями — контроль и рационализация красильной ванны и вообще подведение научной базы под процессы мехового крашения.

К разрешению этих задач приступила в 1930 г. Центральная научно-исследовательская лаборатория «СОЮЗМЕХПРОМА».

Работа по расшифровке урзолов и другие исследования по синтезу и изучению меховых красителей, которые проводились с тех пор непрерывно до настоящего времени, дают нам возможность уже сейчас систематизировать весь накопленный материал об оксидационных красителях, о методах их получения, методах анализа и химических процессах, происходящих в красильной ванне и на мехе при крашении оксидационными красителями и о самих методах крашения. Без сомнения этот материал, как первая попытка создать химию оксидационных красителей, страдает рядом существенных пробелов, и автор надеется, что дальнейшими исследованиями этот материал будет значительно дополнен.

При составлении настоящего руководства автор имел в виду, главным образом, читателей—инженерно-технических работников меховой промышленности, учащихся ВУЗ'ов и техникумов по меховой специальности, и поэтому материал расположен таким образом, чтобы дать вначале предварительное представление об основных оксидационных красителях, о методах их получения и их продуктах окисления, образование последних как мы видим ниже и является причиной появления окраски на мехе.

В руководстве подробно описываются физические, химические и колористические свойства наиболее изученных оксидационных красителей, для чего были использованы как имеющиеся в литературе материалы, так и материал проведенных нами исследований.

В книге специально выделена глава «Химический состав урзолов и методы их расшифровки» с целью ознакомить читателей с химическим составом отдельных марок урзолов и также с методами их расшифровки, так как до сего времени продолжают применять урзолы в рецептуре мехового крашения в том виде, в каком они выпускаются экспортирующими их иностранными фирмами.

Детальное изучение урзолов и других оксидационных красителей дало возможность разработать также методы их качественного и количественного анализа. Значительная часть этого материала приводится в главах «Методы качественного анализа оксидационных красителей» и «Методы количественного анализа оксидационных красителей».

Наиболее слабо представлен в руководстве материал по изучению химических процессов, происходящих в красильной ванне и на мехе при крашении оксидационными красителями, так как исследования в этой области далеко еще не закончены.

Весь основной материал настоящего руководства разработан с применением электронной теории проф. А. М. Беркенгейма.

Ясность, которую вносит эта теория в объяснение основных процессов химического превращения органических соединений, создает значительное преимущество ее применения. Электронная формула того или другого органического соединения дает возможность иметь суждение об его активности и следовательно о его способности окрашивать. Электронная теория несомненно окажет большую услугу исследователю при изучении химических процессов, происходящих при окислении оксидационных красителей.

В заключение автор выражает свою глубокую признательность проф. А. М. Беркенгейму за ряд ценных советов и помощь по оформлению и составлению настоящего руководства; С. И. Лурье—доценту Московского института тонкой химической технологии—за помощь, оказанную по электронному оформлению всего материала книги и по составлению главы «Основные методы синтеза оксидационных красителей»; А. К. Станисвскому, оказавшему существенную помощь автору в исследованиях по расшифровке урзолов путем подбора новейшего патентного материала и другими весьма ценными советами; сотрудникам Органического Сектора ЦНИЛ'а Д. С. Жуку за помощь при составлении главы «Методы количественного анализа оксидационных красителей» и Френкель Е. Б. за помощь по корректуре всего материала книги.

Автор.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга тов. Я к о б с о н а весьма нужна. В нашей текстильной промышленности уже давно забыли о мастерах-практиках, приглашавшихся в былые годы к нам из-за границы вместе с их секретами, которые они стремились держать втайне, но которые у них в конце концов выводили их российские помощники, чтобы, овладев секретами, еще крепче их оберегать.

В меховой промышленности дело почти до самого последнего времени обстояло еще хуже. Тут и сами колористы не могли понимать химической сущности дела крашения мехов, так как состав меховых красителей, названных позднее урзолами, являлся секретом и для них, ибо заграничные фирмы, которые и по сию пору эти краски для мехов под разными марками выпускают, тщательно скрывали их состав от всех. Пришла пора отделаться от этих секретов и в пушной промышленности. Союзпушнина, которая до самого последнего времени импортировала эти «урзолы», правильно поставила перед своей Центральной научно-исследовательской лабораторией задачу расшифровать все эти урзолы, чтобы покончить навсегда с секретами и с необходимостью импортировать нужные ей красители из-за границы. Тов. Я к о б с о н был одним из главных работников, которому эта столь важная, трудная задача была поручена, и им-то она в значительной степени успешно и разрешена. Но тов. Я к о б с о н пошел дальше. Он не только разработал методику для расшифровки этих секретных урзолов и не только установил методы их качественного и количественного анализа, но и счел необходимым и не менее важным изучить также и те процессы, которые имеют место в красильной ванне при крашении меха этими урзолами, относящимися, как оказалось, к так называемым оксидационным красителям. Он поставил себе целью найти методы контроля крашения мехов и рационализации этого крашения.

Для всех причастных к этому делу стало ясно, что необходимо подвести научную базу под процессы, происходящие в ванне при крашении. Но тут-то т. Я к о б с о н встретился с очень серьезными затруднениями: дело заключалось не в том, чтобы толь-

ко расшифровать заграничные секреты, но чтобы изучить и самую сущность крашения оксидационными красителями и самую их структуру, которую далеко еще нельзя было считать вполне установленной в химии красящих веществ. Эта область является одной из труднейших и запутаннейших в химии органических соединений, и, несмотря на многочисленные работы и исследования весьма крупных химиков, в этой области осталось еще очень и очень много невыясненного и темного. Как это следует из самого названия оксидационных красителей, процесс крашения этими красителями относится к окислительно-восстановительным процессам. Ясно, что для полного выяснения того окислительно-восстановительного процесса, который имеет место при крашении, надо ясно понимать самую сущность окислительно-восстановительного процесса в химии вообще. Между тем теория строения органических соединений, царившая до сего времени монопольно во всех частях органической химии, не может, как следует, объяснить много случаев восстановительных процессов. Она не в состоянии объяснить строение молекул многих важных красителей, не может объяснить и сущность и строение так называемых молекулярных соединений, с которыми мы так часто имеем дело при крашении мехов.

Встретившись со всеми затруднениями и вопросами, на которые то и дело приходится наталкиваться в этой области, которая его заинтересовала, тов. Якобсон обратился за помощью ко мне, как автору одной из новых теорий строения органических соединений, основанной на современных взглядах строения материи, и оказалось, что воззрения развиваемой мной теории, может быть, в самом деле могут внести большую ясность в темные вопросы крашения мехов и в первую очередь в вопросы строения молекул различных оксидационных красителей. Будучи весьма загружен я, к сожалению, не мог взять на себя обязанность оказать тов. Якобсону нужную помощь и проредактировать всю его книгу. Но, понимая всю важность того, чтобы эта нужная книга, в которой так сильно нуждаются работники меховой промышленности, занимающиеся окраской меха, появилась, я старался не отказывать тов. Якобсону в посильных советах и помощи при составлении им его книги и прежде всего просил доцента С. И. Лурье, являющуюся моей помощницей по занимаемой мной кафедре, переработать ряд глав книги на основах электронной теории, мной развиваемой, и написать для этой книги на основе этой теории главу «Основные методы синтеза оксидационных красителей». В дополнение к этому я лично составил одну из вступительных глав «Основы электронной теории в химии органических соединений», в которой сжато изложены наиболее существенные моменты моей теории. Это было необходимо для лучшего освещения всего того обширного материала, который изложен во всех главах книги.

Мне кажется, что многое в самом деле сделалось яснее, чем это было без электронной теории, но конечно, не все: немало остается вопросов, которые еще должны быть разработаны и даже экспериментально проверены. Многие формулы строения соединений, относящиеся к оксидационным красителям и установленные первоклассными химиками, должны быть пересмотрены, например, строение апосафранина, сафранина, азиана и др., структура которых по сию пору еще окончательно не установлена.

Самую сущность появления окраски быть может лучше прежнего удастся объяснить, если принять во внимание поведение электронов по местам двойных связей и равно тех ионов или групп, которые входят в состав молекулы окрашенного вещества или красителя. В последнем случае легко будет понять и причину изменения тона окраски параллельно с величиной таких групп и т. д.

Все эти вопросы, надо надеяться, тов. Якобсон разберет уже в следующем издании своей книги. А пока хочу выразить уверенность, что книга тов. Якобсона будет иметь успех и принесет ту пользу, в которой так нуждается дело крашения мехов.

Проф. А. М. Беркенгейм

ВВЕДЕНИЕ

Красителями называют окрашенные органические или минеральные соединения, способные при известных условиях давать окраску различным материалам и предметам.

Окраска органических соединений по теории Витта объясняется наличием в них хромогорных групп, т. е. групп

$—N=N—$ (азо-группа), $>C=O$ (карбонильная группа), $\begin{array}{c} | \quad | \\ N=N \\ | \quad | \end{array}$ (азиновая группа), $=NH—$ (иминная группа), $—NO_2$ (нитрогруппа) и другие.

Наличие хромофорных групп в тех или иных органических соединениях обуславливает их хромогенные свойства, т. е. их окраску. Способность же окрашивать другие тела эти соединения получают лишь при введении в них ауксохромных групп, под которыми подразумевают группы NH_2 , OH , OSN_3 , OS_2H_5 и др.

Теория Витта хотя в основном и объясняет свойства многих органических красителей и является общепринятой в химии красящих веществ, не может все-таки дать объяснение ряду фактов появления и изменения окраски. В дальнейшем был разработан ряд новых теорий, в которых сделана попытка видоизменить теорию Витта и расширить пределы ее применения. Из этих теорий интересно отметить мерихиноидную теорию Вильштеттера, а также теории А. Ганша, Буrowого и других исследователей.

Большинство изучаемых нами оксидационных красителей в отличие от других красителей не есть окрашенные соединения, так как они не содержат хромофорных групп, и следовательно название краситель не совсем точно определяет химическую структуру таких соединений. Однако эти соединения обладают замечательной способностью легко переходить в красящие вещества при действии на них окислителями. Обычно это превращение происходит в красильной ванне в процессе крашения и отсюда название — оксидационные красители.

К числу оксидационных красителей относятся ароматические амины, окси-амины, многотомные фенолы, amino-производные карбазола и др.

Все эти соединения являются полуфабрикатами в целом ряде

производств, как например в производстве азо-, сернистых, кубовых красителей, в производстве лекарственных соединений, фотохимикалий и в других. Как красители они нашли применение, главным образом, для крашения меха, так как они позволяют производить окраску при наиболее благоприятных для меха условиях.

Начало применения оксидационных красителей для крашения меха относится к концу прошлого столетия. До этого мех окрашивался исключительно естественными красителями, как например, чернильными орешками, сумахом, относящимися к группе таннинов и образующими синие, черные, зеленовато-черные и синеvато-черные окраски, кампешем, окрашивающим в соединении с солями алюминия в фиолетовую окраску, с солями меди — в синюю, с солями железа и хрома — в черную.

Впервые в 1889 г. Е. Эрдман предложил применять для окраски человеческого волоса и меха *p*-фенилен-диамин, который в присутствии окислителя образует ряд продуктов окисления хиноидной структуры, обладающих интенсивными колористическими свойствами, благодаря чему *p*-фенилен-диамин получил название оксидационного красителя и до настоящего времени является наиболее интересным красителем для меха.

В 1895 г. в Германии начинает появляться целый ряд оксидационных красителей, выпускаемых в виде различных зашифрованных марок Берлинским обществом анилиновых красок под названием «Урзол», фирмой Кассела — под названием — «Фурол».

Немного позднее другая немецкая фирма «Майстер-Люциус и Брюнинг» распространяет значительное количество марок меховых красителей под названием «нако».

Впоследствии производство оксидационных красителей в Германии было объединено фирмой И. Г. Фарбениндустри, которая присвоила им название «Урзолы».

Лишь в течение последнего десятилетия оксидационные красители начинают производить в США, в Англии и Швейцарии. В Советском Союзе производство оксидационных красителей впервые поставлено было на Бутырском заводе Анилобъединения в Москве, как например: «Меховой черный «Д» (*p*-фенилен-диамин основание), «Меховой черный «ДС» (*p*-фенилен-диамин сульфат), «Меховой коричневый «Т» (*m*-толуилеи-диамин), «Меховой коричневый «А» (*p*-амидо-фенол хлоргидрат).

Значительно большая часть урзолов продолжала оставаться нерасшифрованной.

Проведенными нами исследованиями удалось в настоящее время установить химический состав всех основных марок урзолов, применяемых в рецептуре мехового крашения, и при дальнейшем изложении мы более подробно ознакомим читателя с химическим составом и свойствами урзолов.

Прежде чем перейти к описанию отдельных представителей оксидационных красителей и их свойств, ознакомим читателя с основными методами синтеза оксидационных красителей в изложении новейших взглядов ионной теории, а также с основами электронной теории в химии органических соединений.

ГЛАВА I

**ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ В ХИМИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

При взаимодействии двух электронейтральных атомов и образовании ими какой-либо молекулы имеет место смещение одного или нескольких электронов с системы одного атома к системе другого атома. С того атома, чья атомная система менее устойчива, электроны переходят на тот атом, чья система более устойчива, причем более устойчивым следует считать тот атом, которому присуще большее количество валентных электронов. Таким образом, при взаимодействии атома натрия с атомом хлора электрон с атома Na переходит на атом Cl, ибо в системе атома Na имеется один валентный электрон, а в системе атома Cl—7. Если системы обоих реагирующих атомов резко отличаются одна от другой по своей устойчивости, имеет место прямой переход валентных электронов от менее устойчивого атома к другому более устойчивому атому и образуются два иона — положительный, из системы менее устойчивого атома, и отрицательный, из системы более устойчивого, и оба эти иона далее электростатически стягиваются между собой. В этом случае говорят о гетерополярной связи между обоими прежними атомами.

Но если системы соединяющихся атомов менее резко отличаются одна от другой по количеству валентных электронов и, следовательно, по своей устойчивости, имеет место лишь перетяжка одного, двух или трех валентных электронов с менее прочной атомной системы к более прочной, но не полный их переход от одного атома к другому.

Однако и в этом случае условно говорят, что один атом по отношению к другому зарядился положительно, а другой — отрицательно, хотя полного перехода валентных электронов от одного к другому и не произошло.

Например, когда атом углерода соединяется с атомами хлора, с атома углерода перетягиваются электроны к атомам хлора и образуется молекула четырех-хлористого углерода, формула

которого изображается таким образом: $C \cdots Cl$. Аналогичное имеет место, например, при образовании молекулы перекиси марганца, которая изображается электронной формулой— $Mn O_2$. В этих случаях полного перехода электронов с атомов С или Мп соответственно к атомам хлора или кислорода не происходит, и поэтому связь между обоими соединяющимися атомами считается не полярной в отличие от гетерополярной в молекуле NaCl.

Важно отметить, что при суждении о большей или меньшей относительной прочности каждого из соединяющихся атомов, кроме относительного количества валентных электронов, присущих его атому, имеет значение и относительная величина их атомных радиусов, или, если соединяются между собой уже два готовых иона, — относительные размеры радиусов этих ионов. Если, например, соединяются между собой два атома двух элементов, стоящих в одной вертикальной группе системы Менделеева, то от того атома отходит валентный электрон, чей радиус относительно больше, и отходит к тому атому, чей радиус относительно меньше. В этом случае понятно, что та атомная система прочнее, чей радиус меньше, и та система менее прочна, чей радиус больше. То же касается и отдельных ионов. Например, при действии свободного хлора на ион Sn в последнем два остающиеся в ионе олова Sn валентных электрона перетягиваются к двум атомам хлора.

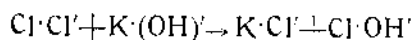
О размере радиуса атома или иона можно судить по таблицам соответствующих радиусов, которые уже установлены работами Goldsmid'a, Pauling'a и др.

Все сказанное одинаково относится к атомам или ионам всех элементов периодической системы, в том числе и к атому углерода. Рассмотрим, например, случай взаимодействия атома углерода с атомами водорода: так как в системе атома углерода имеется четыре валентных электрона, а в системах атомов водорода лишь по одному, то от атомов водорода электроны оттягиваются к атому углерода, и поэтому мы теперь условимся изображать систему углеродного атома $C^{(4)}$, а атомов водорода H , т. е. в виде ионов, хотя полного перехода и не происходило, а образующуюся молекулу в виде $C^{(4)}H_4$.

Как уже указано, мы вовсе при этом не разумеем, что электроны с водородов полностью переходят к системе атома углерода, а они лишь отходят ближе к последнему и подальше от первого, и все атомы поляризуются.

Если соединяются два совершенно одинаковых атома, например, два атома водорода или два атома хлора и т. д., то ясно, что системы обоих атомов равноценны, и следовательно, электроны с обоих атомов хотя и отходят с их нормального положения в атоме, но в одинаковой в обоих атомах степени; в этом случае полагают, что электроны с каждого атома, оттянувшись по направ-

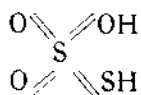
лению к другому, останавливаются по середине между обоими атомами и, таким образом, связывают их между собой. Однако мы можем условиться изобразить систему молекулы, например, хлора таким образом $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot$ и, именно, на том основании, что если молекула хлора Cl_2 будет реагировать, например, с молекулой $\text{K} \cdot \text{OH} \cdot$, то и произойдет разрыв молекулы Cl_2 на ионы $\text{Cl} \cdot$ и $\text{Cl} \cdot$ причем каждый из образующихся ионов электростатически соединится с противоположно заряженным ионом молекулы $\text{K} \cdot \text{OH} \cdot$.



Переходя к молекулам органических соединений, мы должны указать, что, конечно, никакой принципиальной разницы между атомами углерода и атомами других элементов быть не может. Следовательно при образовании химического соединения между атомами углерода и атомами любого другого элемента имеет место, правда, не полный переход, но во всяком случае отход валентных электронов от атома углерода или, наоборот, к атому углерода от атомной системы или, наоборот, к атомной системе с ним реагирующей.

Таким образом метан, как мы уже указывали, должен быть изображен таким образом: $\text{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \text{H} \cdot$, а угольный ангидрид $\text{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot$, четырех-хлористый углерод $\text{C} \cdot \cdot \cdot \cdot \text{Cl} \cdot$ и т. д.

Но в отличие от других элементов в углероде, находящемся по середине первого ряда периодической системы, мы можем отметить особенно сильно выраженную способность его атома соединяться с другим таким же атомом углерода. Подобное мы имеем и в некоторых других элементах, например, в кремнии и боре, в менее резком состоянии — у азота, серы. Например, в молекуле гидразина соединены два атома азота, в молекуле серноватистого-кислого натрия оба атома серы связаны между собой



Рассмотрим, каким образом мы можем представить себе электронное строение, например молекулы этана $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$. Конечно от каждого из атомов Н перетягивается его электрон к тому атому углерода, к которому он примыкает, и следовательно мы условно можем эти атомы водорода считать ионами положительными, а по отношению к ним соответствующие атомы углерода — отрицательными. Но возникает вопрос, как представить себе связь обоих атомов углерода между собою. Ясно, что ни от одного, ни от другого атома углерода перетянуться соответствующие электроны к другому атому углерода не могут, и в этом случае так же, как мы видели в случае связи между двумя одинаковыми атомами Н или атомами Cl и т. д., мы можем себе

представить, что соответствующие электроны оттягиваются от своего атома-хозяина к другому, и оба электрона обоих атомов останавливаются посередине между ними. Однако и в этом случае мы условно, как в случае $H \cdot H'$ или $Cl \cdot Cl'$, можем изобразить молекулу этана таким образом $H_3C''' - C''' \cdot H_3$.

И в самом деле, если на молекулу этана мы действуем молекулой хлора $Cl \cdot Cl'$ и получим молекулу хлористого этила, то уже эти молекулы мы определенно можем изобразить таким образом: $H_3C''' - C''' \cdot H_3 \cdot Cl'$, т. е. первый атом углерода по отношению ко второму атому углерода будет отрицательным, а второй по отношению к первому — положительным ионом. Не надо забывать, что в этом случае мы условно называем ионом заряженный или полярный атом.

Молекулу уксусной кислоты $CH_3 \cdot COOH$ мы на этом основании должны изобразить таким образом: $C'''H_3 - C''' \cdot OOH$, что понятно без особого разъяснения.

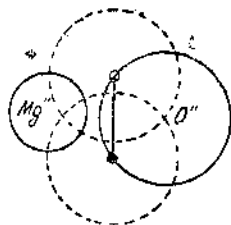
Особый интерес представляет собою вопрос о так называемых двойных и тройных связях в молекулах соединений как минеральных, так и органических, в особенности же органических.

Двойную связь и соответственно тройную связь следует себе представлять таким образом, что от системы одного атома сразу оттянулись к системе другого атома два или три электрона.

Можно понять свойство таких двойных или тройных связей, если каждый атом или ион представлять себе в виде шара определенного радиуса. Когда с одного такого атомного шара два электрона перешли на другой, то они, взаимно отталкиваясь, должны разместиться на концах диаметра второго атома или шара, так как они, взаимно отталкиваясь, и должны занять наиболее отдаленное положение один от другого, т. е. именно на концах диаметров с другого атомного шара.

Так было бы, если бы мы могли предположить, что электроны с одного атома полностью переходят к другому атому. Но мы уже знаем, что имеет место только некоторое определенное смещение электронов одного атома к другому, а не полный переход их. В этом случае первый атом, с которого электроны отошли, еще тянет их к себе, не допуская полного перехода их к системе другого атома, следовательно к концам диаметра этого другого атома электроны не переходят, а как бы смещаются к концам определенной хорды атомного шара второго атома. Вот как, например, мы можем себе представить молекулу MgO (см. рис.).

На этой хорде сблизившиеся электроны стремятся взаимно оттолкнуться, но оттолкнуться не могут и остаются в особом напряженном состоянии. Это и есть так называемое нап



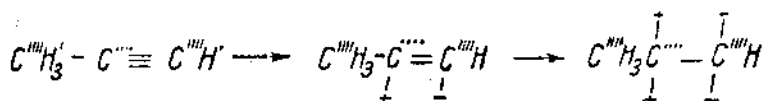
женное состояние двойной связи (Tension) Ad. Bayer'a.

Это напряженное состояние приводит к сравнительно легкой способности двойной связи разрываться, т. е. как бы частично диссоциироваться с образованием одной простой связи, свободного положительного заряда на одном атоме и свободного отрицательного на другом.

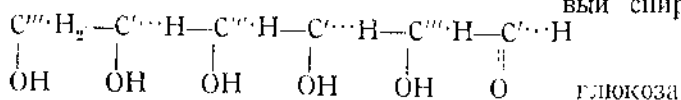
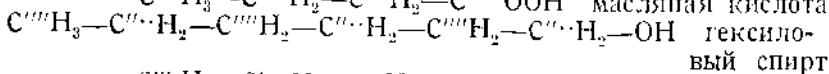
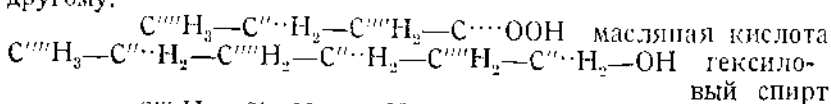


И это делает понятной способность так называемых не предельных молекул к реакциям присоединения. Этим же напряженным состоянием электронов при двойной связи, как мы увидим дальше, и объясняется образование молекул окрашенных (так называемых хромофорных групп красителей).

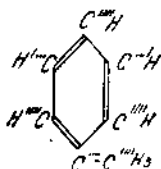
То же следует сказать о тройной связи.



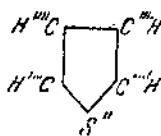
Когда связывается между собой целая цепь углеродов, следует представлять себе чередование положительно заряженных углеродных ионов с отрицательными по отношению одного к другому.



Особый интерес представляет собою способность органических молекул образовывать вместо цепей замкнутые системы атома в виде колец или циклов: бензольное кольцо, тиофеновое, тетраметиленовое, триметиленовое и т. п. кольца. В этом случае, конечно, надо полагать имеет место то же чередование противоположно заряженных углеродных атомов.



Молекула
толуола



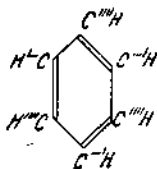
Молекула
тиофена



Молекула
тетраметилен

ДЕП

Молекулу бензола надо представить себе таким образом.



В этом случае мы только условно составляем чередование зарядов, в сущности же надо представлять себе дело так же, как в случае этилена $C'''H_2 = C'''H_2$. Может быть также речь о том, что имеет место переплетение более тесное между углеродными атомами, находящимися в так называемом парало-положении один к другому.

При этой формуле строения бензола (так называемая Арм-строновская формула) более понятно отличие свойств молекулы бензола по сравнению со свойствами молекулы этилена: здесь мы имеем дело не с напряженным состоянием двойной связи как в этилене, а с более устойчивым скелетом бензольного ядра, которое характеризуется свойствами как бы предельной молекулы.

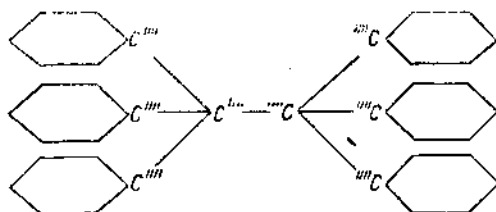
Мы видели, как следует с точки зрения электронной теории представлять себе образование всякой, в том числе органической, молекулы. Это дает возможность понимать и всевозможные типы химических реакций — при взаимодействии между собою атомов, образующих молекулу, и при взаимодействии двух готовых молекул.

Прежде всего надо уяснить себе то положение, что немислимо взаимодействие между двумя молекулами без предварительной полной или частичной диссоциации каждой из них, при которой молекул отрываются, диссоциируют либо отдельный ион, либо группы ионов, или так называемые радикалы. Такая диссоциация происходит как вследствие взаимно отталкивающего действия друг на друга одноименных ионов, входящих в состав сложной молекулы, так и вследствие толчков или ударов на данные молекулы со стороны молекул среды, в которой происходит взаимодействие между этими молекулами. Например, в молекуле уксусной кислоты $C'''H_3-C'''-OON$ ион H^+ диссоциирует прежде всего вследствие отталкивающего действия на него положительного иона C''' , примыкающего к тому же иону O'' , с которым связан ион H^+ . С другой стороны эта диссоциация находится в зависимости от молекулы воды, если мы берем раствор уксусной кислоты в воде. Удары молекулы воды ведут к большему или меньшему отрывам, т. е. к большей или меньшей диссоциации ионов H^+ в водном растворе уксусной кислоты. Легко понять, что если мы вместо молекулы уксусной кислоты возьмем раствор

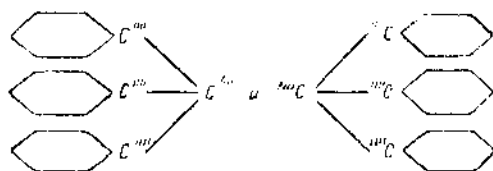
три-хлоруксусной кислоты $C^{\text{IV}} \cdots Cl^{\text{V}}_3 - C^{\text{IV}} \cdots OOH^{\text{I}}$, такая диссоциация ионов водорода должна быть сильнее выражена, чем в молекуле уксусной кислоты.

В самом деле ион C^{IV} отталкивает в молекуле ион C^{IV} , этот последний вследствие этого более приближается к иону O^{II} и, следовательно, связанному с последним иону водорода и заставляет последний легче диссоциироваться.

В самом деле степень диссоциации три-хлоруксусной кислоты в весьма значительной степени превышает диссоциацию ионов H^{I} в молекуле уксусной кислоты. В молекуле гекса-фенил-



этана имеет место диссоциация обеих половин молекулы с образованием сложных ионов.



И это нам хорошо объясняет свойства гекса-фенил-этана. Нам понятно, что в молекуле метилового спирта мы можем представить, что легче может диссоциировать ион $(OH)^{\text{I}}$, а не ион H^{I} гидроксильной группы: в самом деле ион H^{I} отталкивает больше ион $(OH)^{\text{I}}$, чем ион H^{I} .

Итак в большей или меньшей степени во всех органических молекулах тоже имеет место определенная диссоциация простых или более сложных ионов, как это происходит в молекулах минеральных. Конечно, в молекулах органических эта диссоциация слабее, чем в минеральных уже потому, что ионы углерода, обладающие большим количеством положительных или отрицательных зарядов, связываются между собой с другими ионами, входящими в состав органической молекулы, крепче чем это имеет место в неорганической молекуле, где ионы имеют соответственно меньшее количество зарядов, чем углеродные ионы. Но известную последовательность в степени диссоциации мы наблюдаем и в минеральной молекуле: ион Na^{I} в молекуле $Na^{\text{I}}Cl^{\text{V}}$ диссоциирует в большей степени, чем ион Mg^{II} в молекуле

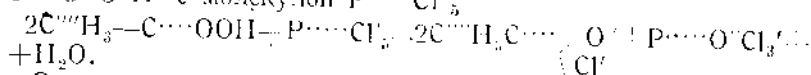
$Mg^{++}Cl_2^-$ и ион Mg^{++} больше, чем ион Al^{+++} в молекуле $Al^{+++}Cl_3^-$; в молекуле $C^{++++}Cl_4^-$ степень диссоциации выражена еще слабее, но обязательно имеет место.

Идея об обязательной диссоциации ионов как в минеральных, так и в органических молекулах мы можем усвоить при изучении процесса взаимодействия молекул между собою. Мы должны различать два основных типа реакций при всяком химическом процессе: реакции электростатические и реакции электродинамические. Первый тип реакций, т. е. электростатические реакции, нам понятны из предыдущего.

При взаимодействии двух различных молекул между собою имеет место, как мы уже знаем, диссоциация обоих видов молекул с образованием двух сортов ионов. Далее имеет место новая увязка ионов между собою, если только возможно образование из имеющихся сортов ионов новых молекул, в которых эти ионы были бы более прочно увязаны между собою, чем в исходных молекулах, т. е. если могут получиться типы молекул менее диссоциированные.

Это в одинаковой степени относится и к молекулам минеральным и к молекулам органическим.

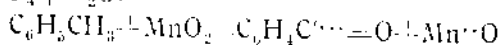
Пусть реагирует молекула уксусной кислоты $C^{++++}H_3-C^{++++}O''O''H^-$ с молекулой $P^{++++}Cl_3^-$.



Здесь процесс электростатический происходит потому, что ион $(OH)^-$, который был в молекуле уксусной кислоты связан с ионом C^{++++} , переходя к пятизарядному иону P^{++++} , увязывается с ним прочнее, чем он был увязан с ионом C^{++++} . Происходит электростатический процесс с выделением тепла; образуется система более прочная.

Но при взаимодействии двух сортов молекул возможны и другие химические процессы, так называемые электродинамические. В этом случае имеет место и изменение самых зарядов ионов, составляющих исходные молекулы, после их предварительной диссоциации, а не только их обмена между собою. Например, пусть реагирует между собой молекулы $Sn^{++}Cl_2^-$ и $Fe^{+++}Cl_3^-$. Мы получаем процесс $SnCl_2^- + 2FeCl_3^- \rightarrow Sn^{++++}Cl_4^{--} + 2Fe^{++}Cl_2^-$. Ион Sn^{++} , потеряв еще два валентных электрона ему присущих, образовал ион Sn^{++++} , и оба иона Fe^{+++} , приобретая по одному электрону, образовали два иона Fe^{++} .

Совершенно то же самое мы имеем и в случае взаимодействия органической молекулы, например молекулы толуола $C_6H_5CH_3$ с молекулой $Mn^{++++}O''_2$. Процесс этот идет хорошо при наличии серной кислоты, образующей с молекулой $Mn^{++++}O''_2$ молекулу $Mn^{++++}SO_4 + H_2O$.



При действии окислителя на гидрохинон мы получаем молекулу хинона; при этом не только имеет место перезарядка ионов, но и перегруппировка зарядов отдельных углеродных ионов в бензольном кольце.

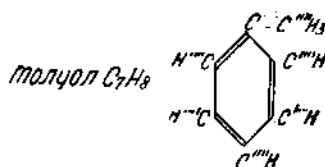
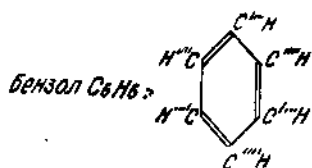
Преимущество новых взглядов постепенно выясняется во всем ходе дальнейшего изложения.

Проф. А. М. Беркенгейм

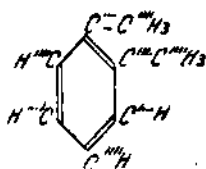
ГЛАВА II

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКСИДАЦИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

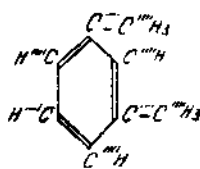
Основным сырьем для синтеза оксидационных красителей являются продукты сухой перегонки каменно-угольной смолы, как-то: бензол, толуол.



Ксилол— C_8H_{10} , существующий в форме орто-мета и пара-изомеров.



Орто-ксилол

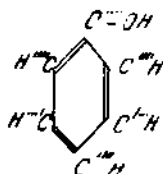


Мета-ксилол

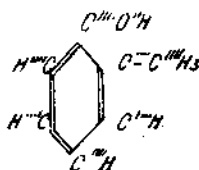


Пара-ксилол

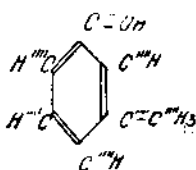
Фенол— C_6H_5O



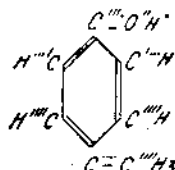
Крезол, известный в 3-х изомерных формах:



Орто-крезол

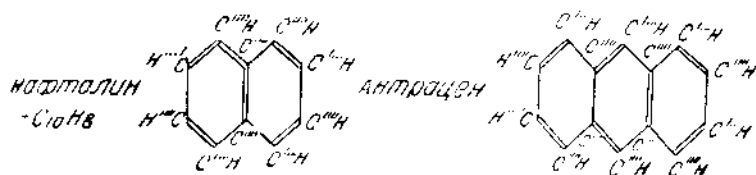


Мета-крезол



Пара-крезол

Нафталин, антрацен и др.

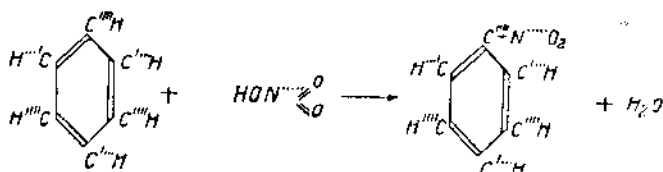


Промежуточные продукты, необходимые для синтеза оксидационных красителей, получают из основного сырья в результате следующих процессов:

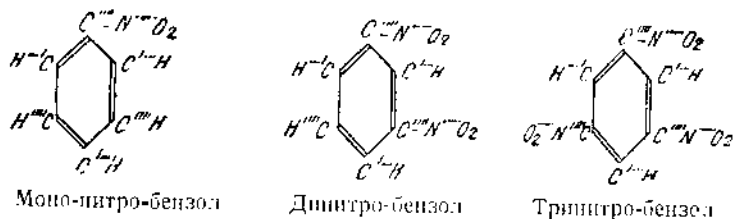
1. Нитрования.
2. Сульфирования.
3. Хлорирования.
4. Окислительно-восстановительных процессов.
5. Конденсации.
6. Алкилирования фенолов и аминов.

НИТРОВАНИЕ

При реакции нитрования положительный ион водорода замещается на положительную группу NO_2 , причем группа NO_2 направляется к наиболее отрицательному углероду ароматического ядра. Например, при нитровании бензола реакция идет по следующей схеме:

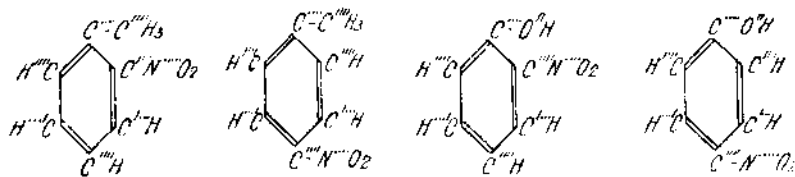


При нитровании бензола мы имеем моно-нитро, динитро и тринитро бензол, причем нитро-группы становятся по отношению друг к другу в мета-положение.



При нитровании же замещенных бензола, как-то: толуола, хлорбензола, фенола, анилина и других, мы имеем два изомера: орто и пара нитро-продукты.

Как мы видим из этих примеров, в феноле и толуоле в мета-положении углерод положительный и поэтому мета-нитро замещенных не получается непосредственным нитрованием толуола и фенола, а иным путем.



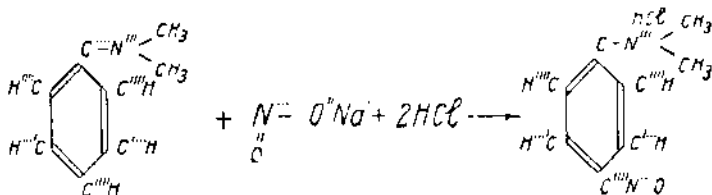
o-нитро-толуол p-нитро-толуол o-нитро-фенол p-нитро-фенол

Для нитрования обычно употребляют концентрированную азотную кислоту уд. веса 1,4 или 1,52. Так как при реакции нитрования выделяется вода, то лучше всего нитровать смесью азотной кислоты уд. веса 1,4 и серной кислоты уд. веса 1,84, т. е. так называемой нитрующей смесью. При введении одной нитрогруппы реакцию чаще всего ведут при низкой температуре, при введении второй и третьей нитро-группы повышают концентрацию азотной кислоты и температуру реакции.

Отступлением от обычного ведения реакций, т. е. нитрования почти в безводной среде, является нитрование фенолов; эту реакцию ведут в водной среде.

НИТРОЗИРОВАНИЕ

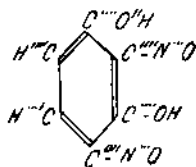
При реакции нитрозирования положительный ион водорода бензольного ядра замещается на положительную группу NO. Нитрозо-производные обычно получают действием азотнокислого натрия на ароматическое соединение в присутствии минеральной кислоты.



Нитрозо-соединения являются сильно окрашенными веществами, близкими по своим свойствам к хинону, что послужило основанием придать их формуле хинондную структуру.

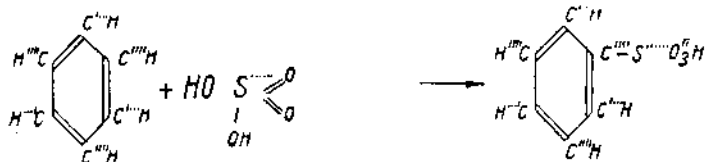


При действии азотистой кислоты на резорцин можно получить динитрозорезорцин:

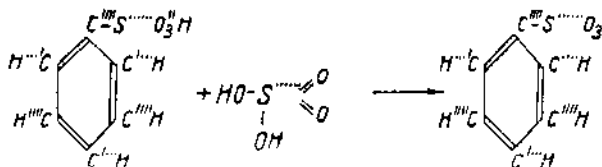


СУЛЬФИРОВАНИЕ

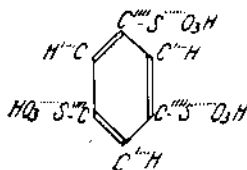
При реакции сульфирования положительный ион водорода бензольного ядра замещается на положительную же сульфо-группу:



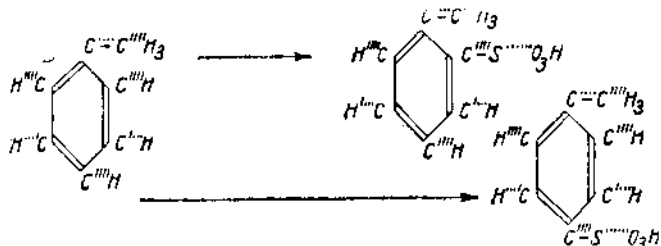
Сульфо-группа направляется к отрицательному иону углерода ароматического ядра. При введении второй сульфо-группы в бензольное кольцо мы так же, как и при нитровании, имеем дисульфо-производные, в которых сульфо-группы расположены в мета-положении друг к другу.



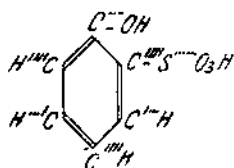
Три-сульфопроизводное бензола имеет такую формулу:



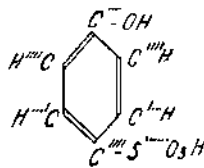
При сульфировании гомолога бензола-толуола мы получаем два изомера: пара-сульфо толуол и орто-сульфо толуол.



Сульфируя фенол, мы также получаем два изомера: орто- и пара-сульфо-фенолы.



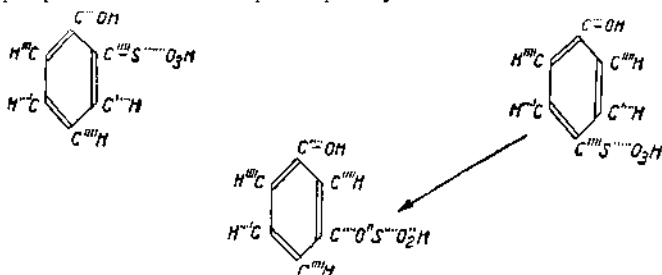
Орто-сульфо-фенол



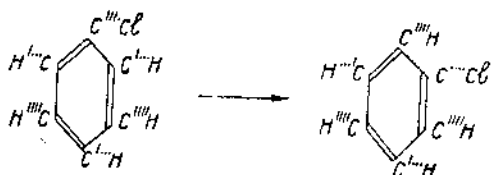
Пара-сульфо-фенол

Орто-сульфо-фенол лучше всего получается при более низкой температуре, пара-сульфо-фенол же получается с наибольшими выходами при сульфировании при более высокой температуре.

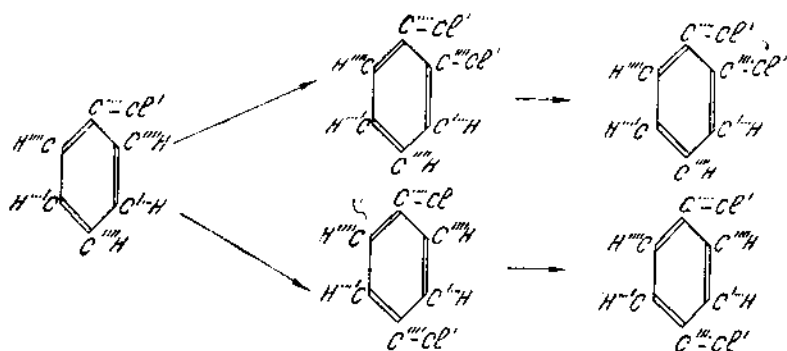
При температуре приблизительно 130—140° С сульфо-группа переходит из орто-или пара-положения в мета-положение, но тут мы уже не имеем нормальную сульфо-группу, а группу, присоединенную к иону углерода через нон кислорода, т. е. эфирную сернистую группу. Этот процесс происходит благодаря способности сульфо-группы окислять соседний с ней нон углерода, снимая с него два электрона: при этом сера из шестизарядной превращается в четырехзарядную:



сульфо-группа легко отщепляется при нагревании с 50% серной кислотой; сульфитная же группа при этих условиях не отщепляется. При действии щелочей поведение сульфо и сульфитной групп также различно: сульфитная группа, как группа эфирная,



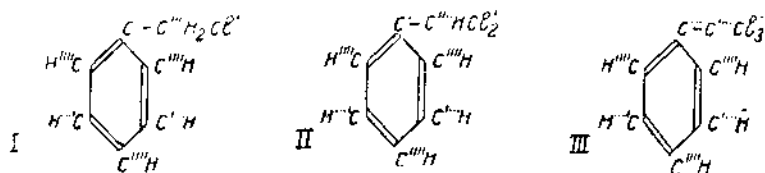
Если мы будем продолжать хлорировать моно-хлор-бензол, то получим два изомера — орто-дихлорбензол и пара-дихлорбензол.



Так как в ядре у нас был хлор, то при дальнейшем хлорировании внутри-молекулярное перемещение не будет иметь места, и мы в дихлорбензолах будем иметь два хлора, обладающие разными свойствами. Например, при получении пирокатехина из о-дихлорбензола, вначале замещается только один хлор на гидроксил, давая орто-хлор-фенол, и только при дальнейшей обработке о-хлор-фенола в автоклаве можно заместить второй хлор на гидроксил.

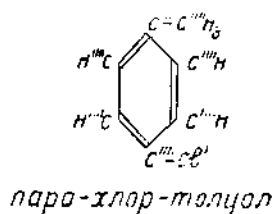
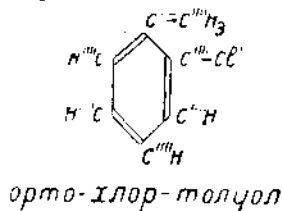
При хлорировании толуола в зависимости от температурных условий реакции мы можем иметь хлор-производные: в боковой цепи или в ароматическом ядре.

При хлорировании кипящего толуола получаем: хлористый бензил (ф-ла I), хлористый бензал (ф-ла II) и трихлор бензил (ф-ла III).

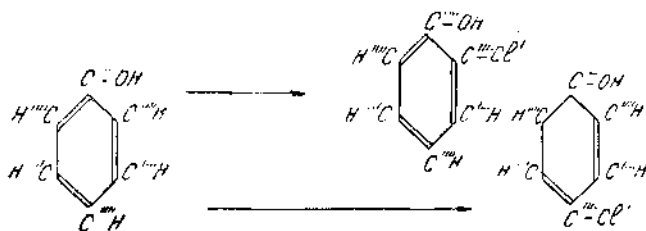


Если хлорировать толуол при более низкой температуре с катализатором — железом, оловом, сурьмой, то хлор напри-

вляется в ядро, и мы получаем два изомера: орто-хлор-толуол и пара-хлор-толуол.

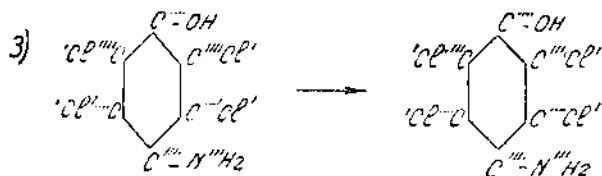
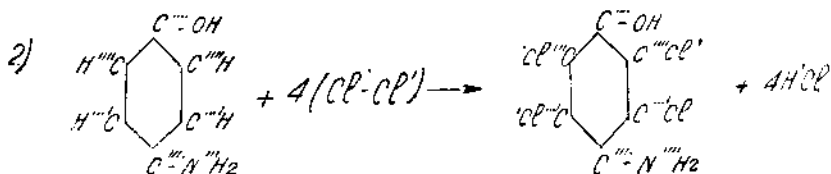
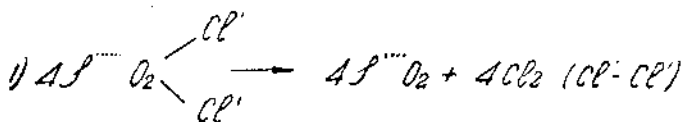


Хлорируя фенол, можно получить пара- и орто-хлор-фенолы.

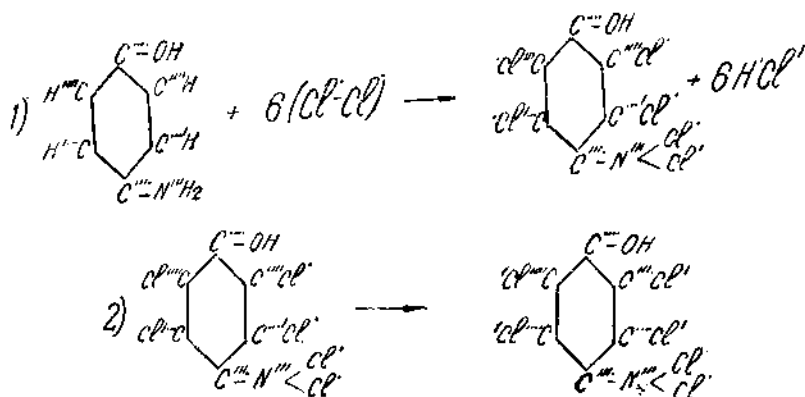


Введение хлора в ароматическое ядро обычно производится хлором, гипохлоритом и иногда хлористым сульфуром.

При хлорировании хлористым сульфуром сера хлористого сульфурита окисляет нон хлора Cl^I в электронейтральную молекулу хлора, последний же хлорирует ароматическое ядро.



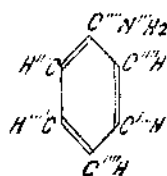
Хлорирование аминифенола хлористым сульфурилом может пойти дальше — вплоть до замены водородов аминно-группы на хлор.



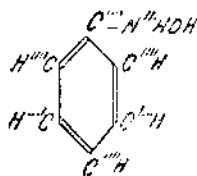
Ионы хлора при азоте остаются положительно заряженными, так как хлор не может окислить ион азота.

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Реакция нитрования, сульфирования и первая фаза реакции хлорирования являются реакциями электростатическими, так как в этих реакциях замещается положительный ион водорода на положительную же группу NO_2 или SO_3H ; никаких изменений электрических зарядов ионов не происходит. В реакциях же окислительно-восстановительных, электроны с одного иона переходят к другому иону, причем вещество окисляемое теряет свои электроны, а вещество, служащее окислителем, получает эти электроны, т. е. восстанавливается. Анилин может окислиться в фенил-гидроксил-амин. Электронные формулы анилина и фенил-гидроксил-амина изображаются следующим образом:



Анилин



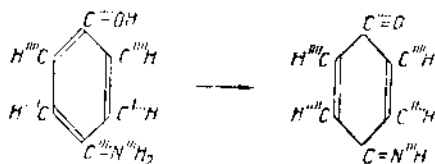
Фенил-гидроксил-амин

Если мы сравним азот анилина с азотом фенил-гидроксил-амина, то увидим, что азот анилина — трехвалентный, отрицательный, а азот фенил-гидроксил-амина имеет два заряда отрицательных и один положительный, т. е. при окислении азот анилина потерял 2 электрона (один чужой и один свой валентный электрон).

При окислении *o*-диоксибензола (пирокатехина) получается *o*-хинон.

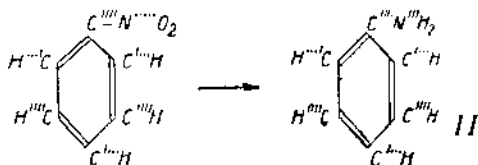


При окислении *p*-амидо-фенола получают хинон-моноимин

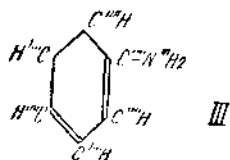


Разберем сейчас примеры реакции восстановления, например, восстановление нитро-бензола в анилин.

При восстановлении нитро-бензола в анилине происходит следующее: положительный, пятизарядный ион азота нитрогруппы, нитро-бензола переходит при восстановлении в трехвалентный отрицательный ион азота, т. е. ион азота получает при восстановлении восемь электронов, из которых два электрона он получает от связанного с ним иона углерода, а шесть электронов — от восстановителя, и мы получаем соединение с формулой II.



Далее идет внутримолекулярная перегруппировка, если в кольце нет других групп, и отрицательная амино-группа становится у положительного иона углерода (формула III).



При реакциях окислительно-восстановительных очень большое значение имеет выбор восстановителя, окислителя и среды, в которой ведут реакцию.

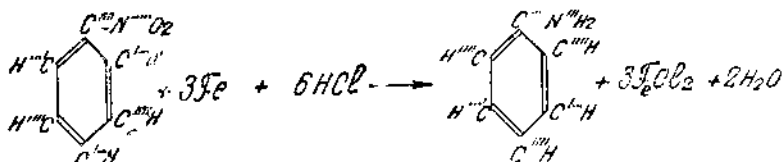
Реакцию восстановления можно вести в кислой, щелочной или нейтральной среде.

а) Восстановление в кислой среде

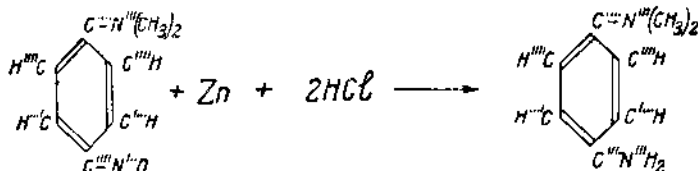
Восстановителями в данном случае могут служить: железные опилки, цинковая пыль, гранулированный цинк, олово, двуххлористое олово и друг.

Из кислот применяются: серная кислота, соляная и уксусная кислоты.

Примеры: 1) восстановление нитро-бензола в анилин железом и соляной кислотой



2) Восстановление *p*-нитро-диметил-анилина в диметил *p*-фенилен-диамин цинковой пылью и соляной кислотой.



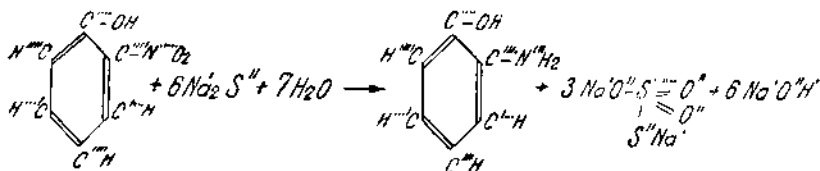
В последнем примере не может иметь место внутримолекулярная перегруппировка, так как в бензольном ядре стоит группа N(CH₃)₂, являющаяся тормозом для перегруппировок; поэтому амино-группа остается у пона углерода, имеющего три отрицательных заряда и один положительный. Такая группа не должна быть стойкой, и, как мы увидим из дальнейшего изложения, амино-группа, стоящая у смешанного пона углерода C''' легко подвергается окислению.

Реакцию в кислой среде можно вести не с теоретическим количеством соляной кислоты, а с небольшим количеством ее, при этом взятая для начала реакции соляная кислота все время регенерируется.

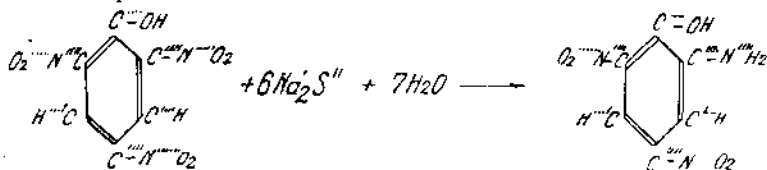
б) Восстановление в щелочной среде

Примерами такого восстановления могут служить:

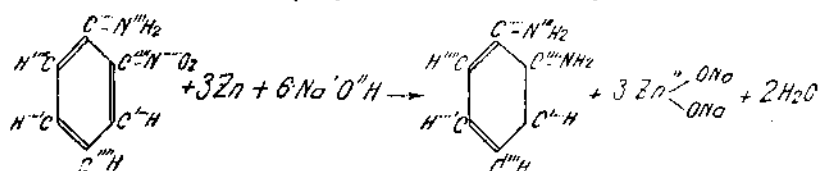
1) Восстановление орто-нитро-фенола в орто-амино-фенол сернистым натрием



2) Восстановление пикриновой кислоты в пикраминую сернистым натрием



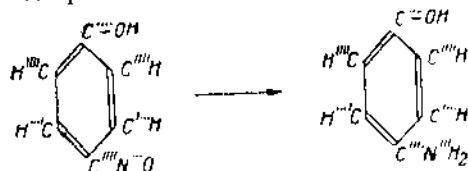
3) Восстановление орто-нитро-анилина в спиртовом растворе цинковой пылью в присутствии едкого натрия



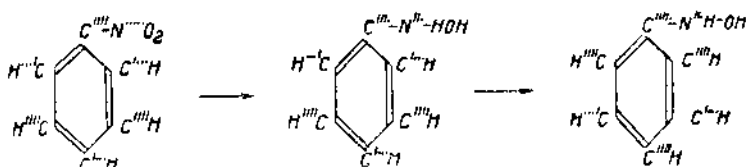
Сернистым натрием, как восстановителем, пользуются главным образом при восстановлении нитрозо-группы или при восстановлении одной нитро-группы в динитро, тринитро-соединениях.

в) Восстановление в нейтральной среде

В нейтральной среде легко происходит восстановление нитрозо-группы, как например восстановление железом *p*-нитрозо-фенола в *p*-амидо-фенол.



Нитро-группа в нейтральной среде восстанавливается до фенил-гидроксиламина.



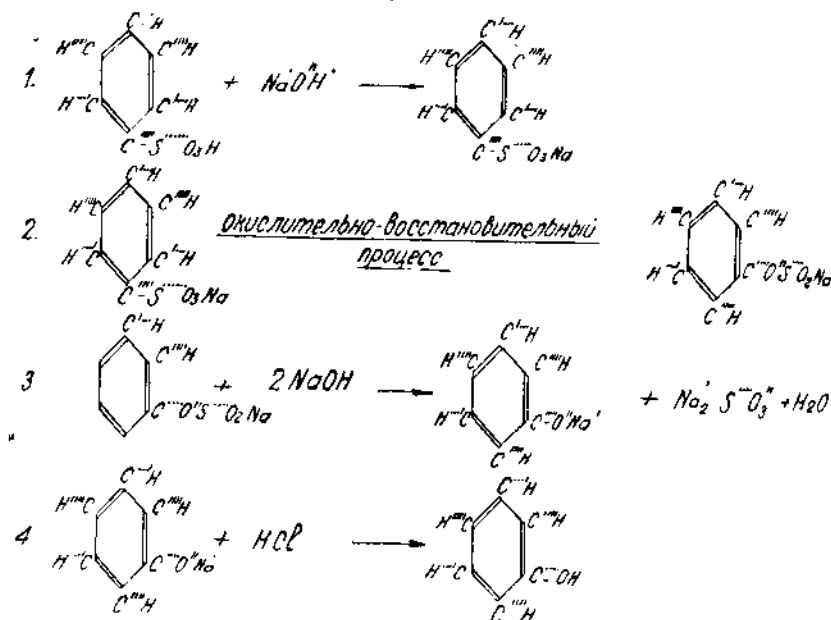
ВВЕДЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО ГИДРОКСИЛА (группа OH)

Существуют различные способы введения гидроксила в ароматическое ядро, главнейшие из них: 1) замена сульфо-группы

на гидроксил, 2) обмен иона хлора на гидроксил, 3) замена амино-группы на гидроксил.

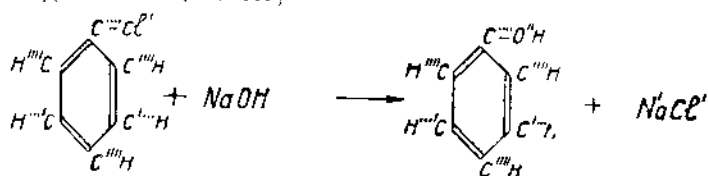
а) Замена сульфо-группы на гидроксил

Этот процесс в технике получили название щелочного плавления, так как сульфопроизводное сплавляется с концентрированной едкой щелочью. В первой стадии этого процесса (образуется натриевая соль сульфосоединения, при дальнейшем нагревании происходит окислительно-восстановительный процесс: шестизарядная сера сульфо-группы окисляет соседний с ней ион углерода ароматического ядра, т. е. снимает с него пару электронов и превращается в четырехвалентную S^{4+} , в результате этого процесса получается феноловый эфир сернистой кислоты. Далее под влиянием щелочи эфир омыляется и образуется фенолят натрия и сернистый натрий.



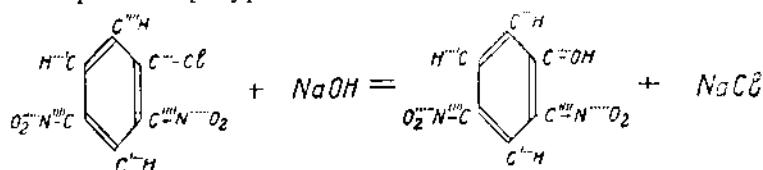
б) Замена хлора ароматического ядра на гидроксил

Замена хлора на группу OH происходит при нагревании хлорпроизводного со щелочью,



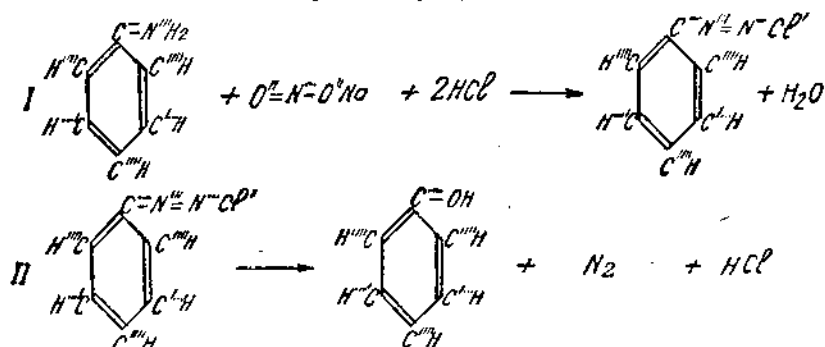
причем при отсутствии в ядре других групп замещение происходит при высокой температуре и значительном давлении.

При наличии сульфо, а главным образом, нитрогрупп реакция замещения хлора на гидроксил протекает при нормальном давлении при температуре кипения смеси.

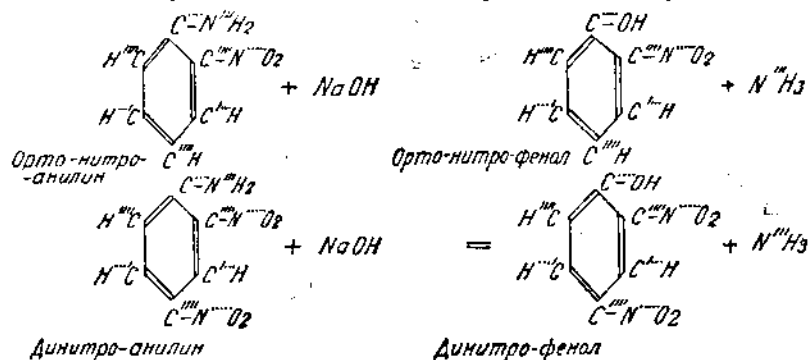


в) Замена амино-группы на гидроксил

Амино-группа может быть заменена группой —OH. Обычным методом замещения амино-группы на гидроксил является диазотирование амина и последующее разложение диазосоединения нагреванием в водной среде в присутствии Cu SO_4 .

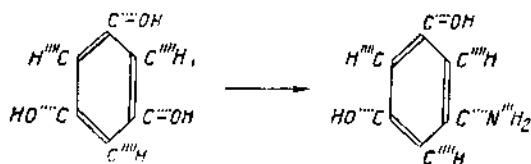


Если в бензольном ядре в пара-положении к амино-группе, а лучше в орто-положении, находится нитро-группа, то замещение NH_2 на гидроксил происходит при непосредственном нагревании амина со щелочью, как например, получение динитро-фенола из динитро-анилина или *o*-нитро-фенола из *o*-нитро-анилина.

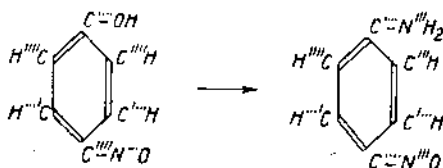


АМИНИРОВАНИЕ (ОБМЕН ГИДРОКСИЛА НА NH₂-ГРУППУ)

Окиссоединения ароматического ряда при действии на них аммиака под давлением замещают гидроксил на амино-группу, например, флороглуцин переходит в аминорезорцин.



Нитрозофенол переходит в нитрозоанилин.

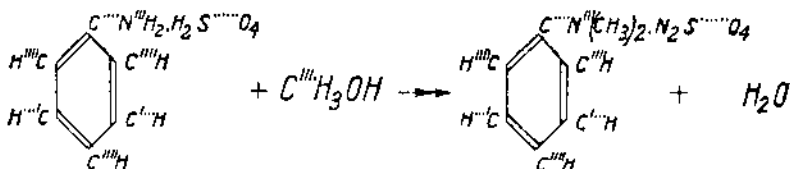


АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНО-И ОКСИ-ГРУПП

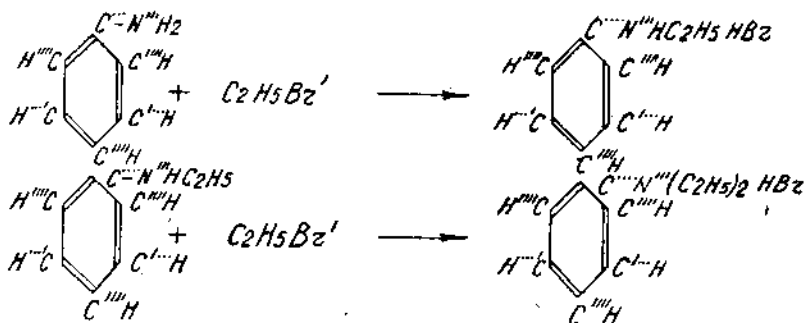
Процессы алкилирования есть процесс замещения иона водорода амина или окси-группы на радикалы $\text{C}^{\text{III}}\text{H}_3$, $\text{C}^{\text{III}}\text{H}_3 - \text{C}^{\text{III}}\text{H}_2$, $\text{C}^{\text{III}}\text{H}_2 - \text{C}^{\text{III}}\text{O}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}\text{H}$ и др.

а) Алкилирование амино-группы

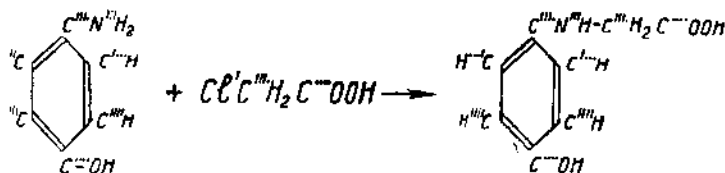
1. Реакция алкилирования может быть проведена действием спирта на амин в автоклаве, лучше всего в присутствии катализаторов $\text{K}^{\text{I}}\text{Br}^{\text{I}}$, $\text{Na}^{\text{I}}\text{Br}^{\text{I}}$, $\text{C}^{\text{III}}\text{H}_3\text{Cl}^{\text{I}}$, например, реакция алкилирования анилина метиловым спиртом будет протекать по ниже-следующему уравнению:



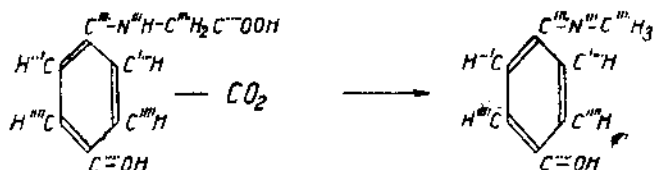
При действии галоидоалкилов на первичные амины довольно легко идет замещение водорода на алкил, причем легче всего алкилирование происходит с подистым алкилом, труднее с бромистым алкилом, и очень трудно с хлористым алкилом. При алкилировании галоидоалкилами реакция обычно протекает в две фазы: вначале получается моноалкил замещенное, которое снова реагирует с галоидоалкилом, давая дизамен-ные амины.



Примером замещения амино-группы на алкил CH_2COOH может служить образование окси-фенил-глицина, нагреванием *p*-амидо-фенола с моно-хлор уксусной кислотой.



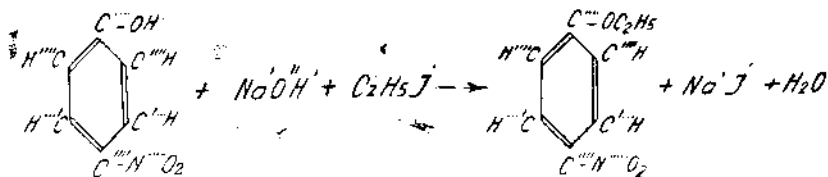
Последний при нагревании до 245—247 °C выделяет CO_2 и переходит в метил-*p*-амино-фенол.



Как мы видим из последнего уравнения, моно-хлор-уксусная кислота может также служить для замещения водорода амино-группы на метильную группу.

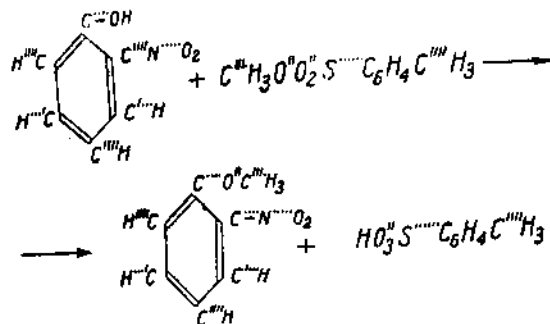
б) Алкилирование окси-группы

Алкилировать фенолы можно действием галондоалкилов на фенолы в щелочной среде. Например, алкилирование *p*-нитро-фенолов.

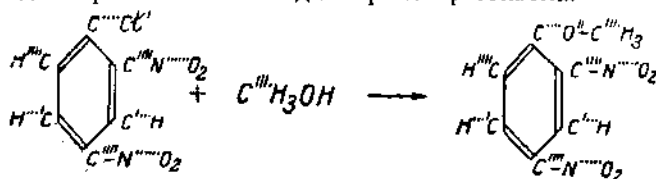


Более дешевым алкилирующим средством являются эфиры пара-толуол-сульфоновой кислоты, хлорид которой является отбросом при производстве сахараина.

Пример: алкилирование *o*-нитро-фенола метиловым эфиром *p*-толуол-сульфоновой кислоты.



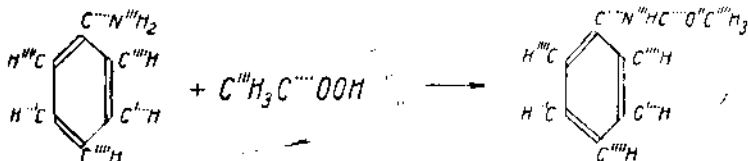
Введение в ароматическое ядро групп OS_2H_5 или OSNH_2 может быть также осуществлено замещением галоида ароматического ядра на радикал действием спирта, например, получение *m*-динитро-анизола из динитро-хлор-бензола.



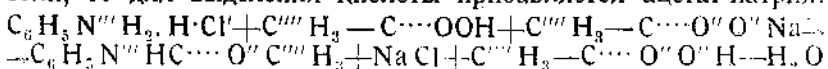
АЦЕТИЛИРОВАНИЕ АМИНО- И ОКСИ-ГРУПП

Амино-и окси-группы очень легко окисляются, поэтому очень часто приходится защищать эти группы, т. е. водороды их замещать на ацетильную и другие группы. В качестве ацетилирующих агентов употребляются: уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлористый ацетил и др.

Реакция ацетилирования анилина.

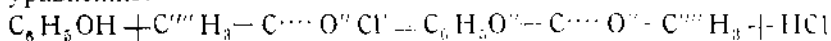


Если подвергаемый ацетилированию амин применяется в виде соли, то для выделения кислоты прибавляется ацетат натрия:



Ацетилирование окси-группы происходит значительно труднее, чем amino-группы, поэтому для удаления образующейся при реакции хлористо-водородной кислоты прибавляют ацетат натрия, едкий натрий и другие щелочи. Наиболее удобным средством для связывания хлористоводородной кислоты является пиридин, который выпадает из среды реакции в виде соляного пиридина.

Реакция ацетилирования фенолов происходит по следующему уравнению:



Защищать amino- и окси-группы кроме ацетилирования можно действием на них карбоновой, сульфоновой кислотами, хлор-окисью углерода и другими соединениями.

КОНДЕНСАЦИЯ

Химические процессы, относящиеся к реакциям конденсации, в широком смысле этого слова, весьма разнообразны и не поддаются одному общему определению. К процессам конденсации, главным образом, относятся реакции, при которых происходит соединение двух или нескольких молекул с выделением воды, аммиака, углекислоты, окиси углерода, галогена, галогеноводородной кислоты и др.

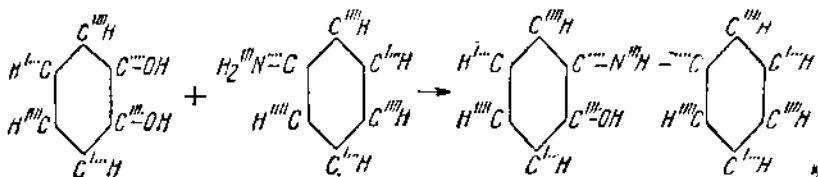
Кроме того употребляется термин окислительной конденсации при реакции образования из более простых молекул высокомолекулярных соединений при помощи окислительного процесса. Большинство процессов конденсации производится при высокой температуре с применением во многих случаях конденсирующих средств, исключением является ряд процессов окислительной конденсации, которые протекают при низкой температуре.

В качестве конденсирующих средств применяется: хлористый алюминий (отщепляющий H_2 , HCl , H_2O), хлористый цинк (отщепляющий HCl); фосфорный ангидрид, пятихлористый фосфор, серная кислота — для связывания воды, соляная кислота и ряд других веществ, как например ацетат натрия, поташ, кальцинированная сода и др.

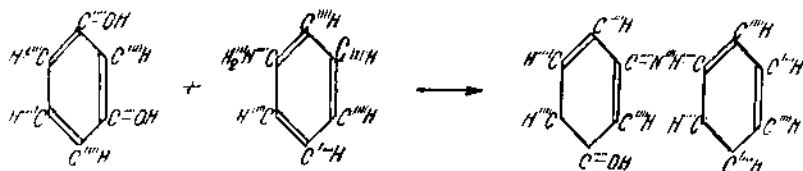
Из окислителей применяются гипохлориты, красная и желтая кровяная соль ($\text{K}_4\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6$, $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}_6$), перекись водорода (H_2O_2), хлорное железо (FeCl_3), двуххромово-кислый калий, кислород воздуха и др. Если конденсация происходит с выделением O_2 , то обычно применяется в качестве конденсирующего вещества SnCl_2 .

а) Конденсация с потерей H_2O

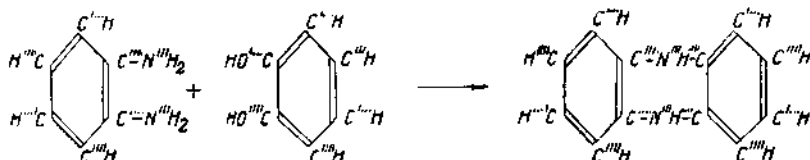
Наиболее простыми примерами такой конденсации являются: 1. Получение орто-окси-дифениламина конденсацией широкатехина и анилина.



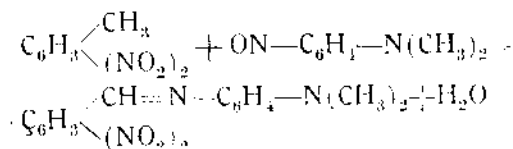
2. Образование мета-окси-дифениламина конденсацией резорцина и анилина.



3. Образование лейко-феназина из *o*-фенилен-диамина и пирактехины.



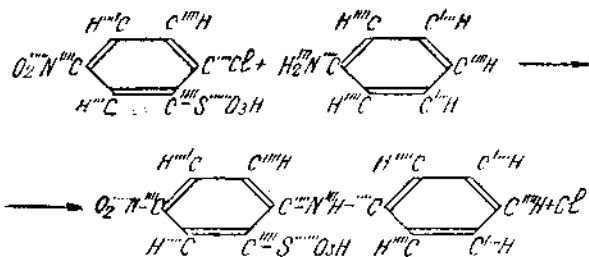
Все эти реакции протекают при высокой температуре без прибавления конденсирующих веществ. Значительно облегчает течение реакции конденсации присутствие нитрогруппы, например, толуол не конденсируется с *p*-нитрозо-диметил-анилином, в то время как динитротолуол конденсируется с ним легко.



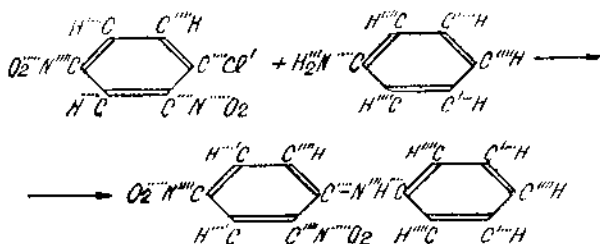
б) Конденсация с потерей галогеноводорода

Конденсация такого типа протекает обычно в присутствии поташа или соды и небольшого количества меди. Реакция кон-

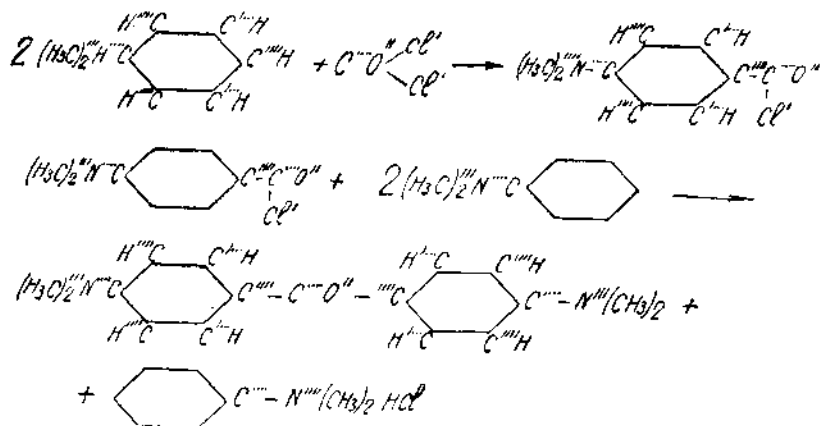
денсации протекает с большей легкостью, если в ядре, содержащем хлор, имеются нитро-или сульфо-группы, например, конденсация 4-нитро-хлор-бензол-сульфо кислоты с анилином.



Конденсация динитро-хлор-бензола 1:2:4 с анилином протекает также очень легко.



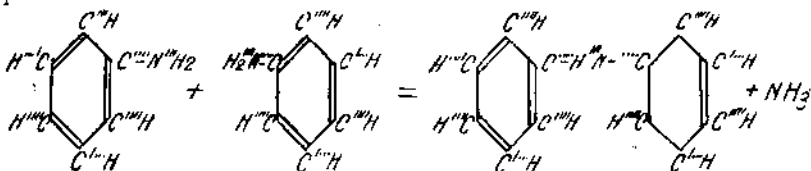
Интересным примером конденсации является конденсация диметил-анилина с фосгеном (реакция получения кетона Михлера). Реакция протекает в две фазы: в первую фазу молекула фосгена реагирует с молекулой диметиланилина с образованием галоидо-содержащего соединения, во вторую фазу происходит конденсация этого соединения с другой молекулой диметиланилина.



При этой реакции выделяющаяся хлористо-водородная кислота связывается диметиланилином.

в) Конденсация с выделением аммиака

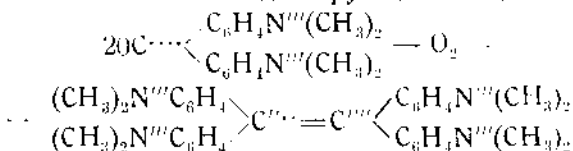
Примером этой конденсации может служить получение дифениламина из анилина.



Эта реакция протекает при высокой температуре и повышенном давлении.

г) Конденсация с выделением кислорода

Примером такой конденсации может служить образование окто-метил-тетра-амино-фенил-этилена из кетона Михлера с применением в качестве конденсирующего вещества SnCl_2 .



ОКИСЛЕНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ

Не вдаваясь в детальное освещение всех известных в современной органической химии процессов окисления, остановимся лишь на тех из них, которые приводят к образованию красящих веществ хиноидной структуры, главным образом, хинон-иминовых и азиновых красителей, так как последние являются предметом детального нашего изучения. Красители этого ряда получают при окислении ароматических аминов и фенолов обычно при низкой температуре, ввиду нестойкости их к кислотам, окисление в большинстве случаев производится в нейтральных и слабо-щелочных средах с применением таких окислителей, как перекись водорода, гипохлорит, роданисто-кислый аммоний и др.

ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ В ХИНОНЫ И ХИНОН-ИМИНЫ (ИНДОФЕНОЛЫ И ИНДАМИНЫ)

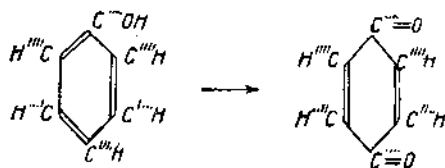
Если подвергать ароматические амины и фенолы при низкой температуре действию различных окислителей, то получают соединения, получившие названия хинонов и хинон-иминов. Эти соединения легко вступают между собою или

с другими ароматическими соединениями в реакцию конденсации с образованием сложных продуктов окисления, обладающих интенсивными красящими свойствами. Остановимся более подробно на общей характеристике этих соединений.

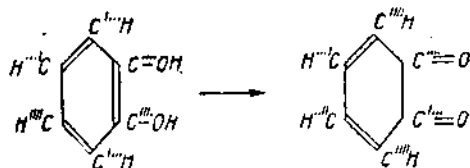
Хиноны. Хинонами называются соединения ароматического ряда, в которых вместо двух ионов водорода бензольного ядра находятся два иона кислорода и, следовательно, в этих соединениях в процессе окисления происходит перераспределение двойных связей и зарядов бензольного кольца.



Различаются *p*-хиноны и *o*-хиноны, например, при окислении *p*-диоксибензола (гидрохинона) получается *p*-хинон.

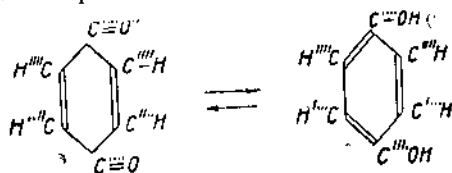


Окисляя же *o*-диокси-бензол, получают *o*-хинон.



Здесь необходимо отметить способность хинонов вступать в своеобразные соединения с гидрохиноном, давая соединения, известное под названием х и н г и д р о н а. Хингидрон в водном растворе диссоциирует на хинон и гидрохинон и обладает интенсивными красящими свойствами. Красящую способность хингидрона Вильштеттер и Пикард объясняют образованием равновесной системы между хиноном и гидрохиноном, в результате чего получается как бы молекулярное соединение двух однородных, различно окисленных молекул, связанных остаточными силами валентности. Вильштеттер и Пикард предложили называть такие соединения м е р и х и н о н а м и. Система

молекул хинона и гидрохинона (хингидрон) может быть изображена следующим образом:



Хинон легко присоединяет молекулу соляной кислоты, давая хлор-гидрохинон.

Х и н о н - и м и н ы. В хинон-иминах ионы водорода бензольного ядра заменены в пара-или орто-положении на группу $N'''H$. Хион-имины получаются окислением диаминов и окси-аминов бензола.

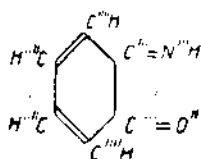
Окислением *o*-фенилен-диамина получается *o*-хион-диимин.



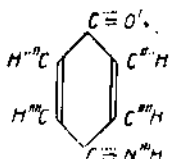
Окислением *p*-фенилен-диамина получается *p*-хион-диимин.



Окислением *p*-амидо-фенола или *o*-амино-фенола получаются соответствующие *o*-хион-моно-имин и *p*-хион-моно-имин.

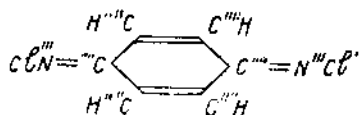


o-хион-моно-имин

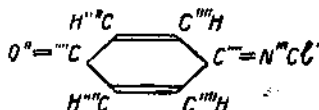


p-хион-моно-имин

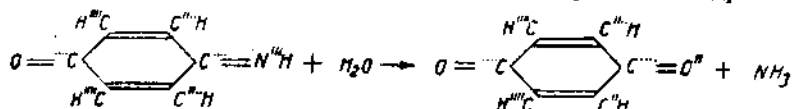
Иногда в иминах вместо водорода имино-группы вводится хлор. Такие соединения называются хлор-имины. Например, при окислении *p*-фенилен-диамина гипохлоритом образуется хлор-хион-диимин.



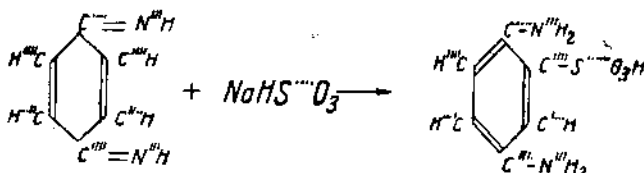
При окислении же *p*-амино-фенола получается хинон-моно-хлор-имин.



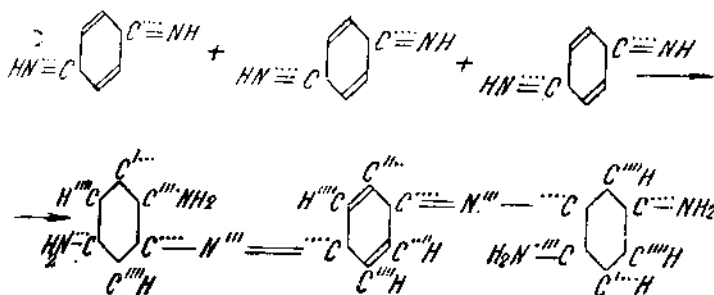
Хинон-имины обладают способностью обменивать имино-группу на кислород. В этих случаях происходит реакция гидролиза.



Хинон-диимины так же, как и хиноны, легко восстанавливаются в соответствующие диамины и amino-фенолы. При действии бисульфата натрия на хинон-диимин получаем сульфо-*p*-фенилен диамин.



Молекулы хинон-диименов способны легко вступать в реакцию полимеризации с образованием более сложных молекул, как например образование тетра-амин-дифенил-*p*-азо-фенилена из *p*-хинон-диимина.



В вышеприведенном соединении содержатся как хиноидное, так и бензоидное кольца; такие соединения относятся Вильштетером также к мерихиноидам; они отличаются от мерихиноидов типа хингидрона тем, что хиноидное и бензоидное кольца находятся в одной молекуле. К мерихиноидам принадлежит ряд продуктов, получаемых присоединением к иминам различных

ароматических аминов и фенолов, получивших название индофенолов и индаминов.

ИНДОФЕНОЛЫ И ИНДАМИНЫ

Индофенолы и индамины получают при совместном окислении ароматических аминов или ароматических аминов с фенолами и получили свое название вследствие способности большинства из них давать синие красящие вещества. Образование индофенолов и индаминов обычно протекает при низких температурах и лучше всего в нейтральной или слабо щелочной среде.

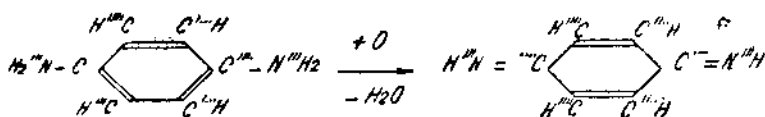
Несмотря на интересные красящие свойства индофенолов и индаминов, последние не нашли применения в качестве красителей вследствие их нестойкости. Их применяют для получения азиновых, феноксазиновых и тиазиновых красящих веществ; они также служат полуфабрикатами для получения сернистых красителей.

Выше отмечалось, что индофенолы и индамины относятся к мерихиноидам, т. е. содержат и бензоеидное и хиноеидное кольца.

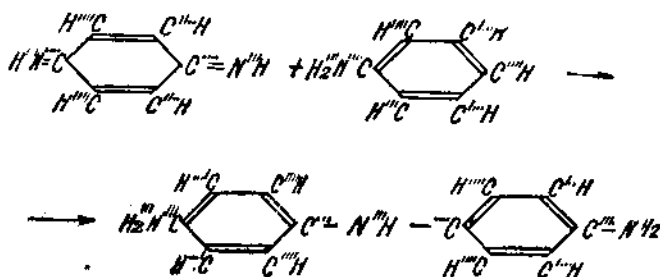
В зависимости от наличия в том или другом кольце аминной или окси-группы они разделяются на индамины, индофенолы и индоанилины.

Индамины. Простейший индамин получается при совместном окислении *p*-фенилен-диамина и анилина. Течение этого процесса можно представить таким образом:

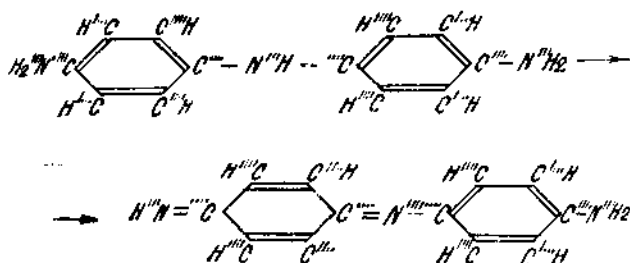
- 1) Окисление *p*-фенилен-диамина в хинон-динимин.



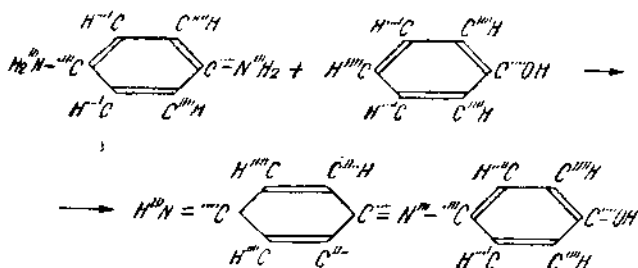
- 2) Присоединение молекулы анилина к хинон-динимину с образованием путем *p*-конденсации 4-4'-диамидо-дифенил-амина.



3) Дальнейшее окисление 4-4'-диамино-дифенил-амина в индамин.

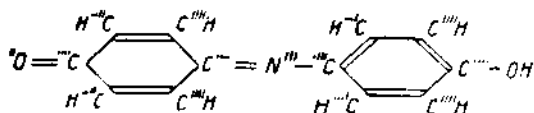


По такой же схеме идет образование индамина при окислении *p*-фенилен-диамина и фенола:

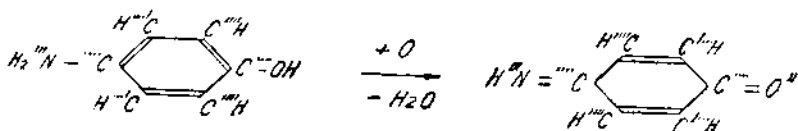


Индофенолы, индоанилины. Индофенолы получаются при окислении *p*-амино-фенолов с фенолами.

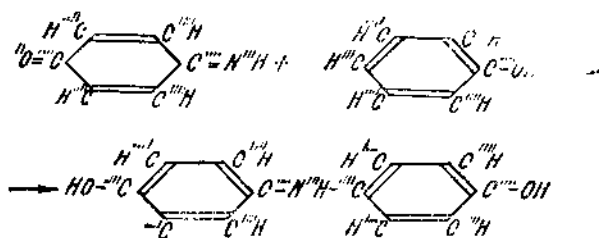
Простейший представитель будет иметь нижеследующую структуру:



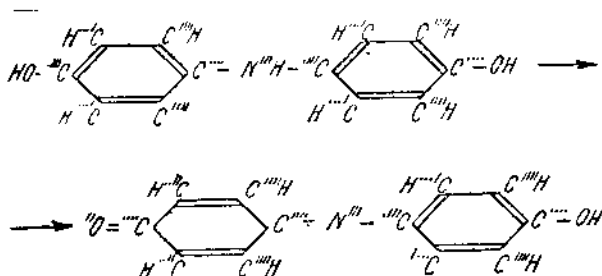
Реакция его образования протекает по следующей схеме:
1) Окисление *p*-амино-фенола с хинон-моно-имин:



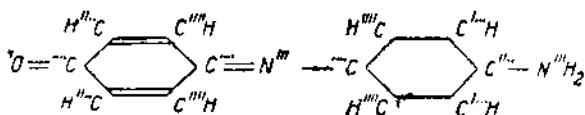
2) Присоединение молекулы фенола к хинон-моно-имину с образованием 4-4'-диокси-дифенил-амипа.



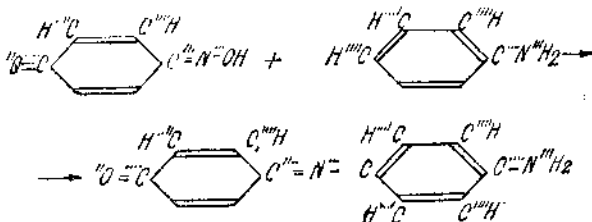
3) Дальнейшее окисление 4-4' диокси-дифениламина в индофенол.



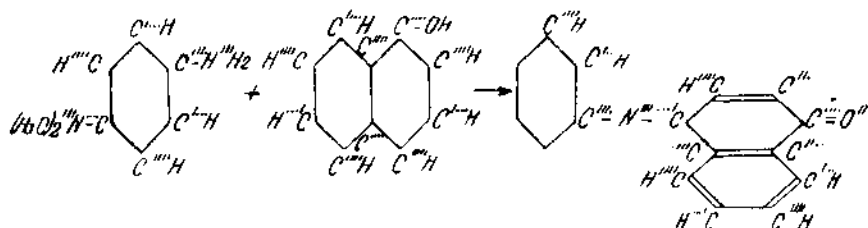
Если подвергать совместному окислению p-амино-фенол и анилин, то образуется индоанилин.



Индофенолы как и индамины могут образоваться без применения окислителя, если в одном из соединений, вступающих в реакцию, находится нитрозо-группа.

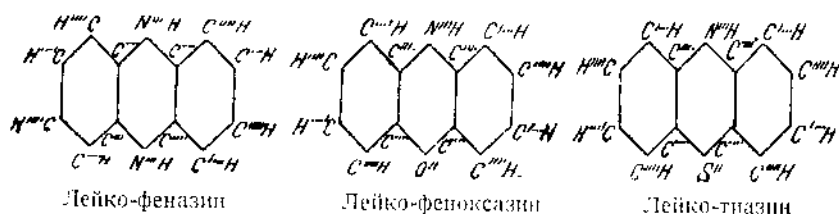


В технике большое применение нашли индофенолы, получаемые при совместном окислении производных нафталина с ароматическими аминами, как например, *c*-нафтол-блау, получаемый из диметил-*p*-фенилен-диамина с α -нафтолом.



ОКИСЛЕНИЕ ХИНОН-ИМИНОВ, ИНДОФЕНОЛОВ И ИНДАМИНОВ В ФЕАЗИНОВЫЕ, ФЕНОКСАЗИНОВЫЕ И ТИАЗИНОВЫЕ КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Если в хинон-иминах, индофенолах и индаминах, получаемых при окислении ароматических аминов и оксиаминов, содержатся в орто-положении друг к другу два азота, или азот и кислород, или азот и сера, то легко происходит замыкание двух колец с образованием гетероциклического кольца-азина, оксазина и тиазина. Лейкооснование этих соединений изображается следующим образом:

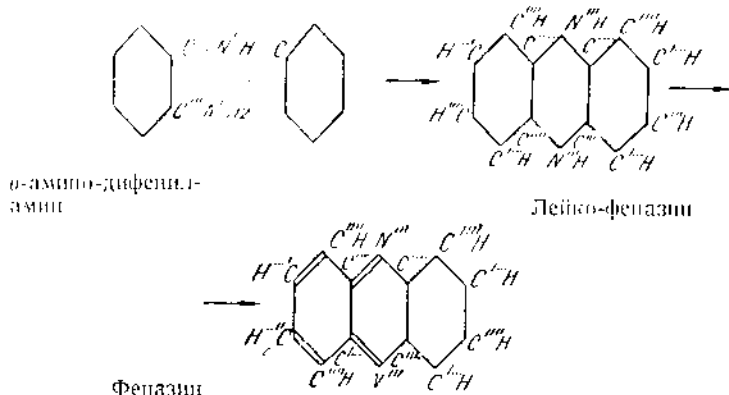


Лейко-соединения феназинов, феноксазинов и тиазинов не являются красителями, но легко переходят в таковые при их окислении в присутствии минеральной кислоты или какого-нибудь другого соединения, образующего с ними соли.

Интенсивность окраски феназинов, феноксазинов и тиазинов в значительной степени зависит от наличия в этих соединениях ауксохромных групп, как например группы: OH , NH_2 , OSH , OS_2H_5 и др., а также от положения, которое занимают последние по отношению к азотам гетероциклического кольца.

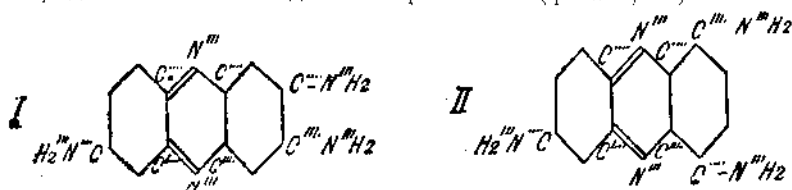
ФЕНАЗИНЫ

Простейший феназин изображается, как соединение орто-хиноидной структуры и получается при окислении орто-амино-дифениламина по нижеследующей схеме:

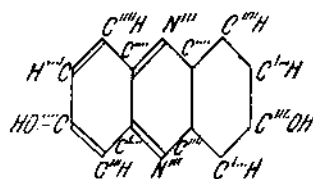


К феназинам принадлежит значительное количество красящих веществ, которые в зависимости от содержания в них аукохромных групп получили название:

Эйродинов — моно- и диамино-феназины (ф-ла I, II).



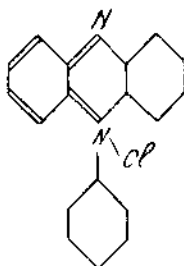
Эйродолы — моно-и диокси-феназины.



Индулины — полиамино-феназины.

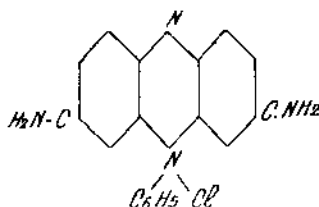


К феназинам принадлежат также красящие вещества, которые изображаются как производные хлористого фенил-феназония-моно-арил-замещенного феназина и получившие название;

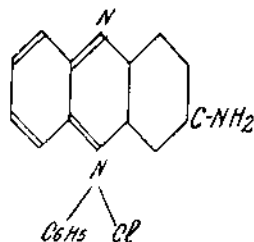


Хлористый фенил феназония

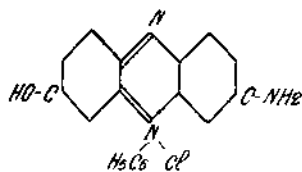
Сафранина — диамино-замещенные хлористого фенил-феназония



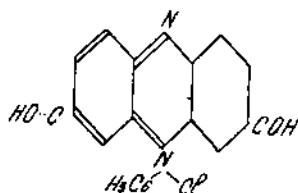
Апосафранина — моно-амино замещенное феназония.



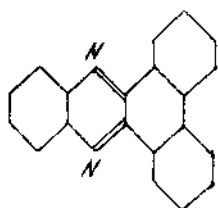
Сафранина — амино-окс производное феназония.



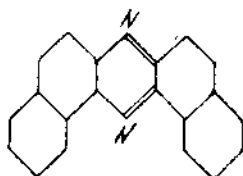
Сафранола — диокс производное феназония.



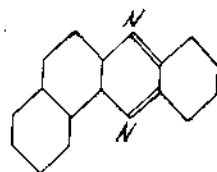
Если к гетероциклическому кольцу феназина примыкает ядро нафталина, антрацена, то такие красители получили название: нафтофеназинов, динфатазинов, фенантрофеназинов.



Нафтофеназин

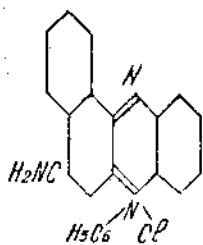


Динафатазин

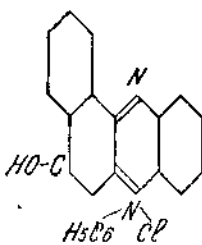


Фенантрофеназин

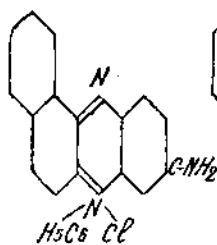
Производные хлористого нафтофеназона разделяются: на розиндулины, розиндоны, изорозиндулины, изорозиндоны.



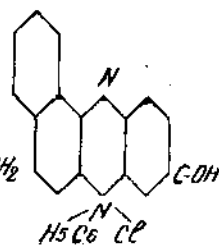
Розиндулин



Розиндон



Изорозиндулин

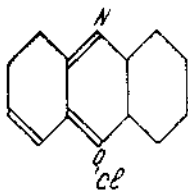


Изорозиндоны

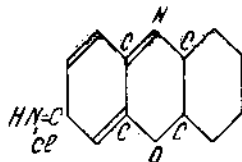
ФЕНОКСАЗИНЫ

Феноксазин отличается от феназина тем, что один азот гетероциклического кольца заменен кислородом.

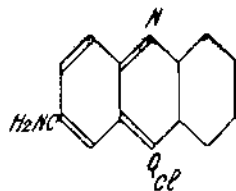
Если допустить, что феноксазин имеет также *o*-хиноидную структуру, то кислород гетероциклического кольца простейшего феноксазина будет иметь свободную валентность и следовательно обладать способностью к образованию солей (солей оксония). Так обычно и представляют структуру простейшего феноксазина. Если же в феноксазине водород бензольного кольца замещен амином, оксигруппами или другими ауксохромными группами, то его структурная формула может уже изображаться как *p*-хиноидная, и следовательно в этом случае кислород гетероциклического кольца будет двухвалентный. Но однако и здесь допускается возможность образования оксониевой соли:



Простейший феноксазин (оксониевая соль)



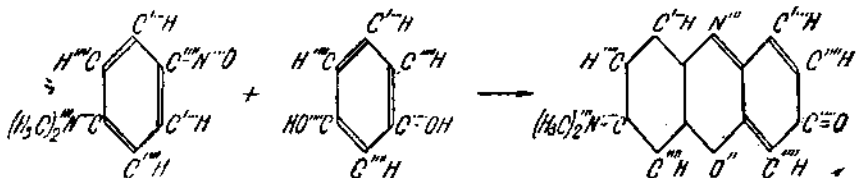
p-хиноидная структура феноксазина



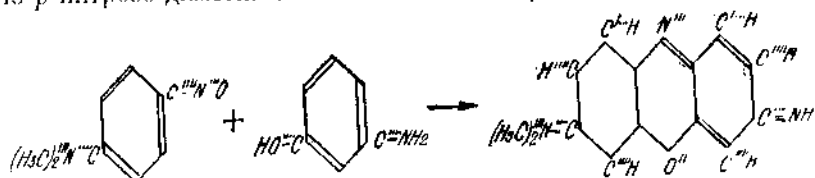
o-хиноидная структура (соль оксония)

Такое двойное представление о структуре феноксазина имеет ряд неудобств, и в последнее время делаются попытки изобразить феноксазин как комплекс.

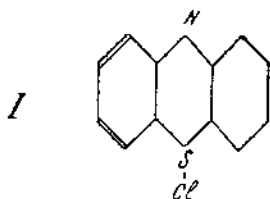
Синтез феноксазина легко происходит, если окислению подвергаются соединения, способные образовать *o*-окси-производные индаминов, индофенолов, как например, образование феноксазина из *p*-нитрозо-диметил-анилина и резорцина



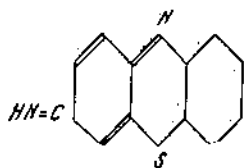
Из *p*-нитрозо-диметил-анилина и *m*-амино-фенола.



Тиазины — Тиазины так же, как и феноксазины, могут быть изображены как соединения *o*-хиноидной или *p*-хиноидной структуры

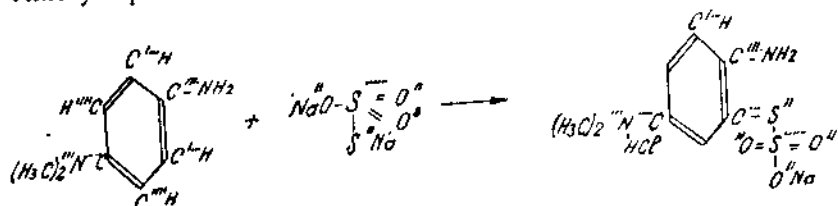


II

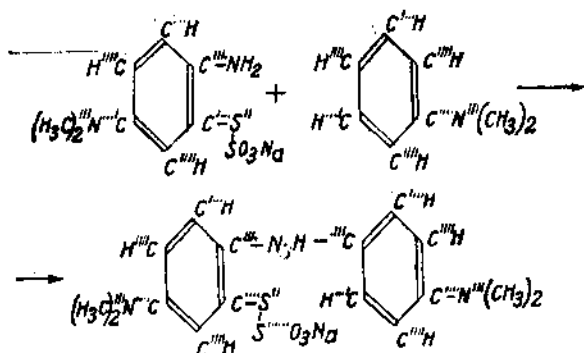


Синтез тиазинов происходит через ряд промежуточных стадий, напоминающих образование феназинов и феноксазинов, например, образование метиленовой синей конденсацией

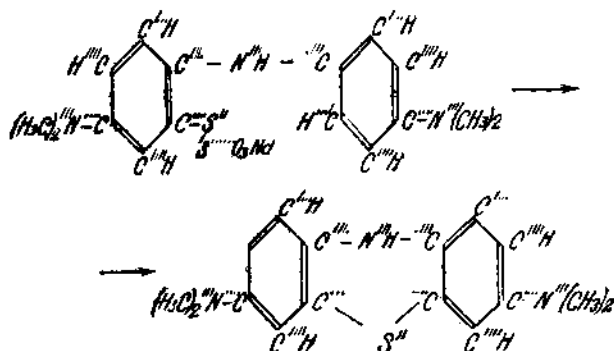
диметил-р-фенилен-диамина и диметил-анилина с применением гипосульфита.



Ион углерода C^{IV} диметил-р-фенилен-диамина окисляется до C^{IV} и к нему присоединяется тио-сульфо-группа. Это соединение конденсируется с диметил-анилином в присутствии окислителя и переходит в производное тио-сульфокислоты индамина.



Этот индамин переходит после отщепления сульфо-группы в лейко-основание тиазина.



ГЛАВА III

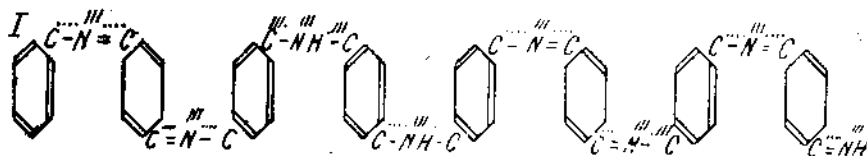
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ГЛАВНЕЙШИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ

Выше отмечалась способность ароматических аминов и фенолов окисляться, образуя красящие вещества азинового ряда, причем промежуточными стадиями при образовании их являются хинон-имины, индофенолы и индамины. Работами многих исследователей детально изучались продукты окисления различных ароматических аминов и фенолов, и представляется возможность осветить все эти работы с целью внесения ясности в химические процессы крашения оксидационными красителями.

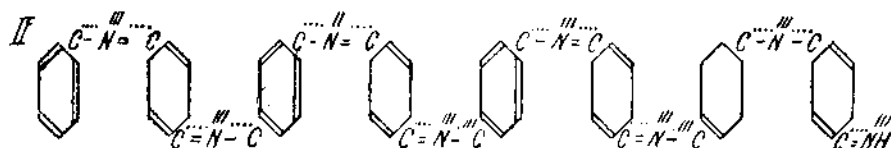
ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА

Как известно из многочисленных исследований Вильштеттера, Грина и других авторов, простейший оксидационный краситель анилин (фениламин) способен окисляться в целый ряд соединений хинондной структуры. В зависимости от условий реакции можно получить различные продукты окисления анилина. При окислении анилина в кислой среде бихроматом, персульфатом аммония и другими окислителями, образуется интенсивно-черное красящее вещество, получившее название «черный анилин», вследствие его способности окрашивать волокно как растительного, так и животного происхождения в интенсивно-черный цвет.

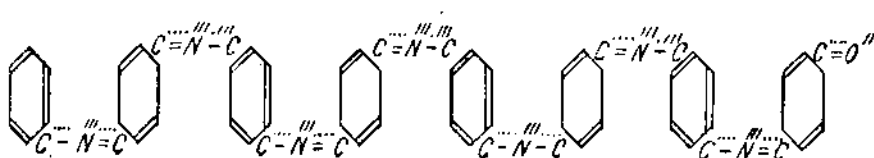
Вильштеттером и Городи предложена для черного анилина нижеследующая структура индамина (ф-ла I), называемого нигранлином.



Нигранилин далее окисляется в соединение 4-хиноидной структуры, получившее название пернигранилин (ф-ла II).



Вильштеттером установлено, что пернигранилин способен переходить в кислородо-содержащее соединение путем гидролиза имино-группы, с выделением аммиака. Это последнее соединение получило название «гидролизованного черного анилина», или «матового черного анилина» (ф-ла III).



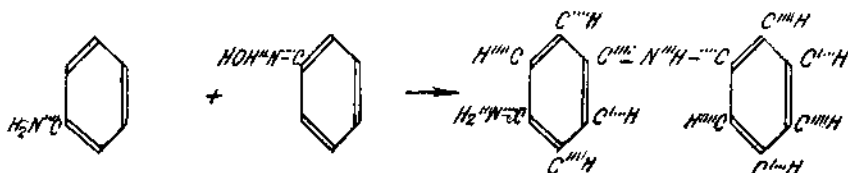
Процесс образования черного анилина, по Вильштеттеру, проходит через ряд промежуточных стадий, главнейшие из которых:

а) Образование фенил-хинон-диимина по нижеследующей схеме:

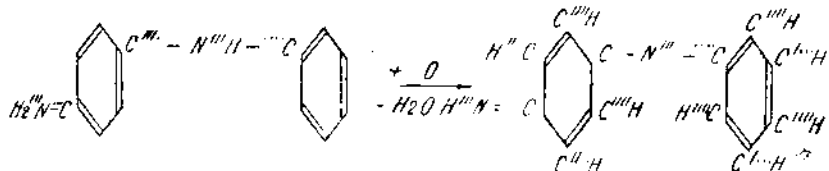
1) окисление анилина в фенил-гидроксиламин.



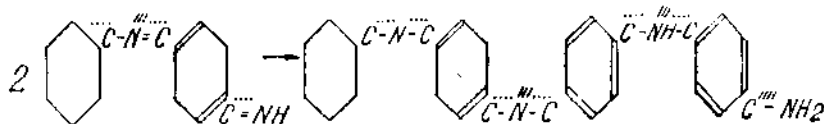
2) Конденсация молекулы анилина с фенилгидроксиламином с образованием *p*-амино-дифениламина.



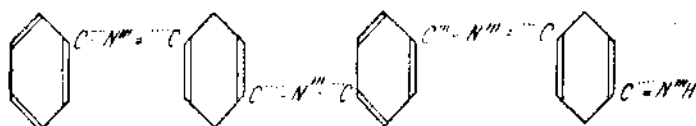
3) Окисление *p*-амидо-дифениламина в фенил *p*-хинондимин:



б) Конденсация двух молекул фенил-хинондимина с образованием синего имина.



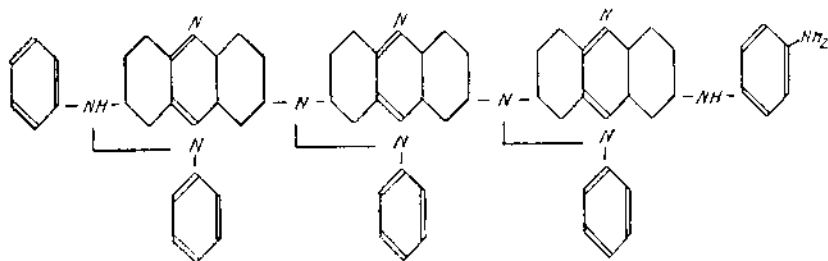
в) Синий имин при дальнейшем окислении теряет два водорода и образует красный имин (ф-ла IV).



При дальнейшей полимеризации красного имина образуется уже приведенный выше трех-хинондный индамин (пигранилин).

Исследованиями Грина была доказана возможность присоединения к перинигранилину (4-х хинондному индамину) еще 3-х молекул анилина путем орто-конденсации с образованием сложного соединения азиновой структуры, названного им «незеленеющим черным анилином» вследствие его большого сходства с образующимся на волокне красителем, получаемым при крашении соляно-кислым анилином.

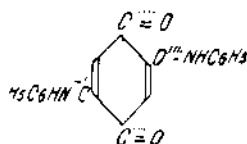
Структура черного анилина по Грину изображается следующим образом:



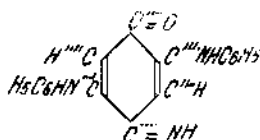
Если изменить условия окисления анилина, то будут образовываться другие соединения хинондной структуры, и окисли-

тельный процесс будет протекать, главным образом, по линии ортоконденсации. К таким соединениям относятся:

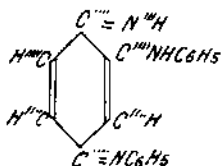
1. Дианилино-хинон, получаемый окислением анилина хлорным железом в сильно разбавленном минерально-кислом растворе.



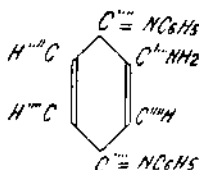
2. Дианилино-хинон-моно-имин, получаемый при окислении анилина в нейтральном растворе хлорным железом.



3. Анилидо-фенил-хинон-диимин, или амидо-дифенил-хинон-диимин, структура которых предложена для соединения $C_{18}H_{15}N_3$, полученного Бернштейном окислением анилина в нейтральном растворе.

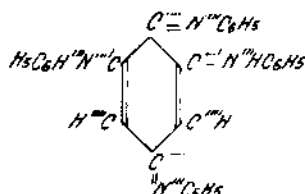


Анилидо-фенил-хинон-диимин



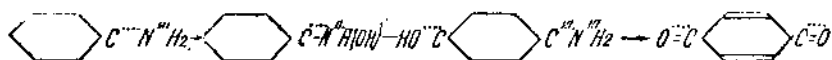
Амидо-дифенил-хинон-диимин

4. Азофенин, получаемый в качестве одного из побочных продуктов при окислении анилина



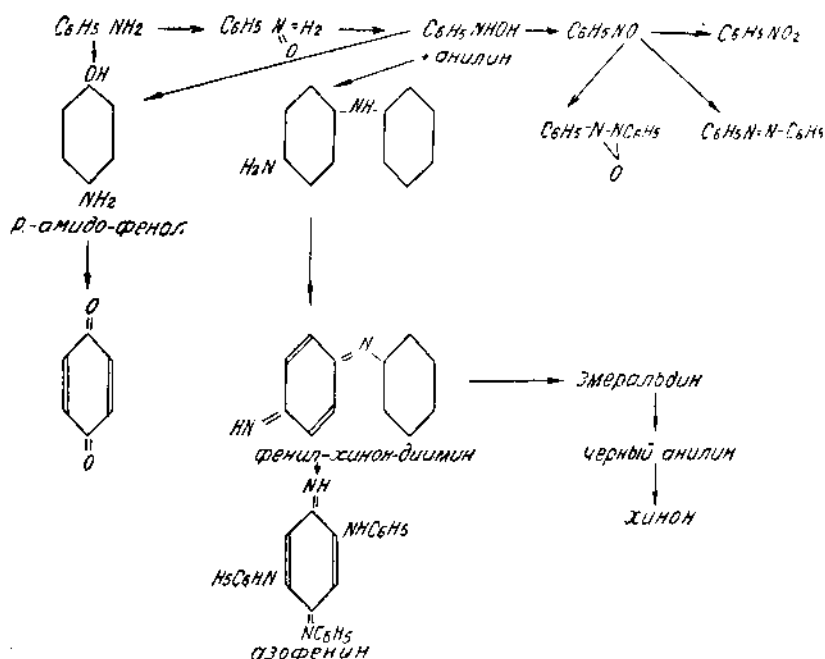
Анилин также способен окисляться в хинон—при действии на него бихромата калия и серной кислоты.

По Шмидту окисление анилина в хинон происходит через промежуточные стадии образования гидроксиламина и *p*-амидо-фенола по следующей схеме:



В наглядном виде окисление анилина представлено таблицей Бамбергера.

Таблица Бамбергера



ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ *p*-АМИДО-ДИФЕНИЛАМИНА

Как мы видели — *p*-амидо-дифениламин является промежуточной стадией при образовании «черного анилина». Все соединения, являющиеся ступенями к образованию «черного анилина», были получены из *p*-амидо-дифениламина в наиболее чистом виде. Например, при окислении раствора *p*-амидо-дифениламина окисью серебра, получен фенол-хинон-диимин. Окислением *p*-амидо-дифениламина в водном растворе хлорным железом или перекисью водорода в присутствии FeSO₄ получен синий имин, по-

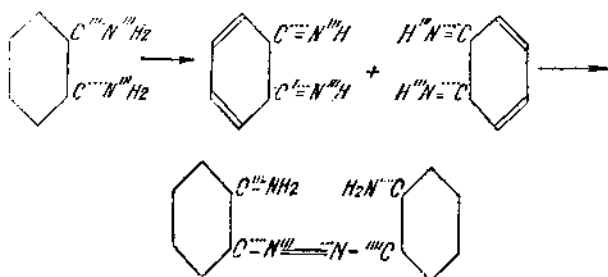
следний окислением перекисью свинца в бензольном растворе был переведен в красный имин. Красный имин при нагревании до $150^{\circ}\text{--}170^{\circ}\text{C}$, в запаянной трубке, переходит в соединение весьма близкое к черному анилину, но не идентичное с ним. Некоторые авторы высказывают предположение, что окисление *p*-амидо-дифениламина до черного анилина происходит через промежуточные стадии образования азиловых красящих веществ типа индулинов;

p-амино-дифенил-амин также, как анилин, способен образовывать ряд продуктов окисления анилино-хиноноподобной конституции.

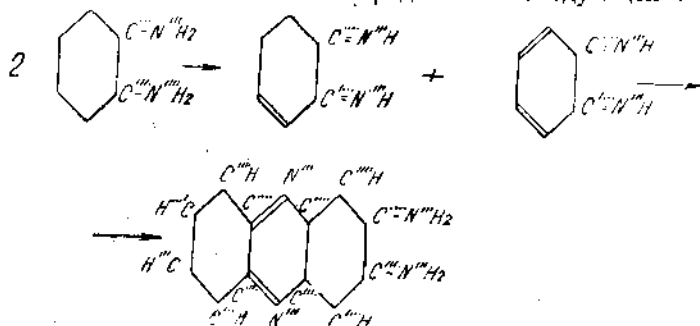
ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ *o*-ДИАМИНОВ И *o*-АМИНО-ФЕНОЛОВ

а) Продукты окисления *o*-диаминов

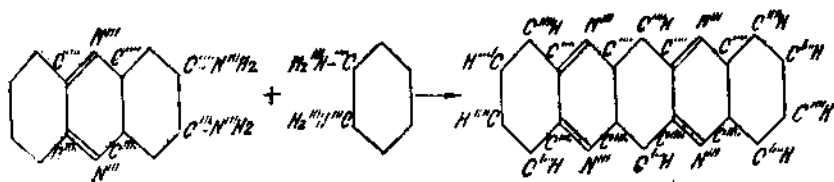
o-фенилен-диамин легко окисляется в *o*-хинон-диимин, последний — очень нестойкое соединение, способное полимеризоваться в *o*-азо-анилин:



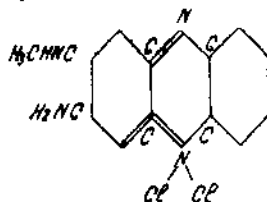
Работами О. Фишера и Е. Гепп было установлено, что при окислении *o*-фенилен-диамина хлорным железом образуется 2-3-диамино-феназин; это было также подтверждено и другими исследователями. Процесс образования диамино-феназина из *o*-фенилен-диамина может быть представлен следующей схемой:



Диамино-феназин способен, при известных условиях, присоединить к себе молекулу *o*-фенилен-диамина с образованием трифеназина. Реакция в этом случае происходит с выделением аммиака.

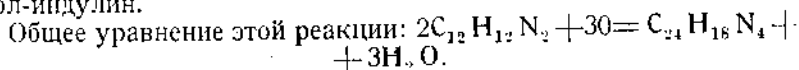


Моно-метил-*o*-фенилен-диамин окисляется аналогично *o*-фенилен-диамину с образованием соединения типа сафранина.

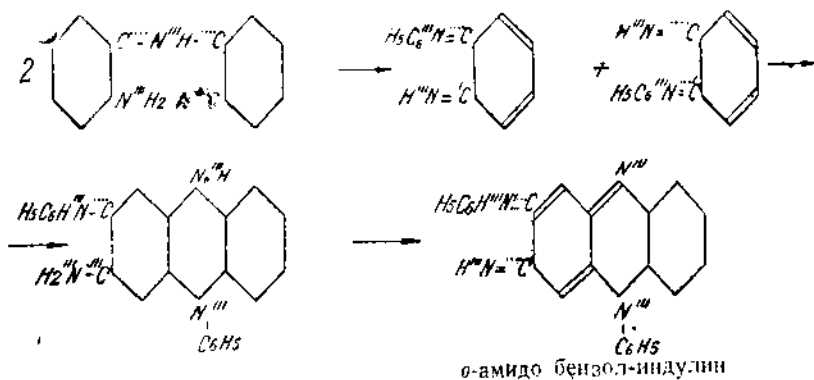


o-амино-дифениламин, как отмечалось выше (стр. 49), легко переходит при окислении в простейший феназин.

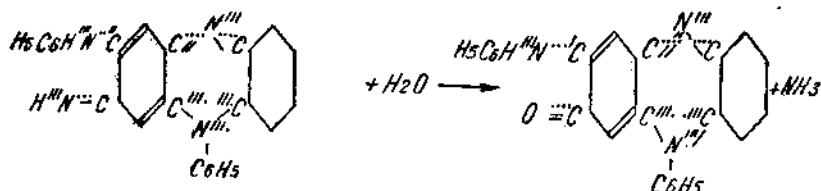
Работами О. Фишера и О. Гейлера доказана способность *o*-амино-дифениламина при окислении хлорным железом давать более сложное соединение азиновой структуры: *o*-анилидо-бензол-индулин.



Из уравнений реакции видно, что в данном случае процесс окисления *o*-амино-дифениламина вполне аналогичен процессу окисления *o*-фенилен-диамина. В схематическом виде он может быть представлен следующим образом:



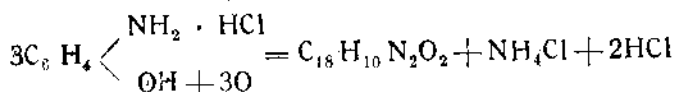
Полученный индулин легко переходит в анилидо-бензол-индон, вследствие замены свободной имино-группы кислородом.



б) Продукты окисления *o*-амино-фенолов

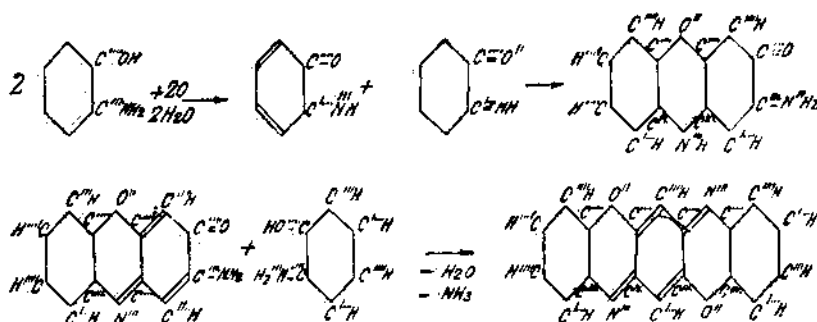
o-амино-фенол уже кислородом воздуха окисляется в соединения азиновой структуры. Исследованиями Фишера и О. Ионаса установлено, что при окислении соляно-кислого *o*-амино-фенола кислородом воздуха легко происходит образование трифен-диоксазина, т. е. происходит конденсационный процесс между тремя молекулами *o*-амино-фенола, в результате чего выделяется аммиак.

Общее уравнение этой реакции:



Такой процесс образования трифендиоксазина весьма сходен с процессом получения трифеназина из *o*-фенилен-диамин. Это обстоятельство послужило поводом к предположению, что при окислении *o*-амино-фенола имеются такие же промежуточные стадии, как и при окислении *o*-фенилен-диамина, и действительно О. Фишер и О. Ионас удалось изолировать такое соединение окислением *o*-амино-фенола окисью ртути в бензольном растворе.

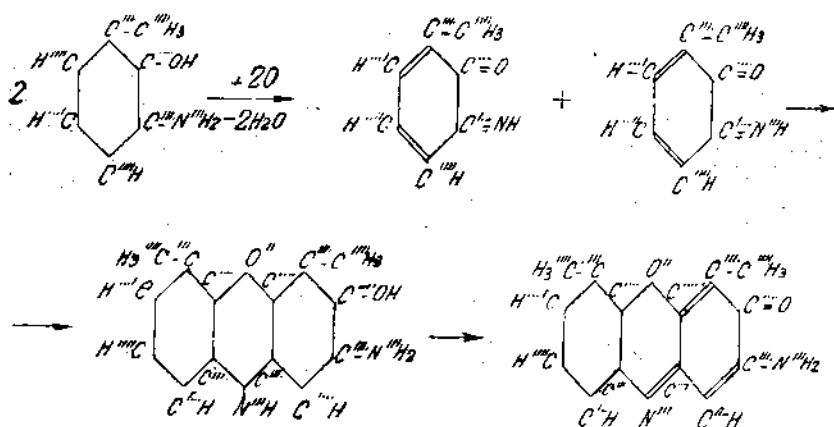
Таким образом процесс окисления *o*-амино-фенола по стадиям может быть представлен следующим уравнением:



Продукты окисления *o*-амино-*p*-крезола

o-амино-*p*-крезол так же, как и *o*-амино-фенол дает, при окислении феноксазины. Это соединение получено Г. Керманом—окислением соляно-кислой соли *o*-амино-*p*-крезола, кислородом воздуха.

По аналогии с окислением *o*-амино-фенола уравнение этого процесса представляется нижеследующей схемой;

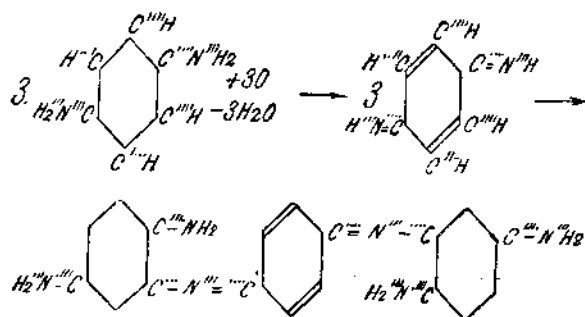


ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ *p*-ДИАМИНОВ и *p*-АМИДО-ФЕНОЛОВ

а) Продукты окисления *p*-фенилен-диамина

Окисление *p*-фенилен-диамина. В литературе имеются подробные сведения о продуктах окисления *p*-фенилен-диамина. Первый продукт окисления *p*-фенилен-диамина был изолирован Вильштеттером при окислении *p*-фенилен-диамина сухой окисью серебра в растворе абсолютного эфира. Продукт полимеризации хинон-диимина — тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилен был впервые получен Бандровским при окислении *p*-фенилен-диамина в водном растворе перекиси водорода в присутствии железосинеродистого калия (K_4FeCN_6). Тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилен получил название по имени автора — «база Бандровского».

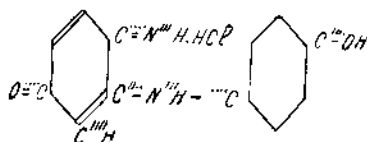
Процесс образования базы Бандровского происходит по следующей схеме:



Как видно из схемы, вначале происходит образование *p*-хинон-диимина, который затем полимеризуется в тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилен.

б) Продукты окисления *p*-амидо-фенола

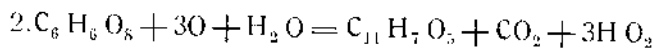
При окислении *p*-амидо-фенола первым продуктом является хинон-моно-имин, который Вильштеттером и Фанненштилем получен окислением *p*-амино-фенола сухой окисью серебра в растворе абсолютного эфира. Другой продукт окисления *p*-амидо-фенола, имеющий формулу $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$, получен Вильштеттером и Фанненштилем осторожным окислением солино-кислой соли *p*-амино-фенола хлорным железом. Этому соединению приписывается анилино-хиноидная структура (ф-ла I)



ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

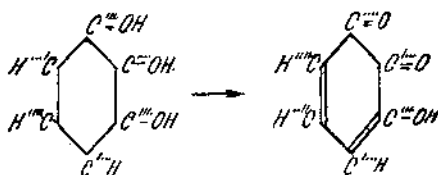
Продукты окисления многоатомных фенолов недостаточно еще изучены. Более подробные сведения имеются о продуктах окисления пирогаллола, который способен при действии на него окислителей переходить в красный краситель, получивший название пурпурогаллин. Наиболее легко происходит образование пурпурогаллина при окислении пирогаллола перекисью водорода в присутствии фермента пероксидазы.

Общее уравнение этой реакции:

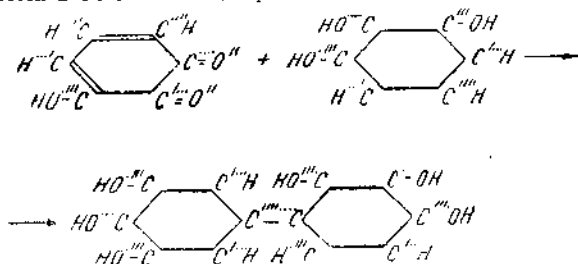


Вильштеттер и Гейс предполагают для образования пурпурогаллина из пирогаллола нижеследующие стадии:

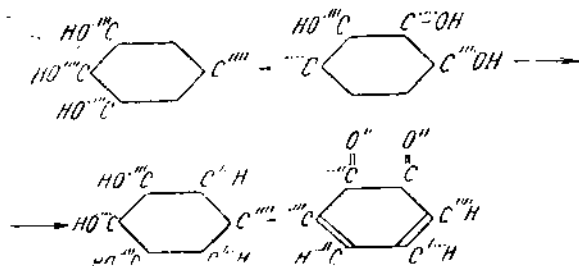
1. Окисление пирогаллола в 3-окси-1-2-хинон.



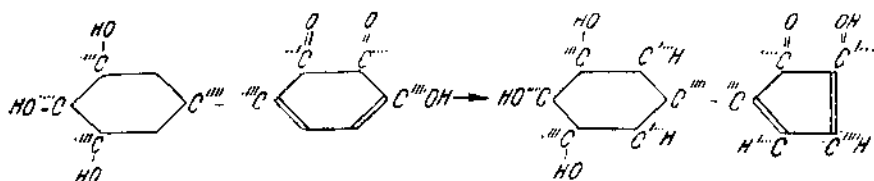
2. Конденсация 3-окси-1-2-хинона с молекулой неизменного пирогаллола в гекса-окси-дифенил.



3. Окисление гекса-окси-дифенила в пирогаллол-хинон.



4. Окисление пирогаллол-хинона в пурпурогаллин.



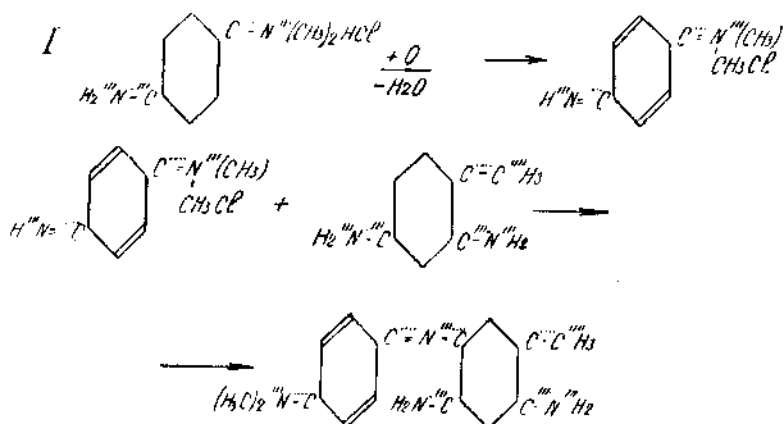
ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОКИСЛЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ *p*-ДИАМИНОВ, АМИНО-ФЕНОЛОВ С *m*-ДИАМИНАМИ

Как известно *m*-диамины не образуют хиноны. Продукты, получаемые при окислении *m*-диаминов, не изучены и не могут быть предметом нашего описания. Но однако при совместном окислении *m*-диаминов и *p*-диаминов первые участвуют в окис-

лительном процессе, вследствие способности *м*-диаминов присоединять к себе хинон-имины, с образованием соответствующих индофенолов и индаминов.

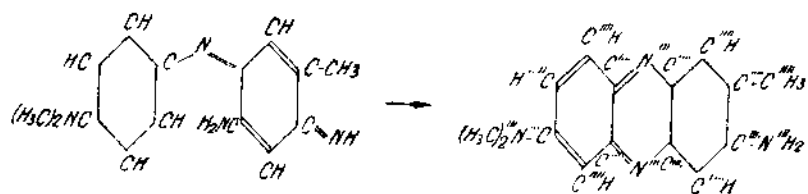
Присоединение хинон-имина к *м*-диамину происходит обыкновенно в *о*-положении к одной из амино-групп, вследствие чего легко происходит переход индофенола или индамина в феназин и феноксазин.

В качестве характерного примера такого течения реакции можно привести образование «толуиленблау» совместным окислением диметил-*р*-фенилен-диамина и *м*-толуилен-диамина по нижеследующей схеме:



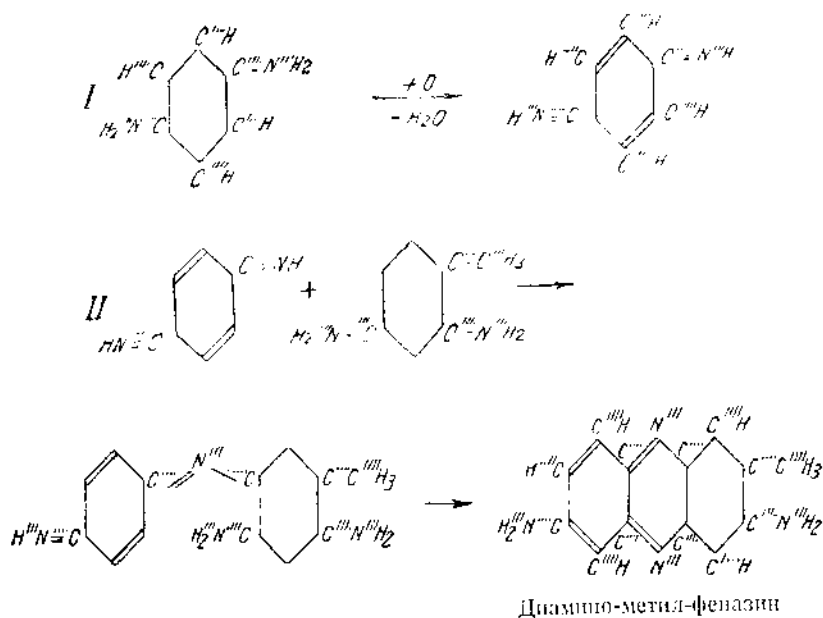
Как видим, в результате реакции образуется индамин, в котором одна амино-группа находится в *о*-положении, а вторая — в *р*-положении к азоту ядра диметил-*р*-фенилен-диамина.

Полученный индамин, вследствие наличия в нем двух азотов, расположенных в *о*-положении друг к другу, легко переходит в феназин: «толуиленрот».

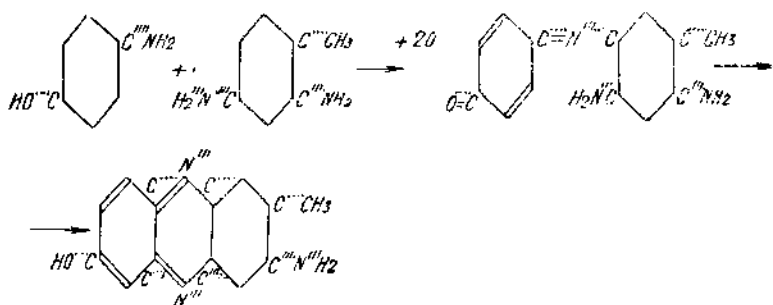


Аналогично реакции образования толуиленблау и толуиленрот происходит и процесс совместного окисления *р*-фенилен-диамина и *м*-толуилен-диамина с образованием

синего красящего вещества — амино-метил-индамина, переходящего в диамино-метил-феназин:



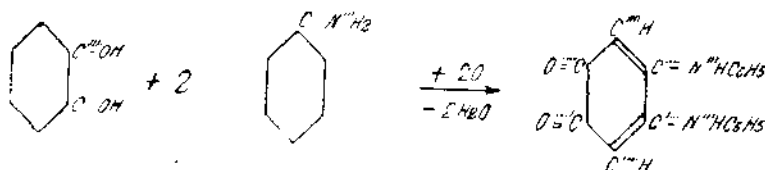
p-амино-фенол и *m*-толуилен-диамин окисляются в гидрофенол, который при дальнейшем окислении переходит в феназин (3-амино-6-окси-3-метил-феназин):



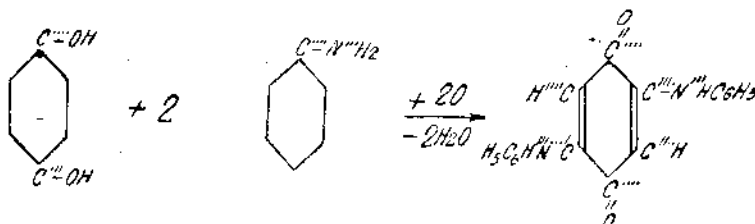
ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОКИСЛЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С ДИОКСИ-БЕНЗОЛАМИ

Ароматические амины способны легко вступать в соединения с диокси-бензолами при совместном их окислении.

При окислении одного моля пирокатехина с двумя молями анилина окисью серебра образуется 4-5, дианилино 1-2-хинон.



Соединение анилино-хиноидной структуры получается также при окислении гидрохинона совместно с анилином.



Резорцин вступает в соединения с ароматическими диаминами или их нитрозо-производными с образованием *o*-оксиндаминов, которые при дальнейшем окислении переходят в феноксазины.

Одно из таких соединений, получаемое из нитрозо-диметиланилина и резорцина, уже приводилось выше в главе о феноксазинах.

ОКСИДАЦИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ

Изучение колористических свойств оксидационных красителей¹

В предыдущих главах мы ознакомились с основными методами синтеза оксидационных красителей и химическими процессами, происходящими при окислении главнейших представителей из них.

В настоящей главе нашему изучению будут подвергнуты наиболее типичные представители оксидационных красителей и их продукты окисления, причем наиболее подробно остановимся на их физических, химических и колористических свойствах.

Выше уже отмечалось, что оксидационные красители окрашивают лишь благодаря их способности давать продукты окисления, обладающие красящими свойствами. В зависимости от условий окисления этих соединений могут быть получены различные по своей химической структуре, и следовательно различные по своим колористическим свойствам, продукты окисления. Поэтому при изучении колористических свойств таких соединений важно иметь во всех случаях одинаковые условия крашения. Изучение колористических свойств оксидационных красителей производится следующим образом: шкурка выделанного белого кролика разрезается на одинаковые кусочки приблизительно 5 см длины и 4 см ширины и обрабатываются в течение одного часа 0,5% раствором аммиака при температуре 30—35°C. Обработанные аммиачным раствором образцы промываются до исчезновения свободной щелочи (проба на фенол-фталейн), делятся на четыре части, из которых одна часть, предназначенная для крашения без протравы, загружается в раствор поваренной соли; остальные три части обрабатываются растворами сернокислого железа, сернокислой меди и хромника, т. е. подвергаются процессу протравления.

¹ Для всех списков, обозначаемых римскими цифрами, см. стр. 234.

Протравы составляются по нижеследующим рецептам:

1. Железная протрава

FeSO_4 4 г/л воды + 2 см³ уксусной кислоты.

2. Медная протрава

CuSO_4 4 г/л + 2 см³ уксусной кислоты.

3. Хромовая протрава

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2 г/л + уксусной кислоты 1 см³.

Протравление продолжается 12 часов (оставляют на ночь). Температура протравной ванны сохраняется в течение 1 часа при 30°C, остальное время протравление происходит при комнатной температуре. После протравы образцы шкурки кролика промываются, отжимаются и подвергаются крашению: для этого готовят раствор изучаемого оксидационного красителя в конц. 2 г/л воды и к этому раствору прибавляют 20 см³ 3-процентной перекиси водорода, исходя из расчета 10 см³ H_2O_2 на 1 г красителя. Раствор красителя + H_2O_2 разливается в стаканы по 50 см³ раствора на каждый стакан, при сильном помешивании стеклянной палочкой загружаются подвергаемые окраске образцы в следующем порядке:

1. Непротравленный образец.

2. Обработанный хромовой протравой.

3. " медной протравой.

4. " железной протравой.

Если изучается поведение оксидационного красителя в смеси с другими, то предварительно готовится раствор смеси обоих компонентов, исходя из общей концентрации 2 г/л воды и соотношения каждого из них 1:1.

Иногда проводят серию выкрасок между смешиваемыми соединениями, начиная от 0,1 г одного и кончая 1,9 г другого.

Пример: крашение смесью *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина (урзолов «Д» и «Т»).

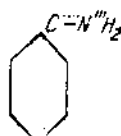
Урзол «Д» — 0,1, 0,2, 0,5, 1,5, 1,8, 1,9.

Урзол «Т» — 1,9, 1,8, 1,5, 0,5, 0,2, 0,1.

ГЛАВА I

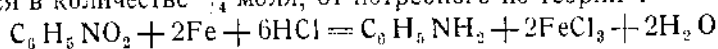
АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

АМИНО-БЕНЗОЛ (анилин)



Анилин является одним из продуктов сухой перегонки каменного угля и был впервые получен из него Фупге в 1884 г. До этого анилин был получен Унфердорбеном из индиго в 1826 г., отчего и получил название анилин (анил по-испански индиго).

Способы получения анилина. Наиболее общепринятый в технике способ получения анилина, это восстановление нитробензола железом и соляной кислотой, которая берется в количестве $\frac{1}{4}$ моля, от потребного по теории¹.



Из других многочисленных способов получения анилина интересно отметить:

1) Нагревание хлор-бензола с аммиаком в водном растворе под давлением при T 180—200°C, в присутствии CuSO_4 ².

2) Обработкой нитро-бензола раствором NaOH ³.

3) Электролитическое восстановление нитрозо-бензола в соляно-кислой среде, в присутствии меди или хлорного железа с применением индифферентного катода⁴, и другие способы электролитического восстановления.

4) Нагревание бензола с соляно-кислым гидроксиламинном в присутствии AlCl_3 или FeCl_3 ⁵.

Физические свойства. Анилин — жидкость со слабо выраженными основными свойствами. T кипения 184°C.

¹ Witt. Ch. I, 10, 218; Wohl, Ber. 27, 1436.

² D. R. P. 204951; C. 1909. 1, 475.

³ Bamberger, B. 33, 1939.

⁴ C. 1901 I, 273.; D. R. P. 117 007.

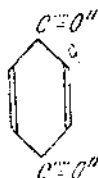
⁵ Bamberger, Bragy Ber. 33, 272.

Анилин является хорошим растворителем для многих органических соединений. Растворяется в воде при 12,5°C в соотношениях 1:31, а при T 18°C:100 г воды растворяют 8,61 г анилина. Спиртовой раствор анилина показывает сине-фиолетовую флуоресценцию.

Характерные реакции. При действии формалина на анилин образуется коллоидный раствор молочного цвета. Хлорное железо дает красно-коричневый осадок, растворяющийся при добавлении избытка соляной кислоты, образуя зеленовато-желтый раствор; с хлорной известью анилин дает сине-фиолетовое окрашивание, переходящее при добавлении соляной кислоты в голубовато-зеленое; с бихроматом калия и серной кислотой дает черно-зеленый осадок.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ

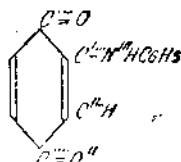
p-хинон



Получается окислением анилина бихроматом калия или перекисью марганца с серной кислотой. Получается также при окислении многих других ароматических аминов и фенолов, как например: гидрохинона, *p*-фенилен-диамина, *p*-амидо-фенола, сульфаниловой кислоты, *p*-амидо-фенол-сульфо кислоты и др. соединений. Получается также при окислении черного анилина.

p-хинон кристаллизуется из лигроина или петролейного эфира в виде призм. T плавления 115,7°C. Мало растворим в холодной воде, хорошо — в горячей, легче — в спирте и эфире, очень легко растворим в кипящем петролейном эфире. С пирогаллолом дает пурпурогаллин, действуя в этом случае, как окислитель.

Моно-анилино-хинон

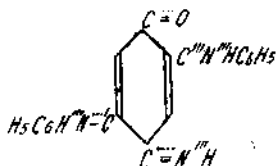


Получается окислением с FeCl_3 моно-анилино-гидрохинона. Кристаллизуется из газолита в виде ромбических пластинок, бронзовато-коричневого цвета (на свету кажутся желтоватыми). T плавления 117—118°C. Растворяется частично в горячем газолите. Легко растворим в спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле,

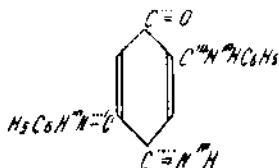
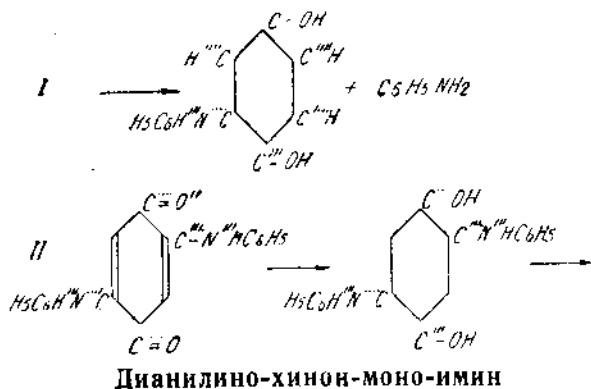
эфире, легко растворяется в концентрированной серной кислоте. Растворы в органических растворителях красные или фиолетовые; при нагревании с анилином моно-анилино-хинон переходит в дианилино-хинон: моно-анилино-хинон легко разлагается при кипячении с водой или спиртом. С серной кислотой и перекисью свинца дает большой выход хлоранила (тетра-хлорхинон).

Дианилино-хинон

III

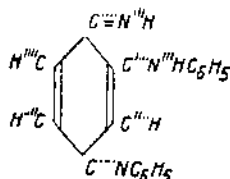


Получается при окислении анилина хлорным железом в сильно разбавленном минерально-кислом растворе, кристаллизуется в виде ромбических кристаллов, окрашенных в желтый цвет, плавится при T 345°C. Легко растворяется в горячем анилине и нитро-бензоле, в других же обычных растворителях почти нерастворим. В конц. H_2SO_4 растворяется с фуксиново-красным окрашиванием, и при разбавлении водой из раствора выпадают желтые хлопья. Восстанавливается оловом и HCl в дианилино-гидрохинон, который при дальнейшем действии восстановителя переходит в анилино-гидрохинон, вследствие отщепления молекулы анилина по схеме:

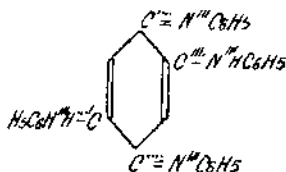


Вышеприведенную структуру Вильштеттер приписывает соединению $C_{18}H_{15}ON_3$, получаемому при окислении нейтрального раствора анилина с $FeCl_3$. Образует синевато-коричневые листочки, на свету кажутся желто-коричневыми. Т. плавления $252^\circ C$. Трудно растворяется в обычных растворителях. Спиртовой раствор коричневато-оранжевый; раствор в ацетоне оранжевый. В концентрированной серной кислоте растворяется с коричнево-фиолетовой окраской. При действии перекиси свинца и серной кислоты выделяет хинон.

Беринштейном получено при окислении анилина в нейтральном растворе перекисью свинца соединение $C_{18}H_{15}N_3$, которому приписывается структура анилино-фенил-хинон-диимина (ф-ла I).



Азофенин¹. (2-5 дианилино-*p*-хинон-дианил).



В наиболее чистом виде азофенин получается нагреванием *p*-нитрозо-дифениламина и анилина.

Азофенин образует гранатово-красные иголки или листочки. Т. плавления $235-237^\circ C$. Нерастворим в спирте и холодном бензоле. Растворяется в хлороформе. Соляной кислотой при нагревании окрашивается в фиолетовый цвет. В концентрированной H_2SO_4 растворяется с фиолетовым окрашиванием. При нагревании с HCl при $160^\circ C$ получается амино-фенилапосафранин.

Нагреванием до $360^\circ C$ с анилином получают N-N-дифенил-флюорендин² (ф-ла III).

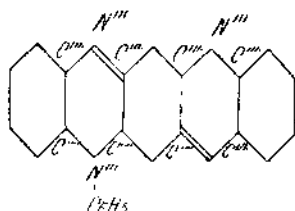
Черный анилин³. $C_{48}H_{36}N_8$ (структурная ф-ла приведена на стр. 54).

¹ O. Fischer, Hepp Ber. 21, 681, Witt Ber. 10, 1311.

² Willstätter, Ber. 20, 1540.

³ R. Nietzki, Bcf. 16, 464.

III



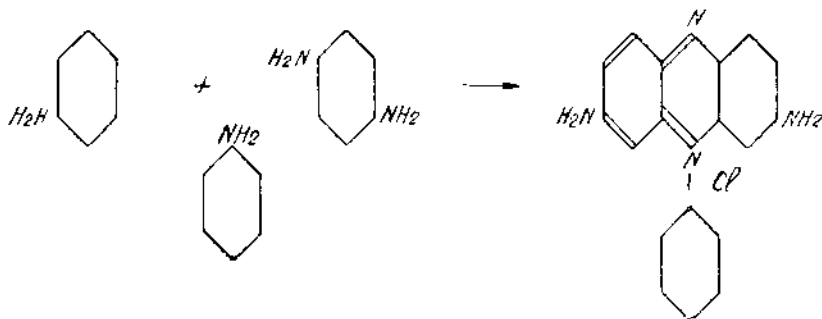
Получается: 1. При окислении анилина в кислом растворе (лучше исходить из соляно-кислого анилина) двуххромовой кислотой или пироксерной кислотой.

2. Окислением раствора анилина в разбавленной серной кислоте персульфатом аммония при охлаждении до 0°C.

Черный анилин, изолированный в чистом виде, трудно растворим в обычных растворителях. Очень трудно растворим в серной кислоте, раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет. При нагревании в небольших количествах растворяется в феноле с темносиней окраской. Частично растворим в анилине; раствор в анилине при нагревании становится фиолетовым.

При дальнейшем окислении черный анилин переходит в «4-хиноидный черный», ф-лы $C_{48}H_{34}N_8$ (стр. 55), который близок к первому по химическим свойствам и несколько отличается своей окраской в растворе серной кислоты, давая сине-фиолетовое окрашивание, в то время как первый дает красно-фиолетовое окрашивание.

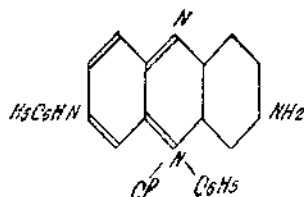
Анилин образует красящие вещества азиновой структуры со многими ароматическими аминами; например при окислении



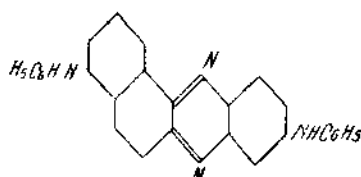
2 молекул анилина с одной молекулой *p*-фенилен-диамина или одного моля анилина с одним молем диамидо-дифениламина получается феносафранин¹.

¹ Nietzki, Ber. 9, 616; Widal C. 1902. 1,957; 1905 II, 1937; Willstätter, Dorogi Ber. 42, 2155, 4118; Green, Woodhead. Soc. 97 (1910), 2395; Green Woodhead Soc. (1910), 2389, 2403; Green, Ionsen Ber. 46(1913 r.), 3769.

Нагреванием *p*-нитрозо-дифениламина с соляно-кислым анилином в водном растворе на водяной бане получают индулин нижеследующей структуры¹.



При нагревании двух частей соляно-кислого α -нафтиламина с 10 частями анилина и 1 частью 4-нитрозо-нафтиламина получается динафтазин².

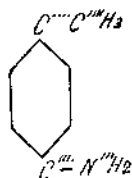


В технике анилин применяется в качестве исходного материала для получения бесчисленного множества полупродуктов и красящих веществ.

Соляно-кислая соль его служит для получения на волокне «пезеленеющего черного анилина», дающего наиболее прочный и глубокий черный тон. В меховом крашении анилиновая соль применяется в массовом масштабе для окраски кролика и кошки под котик.

По глубине тона и блеску он превосходит все другие черные красители и несмотря на целый ряд неудобств работы с ним (вредность, сложность и длительность технологического процесса) в настоящее время является незаменимым черным красителем для меха.

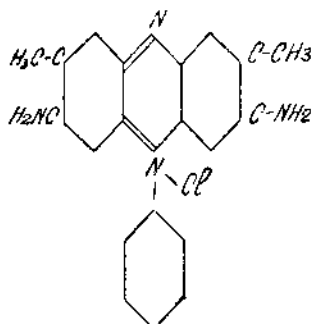
2-АМИНО-ТОЛУОЛ (o-ТОЛУИДИН)



¹ O. Fischer, Hepp. A. 272, 348.

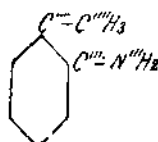
² Fischer, Hepp. Ber. 21, 2620.

Совместным окислением 2-х молей *o*-толуидина и одного моля *p*-толуилен-диамина разбавленным раствором $K_2Cr_2O_7$ получается красящее вещество сафранин нижеследующей структуры:



Колористические свойства. Как меховой краситель *o*-толуидин сам по себе не представляет интереса, так как красит в светлорозовые и светлорусые тона. В смеси же с другими оксидационными красителями дает интересные комбинации в особенности с *p*-фенилен-диамином, *o*-фенилен-диамином, *p*-амино-дифениламино, *p*-*p'*-диамино-дифениламино и другими.

4-АМИНО-ТОЛУОЛ (*p*-ТОЛУИДИН)



Получается: 1. Восстановлением 4-нитро-толуола железом с уксусной или соляной кислотой^{1,2}.

2. Восстановлением 4-нитро-толуола сернистым аммонием в спиртовой среде³.

3. Электролитич. восстановлением 4-нитро-толуола в концентрированной соляной кислоте и др. способы получения⁴.

Физические и химические свойства. *p*-толуидин кристаллизуется из воды или спирта с молекулой H_2O ; плавится при 45°C. Плохо растворяется в воде, легко в эфире, анилине, спирте и ацетоне.

Характерные реакции. При действии на водный раствор *p*-толуидина формалином выпадает белый осадок, с хлорной

^{1,2} Н. М ü l l e r Z. 1864, 162; Kock. Ber. 20, 1568.

³ Muspratt A. W. Hofmann A. 54, 12.

⁴ L ö b. Z. El. ch. 4, 436.

Способы получения. *p*-фенилен-диамин получается:
1. Восстановлением *p*-нитро-анилина цинком и соляной кислотой, железом в слабо-кислой среде и железом с уксусной кислотой¹.

2. Восстановлением *p*-амидо-азо-бензола цинковой пылью или оловом и соляной кислотой^{2,3}.

3. Обработкой *p*-дихлор-бензола аммиаком под давлением в присутствии CuSO_4 ⁴.

4. Электролитическим восстановлением *p*-амидо-азо-бензола и др. способами получения⁵.

Физические свойства. *p*-фенилен-диамин-основание кристаллизуется из бензола в виде бесцветных листочков, принимающих на воздухе красно-фиолетовую окраску. Т. плавления 147°C. Хорошо растворим в горячей воде, труднее в холодной.

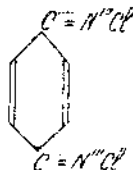
Водный раствор основания окрашивается в вишнево-фиолетовый цвет, который при подкислении соляной или серной кислотой становится сине-фиолетовым. Основание хорошо растворяется в бензоле, эфире, толуоле, ксилоле, анилине, спирте, труднее растворимо в лигроине. Технический продукт выпускается в виде сплавленных кусков с целью предохранения от окисления на воздухе.

Хлоридрат *p*-фенилен-диамина ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2\text{HCl}$) кристаллизуется в виде табличек, очень легко растворимых в воде, сульфат ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) — листочки, трудно растворимые в воде.

Характерные реакции. При действии на водный раствор основания *p*-фенилен-диамина формалином, образуется характерный белый осадок; с хлорной известью выпадает белый осадок, раствор же постепенно обесцвечивается; с хлорным железом дает зеленое окрашивание, переходящее в фиолетовое; с перекисью водорода образует красно-фиолетовый раствор; с азотной кислотой — синее окрашивание раствора; сырое молоко окрашивается *p*-фенилен-диаминном в фиолетовый цвет, в то время, как кипяченое свыше 80°C, остается бесцветным.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Хинон-дихлор-динитрил⁶



¹ A. W. Hoffmann, Soc. 12, 640.

² Paul Z. Ang. 10, 149.

³ Martins, Griess Z. 1866, 136.

⁴ C. 1908 II, 1221; D.R.P. 202 170.

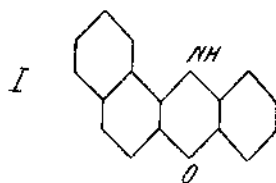
⁵ Rhode Z. El. Ch. 7, 339.

⁶ R. Willstätter, E. Mayer, Ber. 37, 1498; C. 1909. II. Świętoslawski Ж. 41, 839.

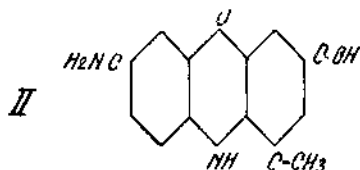
Получается при действии гипохлоритом на водный раствор соляно-кислого *p*-фенилен-диамина в присутствии соды. Выпадает в виде белых иголочек, плавящихся с разложением при 120°C. Нерастворим в холодной воде, очень трудно — в горячей. Легко растворяется в горячем спирте, ледяной уксусной кислоте, эфире и бензоле.

При нагревании с царской водкой переходит в хлоранил (тетрахлорхинон).

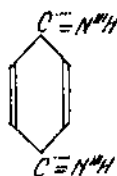
Хлористым оловом или сернистым натрием восстанавливается в *p*-фенилен-диамин. С β -нафтолом конденсируется в нафтофеноксазин, лейко-соединение которого имеет нижеследующую структуру (ф-ла I).



При нагревании в спиртовом растворе с орсином (1-метил-3-5-диокси-бензол) получается 2-окси-7-амино-4-метил-феноксазин, лейко-соединение которого имеет структуру (ф-ла II):



p-хинон-диимин¹



Получается: 1. Окислением *p*-фенилен-диамина окисью серебра в абсолютном эфире. 2. Обработкой *p*-фенилен-диамина перекисью свинца в водном растворе. 3. Восстановлением дихлордиимина в растворе абсолютного эфира хлористым водородом.

p-хинон-диимин легко растворяется в воде и спирте со светло-желтой окраской. Кристаллизуется из бензола и эфира в виде

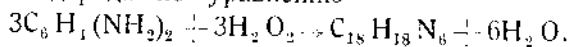
¹ R. Willstätter, A. Pfaffenstein, Ber. 37, 4606 (1904 r.).

желтых кристаллов. С минеральными кислотами образует соли, неустойчивые в водном растворе. При действии бисульфита на *p*-хинон-диимин образуется *p*-фенилен-диамин-сульфокислота; хлористым оловом *p*-хинон-диимин восстанавливается в *p*-фенилен-диамин.

p-хинон-диимин вступает легко в соединение с ароматическими аминами и фенолами, образуя индофенолы и индамины. Серной кислотой разлагается на аммиак и хинон; в щелочном растворе легко полимеризуется в тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилен (база Бандровского).

Тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилен¹ (ф-ла приведена на стр. 63)

Тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилен впервые изолирован Бандровским окислением *p*-фенилен-диамина перекисью водорода в присутствии железосинеродистого калия. Получается при непосредственном окислении водного раствора *p*-фенилен-диамина перекисью водорода по уравнению



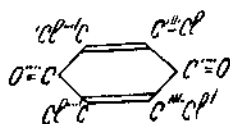
Образует коричневые игольчатые кристаллы с бронзовым блеском. Трудно растворим в воде, лучше в спирте, хорошо растворяется в анилине, нитро-бензоле, пиридине и ледяной уксусной кислоте. Кристаллизуется из спирта с *T* плавления 288°C. Водный раствор окрашивается в красно-оранжевый цвет. Раствор в концентрированной серной кислоте желто-коричневый. При нагревании с соляной кислотой окрашивается в фиолетовый цвет. С анилином дает синий раствор. При действии на водный раствор тетра-амино-дифенил-*p*-азо-фенилена хлорным железом выпадают желтые кристаллы. «База Бандровского» легко восстанавливается оловом или цинком с соляной кислотой в лейкобазу.

Лейко-соединение образует белые кристаллы, разлагающиеся на воздухе и окрашивающиеся быстро в синий цвет. Лейко-соединение трудно растворимо в холодной воде, легко — в горячей, не растворяется в спирте, эфире и бензоле. Растворяется в кислотах и легко образует соли.

p-фенилен-диамин окисляется так же, как и анилин, в *p*-хинон при действии бихромата на раствор диамина в концентрированной серной кислоте.

¹ B a n d r o w s k i, M. 10, 124; Ber. 27, 480.
R. W i l l s t ä t t e r, E. M a y e r Ber. 37, 1494.
E. E r d m a n n. Ber 37, 2906; E. M a y e r Ber. 37, 1505.
R i n d, I. Am. Ch. I, 309 (1929 г.).
W i l l s t ä t t e r, Ber. 42, 2166 (1909 г.).

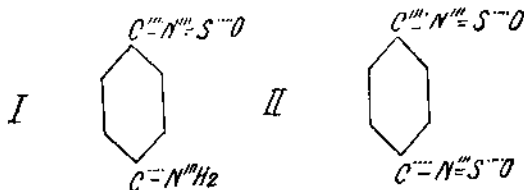
При нагревании соляно-кислой соли *p*-фенилен-диамина с царской водкой получается хлоранит (тетра-хлор-хинон).



Нагреванием *p*-фенилен-диамина с серой при $T\ 150-180^{\circ}\text{C}$ получается соединение, лейко-основание которого имеет структуру диамина фентиазина:



Соляно-кислый *p*-фенилен-диамин дает с хлористым тионилем (SOCl_2) в растворе бензола тионил и дитионил-*p*-фенилен-диамин (ф-ла I, II).



При действии гипосульфита и бихромата на *p*-фенилен-диамин в присутствии сульфата алюминия в водном растворе, получается тιο-сульфо-кислота (ф-ла III), дитиосульфокислота (ф-ла IV) *p*-фенилен-диамина.



p-фенилен-диамин и его соли являются распространенными промежуточными продуктами для получения целого ряда красящих веществ. Обработкой *p*-фенилен-диамина-хлоргидрата сероводородной водой и хлорным железом получается старейший тиазиновый краситель «фиолетовый лаута» (диамино-фентиазин).

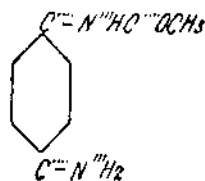
p-фенилен-диамин служит для получения простейшего сафранина, индулинов, азо-красителей, сернистых красителей и др. Как меховой краситель *p*-фенилен-диамин нашел широкое применение. Применяется для имитации под нутрию, крот, бобер и другие виды имитации, — для окраски в различные фантазийные тона, в особенности черные и коричневые.

Колористические свойства. *p*-фенилен-диамин основание красит без протравы в коричнево-фиолетовую окраску; на хромовой протраве дает темнокоричневую выкраску; на медной и железной протравах красит в черные тона.

Вступает легко в химическое соединение с анилином, фенолом, *m*-толуилеи-диамином, *m*-фенилен-диамином, *m*-диамино-анизолом и другими ароматическими аминами и фенолами, образуя индамины и индофенолы, окрашивающие меха от синне-голубых до сине-черных тонов, краснеющих впоследствии.

Сульфат и хлоргидрат в слабо-кислой ванне красят в серые тона, в слабо-щелочной ванне дают выкраски сходные с основанием.

МОНОАЦЕТИЛ-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН

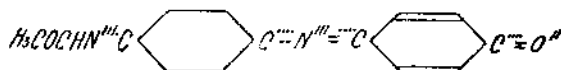


Получается: 1. Восстановлением 4-нитро-ацетанилида железом и уксусной кислотой¹.

2. Нагреванием *p*-фенилен-диамина с безводным уксуснокислым натрием, растворенным в небольшом количестве воды².

3. Электролитическим восстановлением 4-нитро-ацетанилида³.

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется из воды в виде иголочек. Т. плавления 162—163°C. Трудно растворяется в холодной воде, легко — в горячей, очень легко — в спирте и эфире. С хлорной известью дает желтое окрашивание, переходящее при стоянии в зеленое, с FeCl₃ выпадает осадок, раствор же имеет фиолетовую окраску. При совместном окислении с фенолом дает ацетил-индофенол:



Колористические свойства. Моно-ацетил-*p*-фенилен-диамин красит с прибавлением в ванну аммиака: без

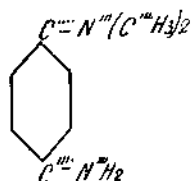
¹ Nietzki, Ber. 17, 343.

² Schiff, Ostrogovich, A. 293, 373.

³ Sonneborn Z. El. Ch. 6. 509.

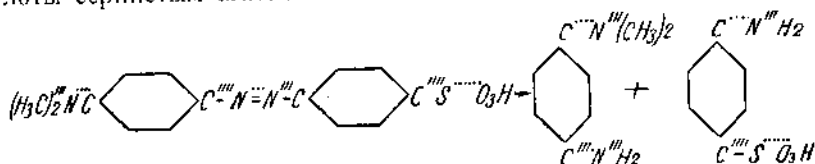
протравы, на железной и хромовой протравах в светлые желтовато-розовые тона, на медной протраве красит в коричневые тона; без аммиака: на непротравленном волосе дает желтый тон, на хромовой протраве коричневато-оранжевый оттенок, на медной — коричневый, на железной — светло-желто-коричневый.

***N,N*-ДИМЕТИЛ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН (*p*-АМИДО-ДИМЕТИЛ-АНИЛИН)**



Получается:

1. Восстановлением *p*-нитрозо-диметил-анилина цинковой пылью и соляной кислотой или сернистым аммонием ^{1,2}.
2. Восстановлением 4-нитрозо-диметиланилина оловом и HCl ³.
3. Восстановлением 4-нитро-диметил-анилина оловом и соляной кислотой ⁴.
4. Восстановлением 4-диметиламино-азо-бензол-сульфо-кислоты сернистым аммонием ⁵.



и другими способами получения.

Физические и химические свойства. Основание диметил-*p*-фенилен-диамина кристаллизуется из бензола при добавлении лигроина в виде бесцветных, асбестоподобных кристаллов. *T* плавления 41° С, *T* кипения 262,3° С. Хорошо растворимо в холодной воде, очень легко — в спирте и бензоле, трудно растворимо в лигроине. Дихлоргидрат образует расплывающиеся на воздухе кристаллы, очень легко растворимые в воде.

Характерные реакции. При добавлении в раствор серно-кислой или соляно-кислой соли диметил-*p*-фенилен-диамина хлорной извести появляется вишнево-красное окрашивание, моментально исчезающее, при этом выпадает осадок; с серно-кислым или хлорным железом дает малиновое окрашивание.

^{1,2} Köchlin, Witt. D. R. P 15915. Frdl. 1, 283 Paul. Z. Ang. 10, 23; D.R.P. 1886. Frdl. 1, 247.

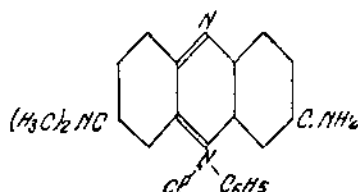
³ Schraube. Ber. 8, 619; Wu. Ber. 12, 523.

⁴ Veber. B. 10, 762.

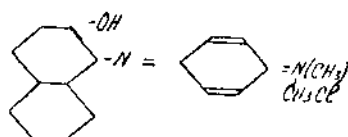
⁵ E. Fischer. Ber. 16, 2235.

Продукты окисления и конденсации. Диметил-*p*-фенилен-диамин при совместном окислении с *m*-толуилен-диамином образует индамин «толуиленблау», переходящий при дальнейшем окислении в «толуиленрот»¹ (ф-ла приведена на стр. 65).

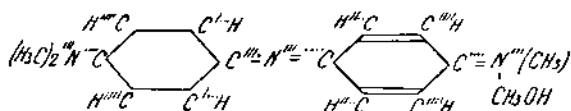
Окислением смеси одного моля диметил-*p*-фенилен-диамина и двух молекул анилина образуется диметил-фено-сафранин².



С β -нафтолом — при совместном окислении в щелочном растворе дает индофенол β -нафтол-голубой.



При окислении смеси молекулярных количеств диметил-*p*-фенилен-диамина и соляно-кислого диметил-анилина получается «Биндшедлер зеленый»:



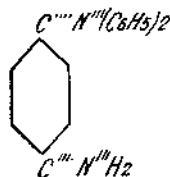
Диметил-*p*-фенилен-диамин образует ряд других красящих веществ при совместном окислении с различными ароматическими аминами и фенолами.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Сернокислая соль диметил-*p*-фенилен-диамина нашла широкое применение в меховом крашении (см. расшифровку урзолов). Хлоргидрат его красит, с прибавлением в красильную ванну аммиака, в серые тона без протравы и на железной протраве; на хромовой и медной протравах дает серо-коричневые оттенки. Сульфат и хлоргидрат образуют в красильной ванне темносиние и голубые красящие вещества при крашении в смеси с *m*-толуилен-диамином, *o*-толуилен-диамином 1 : 3 : 4, *m*-диамино-анизолом, *m*-диамино-фенетолом, *m*-амино-фенолом, амино-нафтолом (1 : 5) и др.

¹ Börnstein, Schweitzen A. 301, 106.

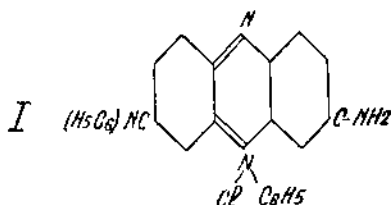
Применяются для имитации под кроут, платину и др. серые и коричневые тона.

***N,N*-ДИЭТИЛ-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН (*p*-АМИДО-ДИЭТИЛ-АНИЛИН)**

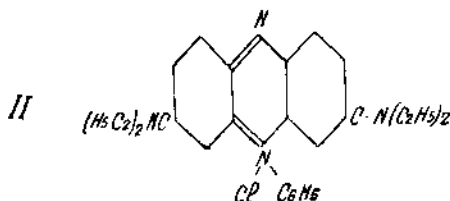


Получается восстановлением *p*-нитрозо-диэтил-анилина щелочной пылью и соляной к-той или хлористым оловом и HCl .

Физические и химические свойства. Основание-жидкость, окрашивающаяся на воздухе в коричневый цвет. Т кипения $260 - 262^\circ\text{C}$. С хлорным железом образует красный краситель, с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает фиолетовое красящее вещество. Сульфат и хлоргидрат хорошо растворяются в воде. При совместном окислении диэтил-*p*-фенилен-диамина с двумя молями анилина образуется фуксиново-красный краситель диэтил-сафранин² (ф-ла I).



Окислением одинаковых количеств диэтил-*p*-фенилен-диамина, диэтил-анилина и анилина получается тетра-этил-сафранин³ (ф-ла II).



Диэтил-*p*-фенилен-диамин так же, как и диметил-*p*-фенилен-диамин образует со многими ароматическими аминами и фенолами

¹ L i p p m a n n, Fleissner, M. 4, 297.

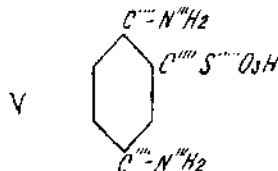
² R. N i e t z k i, Ber. 16, 464.

³ R. N i e t z k i, Ber. 16, 464.

хинон-иминовые и азиповые красящие вещества и близок к первому по всем своим химическим свойствам и характерным реакциям.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а . Диэтил-*p*-фенилен-диамин сульфат применяется в меховом крашении (см. расшифровку урзолов). Хлоридрат его дает сходные выкраски с соответствующей солью диэтил-*p*-фенилен-диамина, с несколько более голубоватыми оттенками. В смеси с другими окислационными красителями ведет себя как диметил-*p*-фенилен-диамин и представляет большой интерес как меховой краситель.

***p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН-СУЛЬФО-КИСЛОТА**



Получается: 1. Восстановлением *p*-нитро-анилина сульфокислоты¹.

2. Действием бисульфита — Na на соляно-кислую соль *p*-фенилен-диамина (в уксусно-кислом растворе, с применением в качестве окислителя MnO_2)².

В этом случае вначале получается хинон-диимин, который затем переходит в *p*-фенилен-диамин сульфо-кислоту.

3. Нагреванием 1-4 дихлор-2-сульфо-бензола с аммиаком под давлением в присутствии $CuSO_4$ ³.

Ф и з и ч е с к и е и х и м и ч е с к и е с в о й с т в а . *p*-фенилен-диамин сульфо-кислота кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов, хорошо растворимых в воде. С хлорной известью образует осадок, с хлорным железом дает красно-коричневое окрашивание, с серно-кислым железом — красно-фиолетовый раствор.

Сульфо-кислота *p*-фенилен-диамина до сего времени не нашла применения в рецептуре мехового крашения. Бельцер рекомендует применять это соединение для окраски меха, вследствие безвредности его для человеческой кожи, но однако неинтенсивные колористические свойства *p*-фенилен-диамин-сульфо кислоты являются препятствием для ее применения в качестве мехового красителя.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а . *p*-фенилен-диамин-сульфо кислота в щелочной ванне красит без протравы, на хромовой и железной протравах в светлые розово-желтые тона, на

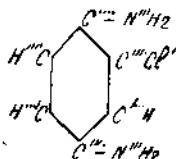
¹ E g e r, Ber. 22, 848.

² E r d m a n n, Ber. 37, 2912; D.R.P. 64908. Fndl. 3, 40.

³ C. 1908, 11, 1306; D.R.P. 202 564.

медной протраве—в оливковый цвет, в кислой ванне красит в серые оттенки на всех протравах и без протравы. В смеси с *м*-толуилен-диамином даст сине-фиолетовые выкраски, краснеющие при хранении. С *м*-диамино-анизолом, *м*-диамино-фенетолом красит в синие тона.

2-ХЛОР-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН

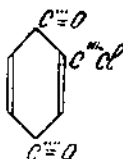


Получается восстановлением 2-хлор-*p*-нитро-анилина или 2-хлор-динитро-бензола оловом и соляной кислотой или хлористым оловом и соляной кислотой¹.

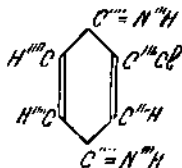
Физические и химические свойства. Основание 2-хлор-*p*-фенилен-диамина хорошо растворимо в воде. Кристаллизуется из бензола или лигронна в виде иголочек, принимающих на воздухе коричневый оттенок. Т плавления 63—64°C. Сульфат кристаллизуется в виде бесцветных листочков трудно растворимых в воде.

Характерные реакции. Основание 2-хлор-*p*-фенилен-диамина с формалином образует осадок, с хлорной известью дает желтый раствор, переходящий в красно-коричневый или фиолетовый.

Продукты окисления. 2-хлор-*p*-фенилен-диамин образует при окислении с $K_2Cr_2O_7$ и серной кислотой хлор-хинон.



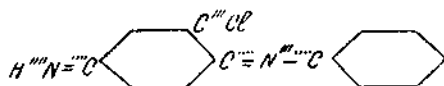
Хлорной известью в концентрированной соляной кислоте окисляется в хлор-хинон и хлор-диимин.



¹ Р. Сопп, С. 1902 I, 752; Kehrman, Grab., A. 303, 11.

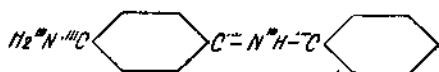
С H_2SO_4 и FeCl_3 переходит в фиолетово-красный краситель хлор-фентиазин.

При совместном окислении с анилином образуется хлор-индамин.



К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а . 2-хлор-*p*-фенилен-диамин как в виде сульфата, так и в виде основания, применяется в рецептуре мехового крашения (см. расшифровку урзолов) главным образом для окраски в светлые тона. Красят в светло-коричневые и красно-коричневые оттенки, более интенсивные на медной програве, причем окраска получается более прочная, чем при крашении *p*-фенилен-диамином. В смеси с другими оксидационными красителями ведет себя как *p*-фенилен-диамин, давая более прочные выкраски.

***N*-ФЕНИЛ-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН (*p*-АМИДО-ДИФЕНИЛАМИН)**



С п о с о б ы п о л у ч е н и я . 1. Восстановлением *p*-нитрозо-дифениламина сернистым аммонием в спиртовом растворе¹.

2. Восстановлением *p*-нитрозо-дифениламина нагреванием с цинковой пылью в присутствии небольшого количества хлористого аммония. Восстановление ведут в спиртовом растворе (50% раствор)².

3. Восстановлением азо-красителей, содержащих дифенильный остаток, как например, «оранж. IV», «метанилового-желтого».

4. Электролитическим восстановлением 4-нитро-дифениламина³.

5. Нагреванием *p*-амино-дифениламина сульфо-кислоты с 60% H_2SO_4 ⁴.

Ф и з и ч е с к и е с в о й с т в а . Основание образует иголки или листочки. Т плавления 66—67°C (из петролейного эфира).

Трудно растворяется в воде, легко — в спирте. Водный раствор окрашен в красно-фиолетовый цвет, кислый раствор имеет синезеленое окрашивание.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и . *p*-амидо-дифениламин об-

¹ Н е и с к е А. 225, 189.

² U l l m a n n, Dahnew, Ber. 41, 3747.

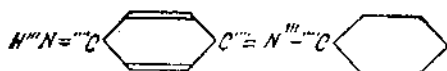
³ R o n d e Z. El. Ch. 7, 330.

⁴ U l l m a n n, D.R.P. 193351; С 1908 I, 429.

разует с формалином осадок, с хлорной известью дает красно-коричневое окрашивание, при стоянии зеленеющее; с FeCl_3 дает вишнево-красное окрашивание, при стоянии переходит в зеленое и выпадает осадок; с FeSO_4 — оранжево-коричневое окрашивание, зеленеющее при стоянии. С азотно-кислым серебром выпадает осадок, раствор становится желто-зеленым.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

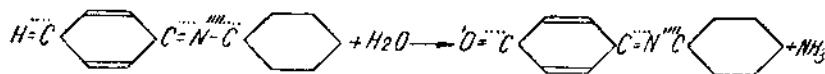
Фенил-*p*-хинон-диимин¹



Получается: действием окиси серебра на эфирный раствор основания *p*-амидо-дифениламина или окислением водного раствора основания хлорной известью.

Фенил-хинон-диимин кристаллизуется в виде светложелтых заостренных призм. Т плавления 88—89 °C.

Трудно растворяется в воде, легко в спирте и эфире. Окрашивает кожу в темный цвет. При нагревании с разбавленной серной кислотой дает хинон. Полимеризуется в синий эмеральдин. Является одной из ступеней образования незеленеющего черного анилина. Легко гидролизуется в хинон-фенил-моноимин по уравнению:



Синий эмеральдин² (синий имин Вильштеттера)

Получается: окислением *p*-амидо-дифениламина хлорным железом в водном растворе или полимеризацией фенил-хинон-диимина. Является промежуточной стадией к образованию черного анилина при окислении анилиновой соли.

Получается также окислением *p*-амидо-дифениламина перекисью водорода в присутствии катализатора.

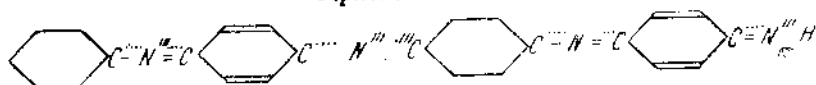
Основание кристаллизуется из бензола при добавлении лигрина или газоллина. Легко растворяется в ацетоне и хлороформе. Трудно растворяется в спирте, эфире и бензоле. Раствор в бензоле красный, в спирте — синий, в хлороформе и эфире — красновато-фиолетовый. В анилине растворяется с синим окрашиванием, переходящим при нагревании в фиолетовый и при охлаждении принимает первоначальную окраску. Растворяется в конц. H_2SO_4 с красно-коричневым окрашиванием.

¹ Willstätter, Moore, Ber. 40, 2672.

² Willstätter, Moore, Ber. 40, 2677.

Действием хлороводорода на спиртовой раствор основания получают хлоридрат. При дальнейшем окислении основания эмеральдина получается красный имин.

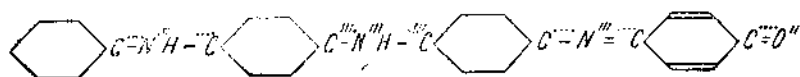
Красный имин¹



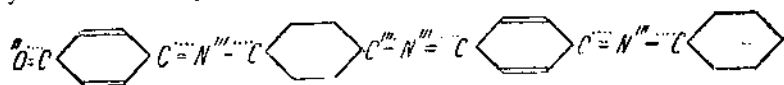
Получается окислением на холоду основания эмеральдина сухой перекисью свинца в растворе бензола. Плавится при 195—196° С. Трудно растворим в воде, эфире, спирте и ацетоне, легко — в горячем бензоле и хлороформе. Эти растворы имеют желтовато-красную окраску. Раствор в ангидриде синеважно-красный, а в конц. H_2SO_4 красновато-фиолетовый. При нагревании с серной кислотой получается хинон. При нагревании красного имина с водой в запаянной трубке при 150—170° С последний полимеризуется в «черный анилин», несколько отличающийся от других препаратов черного анилина, полученных непосредственным окислением соляно-кислого анилина.

p-амидо-дифениламин образует ряд сине-фиолетовых и черных красящих веществ при совместном окислении с другими ароматическими соединениями, как например: амино-фенолами, фенолами, м-диаминами и другими.

При совместном окислении *p*-амидо-дифениламина с *p*-оксидифениламиноом перекисью водорода в присутствии небольшого количества FeSO_4 получается соединение: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_3$, имеющее структуру нидофенола².



Последнее соединение образует иголки с T плавления 148—149°С. Это соединение очень легко растворимо в ацетоне и хлороформе с голубым окрашиванием, в ледяной уксусной кислоте — с зеленым окрашиванием. При дальнейшем окислении окисью свинца в бензольном растворе переходит в соединение двуххинондной структуры.



Колористические свойства. *p*-амидо-дифениламин интересный меховой краситель. Ввиду трудной растворимости основания в воде, в рецептуре крашения применяется

¹ Willstätter, Gorodi, Ber. 42, 2152; Bucherer, Ber. 2, 2933.

² Willstätter, Moore, Ber. 40, 2686.

его хлористо-водородная соль. Выпускается фирмой И. Г. под названием «Урзол grau В».

Основание красит непротравленный волос в фиолетово-красный тон, на хромовой протраве дает вишнево-красный цвет, на медной—получается интенсивная черная окраска большой прочности. С *о*-толуидином получают красно-фиолетовые и черные тона; красивые серые выкраски дает в смеси с пирокатехином. Хлоргидрат *p*-амино-дифениламина красит в серые тона.

p-амидо-дифениламин вступает при совместном окислении в химические соединения с *м*-толуилен-диамином, *м*-диамино-анизолом, *м*-диамино-фенетолом и др., давая сине-голубые и синечерные тона большой прочности.

***p*-АМИДО-ДИФЕНИЛАМИН-СУЛЬФО-КИСЛОТА**

(Положение сульфо-группы не установлено)

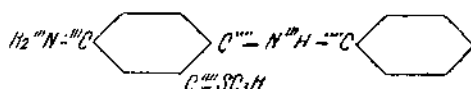
Получается сульфированием *p*-амидо-дифениламина моногидратом при нагревании на масляной бане в течение 2—3 ч. до $T\ 125^{\circ}C$ ¹.

Физические и химические свойства. Основание образует иголки, плохо растворимые в воде. Водный раствор окрашивается в светлозеленый цвет. С $FeCl_3$ дает красное окрашивание, с хлорной известью образует желтый раствор и осадок, с $AgNO_3$ образует коричневого цвета раствор и осадок.

Колористические свойства. Окрашивает меха в нежные серые тона большой прочности. Интересные выкраски дает в смеси с другими оксидационными красителями.

***p*-АМИДО-ДИФЕНИЛАМИН-СУЛЬФО-КИСЛОТА**

(4-амино-2-сульфо)



Получается восстановлением нитро-дифениламина сульфо-к-ты (4-нитро 2-сульфо)².

Физические и химические свойства. Основание трудно растворимо в воде, в спирте растворяется на холоду, при нагревании растворяется в ацетоне и анилине.

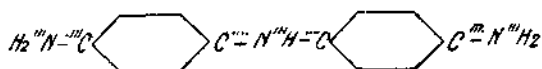
С $FeCl_3$ дает красно-фиолетовое окрашивание, переходящее в сине-фиолетовое, в темносинее, затем в темнозеленое; с хлорной известью дает красно-фиолетовое окрашивание; с $AgNO_3$ образует оранжевый раствор и коричневый осадок.

Колористические свойства. Красит в серозеленые цвета.

¹ Erdmann D.R.P. 181179; С. 1907 I, 1649.

² O. Fischer, Nacker, Ber. 21, 2612.

4-4'-ДИАМИДО-ДИФЕНИЛАМИН



Получается: 1. Восстановлением индамина, получаемого совместным окислением соляно-кислого *p*-фенилен-диамина и соляно-кислого анилина. В качестве восстановителей применяется сернистый натрий или цинк¹.

2. Восстановлением 4-ацето-амино-азо-бензола хлористым оловом и HCl².

3. Восстановлением 4-4'-динитро-дифениламина в уксусной кислоте цинковой пылью³ или оловом с соляной кислотой.

В небольших количествах получается при кипячении черного анилина с оловом и соляной кислотой⁴.

Физические и химические свойства. Основание 4-4'-диамидо-дифениламина образует бесцветные листочки, принимающие на воздухе фиолетовый оттенок. Т. плавления 158° С. Трудно растворимо в холодной воде, лучше в горячей, хорошо растворимо в спирте. Сульфат образует блестящие игло-лочки, очень трудно растворимые в холодной воде, немного лучше при нагревании. Хлоридрат хорошо растворим в горячей воде.

Характерные реакции. Водный раствор основания, дает характерные окраски со следующими соединениями: с перекисью водорода синее, с FeCl₃ сине-зеленое, с K₂Cr₂O₇ сине-зеленое, с хлоридом известью фиолетовое, с нитритом и соляной кислотой зеленое окрашивание, переходящее в желтое. С азотной кислотой зеленое окрашивание переходит в желто-зеленое, а затем в красное.

Продукты окисления. При действии окислителей на *p-p'*-диамидо-дифениламин получается хинон. Совместным окислением его соляно-кислой соли с анилином получается феносафранин (формула которого приведена уже выше — стр. 74).

Колористические свойства. 4-4'-диамидо-дифениламин-основание обладает интенсивными колористическими свойствами. Красит без протравы в темнофиолетовую окраску, на хромовой протраве дает вишнево-фиолетовую выкраску, на медной и железной протравах красит в черные тона с фиолетовыми оттенками. Сульфат и хлоридрат красят в серые тона. Основание дает серые тона при крашении в смеси с диоксид-бензолами. В смеси с *m*-толуилен-диамином 1-2-4, *m*-диамино-анизолом, *m*-диамино-фенетолом, амино-нафтолом 1-5 дает

¹ Nietzki, Ber. 16, 474.

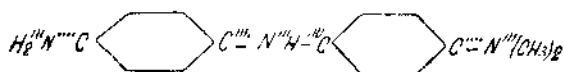
² Jacobson, Kunz, A. 303, 365.

³ Nietzki, Witt, Ber. 12, 1402.

⁴ Hager, Ber. 18, 2576.

и не-черные выкраски большой прочности. В рецептуре мехового крашения применяется в виде сульфата, который выпускается фирмой И. Г. под названием «Урзол дгаи R» (см. расшивку урзолов).

4-АМИНО-4'-ДИМЕТИЛАМИНО-ДИФЕНИЛАМИН



Получается: 1. Окислением молекулярных количеств диметил *p*-фенилен-диамина и соляно-кислого анилина при 0°С с $Na_2Cr_2O_7$ и дальнейшим восстановлением получ. индамина цинком с соляной к-той или цинком с уксусной кислотой¹.

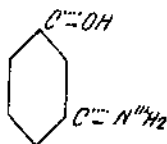
2. Окислением молекулярных количеств *p*-фенилен-диамина и диметил-анилина при 0°С, $Na_2Cr_2O_7$ и восстановлением получ. индамина сернистым натрием.

3. Нагреванием *p*-амино-фенола с диметил *p*-фенилен-диамин в присутствии хлористого цинка, в струе CO_2 при Т 150°С².

Физические свойства. Основание образует иголки, Т плавления 116°С. Трудно растворим в холодной воде. Очень легко растворяется в спирте, петролейном эфире, бензоле; хлоридрат и сульфат образуют листочки, легко растворимые в спирте.

Колористические свойства. Красит в серые тона. Интересные комбинации дает в смеси с другими оксидационными красителями.

p-АМИДО-ФЕНОЛ



Получается: 1. Из нитрозо-фенола: восстановлением железом в слабо-кислой среде, оловом и соляной кислотой, сернистым натрием³.

2. Из *p*-нитро-фенола: восстановлением цинком и HCl ⁴, железом и HCl ⁵, нагреванием с цинковой пылью и водой и элект-

¹ Gnehm, Weber, Ber. 35, 3088.

² Gnehm, Weber, J. Pr. (2) 60, 266.

³ Basker, Caro, Ber. 7, 965; Vidal, C. 1905 I, 1316.

⁴ Kock, Ber. 20, 1500.

⁵ Paul, Z. Ang. 10, 172.

тролитическим восстановлением в концентрированной серной кислоте ¹.

3. Нагреванием 4-хлор-фенола под давлением с аммиаком ².

4. Восстановлением 4-окси-азо-бензола, нагреванием с сернистым натрием в присутствии гидросульфита, или восстановлением 4-4'-диокси-азо-бензола хлористым оловом и соляной кислотой или цинковой пылью в присутствии NaOH ³.

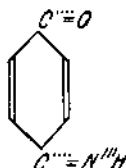
5. Электролитическим восстановлением нитро-бензола в концентрированной H₂SO₄ ⁴.

Физические и химические свойства. *p*-амидо-фенол трудно растворим в холодной воде, при нагревании растворяется с коричневым окрашиванием. Хорошо растворяется в спирте, анилине, ацетоне, труднее в толуоле, бензоле, эфире. Кристаллизуется из толуола в виде пластинок. Т плавления 184°C. Хлоридрат—призмы, легко растворимые в воде.

Характерные реакции. При действии хлорной известью на водный раствор *p*-амидо-фенола появляется фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в зеленое; с FeCl₃ дает фиолетовое окрашивание. Раствор в концентрированной серной кислоте имеет интенсивно-синюю окраску, которая при разбавлении водой переходит в коричневую. При действии на водный раствор аммиаком получается сине-фиолетовое окрашивание.

Продукты окисления

Хинон-моно-имин



Получается окислением *p*-амидо-фенола в растворе эфира ⁵.

Хинон-моно-имин образует бесцветные кристаллы, быстро окрашивающиеся в коричневый цвет. Хинон-моно-имин — очень неустойчивое соединение, сгорает на воздухе с выделением красновато-бурых паров. При нагревании с серной кислотой распадается на аммиак и хинон. Легко растворяется в эфире, бензоле

¹ Paul. Z. Ang. 9, 594.

² E l b s. J. pr. [2] 43, 42.

³ C. 1909 I, 600.

⁴ Widal, D.R.P. 35 755; C. 1898 I, 813; Täurer, D.R.P. 82433; Frdl. 4, 106.

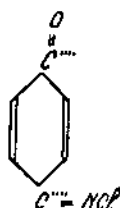
⁵ R. Willstätter, A. Pfannenstiel, Ber. 37, 4606 [1904].

и сероуглероде, из последнего он может быть перекристаллизован при добавлении петролейного эфира.

p-Хинон-моно-имин образует с фенолом индофенол, щелочной аствор которого окрашен в темносиний цвет, при подкислении переходит в красный, с диметил-анилином и кислотой дает интенсивно окрашенный раствор. Хлористым оловом и соляной кислотой легко восстанавливается в *p*-амидо-фенол.

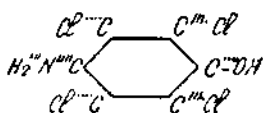
Хинон-моно-имин окрашивает кожу в коричневый цвет.

Хинон-хлор-имин ¹

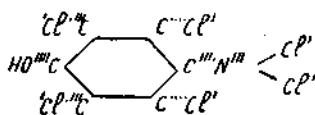


Получается: 1. При действии гипохлорита натрия или NaOH и хлором на соляно-кислый *p*-амидо-фенол.

Хинон-хлор-имин образует желтые кристаллы (из газаolina). Т плавления 86°. Трудно растворим в холодной воде, легко в горячей. Хорошо растворяется в спирте, бензоле и ледяной уксусной кислоте. Оловом и HCl или Zn и H₂SO₄ легко восстанавливается в *p*-амидо-фенол; с SO₂ и NaHSO₄ дает *p*-амидо-фенол сульфо-кислоту. При нагревании с водой до 100° разлагается на хинон и NH₄Cl. При действии на *p*-амидо-фенол хлористым сульфуром образуется 1-окси-4-амино-2-3-5-6-тетра-хлор бензол.



При длительной обработке *p*-амидо-фенола хлористым сульфуром образуется 1-окси-2-3-5-6-тетрахлор-4-дихлор-*p*-амидо-окси-бензол.

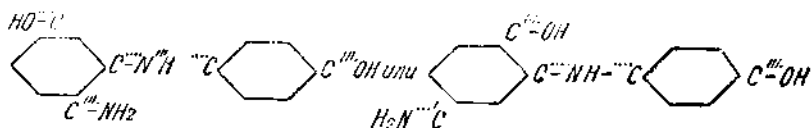


¹ Bamberger, Tschirner.

Соединение $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ получается при окислении соляно-кислого *p*-амидо-фенола хлорным железом при $0^\circ C^1$.

Образует призмы, окрашенные в фиолетовый цвет; трудно растворимо в воде и спирте. Растворяется в концентрированной серной кислоте с коричневой окраской, которая при разбавлении водой становится фиолетовой.

При обработке хлористым оловом и соляной кислотой переходит в диокси-амино-дифениламин.

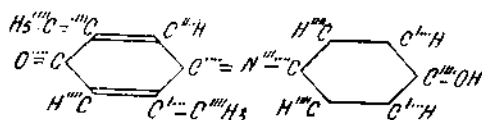


Соединение $(C_6H_5ON)x^2$ неизвестной структуры.

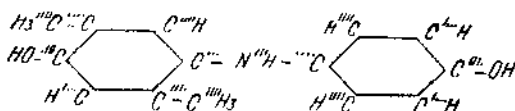
Получается окислением *p*-амидо-фенола кислородом воздуха в водном растворе. Образует бледнозеленые кристаллы с красным отливом, плавится с разложением при $228^\circ C$. Трудно растворимо в воде, лучше в спирте. Кристаллизуется из бензола или хлороформа. Растворяется в щелочах с красно-фиолетовым окрашиванием, в кислотах с синим окрашиванием. При восстановлении переходит в лейко-соединение, которое очень легко окисляется в первоначальное вещество.

При действии перекиси свинца или $K_2Cr_2O_7$ на раствор *p*-амидо-фенола в разбавленной серной кислоте получается хинон.

При совместном окислении *p*-амидо-фенола с *p*-ксилолом гидрохлоритом в растворе $NaOH$ при $0^\circ C$, образуется индофенол нижеописанной структуры:



Индофенол образует темные кристаллы. Температура плавления 154° . Легко растворим в спирте, эфире и бензоле с красным окрашиванием. Восстанавливается в 4-4'-диокси-2-5-диметил-дифениламин.



p-амидо-фенол применяется в технике для получения сернистых, азо-и др. красящих веществ. Служит в качестве фотографич-

¹ Willstätter, Pfannestiel B. 37, 4606.

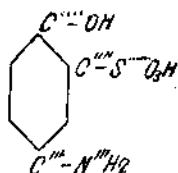
² Bandrowski, M. 10, 127.

ческого проявителя. Распространенный меховой краситель. Применяется для окраски в коричневые тона и для различных видов имитации.

Колористические свойства. Основание *p*-амидо-фенола, урзол «Р-база» красит на различных протравах и без протравы в желто-коричневые и красно-коричневые тона. В смеси с *m*-толуилен-диаминном, *m*-диамино-анизолом, *m*-диамино-фенолом дает красные выкраски.

Интересен в смеси со многими оксидационными красителями для окраски в коричневые и красно-коричневые тона. Хлоргидрат (урзол Р) красит без аммиака в серые тона. С прибавлением в ванну аммиака красит в коричневые тона.

***p*-АМИДО-ФЕНОЛ-СУЛЬФО-КИСЛОТА**



Получается: 1. Нагреванием со щелочами при T 100°C 4-нитро-ацетил-метаниловой кислоты. В этом случае наряду с *p*-нитро-фенол-сульфо кислотой получается нитро-резорцин, который извлекается органическими растворителями после нейтрализации реакционной смеси, при этом выделяются кристаллы трудно растворимой Na соли.

Полученная *p*-нитро-фенол-сульфо-кислота восстанавливается в *p*-амидо-фенол сульфо-кислоту.

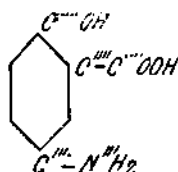
2. Диназотированием *p*-фенилен-диамина сульфо-кислоты и нагреванием отстоявшегося диазосоединения, и др. способы получения¹.

Физические и химические свойства. *p*-амидо-фенол сульфо-кислота образует бесцветные иголки, не плавится, плохо растворима в воде (1 ч. растворяется в 1500 г воды при 15°C), не растворяется в спирте, эфире; легко растворяется в щелочах. Водный раствор окрашен в интенсивно-желтый цвет, щелочной же раствор окрашен в фиолетовый цвет. Водный раствор с FeCl_3 дает фиолетовое окрашивание, с AgNO_3 дает фиолетовый раствор и осаждает при этом серебро. *p*-амидо-фенол-сульфо-кислота дает хинон при окислении с FeCl_3 .

Колористические свойства. *p*-амидо-фенол-сульфо-кислота красит в светлорозовые тона, более интенсивная окраска получается на медной протраве.

¹ D.R.P. 160170; С. 1905 1, 1448.

р-АМИДО-САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА



Получается: 1. Восстановлением 4-нитро-салициловой кислоты в концентрированной H_2SO_4 цинковой пылью, при T 60—80°C¹, или электролитическим восстановлением².

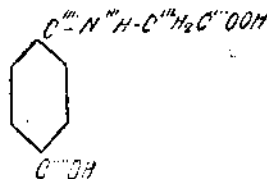
2. Восстановлением азо-бензола-салициловой кислоты хлористым оловом в конц. соляной кислоте³.

р-амидо-салициловая кислота — кристаллизуется в виде иголок, разлагающихся при 280° С, легко растворима в щелочах, водный раствор окрашивается в коричневый цвет, не растворяется в эфире, бензоле и спирте.

Характерные реакции. Водный раствор дает с хлорной известью малиново-красное окрашивание, переходящее в желтое и постепенно исчезающее; с FeSO_4 — темновинный раствор; с FeCl_3 — темносинее окрашивание; с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — малиново-красный раствор; с AgNO_3 — фиолетовый раствор и коричневый осадок.

Колористические свойства. р-амидо-салициловая кислота окрашивает меха в светлобежевые тона различных оттенков в зависимости от применяемой протравы. Хорошо комбинируется со многими оксидационными красителями. В смеси с м-толуилен-диамином красит в красно-коричневые и красно-оранжевые тона.

ОКСИ-ФЕНИЛ-ГЛИЦИН



Получается: 1. Нагреванием р-амидо-фенола с монохлор-уксусной кислотой, в водном растворе⁴.

Физические и химические свойства. Оксифенилглицин трудно растворим в холодной воде, умеренно — в го-

¹ D.R.P. 96853; С. 1898 II, 160.

² Gatterman, Ber. 26, 1850.

³ A. Fischer, Schaar-Rosenberg, Ber. 32, 81.

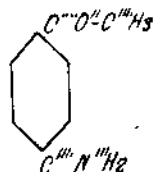
⁴ Vater. J. pr. [2] 29, 291.

рячей, хорошо растворим в анилине. Растворяется легко в горячем толуоле, ксилоле, спирте, лигровине. Хорошо кристаллизуется из толуола, ксилола, лигроина в виде пластинок. Т плавления 210—215°C.

Характерные реакции. Водный раствор дает с хлорной известью темноголубое окрашивание; с хлорным железом дает желтое окрашивание, с ванадиево-кислым аммонием — фиолетовое окрашивание, с нитритом и HCl дает ярко-фиолетовое окрашивание, с FeSO_4 — темносинее окрашивание.

Колористические свойства. Окси-фенил-глицин красит без протравы и на железной протраве в бежевые тона. На хромовой протраве дает коричневые тона различных оттенков, большой прочности. Хорошо комбинируется с другими оксидационными красителями.

4-АМИНО-АНИЗОЛ (*p*-АНИЗИДИН)



Получается восстановлением 4-нитро-анизола спиртовым раствором сернистого аммония¹, хлористым оловом и соляной кислотой², сернистым натрием и другими способами восстановления.

Физические и химические свойства. Основание *p*-анизидина хорошо растворимо в воде, кристаллизуется из воды в виде бесцветных пластинок. Т плавления 55—56°C. Т кипения 239,5°C. Сульфат трудно растворим в воде. Хлоргидрат образует листочки, хорошо растворимые в воде.

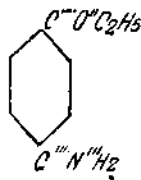
Характерные реакции. С формалином дает осадок, с хлорной известью образует коричнево-окрашенный раствор и осадок; с FeCl_3 дает фиолетовую окраску; с AgNO_3 выпадает белый осадок, переходящий вначале в коричневый, затем в зеленый.

Колористические свойства. *p*-анизидин окрашивает меха без протравы и на железной протраве в розовато-бежевые тона. На хромовой протраве дает красно-коричневый оттенок, на медной протраве красит в светлорыжие тона. Интересные оттенки дает в смеси с другими оксидационными красителями.

¹ Cahours, A. 74, 300.

² Brunck, Z. 1867, 205. I. 1867, 619.

4-АМИНО-ФЕНЕТОЛ (*p*-ФЕНЕТИДИН)



Получается: 1. Восстановлением *p*-нитро-фенетола оловом и HCl¹, хлористым оловом и соляной кислотой², или железом и соляной кислотой³, сернистым натрием в водной среде

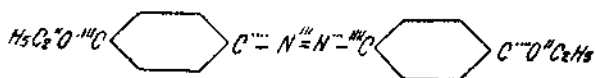
2. Восстановлением *4-4'*-дизокси-азо-бензола оловом и соляной кислотой⁴.

3. Обработкой сернистым натрием фенилгидроксиламина в спиртовом растворе (наряду с другими продуктами)⁵.

Физические и химические свойства. Основание — жидкость, застывающая при 2,4°C. Сульфат — бесцветные кристаллы, трудно растворимые в воде; с FeCl₃ дает вишнево-фиолетовое окрашивание, с K₂Cr₂O₇ — желто-зеленый раствор, с хлорной известью образует красное окрашивание и осадок.

Хлоргидрат *p*-фенетидина — пластинки, очень хорошо растворимые в воде.

При действии на водный раствор *p*-фенетидина окислителями получается красящее вещество: *4-4'*-дизокси-азо-бензол.



p-фенетидин служит полуфабрикатом для синтеза лекарственных соединений, его ацетильное производство известно под названием фенацетин, лактофенон, фенокол также получается из *p*-фенетидина.

Колористические свойства. *p*-фенетидин окрашивает меха так же, как и *p*-анизидин в розово-желтые и коричневые тона, с более интенсивными оттенками, чем первый. Прочный к выцветанию краситель, интересен с другими окислительными красителями.

¹ H a l l o c k, Am. J., 272.

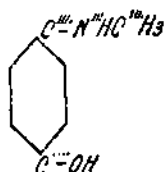
² P a u l, Z. Ang. 9, 595.

³ G. C o h n, Ullmanns Enzyklopäd. Bd. IX S. 55.

⁴ R i e d e l, D.R.P. 48543, Födl. II, 526.

⁵ B a m b e r g e r, L a g u t t. Ber. 31, 150.

4-ОКСИ-МЕТИЛАМИНО-ФЕНОЛ



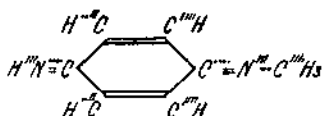
Получается: 1. Нагреванием 4-окси-фенил-глицина при 245—247°C до окончания выделения CO_2 ¹.

2) Нагреванием *p*-хлор-фенола с 33% раствором метиламина под давлением в присутствии CuSO_4 ².

3) Нагреванием гидрохинона с метиламином под давлением до Т 200°C.

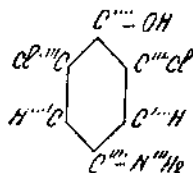
4) Нагреванием *p*-амидо-фенола с диметилсульфатом.

Физические и химические свойства. Ос-
нование образует иголки. Т плавления 85—87°C. При окисле-
нии с перекисью свинца и H_2SO_4 в водном растворе переходит в
хинон, в эфирном растворе окисляется перекисью свинца в хинон-
моно-метил-имин ⁴. Сульфат 4-окси-метиламино-фенола известен
как фотографический проявитель, под названием «метол».



Колористические свойства. 4-окси-метиламино-
фенол сульфат (метол) интересный краситель для меха. Красит
без протравы в бежевый цвет, на железной протраве — в бе-
жевый, на медной — в коричневый. Интересен в смеси с другими
оксидационными красителями для крашения в коричневые и бе-
жевые тона.

2-6-ДИХЛОР-*p*-АМИДО-ФЕНОЛ



Получается восстановлением 2-6-дихлор-*p*-нитро-фенола щел-
ком и соляной кислотой ¹.

¹ Paul, Z. Ang. 10, 171.

² C. 1909 I. 600.

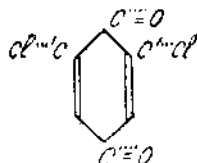
³ Willstätter; Pfannenstiel, Ber. 38, 2251.

⁴ Seifart A. Spl. 7, 202; Kollrepp A. 234, 10.

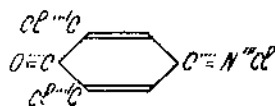
Физические и химические свойства. Кристаллизуется из воды и бензола в виде иголочек, трудно растворимых в холодной воде и бензоле, легко растворимых в спирте, эфире, анилине и ацетоне. С FeCl_3 дает желто-коричневый раствор, с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — выпадает мелко-кристаллический осадок, раствор фиолетовый. Азотно-кислым серебром водный раствор обесцвечивается.

Хлоргидрат дихлор-амидо-фенола — иголки, легко растворимые в воде и спирте; сульфат его образует иголки, мало растворимые в воде и горячем спирте.

Бихроматом и серной кислотой дихлор *p*-амино-фенол окисляется в 2,6-дихлор-хинон.

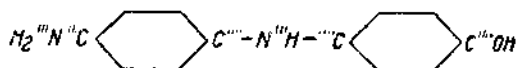


Раствором хлорной извести переводится в 2,6-дихлор-хинон-хлор-имин.



Колористические свойства. Дихлор-*p*-амино-фенол красит без протравы и на различных протравах в серо-коричневые тона, более темные тона получаются на хромовой протраве, на медной протраве дает оливковые тона. В смеси с *m*-толуилен-диамином дает синие выкраски, краснеющие при длительном хранении. Интересен в смеси со многими оксидационными красителями.

4-АМИНО-4'-ОКСИ-ДИФЕНИЛАМИН



Получается: 1. Совместным окислением *p*-фенилен-диамина и фенола и восстановлением полученного индамина сернистым натрием¹.

¹ С. 1909, I, 115; D.R.P. 204596.

2. Нагреванием *p*-фенилен-диамина и соляно-кислого *p*-амидо-фенола при 160—180°C в запаянной трубке ¹.

3. Восстановлением 4-нитро-4'-окси-дифениламина в кипящем водном растворе с цинковой пылью в присутствии хлористого аммония ².

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется из воды или толуола в виде листочков, из лигроина в виде ромбических кристаллов. Т плавления 166°C, на холоду хорошо растворяется в спирте, ацетоне и ледяной уксусной кислоте. При нагревании легко растворяется в бензоле, толуоле, эфире, ксилоле, хлороформе, трудно — в воде, лигроине. Хлоргидрат — коричневые иголочки. Т плавления 190°C, хорошо растворим в воде.

Характерные реакции. С хлорной известью дает синее окрашивание, быстро переходящее в фиолетовое и при стоянии обесцвечивающееся, при этом выпадает осадок. С FeCl₃ дает синее окрашивание, переходящее в красно-коричневое. Раствор в конц. H₂SO₄ — сине-зеленый, переходящий при разбавлении водой в красно-коричневый.

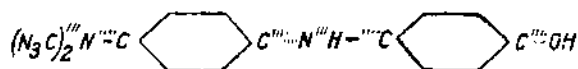
4-амино-4'-окси-дифениламин служит для получения сернистых красителей. Дает целый ряд красящих веществ при совместном окислении с фенолами и аминами.

Кolorистические свойства. Основание окрашивает меха от серо-голубых до интенсивно-черных тонов, в зависимости от применяемой протравы и концентрации красителя.

В смеси с *m*-диамино-анизолом дает голубые выкраски большой прочности. Интересен в смеси с другими оксидационными красителями для получения серых, коричневых и черных тонов.

В рецептуре крашения применяется под названием Урзол blau grau «O» (см. расшифровку урзолов).

4-ДИМЕТИЛАМИНО-4'-ОКСИ-ДИФЕНИЛАМИН



Получается: 1. Нагреванием *p*-амидо-диметил-анилина и гидрохинона ³.

2. Совместным окислением *p*-амидо-фенола с диметил-анилином и восстановлением полученного гидрофенола сернистым натрием.

3. Нагреванием *N,N*-диметил-*p*-фенилен-диамина с соляно-кислым *p*-амидо-фенолом ⁴.

¹ D.R.P. 116337, С. 1901, I, 76; С. 1901, I, 85.

² Ullmann, Ber. 42, 1080.

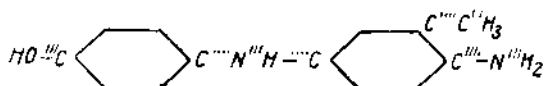
³ D.R.P. 134947, С. 1902 I, II, 1023.

⁴ Gnehm, Bots, Ber. 35, 3085.

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется из бензола в виде призм. T плавления 161—162°C. Трудно растворимо в холодной воде, легко — в горячей. Растворяется при нагревании в спирте, эфире, бензоле и хлороформе. С кислотами образует легко растворимые в воде соли. Раствор в щелочах на воздухе принимает синюю окраску.

Колористические свойства. Красит в серые тона. Хорошо комбинируется со многими оксидационными красителями.

4-ОКСИ-4'-АМИНО-3'-МЕТИЛ-ДИФЕНИЛАМИН



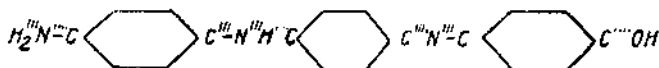
Получается совместным окислением *p*-амино-фенола и *o*-тулуидина в кислом растворе и восстановлением полученного индофенола сернистым натрием.

Физические свойства. Основание кристаллизуется из воды в виде иголок. T плавления 159—160°C. Хорошо растворим в спирте, ацетоне, ксилоле и горячей воде, трудно — в холодной воде, лигроине, эфире и хлороформе. Водный раствор окрашен в интенсивный синий цвет, эфирный раствор имеет вишнево-фиолетовую окраску.

Характерные реакции. С формалином образует осадок, с хлорным железом дает вишнево-красное окрашивание, переходящее в малиновое, с серно-кислым железом образует сине-фиолетовую окраску. В технике применяется для получения сернистого красителя.

Колористические свойства. 4-окси-4'-амино-3'-метил-дифениламин окрашивает меха без протравы и на железной протраве в серо-голубые тона, на хромовой протраве в серо-коричневые тона. В больших концентрациях дает на хромовой и железной протравах темносиние окраски, принимающие со временем коричневый оттенок.

4-ОКСИ-ФЕНИЛ-ДИАМИДО-ДИФЕНИЛАМИН¹



Получается совместным окислением молекулярных количеств 4-4'-диамидо-дифениламина и фенола и дальнейшим восстановлением полученного индофенола сернистым натрием.

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется из спирта с T плавления 185°C. Трудно

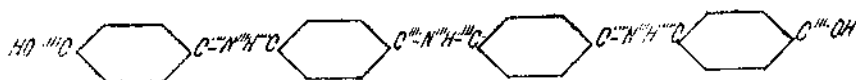
¹ D.R.P. 153916; С. 1904, II, 966.

растворимо в воде. Применяется для получения синего сернистого красителя.

Колористические свойства. 4-окси-фенил-диамино-дифениламин окрашивает меха в нежные серо-голубые тона на железной и хромовой протравах и также без протравы, на медной протраве дает серо-голубые тона с зеленым оттенком.

Красит и без применения перекиси водорода.

4-4'-ДИОКСИ-ДИФЕНИЛ-ДИАМИДО-ДИФЕНИЛАМИН



Получается совместным окислением одного моля 4-4'-диамино-дифениламина, с двумя молями анилина и восстановлением полученного гидрофенола сернистым натрием¹.

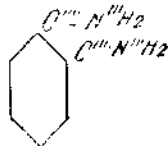
Физические свойства. Кристаллизуется из спирта в виде листочков. Т. плавления 208°C. Легко растворим в спирте, трудно — в воде, бензоле, эфире.

Служит для получения синего сернистого красителя.

Колористические свойства. Красит меха в красивые серо-голубые тона без применения перекиси водорода.

АРОМАТИЧЕСКИЕ *o*-ДИАМИНЫ И *o*-АМИНО-ФЕНОЛЫ

o-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



Получается: 1. Восстановлением *o*-динитро бензола оловом и соляной кислотой².

2. Восстановлением *o*-нитро-анилина цинковой пылью в спиртовом растворе в присутствии NaOH³ в одном растворе: оловом и соляной кислотой⁴, хлористым оловом и соляной кислотой⁵; нагреванием с цинковой пылью⁶.

3. Электролитическим восстановлением *o*-нитро-анилина в разбавленном спирте в присутствии уксусно-кислого натрия⁷.

Физические и химические свойства. Основание легко растворяется в горячей воде с желтым окрашива-

¹ D.R.P. 153916.

² Rinne, Zincke, Ber. 7, 1374.

³ Hinsberg, König, Ber. 28, 2947.

⁴ Zincke, Sintenis, Ber. 6 123; Hübner A. 209, 361.

⁵ Goldschmidt, Ingelbrechtsen (Ph. Ch. 48, 449).

⁶ Bamberger, Ber. 28, 250.

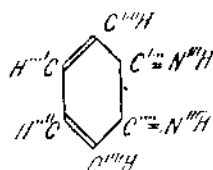
⁷ Ronde, Z. El. Ch. 7, 339.

нием. Очень легко растворимо в спирте, эфире и хлороформе. Кристаллизуется из воды в виде листочков, из хлороформа в виде квадратных пластинок. Т плавления — 102–103°C. Т кипения — 256–258°C. Хлоргидрат *o*-фенилен диамина — иголки, легко растворимые в воде.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. С формалином основание *o*-фенилен диамина образует осадок, с FeCl₃ дает красно-оранжевый раствор и выпадают светложелтые игольчатые кристаллы с металлическим блеском; с хлорной известью дает оранжево-красное окрашивание, постепенно темнеющее, и выпадает зеленовато-коричневый осадок; с AgNO₃ — вначале почти бесцветный раствор, постепенно окрашивается в желто-оранжевый цвет, и выпадает красно-коричневый осадок; с K₂Cr₂O₇ — темнокоричневое окрашивание и выпадает осадок.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ

o-хинон-диимин



Получается: окислением *o*-фенилен-диамина окисью серебра или перекисью свинца в растворе абсолютного эфира¹. Соединение очень неустойчивое и известно только в эфирном растворе; эфирный раствор окрашивается в светложелтый цвет (в проходящем свете). Кожу окрашивает в интенсивно-черный цвет. При упаривании эфирного раствора на водяной бане или в вакууме или при взбалтывании с водой, цвет раствора быстро меняется и становится темнокрасным. При нагревании эфирного раствора или при взбалтывании с соляной кислотой образуется диамино-феназин и *o*-азо-анилин.

o-АЗО-АНИЛИН (ф-ла приведена на стр. 59).

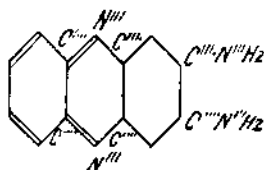
Получается окислением *o*-фенилен-диамина в абсолютном эфире перекисью свинца и дальнейшим нагреванием смеси эфирного раствора с водой². В этом случае наряду с *o*-азо-анилином получается диамино-феназин, который отделяется обработкой эфирного раствора большим количеством воды.

¹ R. Willstätter, A. Pfannenstiel, Ber. 38, 2348.

² Willstätter, A. Pfannenstiel, Ber. 38, 2348.

o-азо-анилин кристаллизуется из спирта или бензола в виде красных, с медным блеском листочков. Т кипения — 134°C. Трудно растворим в воде. При нагревании легко растворяется в спирте и бензоле. Очень легко растворим в эфире и ацетоне. Растворяется в соляной кислоте с желтым окрашиванием; раствор в конц. серной кислоте оранжево-желтый с зеленоватым оттенком. Сульфат *o*-азо-анилина — длинные желтые иглы, трудно растворимые в холодной воде и легко в горячей. Диацетил-производное — длинные, оранжево-желтые, блестящие призмы с Т кипения 271°C, нерастворимы в воде, трудно растворимы в спирте, даже при нагревании.

2-3-ДИАМИНО-ФЕНАЗИН



Получается: 1. Окислением 2-х молей *o*-фенилен-диамина с FeCl_3 в ледяной уксусной кислоте, наряду с 2-окси-феназином¹.

2. Окислением *o*-фенилен-диамина в растворе эфира наряду с *o*-азо-анилином².

3. Окислением основания *o*-фенилен-диамина хлорным железом в водном растворе.

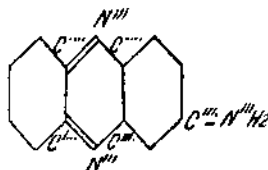
4. Окислением основания *o*-фенилен-диамина перекисью водорода в водном растворе.

Основание образует желтые или оранжево-красные иглы. Кристаллизуется из кипящего спирта с Т плавления 264°C. Растворяется в конц. серной кислоте с зеленым окрашиванием, которое переходит при разбавлении водой в оранжево-красное. Раствор основания в бензоле или эфире показывает зеленовато-желтую флуоресценцию. Соляно-кислая соль образует рубиново-красные игольчатые кристаллы. Диацетил-диамино-феназин, светло-желтые иглы, окрашивающиеся при 200°C в коричневый цвет и около 270°C начинают плавиться. При нагревании диамино-

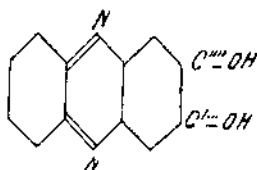
¹ O. Fischer, E. Hepp, Ber. 23, 841 (1890 г.).

² R. Willstätter, A. Pfannenstiel, Ber. 38, 2348 (1905 г.).

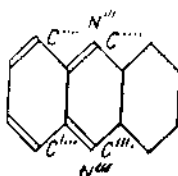
феназина с 4 частями цинковой пыли в закрытом фарфоровом тигле выделяются красные иголки моно-амино-феназина.



Моно-амино-феназин кристаллизуется из спирта в виде красных игл с бронзовым отливом, T плавления — 265°C ; при кипячении с H_2SO_4 и NaNO_2 легко переводится в феназин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$. Если нагреть диамино-феназин с 10 ч. конц. HCl под давлением до 200°C , то происходит отщепление аммиака и выделение соляно-кислой соли диокси-феназина:



ФЕНАЗИН



Получается: 1. Нагреванием *o*-фенилен-диамина с пирокатехином в запаянной трубке до 250°C ¹.

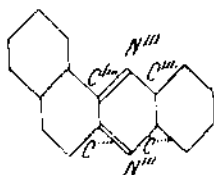
2. Окислением *o*-амидо-дифениламина перекисью свинца и др. способами².

Образует при перекристаллизации из спирта светложелтые игольчатые кристаллы с T плавления 171°C . Растворяется в конц. серной кислоте с ярко-красным окрашиванием, переходящим при разбавлении водой в желтое окрашивание. Пикрат ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$) выпадает в виде длинных желтых игл, мало растворимых в холодном бензоле, легче растворяется в холодном спирте и хлороформе. Трудно растворим в серном эфире, нерастворим в петролейном эфире.

¹ C. Ris, Ber. 19, 2206 (1886 r.).

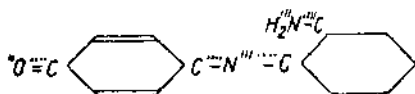
² O. Fischer и O. Heiler Ber. 378 (1893).

При окислении *o*-фенилен-диамина с β -нафтолом образуется нафтол-феназин ¹.

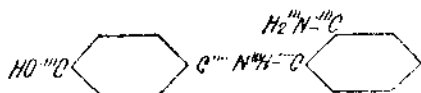


Последнее соединение получается и при нагревании *o*-фенилендиамина с 2,3-диоксинафталином при 180°C.

При окислении смеси *o*-фенилендиамина и фенола с MnO_2 получается индофенол следующей структуры,

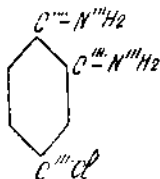


который восстанавливается сернистым натрием в 4-окси-2'-амино-дифениламин.



Колористические свойства. *o*-фенилен-диамин красит без протравы в светложелтый тон. На железной протраве дает интенсивно-желтую окраску. На хромовой и медной протраве дает желто-коричневые выкраски, причем более интенсивная окраска получается на медной протраве. В смеси с *m*-толуилен-диамином дает: без протравы, на хромовой и железной протравах серые тона различных оттенков; на медной протраве темнокоричневую окраску.

4-ХЛОР-*o*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



Получается восстановлением хлор-динитро-бензола 1,3-4 или 4-хлор-2-нитро-анилина ².

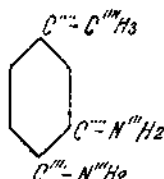
¹ Otto N., Witt, Ber. 20, 571.

² Ullmann, Mauthner, Ber. 36, 4027.

Основание трудно растворимо в холодной воде, хорошо — в спирте и эфире. Кристаллизуется из бензола или лигроина в виде листочков; T плавления — 72°C . Сульфат образует трудно растворимые в воде листочки.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Красит в коричневые тона, интересен в смеси с другими оксидационными красителями.

***o*-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИН 1-3-4**



П о л у ч а е т с я: 1. Восстановлением 3-нитро-4-амино-толуола цинком и соляной кислотой или цинковой пылью в спиртовом растворе ¹.

2. Электролитическим восстановлением 3-нитро-4-амино-толуола в разбавленном спиртовом растворе ².

3. Восстановлением 4-нитро-3-амино-толуола цинком и соляной кислотой ³.

4. Восстановлением 2-нитро-4-*t*-диметил азо-бензол и др. способы получения ⁴.

Ф и з и ч е с к и е и х и м и ч е с к и е с в о й с т в а. Основание трудно растворимо в холодной воде, легко — в горячей. Хорошо растворяется в спирте, бензоле, эфире, толуоле, анилине. Кристаллизуется из воды в виде бесцветных, крупных игольчатых кристаллов с T плавления $88-89^{\circ}\text{C}$, T кипения — 265°C . Водный раствор окрашивается в светлорозовый цвет.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. При действии на насыщенный водный раствор *o*-толуилена-диамина формальным выдает осадок; с хлорной известью также образует осадок, раствор же окрашивается в желто-оранжевый цвет. С FeCl_3 дает красно-коричневое окрашивание.

¹ Beilstein, Kuhlberg, A. 158, 351, Limpricht, Ber. 18, 1404.

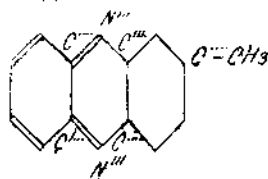
² Elbs, Z. El. Ch. 7, 144.

³ Noeltling, Stoecklin, Ber. 24, 565.

⁴ Janowski, M. 10, 586.

ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ

2-метил-феназин¹



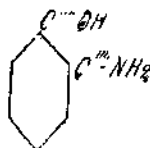
Получается при нагревании молекулярных количеств *o*-толуилеи-диамина и пирокатехина, причем вначале при нагревании до 200°C образуется молекулярное соединение $C_7H_{10}N_2 + C_6H_6O_2$, которое переходит в лейко-метил феназин². При дальнейшем нагревании до 220° и затем в метил-феназин³.

Метил-феназин кристаллизуется в виде игловатых кристаллов с *T* плавления 117°C. Пары его вызывают кашель и чиханье. Трудно растворим в воде, в петролейном эфире. В других обычных растворителях растворяется довольно легко. Растворяется в разбавленных кислотах с желтой окраской. Раствор в концентрированной серной кислоте кроваво-красный. Двойная соль хлорной платины $[(C_{13}H_{10}N_2HCl) PtCl_4]$ образует красновато-желтые иголки, содержащие 3 молекулы H_2O (при перекристаллизации из спирта). Пикрат $C_{13}H_{10}N_2C_6H_5(NO_2)_3$ желтые шарикообразные агрегаты, плавящиеся при 168° C.

Колористические свойства. *o*-толуилеи-диамин 1-3-4 окрашивает мех без протравы и на железной протраве в бежевые тона (светло-желто-коричневые), на хромовой протраве дает красно-коричневый оттенок, на медной — оливо-коричневый. В смеси с *p*-фенилен-диамином дает интенсивные сине-черные выкраски, которые краснеют впоследствии. Покраснения не наблюдаются в случае применения медной протравы. Прочные сине-черные окраски получаются при крашении в смеси с *p*-амино-дифениламином, *p-p'*-диамино-дифениламином и другими.

При крашении в смеси с пирокатехином дает оранжевые тона.

o-АМИНО-ФЕНОЛ



Получается восстановлением *o*-нитро-фенола.

1) Сернистым натрием и гипосульфитом⁴.

2) Сернистым аммонием⁵.

3) Цинковой пылью в кипящей воде⁶.

¹ V. Merz, Ber. 19, 725.

² V. Merz, Ber. 19, 725 (1886 г.).

³ A. W. Hofmann, A. 103, 351.

⁴ Grandmougin, Ber. 39, 3562.

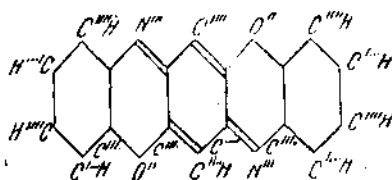
⁵ Fritzsche, J. pr. [1], 75, 281; Bamberger B. 28, 251.

Получается: 1. Окислением *o*-амино-фенола окисью ртути в растворе бензола с небольшой примесью спирта ¹.

2. Окисление *o*-амино-фенола в горячей воде кислородом воздуха наряду с окси-феноксазином.

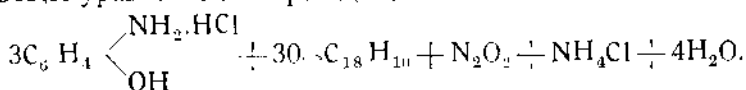
Основание амино-феноксазина кристаллизуется из спирта в виде темнокрасных кристаллов с *T* плавления 249°C. Раствор в концентрированной серной кислоте красно-фиолетовый, переходящий при разбавлении водой в красный. Амино-феноксазин нерастворим в щелочах и имеет основный характер. При нагревании с соляно-кислым *o*-амино-фенолом переходит в трифен-диоксазин.

Трифен-диоксазин



Получается: окислением соляно-кислого *o*-амино-фенола в кипящей воде кислородом воздуха, наряду с коричневым красителем неизвестной структуры ².

Общее уравнение этой реакции:



Для выделения в чистом виде трифендиоксазина, получившийся в результате реакции коричневатокрасный осадок подвергается сублимации. Полученные таким способом красные блестящие игольчатые кристаллы кристаллизуются из ксилола, нитробензола и анилина, в виде красных кристаллов с синеватым оттенком; при нагревании до 300° выделяют зеленые пары.

Трифендиоксазин почти нерастворим в воде, трудно растворяется в спирте, эфире, ацетоне, сероуглероде, пиридине, растворы которых показывают зеленую флуоресценцию. Восстанавливается иодо-водородной кислотой при 170°C в *o*-амино-фенол. Растворяется в конц. кислотах с синим окрашиванием. Хлоргидрат ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$) темнозеленые иглы.

При нагревании *o*-амино-фенола с 2-оксинафтохиноном (1-4) в растворе 80% уксусной кислоты, полу-

¹ Fischer, O. Jonas, Ber. 27, 2782 [1894].

² Fischer, O. Jonas, Ber. 27, 2782.

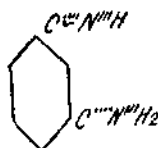
Трудно растворим в холодной воде, легко — при нагревании. Хорошо растворяется в спирте, бензоле, толуоле, анилине, ацетоне. Водный раствор окрашен в желтый цвет; раствор в ацетоне коричневый.

Характерные реакции. С формалином образует осадок, с хлорной известью дает желто-оранжевое окрашивание, с FeCl_3 дает вишнево-красное окрашивание.

Колористические свойства. 4-хлор-*o*-амино-фенол применяется в рецептуре мехового крашения (Урзол РУ). Прочный краситель, красит без протравы в желтый тон, на железной протраве в желто-коричневый; на хромовой — в коричнево-оранжевый тон; на медной протраве с прибавлением в красильную ванну аммиака дает красно-коричневый оттенок, без аммиака — коричневато-оливковый тон. Красивые серые тона большой прочности дает в смеси с диметил-*p*-фенилен-диамином. Интересен в смеси с *p*-фенилен-диамном, *o*-фенилен-диамином, *p*-амино-дифениламином, *p*-*p'*-диамино-дефиниламином и другими оксидационными красителями.

АРОМАТИЧЕСКИЕ *m*-ДИАМИНЫ И *m*-АМИНО-ФЕНОЛЫ

m-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



Получается: 1. Восстановлением *m*-динитро-бензола в водной среде:

- Железом и соляной кислотой ¹.
- Железом и уксусной кислотой ².
- Оловом и соляной кислотой ³.

2. Электрическим восстановлением *m*-динитро-бензола в спиртовом растворе ⁴.

3. Восстановлением *m*-нитро-анилина железом и соляной кислотой (в слабо-кислом растворе) и др. способами получения.

Физические и химические свойства. Основание *m*-фенилен-диамина кристаллизуется в виде ромбических кристаллов, плавящихся при 63°C. Хлорогидрат его ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + 2\text{HCl}$) — иголки, легко растворимые в воде. Сульфат ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде.

¹ Schultz. Die Chemie des Steinkohlenteers. 4 Aufl. Bd. I. S. 198.

² A. W. Hoffmann. Proc. Royal. Soc. London, 11, 591; 12, 639; C. r. 53, 893; 56, 992; J. 1861, 512.

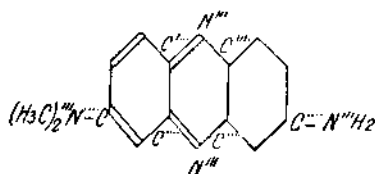
³ Gardemann, Z. 1865, 51; Kekule. Z. 1866, 696.

⁴ C. 1901 1, 150; Frdl. 6, 67 D.R.P. 116942.

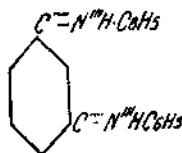
Характерные реакции. Основание образует с формалином осадок. С хлорной известью дает красно-коричневый раствор и осадок. С FeCl_3 — красно-коричневый раствор и осадок, с FeSO_4 — коричневый раствор. С соляной кислотой и нитритом образует коричневый краситель, интенсивно окрашивающий кожу.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ

При совместном окислении *м*-фенилен-диамина с нитрозодиметил-анилином образуется 2-амино-7-диметил-амино-феназин¹.



При нагревании соляно-кислого *м*-фенилен-диамина с анилином при 260—270°C получается дифенил-*м*-фенилен-диамин.



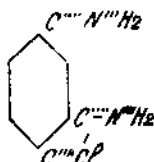
м-фенилен-диамин образует акридиновый краситель при нагревании с *р*-толуидином; сплавлением *м*-фенилен-диамина с *м*-толуилен-диамином, серой и сернистым натрием получается коричневый сернистый краситель; сплавлением с *р*-амидо-фенолом, серой и сернистым натрием образуется черный сернистый краситель; *м*-фенилен-диамин применяется для получения целого ряда азо-красителей, трифенилметановых, окридиновых и др. красящих веществ.

Колористические свойства. *м*-фенилен-диамин имеет большую давность применения для целей окраски меха. Выпускался ранее в продажу под названием «Накто Schwarz M». Красит в светлокоричневые оттенки на железной протраве и без протравы; более интенсивная выкраска получается на хромовой протраве; черно-коричневый тон дает на медной протраве. В рецептуре крашения *м*-фенилен-диамин применяется главным образом в смеси с *р*-фенилен-диамином для окраски в черные тона, вследствие образования в красильной ванне индамина, окрашивающего волос в сине-черные тона. Однако это соединение продолжает дальше окисляться уже на выкрашенном мехе в диамино-

¹ D.R.P. 147990; Frdl. 7, 555.

феназин, изменяющий оттенок в сторону красно-коричневого. Это обстоятельство является препятствием к применению *м*-фенилен-диамина для крашения меха, и в последнее время *м*-фенилен-диамин уже не является распространенным меховым красителем. Его применение имеет интерес для крашения в коричневые и серые тона.

4-ХЛОР-*м*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



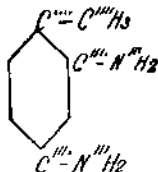
Получается восстановлением динитро-хлор-бензола ($1:2:4 = \text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2$), хлористым оловом и соляной кислотой¹ или железом и HCl ².

Физические и химические свойства. 4-хлор-*м*-фенилен-диамин кристаллизуется из хлороформа в виде пластинок. T плавления 91°C . Растворяется в воде с светло-оранжевым окрашиванием. Раствор в ацетоне — фиолетовый. Хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле. Очень трудно в лигроине. Хлоргидрат 4-хлор-*м*-фенилен-диамина — иголки, разлагающиеся при 205°C , легко растворяется в воде.

Характерные реакции. С формалином образует осадок, с хлорной известью выпадает осадок, раствор интенсивно желтый, с FeCl_3 дает красно-коричневое окрашивание.

Колористические свойства. По колористическим свойствам 4-хлор-*м*-фенилен-диамин близок к *м*-фенилен-диамину, давая более устойчивые выкраски. Интересен в смеси с *p*-фенилен-диамином, *p-p'*-диамидо-дифениламино, *м*-диамино-анизолом и др. оксидационн. красителями, с которыми образует сине-черные красящие вещества.

м-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИН (2-4-ДИАМИНО-ТОЛУОЛ)



¹ Beilstein, Kurbatow, A. 197, 76.

² Morgan, Soc. 77, 1206.

Получается: 1. Восстановлением 2-4-динитро-толуола:

- а) Железом и соляной кислотой.
- б) Железом и уксусной кислотой ¹.
- с) Оловом и соляной кислотой ².

2. Из 4-нитро-2-амино-толуола восстановлением оловом и соляной кислотой, железом и HCl ³.

3. Электрическим восстановлением в спиртовом растворе в присутствии ацетата натрия ⁴.

Основание 2-4-диамино-толуола образует ромбические кристаллы или иголки. Т плавления 99 °С. Трудно растворимо в холодной воде, очень легко при нагревании, хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле. Сульфат и хлоргидрат хорошо растворимы в воде.

Водный раствор 2-4-диамино-толуола окрашивается в коричневый цвет.

Характерные реакции. При действии хлорной извести на водный раствор *м*-толуилен-диамина образуется оранжевая окраска и выпадает осадок; с формалином дает характерный белый осадок, с FeCl₃ дает красно-коричневое окрашивание; с нитритом и соляной кислотой дает коричневый краситель, интенсивно окрашивающий кожу.

ПРОДУКТЫ СОВМЕСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ С ДРУГИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ И ФЕНОЛАМИ

1. Толуилеибляу ⁵ (ф-ла приведена на стр. 65). Получается при нагревании молекулярных количеств хлоргидрата нитрозо-диметиланилина с *м*-толуилен-диамином; — при совместном окислении диметил-*р*-фенилен-диамина с *м*-толуилен-диамином.

Хлоргидрат толуилеибляу кристаллизуется из воды в виде плоских призм цвета меди с металлическим блеском, содержит молекулу H₂O, которая испаряется выше 100 °С. Легко растворяется в холодной воде, спирте и ледяной уксусной кислоте с синим окрашиванием, раствор в минеральных кислотах переходит в красно-коричневый. Аммиак или другая щелочь осаждает основание толуилеибляу в виде коричневой смолы, которая на воздухе принимает медный цвет. При дальнейшем окислении толуилеибляу образуется толуилеинрот.

¹ A. W. Hofmann, C. r. 53, 892.

² Beilstein, A. 130, 243.

³ Noeting, Collin, Ber. 17, 268.

⁴ Elbs, Schwarz, Z. El. Ch. 5, 114; C. 1898, II, 776.

⁵ Otto, N. Witt, Ber. 12, 931 [1897 г.];

Beruthsen, Schweitzen Ber. 19, 2605 [1886 г.].

Толуиленрот¹ (ф-ла приведена на стр. 65).

Получается при нагревании водного раствора тол-у-и-лен-б-ля-у в течение 15—20 минут. Основание кристаллизуется с 4 молекулами воды в виде оранжево-красных игл, которые отдают кристаллизационную воду при 150—160°C. Безводное вещество ярко-красного цвета и трудно растворимо в спирте. Образует легко растворимые в воде нейтральные стойки соли розовато-красного цвета. Кислые соли окрашены в голубой цвет, которые при добавлении воды расщепляются на свободные кислоты и нейтральные соли. Раствор основания в спирте или эфире флуоресцирует.

Диамино-метил-индамин² (ф-ла приведена на стр. 66).

Основание диамино-метил-индамина получается при окислении смеси молекулярных количеств *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина перекисью водорода в водной среде^{II}, хлоргидрат — окислением смеси *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина хлорным железом.

Основание диамино-метил-индамина кристаллизуется из хлороформа в виде сине-черных иголочек. Т плавления 94—95° С. Хорошо растворяется в холодной воде, трудно растворим в эфире, еще труднее в холодном бензоле и толуоле; хорошо растворим в спирте, ацетоне и хлороформе. Водный раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет, фильтровальную же бумагу окрашивает в синий цвет. В конц. серной кислоте растворяется с зеленым окрашиванием, которое переходит при разбавлении водой в фиолетовое. Окрашивает шерсть и волос, меха в интенсивно-синий тон, который впоследствии становится красным.

Хлоргидрат диамино-метил-индамина—черные кристаллы с зеленым отливом—хорошо растворяется в воде с сине-фиолетовой окраской, переходящей в красную при нагревании.

При дальнейшем окислении диамино-метил-индамина кислотой воздуха или другими окислителями образуется 3-6 диамино-2-метил-феназин.

3-6-диамино-2-метил-феназин (ф-ла приведена на стр. 66).

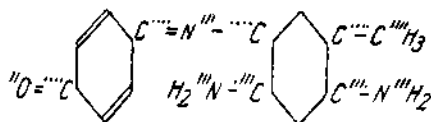
Получается: При совместном окислении молекулярных количеств *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина в водной среде перекисью водорода в присутствии фермента пероксидазы^{III}.

Небольшие иголки. Хорошо растворяется в воде и спирте. Труднее — в эфире и бензоле, толуоле. Водный раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет и фильтровальную бумагу окрашивает в красно-фиолетовый цвет. Растворы в органических растворителях желто-коричневые с зеленой флуоресценцией. В конц. H_2SO_4 растворяется с интенсивно зеленой окраской, переходящей при разбавлении водой в винно-красную. Окрашивает волос меха в красный цвет.

¹ Otto, N. Witt, Ber. 12, 931.

² Bernthsen, Schweitzen A. 304, 106.

Диамино-метил-индофенол



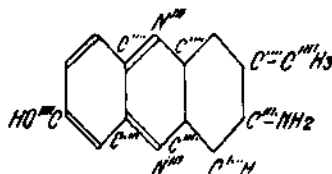
Получается окислением смеси молекулярных количеств *м*-толуилен-диаминна и *р*-амидо-фенола кислородом воздуха или перекисью водорода в водной среде^{IV}.

Образует зеленые, заостренные призмы с металлическим блеском. Трудно растворим в холодной воде; растворяется при нагревании с синим окрашиванием, переходящим в красно-коричневое. Растворяется в спирте с сине-зеленым окрашиванием, в эфире—с зеленым, в бензоле, толуоле, ксилоле—с синим окрашиванием. Кристаллизуется из ксилола в виде игольчатых кристаллов. Плавится с разложением свыше 250°C.

При дальнейшем окислении кислородом воздуха переходит в 3-амино-6-окси-2-метил-феназин.

Окрашивает кожу и волос меха в интенсивно-красные тона

3-амино-6-окси-2-метил-феназин



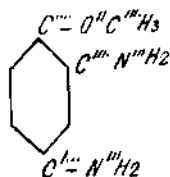
Получается окислением amino-метил-индофенола (или оксиметил-индамина) кислородом воздуха при нагревании. Образует красные кристаллы. Трудно растворим в воде, довольно хорошо в спирте. При нагревании частично растворим в бензоле и эфире с желтой окраской, в толуоле и ксилоле с зеленым окрашиванием. Нерастворим в петролейном эфире.

Колористические свойства. *м*-толуилен-диамин пространственный меховой краситель. Выпускается фирмой И. Г. под маркой Урзола 2G-A, Бутырским заводом Анилобъединения, под названием «Меховой коричневый Т». Красит непротравленный волос и на железной протраве в светложелтые тона. На хромовой и медной протравах дает светлорозовые окраски. Применяется *м*-толуилен-диамин, главным образом, при крашении в смеси с *р*-фенилен-диамином, с которым дает синее черное красящее вещество. Однако полученный на мехе черный краситель — нестойкий и со временем краснеет.

Поэтому в последнее время применение *м*-толуилен-диамина для окраски меха значительно сократилось.

Сине-черные красящие вещества большей прочности *м*-толуилен-диамин дает при крашении в смеси с *р*-амидо-дифениламином и *р-р'*-диамидо-дифениламином. С *р*-амидо-фенолом, с *р*-амидосалициловой кислотой красит в красные оттенки.

***м*-ДИАМИДО-АНИЗОЛ**

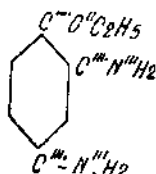


м-диамидо-анизол получается нагреванием динитро-хлор бензола с метиловым спиртом в присутствии NaOH под давлением.

Физические и химические свойства. Основание *м*-диамино-анизола кристаллизуется из лигроина в виде центрически-расположенных бесцветных иголочек. *Т* плавления 55°C. Хорошо растворяется в воде, эфире, ксилоле, спирте, ацетоне и хлороформе; труднее растворим в бензоле, толуоле и лигроине. Очень трудно растворяется в петролейном эфире. Сульфат ($C_7H_{10}N_2O \cdot [H_2SO_4]$) хорошо растворяется в воде и спирте. Водный раствор сульфата окрашен в вишневый цвет, дает с хлорной известью желто-коричневый раствор, с $FeCl_3$ образует оранжево-коричневое окрашивание, переходящее в красно-коричневое, с $FeSO_4$ дает малиново-красное окрашивание, с $AgNO_3$ — оранжево-красный раствор и осадок. С ванадиево-кислым аммонием — сине-фиолетовый раствор. С нитритом и HCl образует коричневый краситель, интенсивно окрашивающий кожу. Основание по характерным реакциям близко к сульфату, в отличие дает с формалином осадок и с $AgNO_3$ образует фиолетовый раствор и коричневый осадок.

Колористические свойства. *м*-диамино-анизол-сульфат нашел широкое применение в рецептуре мехового крашения. Красит с прибавлением в ванну аммиака в серо-коричневые тона — без протравы, на хромовой и железной протравах; на медной протраве дает темнокоричневую окраску. В смеси с другими оксидац. красителями ведет себя как *м*-толуилен-диамин, давая более прочные выкраски. Синие и сине-черные выкраски большой прочности дает с диметил-*р*-фенилен-диамином, с *р*-амидо-дифениламином, *р-р'*-диамидо-дифениламином и др. С *р*-амидо-фенолом также, как *м*-толуилен-диамин, красит в красные тона.

М-ДИАМИНО-ФЕНЕТОЛ



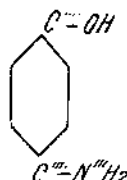
Получается нагреванием динитро-хлор бензола с этиловым спиртом под давлением.

Физические и химические свойства. Основание м-диамино-фенетол кристаллизуется из лигроина в виде длинных бесцветных иголочек. Т. плавления $69,5^{\circ}\text{C}$. Хорошо растворяется в воде, эфире, спирте, ацетоне и хлороформе; труднее в бензоле, толуоле и лигроине, очень трудно растворимо в петролейном эфире. Сульфат ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) образует призмы, хорошо растворимые в воде.

Характерные реакции. Основание м-диамино-анизол образует с формалином осадок, с хлорной известью дает красно-оранжевое окрашивание и выпадает осадок, с FeCl_3 образует красновато-коричневое окрашивание, с FeSO_4 — оранжево-красное окрашивание, с CuSO_4 — желтое окрашивание, переходящее в желто-коричневое, с AgNO_3 — фиолетовый раствор и осадок.

Колористические свойства. м-диамино-фенетол сульфат красит с прибавлением в ванну аммиака без протравы и на железной протраве в серо-коричневые тона. На хромовой и медной протраве дает темнокоричневые окраски, причем более интенсивная окраска получается на медной протраве. Как видим, интенсивность окраски м-диамино-фенетол в сравнении с м-диамино-анизолом увеличивается на хромовой протраве. В смеси с другими оксидационными красителями м-диамино-фенетол ведет себя аналогично м-диамино-анизолу.

М-АМИНО-ФЕНОЛ



Получается: 1. Восстановлением м-нитро-фенола оловом и соляной кислотой или хлористым оловом и соляной кислотой¹.

¹ Bantlin, Ber. 11, 210; Goldschmidt, Sande, Ph. Ch. 56, 7, 8.

2. Нагреванием резорцина с аммиаком и хлористым аммонием в водном растворе, при 200°C .

3. Нагреванием резорцина с раствором бисульфита — Na и последующей обработкой реакционной смеси аммиаком ².

Физические свойства. *м*-амино-фенол хорошо растворим в горячей воде, эфире и спирте. Трудно растворяется в бензоле и лигроине. Хорошо кристаллизуется из толуола. Образует призмы с T плавления $122-123^{\circ}\text{C}$. Хлоргидрат хорошо растворим в воде, кристаллизуется в виде призм. T плавления 229°C .

Сульфат-иглолочки. T плавления 152°C .

Характерные реакции. Водный раствор основания *м*-амино-фенол образует осадок с формалином, с хлорной известью дает оранжево-желтое окрашивание. С FeCl_3 дает красно-коричневое окрашивание.

Продукты окисления. При окислении *м*-амино-фенола получается 3,3'-диокси-азо-бензол, наряду с 3-нитро-фенолом, 3-нитро-пирокатехином и 4-нитро-пирокатехином.

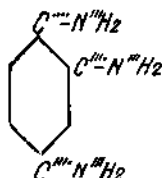
м-амино-фенол переводится в резорцин диазотированием в серной кислоте и нагреванием диазо-соединения.

м-амино-фенол служит для получения азо-красителей и сернистых красителей, как например для получения сернистого черно-коричневого и др. красящих веществ.

Колористические свойства. *м*-амино-фенол применяется в рецептуре крашения (урзол EG). Красит в светло-бежевые тона, более темные оттенки дает на хромовой протраве. В смеси с *p*-фенилен-диамином красит в коричневые и черно-коричневые тона, с диметил-*p*-фенилен-диамином образует интенсивно-черную окраску — на хромовой протраве.

ТРИАМИНО И ДИАМИНО-ОКСИ-СОЕДИНЕНИЯ

ТРИАМИНО-БЕНЗОЛ 1-2-4



Получается: 1. Восстановлением 2,4-динитро-анилина оловом и соляной кислотой¹.

2. Восстановлением 2,4-динитро-ацетанилида цинковой пылью и HCl или оловом и HCl и дальнейшим омылением ацетильной группы нагреванием с NaOH .

¹ D.R.P. 4, 906; Frdl. 2, 14.

² D.R.P. 115335.

³ Salkowski, A. 174, 265.

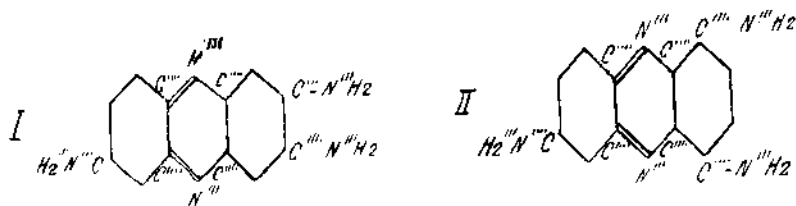
3. Восстановлением 2-нитро-1-4-диамино-бензола оловом и HCl.
4. Восстановлением 2-нитро-7-4-диацетил-амино-бензола цинковой пылью и HCl и дальнейшим омылением ацетильных групп нагреванием с NaOH.
5. Восстановлением 4-нитро-1-2-диамино-бензола цинковой пылью в уксусной кислоте.

6. Восстановлением 2-4-диамино-азо-бензола¹.

7. Восстановлением 4-нитрозо-о-фенилен-диамина².

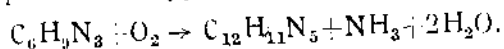
Физические и химические свойства: Основание кристаллизуется из хлороформа в виде листочков. Плавится около 100° С. Т. кипения — 340° С. Легко растворяется в воде и спирте, труднее — в хлороформе, очень трудно — в эфире. Водный раствор дает с хлорным железом красное окрашивание. Хлоргидрат ($C_6H_3(NH_2)_3 + 2HCl$) — иголки, легко растворимые в воде, труднее в спирте. Сульфат $C_6H_3(NH_2)_3 \cdot H_2SO_4$ — листочки, трудно растворимые в холодной воде.

Продукты окисления. Триамино-феназин (ф-ла I или II).



Получается окислением соляно-кислого триамино-бензола 1-3-4 в водном растворе кислородом воздуха, в присутствии ацетата натрия, причем вначале выделяется ацетат, который переводится щелочью в основание триамино-феназина³.

Реакция протекает по уравнению:



Основание триамино-феназина кристаллизуется из спирта в виде длинных, коричневых игл; легко растворяется при нагревании в воде и спирте, с желтой флуоресценцией; в уксусной кислоте растворяется с интенсивно-красной окраской; раствор в конц. серной кислоте желтый, при разбавлении водой переходит в фиолетовый, потом в красный и затем принимает первоначальную желтую окраску. При нагревании с уксусным ангидридом выпадают желтые кристаллы триацетил-продукта. Нитрат $C_{12}H_{11}N_5(HNO_3)_2 + 2H_2O$ получается при добавлении азотной кислоты к теплomu раствору ацетата. Образует длинные иглы с зеленоватым отливом; растворяется в воде и спирте с фукси-

¹ A. W. Hofmann, Ber. 10, 390. Witt. Ber. 10, 658.

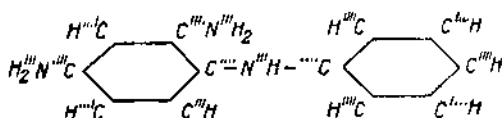
² Bertels, Ber. 37, 2277.

³ E. Müller, Ber. 22, 856.

ново-красным окрашиванием с желтой флуоресценцией. Окрашивает шерсть или шелк в розово-красный цвет.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Триамино-бензол красит в красные тона без протравы и на протравах; дает интенсивную окраску и без применения окислителя.

N-ФЕНИЛ-ТРИАМИНО-БЕНЗОЛ (4-2-ДИАМИДО-ДИФЕНИЛАМИН)



Получается: восстановлением 2-4-динитро-дифениламина:

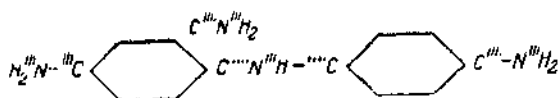
- 1) Железными опилками и соляной кислотой¹.
- 2) Оловом и HCl².
- 3) Цинковой пылью и HCl, цинковой пылью и уксусной кислотой.

Физические и химические свойства. Основание образует при перекристаллизации из лигронна пучки иголок. Т плавления 130° С. Трудно растворяется в холодной воде, легко при нагревании; на холоду хорошо растворимо в бензоле, эфире, толуоле, ксилоле, ацетоне и спирте. При нагревании легко растворяется в лигронне, плохо растворимо в петролейном эфире.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. 4-2-дамино-дифениламин образует с формалином белый осадок, с хлорной известью дает красно-оранжевое окрашивание и осадок, с FeCl₃ дает бордово-красное окрашивание, с FeSO₄ — красно-оранжевую окраску, с K₂ Cr₂ O₇ выпадает коричневый осадок.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. N-фенил-триамино-бензол хлоридат красит в слабо щелочной ванне без протравы и на железной протраве в оранжево-коричневые тона с фиолетовым оттенком. На хромовой протраве получается интенсивно оранжево-коричневая окраска, на медной протраве дает зеленовато-желто-коричневый тон.

2-4-4'-ТРИАМИНО-ДИФЕНИЛАМИН



Получается: 1. Восстановлением 4-2-динитро-4'-амино-дифениламина. 2. Оловом и HCl в водной среде³. 3. Цинковой пылью и

¹ Nietzki, Ber. 28, 2969.

² K e h r m a n n, Ber. 25, 1633.

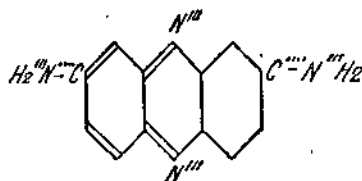
³ K e h r m a n n, Messinger, Ber. 25, 1634.

HCl в спиртовой среде¹. 4. Цинковой пылью в уксусной кислоте.

Физические и химические свойства. Основание образует листочки (из хлороформа), быстро синееющие на воздухе. На холоду легко растворяется в воде, спирте и хлороформе, труднее — в серном эфире.

Плохо растворяется в бензоле, толуоле и лигроине, нерастворим в петролейном эфире. Хорошо растворяется в кислотах. Водный раствор окрашен в сине-фиолетовый цвет, спиртовой раствор имеет интенсивно-синюю окраску. Раствор в хлороформе и ацетоне — коричневый, в эфире — желтый. При действии на разбавленный спиртовой раствор хлорной известью появляется малиново-красное окрашивание, переходящее в вишнево-красное, и выпадает осадок; с FeCl_3 дает фиолетовое окрашивание, переходящее в красно-коричневое; с FeSO_4 образует красно-фиолетовое окрашивание; с CuSO_4 4-фиолетово-красное окрашивание.

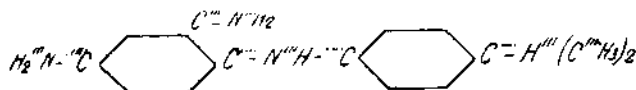
4-2-4'-триамино-дифениламин при окислении переходит в 2-7 диамино-феназин,



выпадающий в виде желтых игл с Т плавления 280° С.

Колористические свойства. 4-2-4'-триамино-дифениламин красит в сине-черные тона, быстро переходящие в красно-коричневые,

4-2-ДИАМИНО-4'-ДИМЕТИЛ-АМИНО-ДИФЕНИЛАМИН²



Получается: 1. Восстановлением 4-2 динитро 4' диметиламина оловом и соляной кислотой.

2. Обработкой раствора р-нитрозо-диметил-анилина цинковой пылью до обесцвечивания и дальнейшим окислением полученного раствора гипохлоритом в смеси с м-фенилен-диамином. Полученный индамин восстанавливается в 4-2-диамино-4'-диметиламино-дифениламин цинковой пылью в растворе уксусной кислоты³.

¹ Barbier, Sisler. Bl. [3], 33, 997; A. Ch [8] 13, 103.

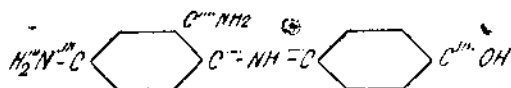
² K e h r m a n n, Messinger, Ber. 25, 1635; Gnehm, Veber J. pr. [2] 69.

³ W u r s t e r, Sendther, Ber. 12. 1806.

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется из спирта с Т плавления 72—73°C. Трудно растворяется в воде, хорошо — в спирте, эфире, бензоле, ацетоне и хлороформе. Водный раствор окрашен в фиолетовый цвет.

Колористические свойства. Красит в сине-голубые тона, быстро краснеющие на воздухе.

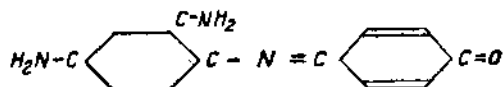
2-4-ДИАМИНО-4'-ОКСИ-ДИФЕНИЛАМИН



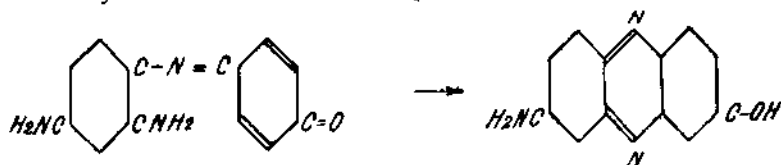
Получается восстановлением 2-4-динитро-4'-окси-дифениламина хлористым оловом и HCl¹ или восстановлением сернистым натрием 4-нитро-2-амино-4'-окси дифениламина².

Физические и химические свойства. Основание хорошо растворимо в воде и спирте. Водный раствор дает с хлорным железом красно-коричневое окрашивание. С хлорной известью водный раствор дает светложелтое окрашивание. Аммиачный раствор на воздухе окрашивается в синий цвет, вследствие образования индофенола.

Продукты окисления. При окислении солянокислой соли 4-2-диамино-4'-окси-дифениламина получается хинон-моно-2-4-диамино-дифениламин (индофенол)³.



Окислением перекисью марганца при нагревании на водяной бане получается 2-окси-7-амино-феназин⁴.



Колористические свойства. 2-4-диамино-4'-окси-дифениламин красит в сине-черные тона, краснеющие на воздухе и переходящие впоследствии в ярко-красно-оранжевые и красно-коричневые тона, что вероятно объясняется образованием на мехе в первой стадии окисления индофенола, переходящего уже на окрашенном мехе в 2-окси-7-амино-феназин.

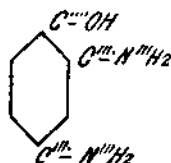
¹ Nietzki, Simon, Ber. 28, 2974.

² Erdmann, A. 362, 152.

³ Nietzki, Ber. 28, 2973.

⁴ Nietzki, Ber. 28, 2974.

ДИАМИНО-ФЕНОЛ-1-2-4



Получается: 1. Электролитическим восстановлением *m*-динитро-бензола в конц. H_2SO_4 ¹.

2. Восстановлением 2-4-динитро-фенола иодистым фосфором или оловом и HCl ².

3. Электролитическим восстановлением 3-нитро-анилина в конц. H_2SO_4 ³ и др. способами получения.

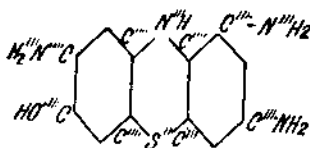
Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется в виде листочков. Т. плавления 78—80°C. Хорошо растворяется в спирте и ацетоне, трудно — в эфире, хлороформе, хорошо растворяется в кислотах и щелочах.

Водный раствор основания окрашен в красно-коричневый цвет, с прибавлением аммиака окраска становится интенсивно-синей (на воздухе).

Характерные реакции. С хлорной известью диамино-фенол-1-2-4 дает красно-оранжевое окрашивание, с FeCl_3 водный раствор окрашивается в кроваво-красный цвет. С CuSO_4 дает красно-коричневое окрашивание раствора и выпадает осадок. С ванадиево-кислым аммонием — оранжевое окрашивание и выпадает коричневый осадок. Раствор в конц. H_2SO_4 — синий; диамино фенол-1-2-4 дает при нагревании с анилином синее красящее вещество. Сульфат 2-4-диамино-фенола известен под названием «Амидол» и применяется как фотографический проявитель.

2-4-диамино-фенол диазотируется при 0°C в присутствии большого избытка минеральной кислоты. Образует целый ряд азокрасок в сочетании с различными азокомпонентами.

При нагревании 2-4-диамино-фенола с полисульфитами щелочных металлов в водном растворе получается окси-триамино-фентиазин, лейко-основание которого имеет нижеследующую структуру:

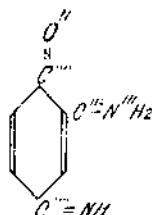


¹ Gattermann, Ber. 26, 1848; D.R.P. 75260 Frdl. 3, 54.

² Gaune A. 147, 67; Hemilian Ж. 7, 235; Post, Stuckenberg A. 205, 66.

³ Gattermann, Ber. 26, 1849; D.R.P. 78829; Frdl. 4, 55.

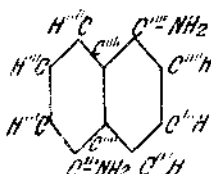
При окислении водного раствора 2-*I*-диамино-фенола небольшим избытком хлорного железа получается 2-амино-хинонимид.



Колористические свойства. 2-*I*-диамино-фенол интенсивно окрашивает меха и без применения окислителя, вследствие его способности легко окисляться в водном растворе кислородом воздуха. Основание красит в красно-коричневые тона. Хлоргидрат и сульфат красят в серо-коричневые оттенки. Интересный краситель для меха, в особенности в комбинации с другими окислительными красителями.

ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА

1. НАФТИЛЕН-ДИАМИН-1-5



Получается: 1. Восстановлением 1-5-динитро-нафталина сернистым аммонием ^{1,2}; оловом и HCl, электролитическим восстановлением в растворе, из смеси ледяной и серной кислоты ³.

2. Нагреванием 1-5-диокси нафталина с 10 частями аммиака до 250—300°C ⁴.

3. Нагреванием нафтилен-диамин сульфyo-кислоты с H₂ SO₄ ⁵.

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется в виде призм (из эфира). Т плавления - 189,5°C, легко растворимо в воде и спирте при нагревании. Хорошо растворяется в эфире. Хлоргидрат (C₁₀H₁₀N₂·2HCl) - иголки, хорошо растворимые в воде.

Характерные реакции. С хлорной известью дает розовато-коричневый раствор, постепенно обесцвечивающийся.

^{1, 2} Zinin J. pr. [1] 33, 29; A. 52, 361.

Hollemann Z. 1865, 556; Erdmann A. 247, 360.

³ Möller Z. El. Ch. 10, 21.

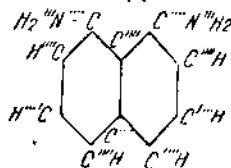
⁴ D.R.P. 45 549. Frdl. 2, 276.

⁵ Friedländer, Kiebasinski, Ber. 29, 1983.

и при этом выпадает коричневый осадок, с FeCl_3 — фиолетовое окрашивание, с FeSO_4 — сине-фиолетовое окрашивание, переходящее в сине-зеленое.

Колористические свойства. Хлоргидрат красит в небольших концентрациях в красивые серо-коричневые тона. Основание в этих же конц. дает розовато-серую окраску. В больших конц. основание дает фиолетовые оттенки. Интересные выкраски дает в смеси с другими оксидационными красителями.

2. НАФТИЛЕН-ДИАМИН-1-8



Получается: 1. Восстановлением 1-8-динитро-нафталина иодистым фосфором в водном растворе ¹.

2. Электролитическим восстановлением 1-8 динитро-нафталина в растворе из смеси ледяной уксусной и серной кислоты ².

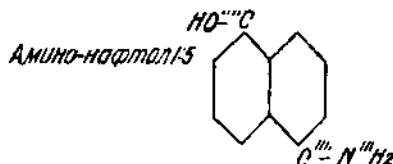
3. Восстановлением 1-8 динитро-нафталина в растворе анилина ³.

4. Нагреванием 1-8 диокси нафталина с аммиаком при 150—180°C ⁴.

Физические и химические свойства. Основание образует кристаллы с Т плавления 66,5°C. Трудно растворимо в воде. Хорошо растворяется в спирте и эфире, труднее — в хлороформе. Хлоргидрат плавится около 280°C, легко растворяется в воде.

Колористические свойства. Нафтилен-диамин 1-8 красит в светло-розовато-коричневые тона. В смеси с р-фенилен-диамином дает сине-фиолетовые выкраски большой прочности. Интересен в комбинации с другими оксидационными красителями.

3. АМИНО-НАФТОЛ-1-5 (5-АМИНО-1-ОКСИ-НАФТАЛИН)



¹ R. Meyer, Müller, B. 30, 775.

² Müller, El. Ch. Z. 10, 222.

³ Sachs, Ber. 39, 3018; C 1906 II. 931

⁴ Erdmann, A. 247, 363.

Получается¹. Одночасовым нагреванием α -нафтола с натрий-амидом и нафталином при 190—220°C¹.

2. Нагреванием в течение $1\frac{1}{2}$ ч. натровой соли 7-нафтол-5-сульфо-кислоты с натрий-амидом и нафталином при 230°C².

3. Нагреванием нафтилен-диамина 1-5 с раствором сульфата натрия и последующей обработкой полученного соединения щелочами³.

4. Нагреванием натровой соли нафтиламин 1-5 сульфо кислоты с NaOH в небольшом количестве воды в автоклаве при 240—250°C, в течение 8—10 ч.⁴

5. Нагреванием на водяной бане, 5-амино-нафтол сульфо-кислоты с 90% HCl⁵.

Физические и химические свойства. Основание кристаллизуется из воды в виде длинных игл, быстро коричневеющих на воздухе. Начинает разлагаться при 170°C. Трудно растворимо в воде. На холоду хорошо растворимо в эфире, спирте и ацетоне. При нагревании легко растворяется в бензоле, толуоле и ксилоле, трудно — в лигройне и хлороформе.

Характерные реакции. С формалином образует белый объемистый осадок; с FeCl₃ дает темнокоричневое окрашивание и выпадает зеленовато-коричневый осадок, раствор желтеет; с хлорной известью образует коричневое окрашивание и красно-коричневый осадок; с нитритом и HCl дает коричневый краситель; с ванадиево-кислым аммонием при стоянии — синий раствор.

Колористические свойства. Амидо-нафтол 1-5 красит без протравы в красивый серо-голубой тон, краснеющий впоследствии, на железной протраве дает серо-фиолетовую окраску. На хромовой протраве окрашивает в красно-коричневый тон. На медной — в коричнево-фиолетовый оттенок.

В смеси с *p*-фенилен-диамин, диметил-*p*-фенилен диамином, 4-4'- дамидо-дифениламин, пирокатехином дает сине-черные и черно-фиолетовые окраски большой прочности. Интересные комбинации дает почти со всеми оксидационными красителями.

ДИОКСИ И ТРИОКСИ БЕНЗОЛЫ ГИДРОХИНОН (*p*-ДИОКСИ-БЕНЗОЛ)



¹ Erdmann, A. 247 363.

² Sachs, Ber. 39, 3021; C 1907 I. 1951.

³ Bucherer, J. pr. [2] 69, 84; D.R.P. 120690.

⁴ Frdl. 2. 280. D.R.P. 49448.

⁵ Ullmann, J. pr. [2] 80, 218.

- Получается: 1. Восстановлением хинона в водном растворе сернистой кислотой ¹.
 2. При слабом нагревании раствора *p*-нитрозофенола с NaOH и соляно-кислым гидроксиламином ².
 3. Окислением анилина в растворе конц. серной кислоты $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ³.
 4. Нагреванием *p*-фенилен-диамина с 10% HCl до 180° C ⁴.

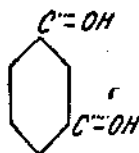
Физические и химические свойства. Гидрохинон кристаллизуется из воды в виде иголочек. Т. плавления 169° C. Хорошо растворим в горячей воде, легко растворяется в спирте и эфире, труднее — в бензоле. При нагревании растворяется в анилине и ксилоле. Спиртовой раствор показывает при низкой температуре светлоголубую фосфоресценцию. Со щелочами дает желтое окрашивание. При действии на водный раствор гидрохинона фосфорно-молибденовой кислотой появляется зеленая окраска, переходящая затем в синюю.

Гидрохинон является составной частью для получения многих фотографических проявителей, как например ортола (смесь из двух молекул *N*-метил-*o*-амино-фенол-сульфата и 1 моля гидрохинона); пирמידола (соединение *p*-амино-фенола и гидрохинона); метакхинона (соединение гидрохинона и пирогаллола) и др.

С хиноном гидрохинон дает хингидрон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), служащий для получения хинизарина, кубовых, сернистых красителей и др. красящих веществ.

Колористические свойства. Гидрохинон без протравы и на железной протраве не красит; на хромовой и медной протравах красит в бежевые тона. В смеси с *p*-фенилен-диаминном без протравы дает серо-коричневый оттенок; на протравах образуются оливково-коричневые окраски большой прочности. Прочные окраски дает в смеси с другими оксидационными красителями.

РЕЗОРЦИН (М-ДИОКСИ-БЕНЗОЛ)



Получается: 1. Сплавлением со щелочами *m*-дисульфокислоты фенола ⁵.

¹ Prunier, A. Ch. [5] 15, 30.

² Нерр, Ber. 10, 1654.

³ Nietzki, Ber. 10, 234, 2008; 11, 1103; 19, 141; A. 215, 127.

⁴ I. Meyer, Ber. 30, 2569.

⁵ Binschedler, Busch, Ch. I, 371.

2. Сплавлением со щелочами *p*-дисульфокислоты бензола, причём одна из этих групп сульфо, а другая — сульфитная.

3. Сплавлением со щелочами *m*-хлор-фенола или *p*-хлор-фенола, в последнем случае получается наряду с резорцином пирокатехин и флороглюцин¹.

4. Диозотированием *m*-амино-фенола в серно-кислом растворе и последующим нагреванием диазосоединения².

5. Нагреванием *m*-фенилен-диамина с 10% HCl при 180°C³.

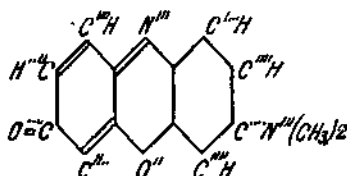
Физические и химические свойства. Резорцин кристаллизуется из бензола в виде бесцветных иголок. Т плавления — 110,7°C. Т кипения — 276,5°C. Хорошо растворяется в воде. Очень легко растворяется в эфире, труднее — в хлороформе.

Характерные реакции. При действии хлорной извести на водный раствор резорцина появляется вишнево-красное окрашивание, переходящее в желтое; с FeCl₃ дает фиолетовое окрашивание.

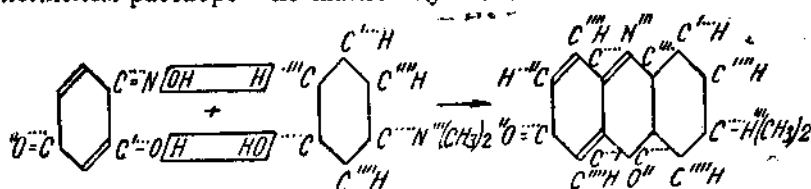
По W. Raggу при действии раствора ванадиевого кислого аммония на спиртовой раствор резорцина образуется фиолетово-красное окрашивание. При нагревании резорцина с фталевым ангидридом образуется «флуоресцеин».

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ

Диметил-амино-феноксазин



Получается: 1. Действием нитрозо-резорцина на диметил-*m*-амидо-фенол в конц. сернокислом растворе⁴ по нижеследующей схеме.



2. Действием солянокислого нитрозодиметиланилина на резорцин в уксусно-

¹ С. 1908 I, 1051; Petersen; Baehr-Predarl, A. 157, 126.

² Bantlin, Ber. 11, 2101.

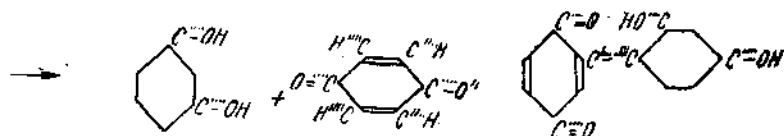
³ I. Meyer, Ber. 30, 2569.

⁴ Möhlau, Ber. 25, 1058.

кислом растворе, наряду с другими продуктами. Основание образует мелкие центрически расположенные коричневые иголки при перекристаллизации из разбавленного спирта. Плавятся с разложением свыше 250°C .

Диметил-феноксазин растворяется в кипящей воде с красно-фиолетовой окраской и коричнево-красной флуоресценцией. В спирту растворяется с карминово-красным окрашиванием и кирпично-красной флуоресценцией, раствор в бензоле оранжевый с желтой флуоресценцией, в эфире — розово-красный с желтой флуоресценцией. В уксусной кислоте и разбавленных минеральных кислотах растворяется с фуксиново-красной окраской. Раствор в концентрированной серной и соляной кислоте — синий, переходит при разбавлении водой в красный.

Резорцин-хинон. Получается при простом нагревании резорцина и хинона при температуре 130°C ¹.



Технический продукт легко очищается дистилляцией с образованием бесцветных кристаллов, быстро окрашивающихся на воздухе в щелочах с коричневато-зеленой окраской. Разлагается при нагревании до $220\text{--}260^{\circ}\text{C}$.

Колористические свойства. Резорцин сам по себе почти не красит. Применяется в смеси с другими оксидационными красителями, главным образом, с ароматическими диаминами. При крашении совместно с *p*-фенилен-диамином дает коричневые и темнокоричневые оттенки значительной прочности, сходные с выкрасками, получаемыми при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и гидрохинона. Входит в состав многих урзолов (см. расшифровку урзолов) и широко применяется в рецептуре мехового крашения для получения коричневых тонов.

Резорцин-тартреин

Получается нагреванием 220 г резорцина с 160 г винно-каменной кислоты в присутствии небольшого количества H_2SO_4 в течение 6—7 часов при $T\ 165^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа.

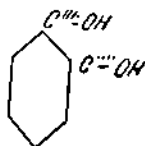
Физические и химические свойства. Резорцин-тартреин хорошо растворим в спирте, труднее — в бензоле и толуоле. Трудно растворим в воде. Хорошо растворим в щелочах и кислотах. Щелочной и водный раствор показывает зеленую флуоресценцию. С FeCl_3 дает желто-коричневое окрашивание, с

¹ D. R. P. 96569, Friedl, 5, 670.

KMnO_4 образует осадок, раствор же окрашивает в краснокоричневый цвет.

Колористические свойства. Красит в красивые бледно-розовые тона большой прочности без протравы и на всех протравах, интенсивно красит и без применения окислителя.

ПИРОКАТЕХИН (*o*-ДИОКСИ-БЕНЗОЛ)



Способы получения: 1. Диязотированием *o*-амино-фенола и последующим нагреванием в присутствии CuSO_4 ¹.

2. Нагреванием *o*-хлор-фенола под давлением с гидроокисью стронция при температуре 170°C . Полученный этим способом продукт очищается дестилляцией ².

3. Нагреванием фенола с натронной щелочью под давлением ³.

4. Нагреванием гваякола при $T\ 210^\circ\text{C}$ в присутствии AlCl_3 ⁴.

5. Нагреванием *o*-дихлор-бензола с NaOH под давлением, причем вначале получается *o*-хлор-фенол, который переводится дальнейшим нагреванием со щелочами в пирокатехин.

6) Нагреванием *o*-дихлор-бензол-сульфо кислоты со щелочами и дальнейшим отщеплением сульфо-группы, нагреванием с разбавленной серной кислотой под давлением.

Физические свойства. Пирокатехин кристаллизуется из воды в виде бесцветных иголочек, из бензола — в виде листочков. T плавления — 104°C . T кипения — $240\text{--}245^\circ$. Очень легко растворим в воде, спирте, горячем бензоле.

Характерные реакции. Пирокатехин дает с хлорной известью зеленое окрашивание; с FeCl_3 — темнозеленое окрашивание, переходящее в синее; с FeSO_4 — зеленое окрашивание; с KMnO_4 — зеленое окрашивание, переходящее в желто-коричневое; с азотно-кислым серебром образует зеленый раствор и осадок. При прибавлении спиртового раствора пирокатехина к раствору ванадиево-кислого аммония в конц. серной кислоте получают следующие окраски: на холоду — интенсивно-зеленая, при нагревании — сине-зеленая; с фосфорно-молибденовой кислотой дает зеленую окраску.

¹ С. 1966, I, 721.

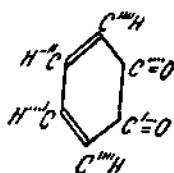
² Faust, Müller, A. 173, 305, Merck. D.R.P. 80 817.

³ Barth, Schreder, Ber. 12, 419.

⁴ Hartmann, Gattermann, Ber. 25, 3532.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ

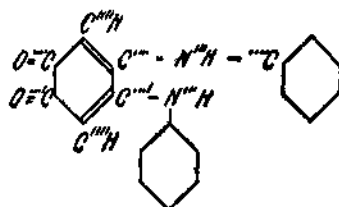
О-ХИНОН ¹



Получается окислением пирокатехина в растворе сухого эфира окисью серебра, в присутствии безводного сульфата натрия.

Образует желтые прозрачные пластинки или светложелтые призмы, которые начинают разлагаться при 60—70° С. Легко растворяется при нагревании в бензоле и эфире, на холоду легко растворим в ацетоне.

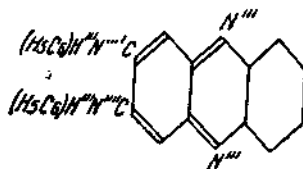
4-5 дианилино-1-2-хинон



Получается при совместном окислении пирокатехина с анилином окисью серебра в ледяной уксусной кислоте ².

Кристаллизуется из спирта в виде блестящих коричнево-красных иголочек. Т плавления — 193° С. Не растворяется в воде, довольно легко растворяется в спирте с желтовато-красной окраской, растворяется в щелочах с бордовой окраской. Раствор в конц. H₂SO₄ мутно-зеленый.

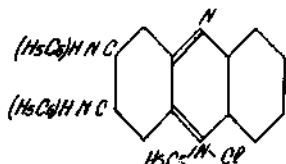
При нагревании с о-фенилен-диамином, в спиртовом растворе дает 2-3-дианилино-феназин.



¹ R. Willstätter, F. Müller, Ber. 44, 2171.

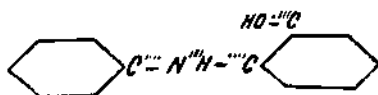
² F. Kehrman, M. Cordone, Ber. 46, 3009 [1913 г.].

Конденсацией с *o*-амидо-дифениламином образует 2-3-диа-
фенил-феназоний.

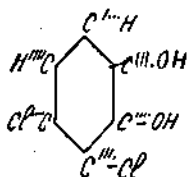


При нагревании пирокатехина с *o*-фенилен-диамином и *o*-то-
луилен-диамином образуются уже приведенные выше феназин
(стр. 109) и метил-феназин (стр. 112).

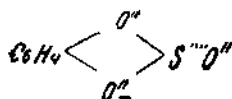
При нагревании пирокатехина с анилином в присутствии
хлористого кальция под давлением образуется *o*-окси-дифени-
ламин.



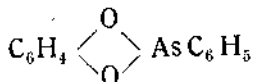
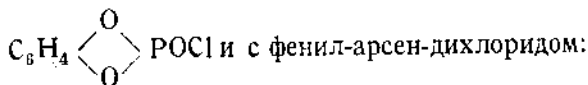
При действии двух молей хлористого сульфурила на пирока-
техин получается 4-5-дихлор-пирокатехин.



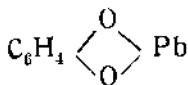
С хлористым тионилем в растворе бензола пирокатехин дает
сульфит.



В бензольном растворе пирокатехин также дает соли: с POCl_3



С уксусно-кислым свинцом в водном растворе образует свин-
цовую соль,

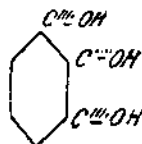


которая восстанавливается иодом в растворе хлороформа в *o*-хинон.

При сплавлении пирокатехина с NH_4Cl , NaOH и серой при температуре 180—220°C образуется черный сернистый краситель.

Колористические свойства. Пирокатехин сам по себе окрашивает не интенсивно. В смеси с другими оксидационными красителями, главным образом *p*-диаминами, образует красящие вещества, окрашивающие мех в прочные серые и черные тона на хромовой и железной протравах. Применяется в рецептуре крашения в смеси с *p*-фенилен-диамином для получения черных тонов (на хромовой протраве) и серых (под крот) на железной протраве. Интенсивные серые и черные окраски дает при крашении совместно с 4-4'-диамидо-дифениламином, *p*-амидо-дифениламином. С амидо-нафтолом-1-5 красит в сине-фиолетовые тона.

ПИРОГАЛЛОЛ



Получается: 1. Нагреванием галловой кислоты с отщеплением CO_2 ¹.

2. Сплавлением галловой кислоты с NaOH ².

3. Нагреванием 4-хлор-фенола сульфо-кислоты с KOH при 180—190°C ³.

4. Нагреванием пирогаллол сульфо-кислоты с минеральными кислотами под давлением ⁴.

Физические и химические свойства. Пирогаллол кристаллизуется в виде тонких листочков или иголок. T плавления—131—132°C. T кипения—309°C. Хорошо кристаллизуется из ксилола. Хорошо растворяется в воде, спирте и анилине. Растворяется при нагревании в бензоле, эфире, ацетоне и лигроине.

Характерные реакции. С хлорной известью образует ярко-желтое окрашивание, постепенно обесцвечивающееся, с FeCl_3 дает красно-коричневое окрашивание и осадок, с FeSO_4 —интенсивно-синее окрашивание раствора и темный осадок. С ванадиево-кислым аммонием — сине-зеленое окрашивание, переходящее в коричневое.

¹ Враскопфот, А. I, 26; А. ch. [2] 46, 266.

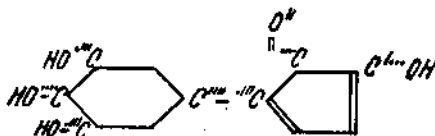
² Barth, Schreder, Ber. 12, 1259.

³ Petersen, Baehr-Predarl, A. 157, 136.

⁴ D.R.P. 207374; С. 1909, I, 1128.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

Пурпурогаллин¹



Получается окислением пирогаллола перекисью водорода в присутствии фермента пероксидазы и другими способами.

Пурпурогаллин образует красные призмы при перекристаллизации из спирта или эфира. Т. плавления 272—273°С. Легко растворяется в пиридине, ацетоне, спирте, эфире и хлороформе, очень трудно растворим в воде.

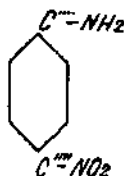
Раствор пурпурогаллина в эфире, в присутствии небольшого количества пирогаллола и воды, при добавлении нескольких капель соды, окрашивается в темножелтый цвет. Если через этот раствор пропустить струю воздуха, то появляется вначале зеленая окраска, которая переходит в индиго-синюю и затем в красновато-желтую.

При нагревании пурпурогаллина с конц. H_2SO_4 получается соединение, которое кристаллизуется в виде длинных коричневых иголочек, окрашивающихся в аммиачном растворе в фиолетовый цвет, а с KOH — в синий, в конц. H_2SO_4 растворяется с красно-оранжевым окрашиванием.

Колористические свойства. Пирогаллол красит без протравы в бледно-серо-коричневый оттенок, на хромовой и медной протраве дает красно-коричневые оттенки, на железной протраве получается серая окраска. Применяется в рецептуре крашения в смеси с *p*-фенилен-диамином и *p*-амино-фенолом для крашения в коричневые тона.

НИТРО-СОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И АМИНО-ФЕНОЛОВ

p-НИТРО-АНИЛИН



Получается: 1. Нитрованием ацетанилида и дальнейшим омылением ацето-группы².

¹ R. Willstätter, H. Heis. A. 433, S. 17—33.

² Hofmann, J. 1860, 350.

2. Из 4-хлор-нитро-бензола нагреванием с аммиаком под давлением¹.

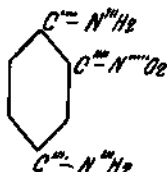
3. Из 4-нитро-фенола нагреванием с 35 %-ным аммиаком под давлением при T 190—200° С².

4. Окислением 4-нитрозо-анилина с $KMnO_4$ ³.

Физические и химические свойства. Основание образует светложелтые иголки (из воды). T плавления — 145° С. Хорошо растворяется в горячей воде. При нагревании легко растворяется в спирте и эфире, труднее растворим в бензоле и толуоле.

Колористические свойства. *p*-нитро-анилин красит в желтые тона непрочные к трению.

2-НИТРО-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



Получается: нитрованием диацетил-*p*-фенилен-диамина азотной кислотой, растворенной в 2-кратном количестве конц. H_2SO_4 и последующим омылением ацетильных групп нагреванием с разбавленной серной кислотой.

Физические и химические свойства. 2-нитро-*p*-фенилен-диамин образует коричневые игольчатые кристаллы с зеленым отливом. T плавления — 137° С. Хорошо растворяется в воде, с красно-оранжевым окрашиванием; хорошо растворяется в бензоле и эфире. Сульфат 2-нитро-*p*-фенилен-диамина — желтые кристаллы, растворяющиеся в воде с желтой окраской.

Характерные реакции. 2-нитро-*p*-фенилен-диамин образует с формалином осадок; водный раствор окрашивается при действии на него хлорной известью вначале в красно-оранжевый цвет, переходящий затем в желтый, при этом выпадает осадок; с $FeCl_3$ дает зеленое окрашивание и выпадает осадок; с $CuSO_4$ — коричневое окрашивание.

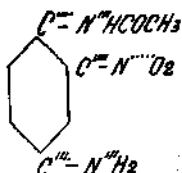
Колористические свойства. 2-нитро-*p*-фенилен-диамин применяется в рецептуре мехового крашения (урзол 2R). Красит в красно-коричневые тона.

¹ D.R.P. 148749; С. 1904. I. 554.

² Merz, Ris. Ber. 19. 1754.

³ O. Fischer, A. 286, 154.

2-НИТРО-МОНО-АЦЕТИЛ-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН

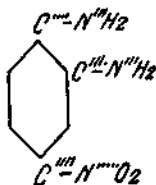


Получается осторожным нагреванием нитро-диацетил-*p*-фенилен-диамина с 10% раствором NaOH.

Образует желто-оранжевые листочки. Т плавления — 189° С. Легко растворим в спирте и горячей воде.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. 2-нитро-моно-ацетил-*p*-фенилен-диамин красит на различных протравах в оранжевые тона различных оттенков.

4-НИТРО-*o*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



Получается восстановлением динитро-анилина сернистым натрием или сернистым аммонием ¹.

Ф и з и ч е с к и е и х и м и ч е с к и е с в о й с т в а. Основание 4-нитро-*o*-фенилен-диамина хорошо растворяется в горячей воде, эфире, анилине, ацетоне. Кристаллизуется из воды в виде красных кристаллов. Т плавления 201—202° С. Водный раствор окрашен в желтый цвет, раствор в эфире светло-зеленый.

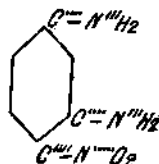
При действии на водный раствор 4-нитро-*o*-фенилен-диамина хлорным железом образуется красно-оранжевое окрашивание и при этом выпадает осадок.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Нитро-*o*-фенилен-диамин нашел применение как меховой краситель. Красит в желтые тона и хорошо комбинируется с другими оксидационными красителями.

Хлоргидрат его выпускается фирмой И. Г. под названием «Урзол 4G» (см. расшифровку урзолов).

¹ Gottlieb, A. 85, 27; Heim Ber. 21, 2305.

4-НИТРО-*м*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН



Получается: 1. Нитрованием дымящей азотной кислотой диацетил-*м*-фенилен-диамина в растворе ледяной уксусной кислоты, и последующим омылением ацетильных групп, нагреванием с NaOH ¹.

2. Восстановлением 4-нитрозо-1-3-диамино-бензола ².

3. Нагреванием с аммиаком 4-нитро анилина сульфокислоты под давлением при 170—180° С ³.

Физические и химические свойства. Образует желто-оранжевые призматические кристаллы, точка плавления — 161° С. Легко растворяется в воде, спирте, эфире.

4-нитро-*м*-фенилен-диамин служит для получения азо-красителей. Красит мех в канареечно-желтые тона и представляет интерес как желтый меховой краситель, хорошо комбинирующийся со многими оксидационными красителями.

НИТРО-*м*-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИН ^v

(Положение нитро-группы не установлено)

Получается нитрованием диацетил-*м*-толуилен-диамина смесью азотной и серной кислоты. При кипячении с разбавленной серной кислотой выделяется нитро-*м*-толуилен-диамин, выпадающий из раствора после нейтрализации кислоты содой или аммиаком.

Физические и химические свойства. Основание образует желтые кристаллы, трудно растворимые в холодной воде, легко в горячей. Т плавления—104° С. Водный раствор окрашен в интенсивно-желтый цвет. Образует с формалином и хлорной известью осадки; с FeCl_3 дает желто-коричневый раствор; с FeSO_4 выпадает осадок, раствор желтый; с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выпадает красно-коричневый осадок.

Колористические свойства. Нитро-*м*-толуилен-диамин красит без протравы и на железной протраве в светло-желтые тона; на хромовой протраве — в желто-коричневый оттенок; на медной — в оливковый. В смеси с *p* и *o*-диамино-бензолами и диметил или диэтил-*p*-фенилен диаминами дает черно-

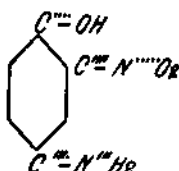
¹ Ugl. Pinnow, Wiskoff, Ber. 32, 900.

² Galliner, Ber. 30, 1912.

³ Bertels, Ber. 37, 2277.

синие выкраски различных оттенков, краснеющие при длительном хранении.

2-НИТРО-*p*-АМИНО-ФЕНОЛ



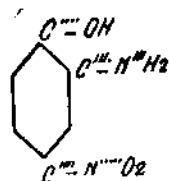
Получается: 1. При обработке *m*-нитро-диазобензолимида серной кислотой, разбавленной в соотношении 2 : 1, наряду с 4-нитро-*o*-амино-фенолом¹.

2. При нагревании нитро-фенил-гидроксиламина с 30% H_2SO_4 ².

Физические и химические свойства. Основание 2-нитро-*p*-амидо-фенола кристаллизуется из лигроина в виде темнокрасных иголок. Т. плавления — 128° С. Хорошо растворяется в бензоле, толуоле, эфире, ксилоле, спирте, ацетоне и хлороформе. Трудно растворим в лигроине и петролейном эфире. Щелочной раствор имеет оранжево-красную окраску, кислый раствор интенсивно-желтый.

Колористические свойства. 2-нитро-амидо-фенол выпускается в продажу фирмой И. Г. под маркой «Урзол PR» (см. расшифровку урзолов). Красит без протравы; на железной протраве — в бледнооранжевые тона; на хромовой и медной протраве дает желтовато-красно-коричневые оттенки.

4-НИТРО-*o*-АМИНО-ФЕНОЛ



Получается: 1. Восстановлением 2-4-динитро-фенола сернистым аммонием³.

2. Электролитическим восстановлением 2-4-динитро-фенола в присутствии соли ванадия⁴.

¹ K e h r m a n n, Ber. 32, 1066.

² B r a n d, Ber. 38, 4012.

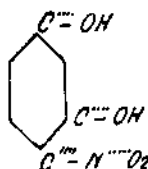
³ L a u r e n t, G e r h a r d t, A. 75, 68; Post, Stuckenberg, A. 205, 72; Answers, K ö h r i g, Ber. 30, 995.

⁴ H o f e r, J a k o b, Ber. 41, 3196.

Физические и химические свойства. Основание образует оранжевые призмы, содержащие 1 молекулу H_2O . Плавится с молекулой воды при $80-90^\circ C$, безводный продукт имеет T плавления $142-143^\circ C$. Трудно растворяется в холодной воде, легко — в спирте, эфире, анилине. Водный раствор дает с хлорной известью оранжевое окрашивание; с $FeCl_3$ образует коричневый раствор и осадок; с $KMnO_4$ — осадок и красно-коричневое окрашивание раствора; с $AgNO_3$ — красный осадок, раствор — желтый.

Колористические свойства. 4-нитро-*o*-амино-фенол выпускается фирмой И. Г. под маркой «Урзол 4GL» (см. расшифровку урзолов). Красит в коричнево-желтые тона с более интенсивным оттенком на хромовой протраве. С прибавлением в ванну аммиака более темный оттенок получается на медной протраве.

4-НИТРО-РЕЗОРЦИН



Получается: 1. Нагреванием нитро-ацето-метаниловой кислоты с $NaOH$ при T $155-160^\circ C$ под давлением ¹.

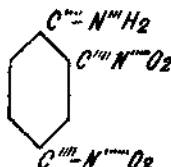
2. Окислением 4-нитрозо-резорцина с H_2O_2 в щелочном растворе ².

3. Нагреванием нитро-*m*-амино-фенола с KOH .

Физические свойства. 4-нитро-резорцин кристаллизуется с $1/2$ молекулой H_2O в виде желтых иголок, которые плавятся при $80^\circ C$. Безводный продукт имеет T плавления $113-115^\circ C$.

Колористические свойства. Нитро-резорцин красит в интенсивно-желтые тона, непрочные к трению.

2-4-ДИНИТРО-АНИЛИН



Получается: 1. Восстановлением 1-2-4 тринитро-бензола ³.

¹ Н. Hlasiwetz, A. 119, 202, I. Pollak, M. 14, 449.

² Ehrlich, M. 8, 426.

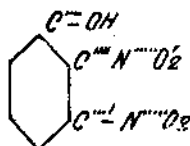
³ Нерр, A. 215, 362.

2. Нагреванием 4-хлор 1-3-динитро-бензола с аммиаком¹.
3. Из 2-4-динитро-фенола при обработке мочевиной в кипящем растворе нитробензола² и другими способами.

Физические свойства. 2-4-динитро-анилин кристаллизуется из спирта в виде зеленовато-желтых табличек. Т плавления — 182° С. Нерастворим в холодной воде, трудно растворяется при нагревании.

Колористические свойства. Красит в бледно-желтые тона без протравы и на протравах.

ДИНИТРО-ФЕНОЛ



Получается: 1. Нагреванием 1-хлор-2-4-динитро-бензола с NaOH³.

2. Нитрованием фенола⁴.

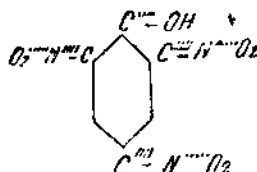
3. Из 2-4 динитро-бензола сульфо кислоты сплавлением со щелочами⁵.

4. Нагреванием 3-5-динитро-2-окси-бензойной кислоты при Т 200°С с отщеплением CO₂ и др. способами⁶.

Физические свойства. Иголочки из воды, листочки из спирта. Т плавления — 114—115° С. Трудно растворимы в холодной воде, лучше — в горячей. При нагревании легко растворяется в эфире, бензоле, хлороформе.

Колористические свойства. Красит в интенсивно желто-зеленые тона без протравы и на протравах.

ТРИНИТРО-ФЕНОЛ (ПИКРИНОВАЯ КИСЛОТА)



Получается: 1. Нитрованием фенола азотной кислотой⁷.

¹ Engelhardt, Latschinow, Ж 2. 187, 233.

² Barr, Ber. 21, 1542.

³ Glemm, J. pr. [2] 1, 169.

⁴ Z. 1870, 233.

⁵ Wilgerodt, Mohr, J. pr. [2], 34, 115, 119.

⁶ Hübner, Babcock, Ber. 12, 1345.

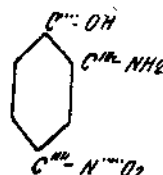
⁷ Laurent. A. Ch. [3] 3, 200, 221; A. 43, 204, 219.

2. При нагревании хлористого пикрила с водой ¹.
3. Нагреванием 2 : 4 : 6 динитро-анилина с КОН² и др. способы получения.

Физические свойства. Пикриновая кислота слабо растворима в холодной воде — хорошо при нагревании. Кристаллизуется из воды в виде желтых листочков. Т плавления—122°С. Водный раствор окрашен в интенсивно-желтый цвет.

Колористические свойства. Красит в интенсивно-желто-зеленые тона как протравленный, так и непротравленный волос.

ДИНИТРО-АМИНО-ФЕНОЛ (ПИКРАМИНОВАЯ КИСЛОТА)



Получается восстановлением пикриновой кислоты:

1. Сернистым аммонием ³.
2. Гидросульфитом (Na₂S₂O₄) ⁴.
3. Цинковой пылью в аммиачном растворе ⁵.
4. Электролитическим восстановлением в сернокислом спиртовом растворе в присутствии ванадиево-кислого аммония ⁶.

Получается также из 4-6-динитро-2-бензамин-фенола нагреванием с конц. HCl при 130°С ⁷.

Физические свойства. Основание образует темно-красные иголки при перекристаллизации из спирта. Т плавления 169—170°С. Трудно растворяется в воде, эфире и хлороформе, легко — в бензоле и ледяной уксусной кислоте, очень легко — в спирте.

Характерные реакции. С формалином образует осадок; с хлорной известью дает желто-коричневый раствор и осадок; с FeCl₃—желто-коричневое окрашивание; с FeSO₄—осадок, раствор оранжево-красный.

Колористические свойства. Пикраминовая кислота применяется в качестве мехового красителя (урзол 4R). Красит в красно-оранжевые и желто-оранжевые тона.

¹ Pisani, A. 92, 327.

² Pisani, A. 92, 327.

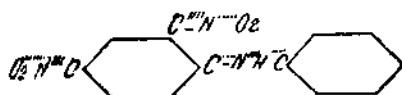
³ Girard, A. 88, 281.

^{4, 5} Alox, Freib. Bl. [3] 33496; C. 1904 II, 1385.

⁶ Hofer, Jakob, Ber. 41, 3198.

⁷ Post, Stuckenberg, A. 205, 75.

4-2-ДИНИТРО-ДИФЕНИЛАМИН

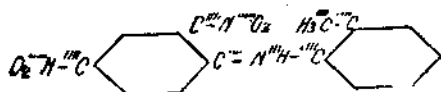


Получается нагреванием динитро-хлорбензола 1:2:4 = Cl:No₂:No₂ с анилином в присутствии ацетата-натрия или соды.

Основание трудно растворимо в воде, растворяется в бензоле, эфире, толуоле, ксилоле, анилине, ацетоне, спирте. Кристаллизуется из спирта в виде красно-оранжевых иголочек. Т плавления 155—156° С.

Окрашивает волос меха в желтые оттенки, непрочные к трению.

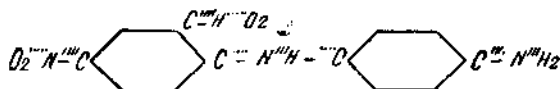
4-2-ДИНИТРО-2'-МЕТИЛ-ДИФЕНИЛАМИН



Получается нагреванием хлор-динитробензола 1-2-4 с *o*-толуидином в присутствии соды или ацетата натрия.

Трудно растворим в воде, легко — в спирте. Растворяется в эфире, бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне. Кристаллизуется из спирта в виде коричневых кристаллов. Т плавления — 132° С. Красит как протравленный, так и непротравленный волос в светложелтые тона.

4-2-ДИНИТРО-4'-АМИНО-ДИФЕНИЛАМИН



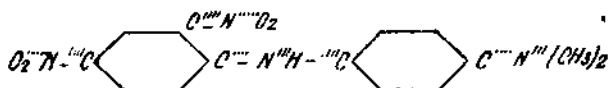
Получается нагреванием хлор-динитробензола 1-2-4 с *p*-фенилен-диамином в присутствии соды или ацетата натрия¹.

Основание трудно растворимо в воде. Растворяется при нагревании в бензоле, толуоле, эфире, спирте; образует красно-коричневые с металлическим блеском кристаллы. Т плавления 178—179° С. Хлоргидрат — желтые кристаллы, плавящиеся при 232—235° С.

Колористические свойства. Красит в светло-желтые тона, прочные к выцветанию.

¹ Lellmann, Mask, Ber. 23, 2739.

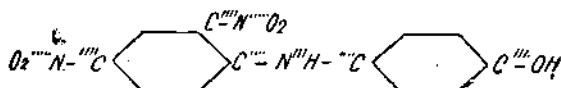
4-2-ДИНИТРО-4'-ДИМЕТИЛАМИНО-ДИФЕНИЛАМИН



Получается нагреванием хлор-динитро-бензола 1-2-4 с диметил-*p*-фенилен-диамином.

Физические свойства. Основание образует желтые кристаллы с бронзовым блеском (из спирта). Т плавления — 168° С. Трудно растворим в воде, лучше — в бензоле, толуоле, эфире и спирте. Хорошо кристаллизуется из воды в виде сульфата или хлоргидрата, имеющих вид желтых кристаллов.

4-2-ДИНИТРО-4'-ОКСИ-ДИФЕНИЛАМИН



Получается нагреванием хлор-динитро-бензола 1-2-4 с *p*-амидо-фенолом¹.

Физические и химические свойства. Образует красные листочки с Т плавления—190°С. Трудно растворим в воде. Растворяется при нагревании в спирте, бензоле, эфире, толуоле.

Колористические свойства. Красит в интенсивно-желтые тона. Хорошо комбинируется со многими оксидационными красителями.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ^{VI}

Особый интерес как оксидационные красители представляют молекулярные соединения ароматических аминов с фенолами, ароматических окси-аминов с фенолами, ароматических диаминов с амино и диамино-фенолами и их производными. Многие из таких соединений, как мы увидим ниже, входят в состав урзолов.

Эти молекулярные соединения представляют собой как бы комплексные соли двух или более органических молекул, имеющие вид однородных кристаллов с постоянной температурой плавления. По характерным реакциям с окислителями выше-приведенные молекулярные соединения мало отличаются от простых смесей и нестойки к кислотам, которые их разрушают.

Применение молекулярных соединений для крашения меха имеет большое преимущество перед простыми смесями, так как такие соединения требуют меньшего расхода окислителя и дают уже в небольших концентрациях интенсивную и равномерную окраску.

Преимущество применения молекулярных соединений в ка-

¹ Nietzki, Simon, Ber. 28, 2973; C. 1899, II, 896.

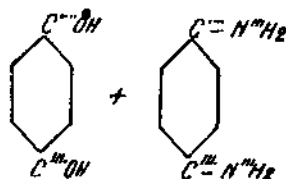
честве оксидационных красителей заключается еще в том, что многие трудно растворимые в воде оксидационные красители, обладающие интересными колористическими свойствами, могут быть использованы для крашения, если они образуют комплекс с молекулой другого хорошо растворимого в воде соединения.

Очень важное практическое значение имеет свойство многих молекулярных соединений легко выпадать из водного раствора в момент их образования. Это свойство дает возможность легко выделять из маточных растворов трудно кристаллизуемые оксидационные красители, при нагревании маточника с другими соединениями, с которыми образует молекулярное соединение. Применение молекулярных соединений дает также возможность использовать для крашения меха низко плавящиеся оксидационные красители, если они образуют молекулярные соединения с более высоко плавящимися веществами. Очень часто интересно получить молекулярные соединения ароматических аминов, главным образом поли-аминов, нестойких в виде основания, с другими стойкими соединениями.

О существовании молекулярных соединений известно из ряда исследований, описанных в литературе.

Выше в главе «Оксидационные красители» приводилось одно такое соединение, полученное при нагревании *o*-толуилен-диамина 1 - 3 - 4 с пирокатехином.

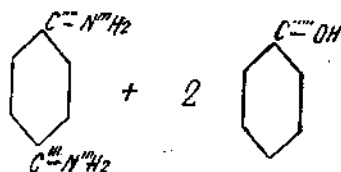
Другое молекулярное соединение получено при нагревании гидрохинона с *p*-фенилен-диамином, в котором содержится одна молекула *p*-фенилен-диамина и одна молекула гидрохинона.



В изданной в 1927 г. монографии Paul Pfeiffer приводится целый ряд других молекулярных соединений, полученных при нагревании ароматических аминов с фенолами, аминок-фенолов с ароматическими аминами, фенолов между собою и др.

Ниже мы остановимся подробно на описании физических, химических и колористических свойств различных молекулярных соединений, представляющих большой интерес как оксидационные красители. Эти соединения в большинстве случаев получены нагреванием в течение одного - двух часов в слабо-щелочной среде: 1) ароматических диаминов с фенолами, 2) ароматических диаминов с диамино-фенолами, аминок-фенолами и другими соединениями.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН ДИАМИНА И ФЕНОЛА



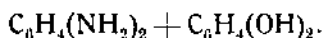
Получается одночасовым нагреванием двух молей фенола с одним молем *p*-фенилен-диамина в присутствии небольшого количества соды.

Физические и химические свойства. Молекулярное соединение *p*-фенилен-диамина и фенола кристаллизуется из лигроина в виде бесцветных пластинок. Т плавления — 114°С. Трудно растворяется в холодной воде, легко — при нагревании. На холоду хорошо растворяется в спирте, ацетоне и хлороформе. При нагревании хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле, труднее — в серном эфире. Очень трудно растворимо в лигроине и в петролейном эфире (из последних хорошо кристаллизуется).

Характерные реакции. Соединение образует с формалином белый осадок; с хлорной известью дает интенсивно-синие-фиолетовое окрашивание, переходящее в синее и выпадает осадок; с FeCl₃ появляется вначале зеленое окрашивание, которое переходит в темнофиолетовое, и при стоянии выпадает осадок; с FeSO₄ дает зеленое окрашивание, переходящее в коричневое и далее в темнофиолетовое с образованием осадка; соляно-кислый и серно-кислый растворы имеют желтую окраску.

Колористические свойства. Молекулярное соединение *p*-фенилен-диамина и фенола красит без протравы в синие-фиолетовый цвет; на железной протраве дает коричневато-фиолетовую окраску; на хромовой протраве образует коричневую окраску; на медной — черно-коричневую.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И РЕЗОРЦИНА



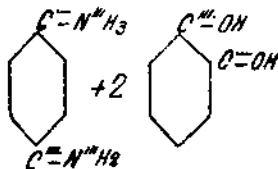
Получается при нагревании в течение двух часов молекулярных количеств *p*-фенилен-диамина и резорцина.

Физические свойства. Основание кристаллизуется из бензола в виде иголок. Т плавления — 118°С. Хорошо растворяется в воде с желто-коричневым окрашиванием: водный раствор при подкислении соляной или серной кислотой принимает фиолетовую окраску. Легко растворяется в эфире, бензоле, спирте. Труднее — в лигроине и петролейном эфире.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. Молекулярное соединение с формалином образует осадок. С хлорной известью дает малиново-красный раствор, который постепенно обесцвечивается, и из раствора выпадает осадок. С FeCl_3 дает зеленое окрашивание, переходящее в красно-коричневое.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Молекулярное соединение *p*-фенилен-диамина и резорцина выпускается фирмой И. Г. в виде сплавленных кусков под маркой урзола NZ и др. (см. расшифровку урзолов). Широко применяется в рецептуре крашения для получения на волосе меха коричневых тонов и является до сего времени незаменимым меховым красителем. Красит без протравы, в серовато-светлокоричневый тон, на железной протраве дает темнокоричневую окраску, на хромовой протраве получается черно-коричневая окраска. На медной образует черную окраску. В смеси с *m*-толуилендиаминном дает сине-черные выкраски, краснеющие при долгом хранении. С *m*-диамино-анизолом, *m*-диамино-фенетолом красит на железной протраве в сине-черные тона большой прочности.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И ПИРОКАТЕХИНА



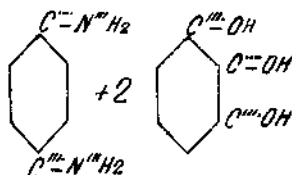
Получается нагреванием *p*-фенилен-диамина и пирокатехина в слабо-щелочной среде.

Ф и з и ч е с к и е с в о й с т в а. Основание кристаллизуется из лигроина в виде иголочек. Т плавления— 111°C . Хорошо растворяется в воде, бензоле и эфире, трудно — в холодном лигроине.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. С формалином образует осадок, с хлорной известью — малиново-красное окрашивание, с хлорным железом — красно-фиолетовое окрашивание, с сернокислым железом дает синий раствор, и при этом выпадает осадок.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Молекулярное соединение красит без протравы и на железной протраве в красивые темносерые тона большой прочности (под крог). На хромовой протраве — интенсивно-черные выкраски, не краснеющие, стойкие к выцветанию; на медной протраве — темнокоричневые оттенки. В смеси с *m*-толуилен-диаминном на хромовой протраве образуются интенсивные сине-черные тона, краснеющие при долгом хранении. С *m*-диамино-фенетолом, *m*-диамино-анизолом — сине-черные тона различных оттенков в зависимости от применяемых протрав.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПИРОГАЛЛОЛА И *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА



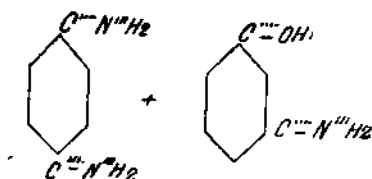
Получается нагреванием в течение 3-х часов молекулярных количеств *p*-фенилен-диамина и пирогаллола при 90—100° С.

Физические свойства. Основание кристаллизуется из бензола в виде призм. Т плавления 90—92°С. Трудно растворимо в холодной воде. Растворяется при нагревании в ксилоле, спирте, толуоле, ацетоне, лигроине и бензоле.

Характерные реакции. С формалином образует осадок. С хлорной известью — красно-коричневое окрашивание, темнеющее, и выпадает осадок. С хлорным железом дает сине-зеленое окрашивание и темный осадок. С серно-кислым железом — синее окрашивание.

Колористические свойства. Красит непротравленный волос меха в желто-коричневый тон, на железной протраве дает коричневую окраску, на хромовой и медной — красно-коричневую. Интересен в смеси со многими оксидационными красителями.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И *m*-АМИНО-ФЕНОЛА



Получается при нагревании молекулярных количеств *m*-амино-фенола с *p*-фенилен-диаминном в течение 2-х часов при температуре 90—100°С в слабо-щелочной среде.

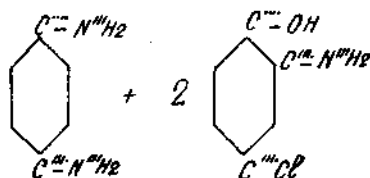
Физические свойства. Молекулярное соединение *p*-фенилен-диамина и *m*-амино-фенола кристаллизуется из лигроина в виде иголок. Т плавления—103°С. Хорошо растворимо в воде. При нагревании хорошо растворяется в бензоле, ксилоле, толуоле, труднее — в лигроине.

Характерные реакции. С формалином образует осадок, с хлорной известью дает малиновое окрашивание, переходящее в желтое, и выпадает осадок. С FeCl₃ образует красно-

коричневую окраску, с FeSO_4 дает вишнево-красную окраску. При действии щелочей водный раствор принимает желтую окраску. Подкисленный раствор окрашивается в розовый оттенок.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Молекулярное соединение *p*-фенилен-диамина и *m*-амино-фенола красит без протравы в красивый серовато-коричневый цвет. На железной протраве дает темнокоричневую окраску. На хромовой протраве красит в черно-коричневый цвет, на медной протраве образует черную окраску. Очень интересные комбинации дает в смеси с другими оксидационными красителями.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И 4-ХЛОР-ОРТО-АМИНО-ФЕНОЛА



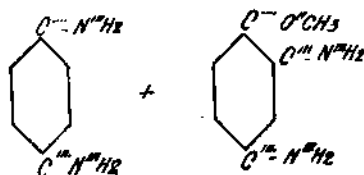
Получается нагреванием молекулярных количеств *p*-хлор-*o*-амино-фенола с *p*-фенилен-диамином в слабо-щелочной среде.

Ф и з и ч е с к и е с в о й с т в а. Основание образует бесцветные призмы (из лигроина). Т плавления—88°C, легко растворяется в бензоле, эфире, спирте, труднее — в лигроине, хорошо растворяется в воде.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. С формалином образует осадок. С хлорной известью образует осадок, раствор из коричневого переходит в желтый, с FeCl_3 дает малиново-красное окрашивание, переходящее в вишнево-красное, с FeSO_4 дает темно-вишнево-красное окрашивание и осадок.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Соединение красит без протравы в красновато-серо-коричневый цвет. На хромовой и медной протраве красит в зеленовато-темнокоричневые тона. На железной протраве дает фиолетово-коричневую окраску. В смеси с *m*-толуилен-диамином, *m*-фенилен-диамином, *o*-толуилен-диамином 1:3:4 дает синие и черные окраски, краснеющие с течением времени. С *m*-диамино-анизолом, *m*-диамино-фенетолом красит на железной протраве в сине-черные тона, не изменяющие свой оттенок в сторону покраснения; интересный краситель в комбинации с целым рядом других оксидационных красителей. Может быть применен для получения черных тонов.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И *m*-ДИАМИНО-АНИЗОЛА

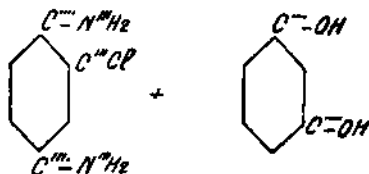


Получается длительным нагреванием молекулярных количеств *p*-фенилен-диамина и *m*-диамино-анизола в слабо-щелочной среде.

Физические и химические свойства. Кристаллизуется из бензола в виде листочков. Т плавления. 137°C. Хорошо растворяется в воде, бензоле и эфире. Образует осадок с формалином, с хлорной известью дает кирпично-красное окрашивание, постепенно обесцвечивающееся, и при этом выпадает осадок, с хлорным железом—зеленое окрашивание, переходящее в красно-коричневое, с серно-кислым железом—коричневое окрашивание раствора.

Колористические свойства. Красит без про- травывания в сине-фиолетовые оттенки. На прогарах дает черные и коричневые тона. Применяется в рецептуре крашения под названием «урзол DF».

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ 2-ХЛОР-*p*-ФЕНИЛЕН- ДИАМИНА И РЕЗОРЦИНА



Физические свойства. Основание кристаллизуется из лигроина в виде бесцветных призм, розовеющих на воздухе. Т плавления 93—95°C. Трудно растворяется в холодной воде, легко— при нагревании. Хорошо растворяется в горячем бензоле, толуоле и ксилоле. На холоду легко растворяется в серном эфире и ацетоне. Трудно растворяется в хлороформе и лигроине.

Характерные реакции. С формалином образует осадок. С хлорной известью дает малиново-красное окрашивание, переходящее в желтое, и при этом выпадает осадок. При прибавлении хлорного железа раствор принимает красно-коричневую окраску и образуется осадок. С серно-кислым железом дает красное окрашивание.

Колористические свойства. Соединение красит волос меха в коричневые тона большой прочности. В смеси с *m*-то-

луилен-диамином и другими *м*-диаминами дает сине-черные и голубые окраски.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИАМИДО-ДИФЕНИЛАМИНА И ФЕНОЛА



Получается нагреванием 4-4'-диамидо-дифениламина с 2-мя молями фенола при температуре кипения смеси в течение 2-х часов в слабо-щелочной среде.

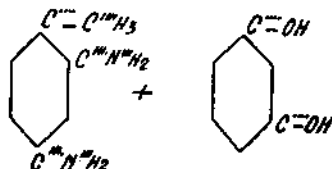
Физические свойства. Соединение кристаллизуется из лигроина в виде небольших иголочек. Трудно растворимо в холодной воде. На холоду хорошо растворимо в ацетоне и спирте. При нагревании хорошо растворяется в воде, ксилоле, хлороформе, трудно растворимо в бензоле, толуоле эфире и лигроине.

Характерные реакции. Молекулярное соединение диамидо-дифениламина и фенола образует характерный белый осадок с формалином. С хлорной известью дает красно-фиолетовую окраску. С FeCl_3 появляется вначале зеленое окрашивание, переходящее в голубовато-зеленое. С FeSO_4 дает темносинее окрашивание. С CuSO_4 — зеленовато-синий раствор, и из него выпадает осадок. С AgNO_3 — синее окрашивание, переходящее в темнофиолетовое. С азотной кислотой дает вначале голубовато-зеленое окрашивание, переходящее в желто-зеленое и затем в зелено-коричневое. С NaNO_2 и HCl — зеленое окрашивание, переходящее в интенсивно-желтое.

С H_2O_2 дает синее окрашивание. Соляно-кислый, серно-кислый и уксусно-кислый растворы — синие.

Колористические свойства. Молекулярное соединение 4-4'-диамидо-дифениламина и фенола красит без протравы и на железной протраве в красновато-синие оттенки. На хромовой протраве дает темносерую выкраску. На медной протраве образует зеленовато-коричневую окраску.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *м*-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИНА И РЕЗОРЦИНА



Получается нагреванием в течение 1-го часа *м*-толуилен-диамином и резорцина в слабо-щелочной среде.

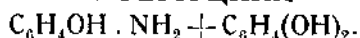
Физические свойства. Молекулярное соединение *м*-толуилен-диамином и резорцина образует при перекристаллиза-

ции из бензола пучки иголочек. Т плавления—88°C. На холоду хорошо растворяется в воде, эфире, спирте, ацетоне, хлороформе. При нагревании хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле, лигроине, плохо растворимо в петролейном эфире.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. Соединение образует с формалином белый осадок. С хлорной известью дает фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в коричневое, и выпадает коричневый осадок. С FeCl_3 дает желто-коричневое окрашивание, переходящее в красно-коричневое. С AgNO_3 при стоянии появляется красно-фиолетовое окрашивание и выпадает осадок. С NaNO_2 и соляной кислотой образует оранжево-коричневый краситель.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Молекулярное соединение м-толуилен-диамина и резорцина красит без протравы и на железной протраве в цвета беж; на хромовой протраве дает светлокоричневую окраску; на медной протраве—темнокоричневую окраску.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *o*-АМИНО-ФЕНОЛА И РЕЗОРЦИНА



Ф и з и ч е с к и е с в о й с т в а. Иголочки (из бензола), ромбические кристаллы (из лигроина). Т — 169°C. Хорошо растворяется в горячей воде с интенсивно-желтым окрашиванием. При нагревании хорошо растворяется в бензоле (раствор окрашен в желтый цвет с зеленой флуоресценцией), толуоле, ксилоле, лигроине. На холоду хорошо растворим в анилине, ацетоне, эфире.

Х а р а к т е р н ы е р е а к ц и и. С формалином образует осадок, с хлорной известью дает малиново-красное окрашивание, переходящее в вишнево-красное, быстро обесцвечивающееся, с хлорным железом — малиново-красное окрашивание, переходящее в красно-коричневое; с серно-кислым железом дает красно-коричневое окрашивание и осадок; с азотно-кислым серебром — зеленое окрашивание, переходящее в коричневое, и при этом выпадает осадок.

При действии соды на водный раствор молекулярного соединения образуется зелено-желтое окрашивание, при действии аммиака — светлокоричневое.

С разбавленными кислотами получается красно-оранжевая окраска.

К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а. Соединение применяется в рецептуре крашения (урзол 3GN). В чистом виде красит без протравы в темножелтый оттенок, на железной протраве дает желто-коричневую окраску, на хромовой и медной протравах — желтовато-красно-коричневые тона, более интенсивные на медной протраве. Очень хорошо комбинируется со многими оксидационными красителями, давая красивые коричневые тона.

ГЛАВА II

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ УРЗОЛОВ И МЕТОДЫ ИХ РАСШИФРОВКИ VII

Для установления расшифровки урзолов необходимо точно определить процентное содержание поваренной соли, меди и железа, входящих в состав урзолов, и установить химическую структуру органического красящего продукта урзола.

1. Определение процентного содержания и состава неорганических примесей урзолов.

а) Методом сжигания органического продукта. Взвешенная на аналитических весах навеска урзола прокаливается в фарфоровом тигле до постоянного веса. Оставшаяся в тигле зола растворяется в горячей воде и отфильтровывается от нерастворимого осадка. Фильтрат разбавляется в мерной колбе и определяется процентное содержание поваренной соли титрованием с азотно-кислым серебром по уравнению: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$, а медь определяется иодометрически.

Оставшийся на фильтре осадок растворяется в соляной кислоте, разбавляется водой и прибавлением аммиака осаждается железо, которое определяется обычным весовым способом.

б) Методом экстрагирования органического продукта. Этот метод применяется в случае, если органический красящий продукт входит в состав урзола в виде основания и хорошо растворим в нейтральных органических растворителях, что позволяет путем обработки ими урзола полностью отделить органические вещества от неорганических примесей. Для этой цели применяется обычный экстракционный аппарат Сокслета, в колбочку которого загружается растворитель (бензол, эфир), а в гильзу экстрактора помещают исследуемый урзол. Экстрагирование продолжается до совершенно бесцветного раствора, омывающего гильзу растворителя, и иногда продолжается 10—12 суток. Оставшиеся в гильзе неорганические примеси высушиваются и растворяются в горячей воде.

При определении методом экстрагирования рекомендуется одновременно проводить проверку методом сжигания.

В проводимых опытах определяется из неорганических примесей: поваренная соль, медь и железо, как наиболее часто встречающиеся в урзолах. Но, кроме вышеперечисленных неорганических соединений, в урзолах иногда содержатся в значительных количествах сульфаты, в особенности в тех марках, где красящий органический продукт входит в виде серно-кислой соли. Поэтому при изучении таких соединений необходимо провести анализ по определению содержания сульфата.

УСТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСЯЩИХ ПРОДУКТОВ УРЗОЛА

Первоначально устанавливается, входит ли органический продукт в состав урзола в виде основания или является соляно-кислой или серно-кислой солью, для чего проводятся обычные качественные реакции на содержание ионов Cl^- и SO_4^{2-} в перекристаллизованном продукте; проверяется также реакция среды водного раствора.

Если соединение входит в состав урзола в виде кислой соли, то оно переводится в основание обработкой перекристаллизованного продукта аммиаком при охлаждении до слабо щелочной реакции раствора, который затем кипит с животным углем. Отфильтровывают от животного угля и при сильном охлаждении выкристаллизовывается основание. В случае, если основание оказывается значительно растворимо в воде и не выкристалливается, то его изолируют путем обработки фильтрата соответственно подобранным органическим растворителем.

Когда органический красящий продукт входит в состав урзола в виде основания, то урзол подвергается двукратной перекристаллизации из воды кипячением с животным углем или перекристаллизации из органического растворителя. Лучше всего первую перекристаллизацию проводить из воды, а вторую — из органического растворителя.

Изолированный в чистом виде органический продукт урзола подвергается детальному изучению как со стороны его физических и химических, так и колористических свойств.

а) Изучение физических свойств изолированного чистого продукта урзола.

Изучается растворимость в воде на холоду и при $80-90^\circ\text{C}$. Растворимость в органических растворителях: спирте, эфире, петролейном эфире, бензоле, толуоле, ксилоле, лигроине, ацетоне, анилине, хлороформе и др. растворителях, — растворимость в кислотах. Устанавливается температура плавления с вверенным термометром.

б) Изучение характерных качественных реакций изолируемых продуктов.

Для изучения качественных реакций органического красящего продукта урзола готовится раствор последнего в концентрации 2 г на литр воды. Приготовленный водный раствор исследуемого соединения подвергается действию нижеследующих реагентов:

1) Окислителей: H_2O_2 (перекись водорода), KMnO_4 (марганцево-кислый калий), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (хромпик), FeCl_3 (хлорное железо), $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (хлорная известь).

2) Металлических солей: FeSO_4 (серно-кислое железо), CuSO_4 (серно-кислая медь) NH_4VO_3 (ванадиево-кислый аммоний) и др.

3) Неорганических восстановителей: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (гипосульфит), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (гидросульфит), NaHSO_3 (бисульфит), SnCl_2 (хлористое олово).

4) Органических соединений: формалина и других.

При проведении реакций с окислителями, восстановителями и металлическими солями отмечается окрашивание изучаемого раствора и образование осадка.

в) Изучение колористических свойств органического красящего продукта урзола.

1) Производят окраску образцов кроличьего меха, предварительно обработанных протравами: хромовой, медной и железной, а также непротравленного образца.

2) Смешивают изучаемые соединения с другими оксидационными красителями в соотношениях 1:1 и производят окраску этими смесями непротравленного образца и обработанного хромовой, медной и железной протравами.

Изученные таким образом органические продукты урзолов дают возможность иметь предварительное суждение об их химическом составе на основании литературных сведений, а также произведенных наблюдений и исследований.

Окончательная расшифровка устанавливается после сравнения физических, химических и колористических свойств изучаемых урзолов с другими соединениями, близкими к ним по своим свойствам, для этого:

1) Приготавливают растворы одинаковых концентраций перекристаллизованного органического продукта изучаемой марки урзола и полученного синтезом аналогичного соединения. Добавляют к этим растворам растворы вышеперечисленных солей металлов, окислителей и других реагентов, взятых в одинаковых пропорциях по отношению к растворам сравниваемых соединений, и отмечают совпадение красочных и других характерных реакций. 2) Проводят серию параллельных выкрасок сравниваемых продуктов на различных протравах как самих по себе,

так и в смеси с другими оксидационными красителями, как например: с *p*-фенилен-диамином, *m*-толуилен-диамином, *m*-диамино-анизолом, *p*-амидо-фенолом, *p*-амино-дифениламином, *p*-*p'*-диамино-дифениламином и другими. 3) Проверяют смешанные точки плавления.

В случае, если не удастся изолировать органический красящий продукт урзола в виде индивидуального соединения, что имеет место с урзолами, состоящими из смесей двух или трех органических соединений, то расшифровку устанавливают после получения соответствующей смеси, совпадающей с исследуемым урзолом по своим колористическим свойствам и реакциям с различными окислителями и металлическими солями.

Предварительный материал о возможном составе смеси создается после ряда дробных перекристаллизаций и детального изучения физических и химических свойств отдельных фракций.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛАВНЕЙШИХ МАРК УРЗОЛОВ

УРЗОЛ «D» — *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН ОСНОВАНИЕ

Выпускается в продажу в виде сплавленных кусков с целью предохранения от окисления на воздухе. Хорошо растворяется в горячей воде. Химическая структура органического продукта урзола известна по патентным материалам и, как уже отмечалось, основание *p*-фенилен-диамина производится Бутырским заводом Анилобъединения, восстановлением *p*-нитро-анилина. В наших работах изучался состав неорганических примесей урзола, которых в нем содержится до 15%.

Подробно о колористических свойствах, содержании неорганических примесей и качественных реакциях см. в прилагаемых ниже таблицах по хим. расшифровке урзолов и качественного анализа урзолов.

УРЗОЛ «DS» — *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН СУЛЬФАТ

Серо-коричневый порошок, трудно растворим в воде. Растворяется при прибавлении аммиака в красильную ванну. Производится Бутырским заводом Анилобъединения. Красит от коричневых до черно-коричневых тонов.

УРЗОЛ 2R — 2-НИТРО-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН ОСНОВАНИЕ

Коричневый порошок, легко растворим в горячей воде. Водный раствор окрашивается в красно-оранжевый цвет. Расшифровка его устанавливается путем сравнения физических, химических и колористических свойств, двукратно перекристаллизованного из воды урзола, с полученным синтезом 2-нитро-*p*-фенилен-диамином. Оба продукта в чистом виде имеют вид коричневых

иглочек в зеленом отливом. Т плавления—137°C. Смешанные точки плавления—137°C. Совпадают по всем характерным для них реакциям и колористическим свойствам. Урзол 2R содержит до 30% неорганических примесей.

УРЗОЛ braun O—2-ХЛОР-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН

Небольшие, темные, сплавленные кристаллы. При нагревании с водой выше 60°C осмояются. Водный раствор окрашивают в коричневый цвет. Структура органического продукта установлена по совпадению физических, химических и колористических свойств, двукратно перекристаллизованного урзола из бензола, с 2-хлор-*p*-фенилен-диаминном. Перекристаллизированный продукт хорошо растворим в воде, бензоле, эфире; имеет Т плавления 63—64°C. Выдерживает пробу Бейльштейна на галоид, т. е. при сжигании с окисью меди дает зеленое пламя.

Приведенную выше расшифровку подтверждает совпадение физических и химических свойств описанного в литературе 2-хлор-*p*-фенилен-диамина с органическим продуктом урзола braun O, а также близость 2-хлор-*p*-фенилен-диамина к *p*-фенилен-диамину по своим колористическим свойствам. Урзол braun O содержит до 37% неорганических примесей.

УРЗОЛ SO—2-ХЛОР-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН СУЛЬФАТ

Розовато-коричневый порошок, трудно растворим в воде. Растворяется с прибавлением аммиака. Переводится по вышеприведенному методу в основание (стр. 159). После кипячения с животным углем, при сильном охлаждении, выпадают кристаллы, совпадающие по физическим, химическим и колористическим свойствам с 2-хлор-*p*-фенилен-диаминном. Близок по характерным реакциям к *p*-фенилен-диамин-сульфату. Урзол SO, уже расшифрованный как 2-хлор-*p*-фенилен-диамин основание, при обработке сульфатом натрия и серной кислотой дает совершенно идентичный продукт с перекристаллизированным из воды урзолом SO.

Урзол SO содержит до 6—8% неорганических примесей.

УРЗОЛ AL—N-N-ДИМЕТИЛ-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН СУЛЬФАТ

Темнокоричневый порошок. Легко растворим в воде с вишнево-фиолетовым окрашиванием. Для установления структуры органического продукта урзол переводится в основание и из водного раствора экстрагируется бензолом. С прибавлением в раствор бензола лигроина выпадают кристаллы, совпадающие по своим свойствам с диметил-*p*-фенилен-диаминном. Для окончательного подтверждения данной расшифровки проводится серия параллельных исследований с синтетически полученным хлоргидратом диметил-*p*-фенилен-диаминном и наблюдается совпадение характерных реакций и колористических свойств обоих продук-

тов. По колористическим свойствам хлоргидрат отличается от урзола (сульфата) большей голубишной оттенков. В смеси с другими оксидационными красителями никакой разницы не наблюдается. Урзол содержит до 27 % неорганических примесей. Красит с прибавлением в красильную ванну аммиака в серые и серо-коричневые тона.

УРЗОЛ DMG—N-N-ДИЭТИЛ-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН СУЛЬФАТ

Серо-коричневый порошок. Легко растворим в воде с красно-фиолетовым окрашиванием. Установление химической структуры производится следующим образом: прибавляют к насыщенному водному раствору урзола аммиак до слабо щелочной реакции, кипятят с животным углем и отфильтровывают от нерастворимого осадка. Фильтрат обрабатывают бензолом и разделяют в делительной воронке. Просушив бензольный раствор хлористым кальцием, отгоняют весь растворитель. В колбе остается коричнево-окрашенная жидкость, которая по своим химическим свойствам идентична с диэтил-*p*-фенилен-диамин основанием.

УРЗОЛ 4G—4 НИТРО-*o*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН ХЛОРИДРАТ

Красные кристаллы; окрашивают водный раствор в желто-оранжевый цвет. В холодной воде трудно растворим, при нагревании растворимость его значительно увеличивается. Красит в желтые тона. Химическая структура органического продукта устанавливается переводом перекристаллизованного из воды урзола в основание. Изолированное в виде основания соединение сравнивается с 4-нитро-*o*-фенилен-диамином. Т плавления обоих продуктов—202 °С. Смешанная Т плавления—202 °С. В урзоле содержится до 82—83 % неорганических примесей. Красит в желтые тона с прибавлением в ванну аммиака.

УРЗОЛ 2GA—*m*-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИН ОСНОВАНИЕ

Слабо окрашенные, игольчатые кристаллы хорошо растворяются в горячей воде с коричневым окрашиванием. Для установления химической структуры урзол перекристаллизуется из воды кипячением с животным углем.

Выпадают игольчатые кристаллы, имеющие Т плавления 98—99 °С, что соответствует температуре плавления *m*-толуилена-диамина, совпадает по всем характерным реакциям и колористическим свойствам с *m*-толуилена-диамином.

УРЗОЛ SLA—*m*-ДИАМИНО-АНИЗОЛ СУЛЬФАТ

Серо-коричневый порошок, хорошо растворим в горячей воде. Водный раствор окрашивается в коричнево-фиолетовый оттенок.

Расшифровка установлена: 1) Сравнением физических, химических и колористических свойств *м*-диамино-анизола сульфата с урзолом SLA. 2) Сравнением основания *м*-диамино-анизола, полученного из сульфата *м*-диамино-анизола с основанием урзола SLA; для этого готовят водные растворы *м*-диамино-анизола сульфата и урзола SLA. В оба раствора добавляют аммиак до слабо щелочной реакции. Растворы обрабатывают бензолом, который быстро окрашивается в желто-коричневый цвет. Бензольный раствор отделяют от воды в делительной воронке и выливают на часовое стекло. Нагреванием на водяной бане испаряют бензол. На стекле остается маслянистая жидкость, которая постепенно начинает застывать, образуя небольшие центрически расположенные иголки основания *м*-диамино-анизола и основания урзола SLA. Кристаллы *м*-диамино-анизола и основания урзола SLA собираются со стекла острым ножичком и подвергаются перекристаллизации из лигроина. Выпадают совершенно бесцветные иголки с T плавления— 59°C .

Кроме того урзол SLA так же, как *м*-диамино-анизол, дает с *р*-амидо-фенолом красную окраску, с *р*-фенилен-диамином—синюю окраску и другие совпадающие окраски. В урзоле содержится до 40% неорганических примесей. Красит в серые и серо-коричневые тона с прибавлением в ванну аммиака.

УРЗОЛ DF—МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *м*-ДИАМИНО-АНИЗОЛА И *р*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА В ВИДЕ ОСНОВАНИЯ

Такое полученное соединение идентично с перекристаллизированным из бензола урзолом DF. Кристаллизуется из бензола в виде листочков. T плавления обоих продуктов — 137°C . Смешанная T плавления — 137°C . Оба продукта совпадают по всем другим физическим, химическим и колористическим свойствам. Урзол DF выпускается в продажу в виде сплавленных кусочков, хорошо растворим в воде, окрашивает водный раствор в красно-фиолетовый цвет. Красит от темнокоричневых до черно-фиолетовых тонов.

Урзол DF содержит всего 0,011 % золы.

УРЗОЛ SA—МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *р*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И *м*-ДИАМИНО-АНИЗОЛА В ВИДЕ СУЛЬФАТА

Урзол SA имеет вид темных кристаллов, хорошо растворимых в воде. При сравнении физических, химических и колористических свойств сульфата молекулярного соединения *р*-фенилен-диамина и *м*-диамино-анизола с урзолом SA наблюдались совпадающие свойства обоих продуктов. Урзол SA содержит до 10% неорганических примесей. Красит от сине-фиолетовых до черно-коричневых тонов с прибавлением в ванну аммиака.

УРЗОЛ SB — СМЕСЬ 60% УРЗОЛА SA И 40% УРЗОЛА AL

Такая приготовленная смесь показывает одинаковые с урзолом SB характерные реакции и не отличается от него по своим колористическим свойствам. Урзол SB хорошо растворим в воде и спирте, окрашивает водный раствор в вишнево-фиолетовый цвет, с прибавлением щелочей переходит в коричневый. При действии на водный раствор ванадиево-кислым аммонием появляется синее окрашивание; с хлорным железом дает красно-коричневое окрашивание. Красит от коричневых до сине-черных тонов с прибавлением аммиака.

УРЗОЛ grau «В» — *p*-АМИДО-ДИФЕНИЛАМИН-ХЛОРГИДРАТ

Имеет вид серо-зеленого порошка, трудно растворим в воде, хорошо — в спирте. Красит в серые тона. В патентной литературе имелись указания по расшифровке данного урзола, и он подвергался нашим исследованиям с целью проверить имеющийся патент и определить неорганические примеси, входящие в его состав. Для этого: 1) переводили урзол grau «В» в основание и сравнивали с основанием *p*-амидо-дифенил-амин; 2) сравнивали технический продукт урзола grau «В» с техническим продуктом хлоргидрата *p*-амидо-дифенил-амин; при этом наблюдалось некоторое отличие в оттенках, получаемых при крашении урзолом grau «В» и соляно-кислым *p*-амидо-дифенил-амином, но однако при учете состава неорганических примесей в урзоле и прибавлении их в сравниваемый с ним продукт выкраски совпали. При сравнении характерных реакций трудно было уловить отличие урзола grau «В» от *p*-амидо-дифениламин хлоргидрата.

Урзол grau «В» содержит до 55% неорганических примесей. Красит в серые тона без прибавления аммиака.

УРЗОЛ grau «R» — 4-4'-ДИАМИДО-ДИФЕНИЛАМИН СУЛЬФАТ

Серый порошок, трудно растворим в воде, окрашивает водный раствор в сине-фиолетовый цвет. Расшифровка его установлена как переводом перекристаллизованного из воды продукта в основание и сравнением с основанием 4-4'-диамидо-дифенил-амин, так и сравнением изолированного в чистом виде органического продукта урзола с сульфатом 4-4'-диамидо-дифенил-амин. Температура плавления изолированного в виде основания продукта 158°C, смешанная точка плавления 158°C. Не замечается никакого отличия между сравниваемыми продуктами по всем физическим, химическим и колористическим свойствам.

Урзол grau «R» содержит до 55% неорганических примесей.

УРЗОЛ blau grau «О» — 4-АМИНО-4'-ОКСИ-ДИФЕНИЛАМИН

Технический продукт имеет вид темносиних кристаллов, трудно растворим в холодной воде. При перекристаллизации из лигроина выпадают кристаллы, быстро синеющие на воздухе. Температура плавления перекристаллизованного из лигроина продукта 166°C, что соответствует температуре плавления 4-амино-4'-окси-дифениламина. Изолированный в чистом виде органический красящий продукт урзола blau grau «О» создается по всем характерным реакциям с 4-амино-4'-окси-дифениламином. Смешанные точки плавления обоих продуктов 166°C.

УРЗОЛ «Р-БАЗА» — *p*-АМИДО-ФЕНОЛ ОСНОВАНИЕ

Небольшие коричневые кристаллы; трудно растворимы в холодной воде, умеренно — в горячей. Расшифровка этого урзола известна из патентных материалов. В наших исследованиях изучался состав неорганических примесей в урзоле, которых имеется в нем до 7—8%. Красит в коричневые тона.

УРЗОЛ «Р» — *p*-АМИДО-ФЕНОЛ ХЛОРИДРАТ

Коричневые кристаллы; хорошо растворим в горячей воде с коричневым окрашиванием. Производится Бутырским заводом Анилобъединения под названием «меховой коричневый А» восстановлением *p*-нитрозо-фенола в нейтральной среде железными опилками.

Урзол содержит до 11% неорганических примесей. Красит в коричневые тона с прибавлением аммиака.

УРЗОЛ PR — 2-НИТРО-*p*-АМИДО-ФЕНОЛ

Урзол имеет вид красно-коричневых кристаллов. При перекристаллизации из лигроина выпадают темнокрасные иглы с *T* плавления—128°C. Расшифровка установлена восстановлением 2-нитро-*p*-амидо-фенола в диамино-фенол 1-2-4, после чего сравнивались физические, химические и колористические свойства диамино-фенола 1-2-4 и восстановленного органического красящего продукта урзола PR.

УРЗОЛ 2G — *o*-АМИНО-ФЕНОЛ

Желтые кристаллы. Хорошо растворяются в горячей воде. Расшифровка известна из патентных материалов, что подтвердилось и нашими исследованиями. Содержание неорганических примесей определено и методом сжигания, и методом экстрагирования; урзол содержит до 88—89% неорганических примесей. Красит в желтые и желто-коричневые тона.

УРЗОЛ 4GL — 4-НИТРО-*o*-АМИНО-ФЕНОЛ

Расшифровка урзола 4GL установлена: 1) восстановлением перекристаллизованного из лигроина урзола и сравнением физических, химических и колористических свойств с диамино-фенолом 1-2-4; 2) определением смешанной температуры плавления перекристаллизованного из лигроина урзола 4GL и 4-нитро-*o*-амино-фенола. Температура плавления перекристаллизованного урзола 4GL и 4-нитро-*o*-амино-фенола 142—143°C. Смешанная температура плавления 142—143°C.

УРЗОЛ 3GN — МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ *o*-АМИНО-ФЕНОЛА И РЕЗОРЦИНА

Желтые кристаллы. Хорошо растворяется в горячей воде с желтым окрашиванием. Характерная зеленая флуоресценция его раствора в бензоле. При сравнении физических, химических и колористических свойств двукратно перекристаллизованного из воды урзола с полученным молекулярным соединением *o*-аминофенола и резорцина наблюдались совпадающие результаты. Температура плавления обоих продуктов 169—170°C. Смешанная температура плавления 169—170°C. В урзоле содержится до 88—89% неорганических примесей.

УРЗОЛ PY — 4-ХЛОР-*o*-АМИНО-ФЕНОЛ

Бледнокоричневые кристаллы. Трудно растворим в холодной воде, умеренно при нагревании, хорошо растворим в бензоле, эфире и спирте. Кристаллизуется из воды в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления—137°C. Химическая структура органического продукта урзола установлена сравнением двукратно перекристаллизованного из воды урзола с 4-хлор-*o*-амино-фенолом, которые оказались совпадающими по всем характерным реакциям и колористическим свойствам. Смешанная температура плавления—137°C. Урзол красит в коричневые оттенки.

УРЗОЛ EG — *m*-АМИНО-ФЕНОЛ

Светлокоричневые кристаллы. Хорошо растворим в горячей воде, бензоле, эфире и толуоле. Кристаллизуется из толуола в виде бесцветных кристаллов. Температура плавления—123°C. Химическая структура органического продукта установлена сравнением перекристаллизованных из толуола урзола с *m*-амино-фенолом, которые не отличаются по всем своим свойствам.

УРЗОЛ OLIV 3G—СМЕСЬ 65% УРЗОЛА SO (2-ХЛОР-*p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИН СУЛЬФАТ) И 35% РЕЗОРЦИНА

Серый порошок. Растворяется при нагревании с прибавлением аммиака. Водный раствор окрашивается в розовато-коричневый оттенок. С формалином дает осадок. С хлорной известью—зеленое окрашивание, моментально переходящее в малиновое, которое затем обесцвечивается с выпадением осадка. С FeCl_3 —зеленое окрашивание, переходящее в красно-коричневое. С сернокислой медью — голубовато-зеленое окрашивание раствора. С марганцево-кислым калием — зеленое окрашивание, переходящее в красно-коричневое. С ванадиево-кислым аммонием—зеленовато-желтое окрашивание. Урзол содержит до 5% неорганических примесей.

УРЗОЛЫ NZ, RH, RHG, SK, SKG

Вся эта группа урзолов показывает химические реакции, характерные для смесей или молекулярных соединений *p*-фенилендиамина с резорцином и отличаются друг от друга по колористическим свойствами, едва уловимыми оттенками, что вероятно объясняется различным соотношением диокси и диамино-продуктов, а также различным содержанием неорганических примесей, входящих в их состав, возможно и различными способами их приготовления.

Для расшифровки этих марок урзолов пользовались следующим методом:

1) Сравнивали выкраски на различных протравах перекристаллизованного из бензола чистого продукта урзола с приготовленным молекулярным соединением *p*-фенилендиамина и резорцина, а также со смесями вышеприведенных продуктов, взятых в следующих пропорциях:

Резорцина	Диамин
1,9	0,1
1,8	0,2
1,5	0,5
1,0	1,0
0,5	1,5
0,2	1,8
0,1	1,9

2) Производили дробную перекристаллизацию из бензола урзола, определяли три раза точки плавления полученных составов, сравнивая с точкой плавления полученного молекулярного соединения и также определяли смешанные точки плавления.

3) Смешивали кристаллы резорцина и *p*-фенилендиамина, взятых в соотношениях: 75% резорцина и 25% диамина, 50% резорцина и 50% диамина; 25% резорцина и 75% диамина, и оп-

ределяли смешанные точки плавления с целью сравнить с точками плавления расшифровываемых урзолов.

4) Производили полный анализ неорганических примесей в урзолах.

В результате всех этих исследований из всей этой группы урзолов по красочным реакциям возможно выделить «SK» и «SKG» (по реакциям с хлорным железом): они дают с FeCl_3 красно-коричневое окрашивание и едва заметное зеленое. Кроме того окрашивание подкисленного водного раствора урзолов «SK» и «SKG» красно-коричневое, в то время как все другие с хлорным железом показывают более характерное зеленое окрашивание, а подкисленный их водный раствор — фиолетовый.

Урзол «RHG» заменен в рецептуре крашения смесью 40% резорцина и 60% *p*-фенилен-диамина.

Урзол «NZ» по красочным реакциям совпадает с приготовленной смесью 68% *p*-фенилен-диамина и 32% резорцина. В этих же пропорциях он заменяется в рецептуре крашения.

ТАБЛИЦЫ ПО РАСШИФРОВКЕ УРЗОЛОВ

ТАБЛИЦА ПО РАСШИФРОВКЕ УРЗОЛОВ

Название урзолов	Химическая структура	К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а				Содержание неорганических примесей в процентах
		Выкраска без протравы	На хромовой протраве	На медной протраве	На железной протраве	
Урзол D	<i>p</i> -фенилен-диамин, основное	От темнокоричневого до чернотемно-коричнев.	Черно-коричневая.	Интенсивно-черная.	Фиолетово-черная.	Золы 14,62 Повар. соли 13,67 Меди 0,66 Железа 0,09
» DS	<i>p</i> -фенилен-диамин сульфат.	Фиолетово-коричневая.	Темнокоричневая.	Черно-коричневая.	Темнокоричневая.	—
» 2R	2-нитро- <i>p</i> -фенилен-диамин.	Желтовато-красная.	Красно-коричневая.	Желтовато-красно-коричневая.	Желтовато-красная.	Золы 39,04 Повар. соли 28,7 Меди 0,46 Железа 0,56
Вариант «О»	2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин основное	Светлокоричневая.	Красновато-коричневая.	Оливково-коричневая.	Светлокоричневая.	Золы 37,68 Повар. соли 36,97 Железа 0,1 Следы сульфата:
Урзол «SO»	2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин сульфат.	Красновато-серая.	Красновато-коричневая.	Оливково-коричневая.	Светлокоричневая.	Золы 6,12 Повар. соли 0,97 Меди 0,27 Железа 0,21
» «AL»	<i>N,N</i> -диметил- <i>p</i> -фенилен-диамин сульфат.	Красновато-серая.	Зеленовато-серая.	Желтовато-серая.	Голубовато-серая.	Золы 26,87 Повар. соли 0,69 Меди 0,3 Железа 0,4

•	DMG	N-N-дистил-р-фенилен-диамин сульфат.	Красновато-серая.	Зеленовато-серая.	Оливково-серая	Голубовато-серая.	—
•	DF	p-фенилен-диамин + m-диаминно-анизол (молекулярное соединение).	Черно-фиолетовая.	Коричневая.	Коричневая.	Черно-фиолетовая.	—
•	SA	p-фенилен-диамин + m-диаминно-анизол (комплексное соединение в виде сульфата).	Красновато-синяя.	Черно-коричневая.	Коричневая.	Черно-коричневая.	Золы 9,45 Пов. соли 5,3 Меди 0,2 Железа 0,48
•	SB	p-фенилен-диамин + диметил-p-фенилен-диамин + m-диаминно-анизол или 60% урзола SA и 40% урзола AL.	Синяя.	Сине-черная.	Коричневая.	Сине-черная.	—
•	SLA	m-диаминно-анизол сульфат.	Красновато-серая.	Серо-коричневая.	Серо-коричневая.	Красновато-серая.	Золы 39,04 Пов. соли 2,61 Меди 0,22 Железа 0,5
•	20A	m-толуилен-диамин.	Бледножелтая.	Желто-коричневая.	Желто-коричневая.	Красновато-желтая.	—

Название урзолов	Химическая структура	К о л о р и с т и ч е с к и е с в о й с т в а				Содержание неор- ганических при- месей в процентах
		Выкраска без протравы	На хроновой протраве	На медной протраве	На железной протраве	
Урзол 4G	4-нитро- <i>o</i> -фени- лен-диамин.	Желтая.	Желто-коричне- вая.	—	Желтая.	Золы 82,221 Пов. соли 79,34 Меди 1,32 Железа 0,4
» 2G	<i>o</i> -амино-фенол.	Желтая.	Желто-коричне- вая.	Желто-коричне- вая.	Красновато- желтая.	Золы 88,81 Пов. соли 85,35 Меди 0,81 Железа 0,2
» 4GL	4-нитро- <i>o</i> -ами- но-фенол.	Желтая.	Желтая.	Желто-корич- невая.	Желтая.	—
» PY	4-хлор- <i>o</i> -амино- фенол.	Зеленовато- желтая.	Желто-коричне- вая.	Желто-корич- невая.	Беж.	—
» EG	<i>m</i> -амино-фенол.	Беж.	Светлокорич- невая.	Желто-корич- невая.	Беж.	Золы 8,05 Пов. соли 6,0 Меди 0,26 Железа 0,32

» Р-база	Р-амидо-фенол основание.	Светлокорич- невая.	Коричневая.	Темнокоричне- вая.	Серо-коричне- вая.	Золы Пов. соли Меди Железа	7,95 6,47 0,21 0,26
» «Р»	Р-амидо-фенол хлоргидрат.	Светлокорич- невая.	Красновато-ко- ричевая.	Темнокоричне- вая.	Серо-коричне- вая.	Золы Пов. соли Меди Железа	11,3 10,86 0,53 0,1
» «РР»	2-нитро-Р-ами- до-фенол.	Красновато-ко- ричевая.	Кофейно-корич- невая.	Коричневая.	Серо-коричне- вая.	—	—
» «Грау В»	Р-амидо-дифе- ниламин хлор- гидрат.	Голубовато-се- рая.	Зеленовато-се- рая.	Зеленовато-се- рая.	Голубовато-се- рая.	Золы Пов. соли Меди Железа	55,18 51,4 0,7 0,62
» «Грау О»	4-амино-4'-ди- метиламино- дифениламин сульфат.	Голубовато-се- рая.	Зеленовато-се- рая.	Желтовато-се- рая.	Грязновато-се- рая.	—	—
» «Грау Р»	4-4'-диамидо- дифениламин сульфат.	Красновато-се- рая.	Коричнево-се- рая.	Коричнево-се- рая.	Красновато-се- рая.	—	—
» «Влау грау О»	4-амино-4'-окси- дифениламин.	Красновато-се- рая.	Серо-голубая.	Оливково-серая	Красновато-се- рая.	—	—

Оксидационные красители, окрашивающие в черные тона

Название красителей	Грунт	Получаемый оттенок	Химическая структура продуктов окисления	Характеристика прочности
1. <i>p</i> -фенилен-диамин.	Железная. Медная.	Угольно-черный.	См. ф-лу на стр. 63.	На железной протраве выкраска непрочная, краснеет при длительном хранении; на медной — прочная.
2. <i>p</i> -амидо-дифениламин.	Медная	Интенсивно-черный.	Продукты окисления не изучены.	Большой прочности.
3. 4-4'-диамино-дифениламин.	Железная. Медная.	Фиолетово-черный.		Прочная.
4. 4-амино-4'-окси-дифениламин.	Железная. Хромовая.	Матово-черный.		»
5. 4-2-4'-триамино-дифениламин.	Железная. Хромовая.	Сине-черный.		Непрочная, переходит в красную.
6. 4-2-диамино-4'-оксидифениламин.	Железная. Хромовая.	»	См. ф-лу на стр. 128.	Быстро краснеет.
7. Смесь <i>p</i> -фенилен-диамина и <i>m</i> -толуилендиамина.	Хромовая. Медная. Железная.	»	См. ф-лу на стр. 65.	Непрочная, переходит в красную.

8. <i>p</i> -Фенилен-диамин и <i>m</i> -диамин-анизол.	Железная.	Сине-черный (легкая фиолетовость).	См. флу на стр. 204.	Прочная.
9. <i>p</i> -Фенилен-диамин и резорцин.	Хромовая.	Черно-коричневый.		»
10. <i>p</i> -Фенилен-диамин и пирокатехин.	»	Интенсивно-черный.		Большой прочности.
11. Диамидо-дифениламин и амидонафтол 1:5.	»	Сине-черный.		Прочная.
12. Диметил <i>p</i> -фенилен-диамин и <i>m</i> -амино-фенол.	»	»		»
13. Соединение 4-хлор- <i>o</i> -амино-фенола и <i>p</i> -фенилен-диамина.	»	Черно-коричневый.		»
14. Соединение 4-хлор- <i>o</i> -амино-фенола и 4- <i>o</i> -диамидо-дифениламина.	На всех протравах.	Сине-черный (легкая фиолетовость).		»
15. Смесь <i>p</i> -амидо-дифениламина и <i>m</i> -диамин-анизола.	Хромовая.	Сине-черный.		»
16. 2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин и <i>m</i> -толуилен-диамин.	Железная.	Черно-фиолетовый.		»
17. Диметил- <i>p</i> -фенилен-диамин и <i>m</i> -толуилен.	Хромовая.	Сине-черный.		При длительном хранении краснеют.
18. 4-амино-4'-окси 2'-метил-дифениламин.	Железная.	Сине-черный.		Краснеет при долгом хранении.
19. Смесь <i>p</i> -фенилен-диамина, мета-толуил-диамина и бензойной кислоты	Медная.	Интенсивно-черная.		Прочная.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ НЕ ИЗУЧЕНЫ

Оксидационные красители, окрашивающие в темнокоричневые, красно-коричневые и светло-коричневые оттенки

Название красителей	Применяемая протрава	Получаемый оттенок	Продукты окисления	Характеристика прочности
1. <i>p</i> -фенилен-диамин.	Хромовая.	Темнокоричневый	См. ф-лу на стр. 63.	Краснеет при длительном хранении. —
2. Молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и резорцина.	1. Без протравы. 2. Железная.	»		—
3. Молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и пирогаллола.	1. Без протравы. 2. Железная. 3. Хромовая. 4. Медная.	Светлокоричневый.		—
4. <i>p</i> -амино-фенол.	Без протравы и на протравах.	Красно-коричневый.		—
5. <i>o</i> -фенилен-диамин.	Медная протрава.	Желтовато-коричневый.	См. ф-лу на стр. 107-108.	—
6. <i>o</i> -амино-фенол.	»	»	—	—
7. 4-хлор- <i>o</i> -амино-фенол.	1. Хромовая. 2. Медная. Хромовая.	1. Красно-коричневый. 2. Темно-красно-коричневый. Светлокоричневый.	См. ф-лу на стр. 113.	—
8. <i>o</i> -толуилен-диамин 1-3-4.	Медная.	Темнокоричневый.	—	—
9. <i>m</i> -толуилен-диамин.	1. Медная.	»	—	—
10. <i>p</i> -анизидин.	2. Хромовая.	»	—	—
11. <i>p</i> -фететидин.	1. Медная.	»	—	—
12. Окси-фетил-глицин.	2. На других протравах.	1. Темнокоричневый. 2. Светлокоричневый.	—	—

13. Пирогаллол.	На хромовой програве.	Желто-коричневый.	—
14. Диамино-фенол 1-2-4	Без програвы и на про- травах.	Красно-коричневый.	—
15. 2-нитро- <i>p</i> -фенилен- диамин.	Медная.	»	—
16. <i>N-N</i> -диметил- <i>p</i> -фени- лен-диамин.	»	Темнокоричневый.	—
17. <i>p</i> -амидо-дифенила- мин.	Хромовая.	Фиолетово-красно-корич- невый.	—
18. Дихлор- <i>p</i> -амидо-фе- нол.	Железная.	»	—
19. <i>m</i> -диамино-анизол.	Медная.	Темнокоричневый.	—
20. <i>m</i> -диамино-фенетол.	»	»	—
21. Молекулярное соеди- нение <i>o</i> -амино-фено- ла и резорцина.	1. Хромовая. 2. Медная.	Красно-коричневый. Темно-красно-коричнев.	—
22. Триамино-бензол.	Без програвы и на про- травах.	Красный.	—
23. Смесь <i>m</i> -толуилен- диамина и <i>p</i> -амидо- фенола.	»	»	—
24. Смесь <i>o</i> -толуилен-ди- амина и <i>p</i> -амидо-фе- нола.	»	»	—
25. Смесь <i>m</i> -диамино- анизола и <i>p</i> -амидо- фенола.	»	»	—
26. Нафтилен-диамин 1-8.	»	Розовато-коричневый.	—
27. Нафтилен-диамин 1-6.	Хромовая.	Фиолетово-коричневый.	—

Окислительные красители, окрашивающие в желтые, оранжевые и розовые оттенки

Название красителей	Применяется протрава	Получаемый оттенок	Продукты окисления	Характеристика прочности
1. <i>o</i> -фенилен-диамин.	Железная.	Интенсивно-желтый.	См. ф-лы на стр. 107—108, 113.	Прочные.
2. <i>o</i> -амино-фенол.	1. Без протравы. 2. Хромовая.	1. Интенсивно-розовато-желтый. 2. Коричнево-желтый.		»
3. <i>p</i> -хлор- <i>o</i> -амино-фенол.	Без протравы.	Розово-желтый.		»
4. 4-нитро-ортофенилен-диамин.	1. Без протравы. Железная. 2. Хромовая.	1. Интенсивно-желтый. 2. Красново-желтый.		»
5. 4-нитро- <i>o</i> -амино-фенол.	Без протравы, железная, хромовая.	Красновато-желтый.		»
6. 4-нитро- <i>m</i> -толуил-диамин.	—	—		Непрочные.
7. 4-нитро- <i>m</i> -фенилен-диамин.	Без протравы, железная, хромовая.	Интенсивно-желтый.		—
8. Динитро-фенол (1-2-4).	Без протравы и на про- траве.	Ярко-зеленовато-желтый.		Непрочное к трению.
9. Нитро-дифениламин сульфок-та.	Без протравы и на про- траве.	Ярко-зеленовато-желтый.		Прочные.

Продукты окисления не изучены.

10. Пикриновая кислота.	Без протравы и на протраве.	Ярко-зеленовато-желтый.	Непрочные к трению.
11. Динитро-анилин (1-2-4).	»	Бледно-желтый.	»
12. 4-нитро-резорцин.	»	Интенсивно-желтый.	»
13. 4-нитро-ж-амино-фенол.	Без протравы, хромовая, железная.	Бледно-розовый.	Прочные.
14. 4-2-динитро-4'-амино-дифениламин.	»	Бледно-желтый.	»
15. 2-4-динитро-4'-оксидифениламин.	Без протравы и на протраве.	Ярко-оранжевого-желтый.	»
16. Амино-азобензол.	»	Интенсивно-желтый.	Непрочные к трению.
17. Амино-азобензол сульф. к-та.	»	»	Большой прочности.
18. Резорцин-тарtrateин.	»	Розовый.	Прочные.
19.Mono-ацетил-нитро-р-фенилен-диамин.	»	Оранжево-желтый.	»
20. Пикраминивал к-та.	Без протравы, железная, хромовая.	Оранжево-красный.	Непрочные к трению.
21. Смесь о-толлуилен-диамина и пирокатехина.	Без протравы, железная.	»	»
22. 2-нитро-р-фенилен-диамин.	»	»	»
23. 2-нитро-р-амидо-фенол.	Без протравы, железная.	»	»

Название красителей	Применяется протрава	Получаемый оттенок	Продукты окисления	Характеристика прочности
1. Диметил- <i>p</i> -фенилен-диамин.	Железная.	Серо-голубой.	Продукты окисления, получаемые на мехе, не изучены.	Прочная.
2. 4-хлор- <i>o</i> -амино-фенол и диметил <i>p</i> -фенилен-диамин.	»	Темносерый (под крог).		Большой прочно-сти.
3. <i>p</i> -фенилен-диамин и пирокатехин.	»	»		»
4. <i>o</i> -фенилен-диамин и <i>m</i> -толуилен-диамин.	Без протравы. Железная. Хромовая.	Серо-голубой.		»
5. Диметил- <i>p</i> -амидо-ди-фениламин.	Без протравы. Железная.	Зеленовато-серый.		Прочная.
6. <i>p</i> -амидо-дифениламин сульфокислота.	Без протравы и на про-траве.	Светло-серо-голубой.		Большой прочно-сти.

7. Диокси-дифенил-4-4'-диамидо-дифениламин.	Без програвы. Железная. Хромовая.	Серо-голубой.	Большой прочно-сти.
8. Окси-фенил-4-4'-ди-амидо-дифениламин.	»	»	»
9. Смесь <i>p</i> -амидо-дифениламин и <i>m</i> -толуилена-диамин.	Без програвы и на про-траве.	Темно-голубой.	Прочная.
10. Нафтилен-диамин 1-5.	Без програвы. Желез-ная.	Розовато-серый.	»
11. Амидо-нафтол 1-5.	1. Без програвы. 2. На железной про-траве.	1. Голубовато-серый (под платину). 2. Серый с фиолетовым оттенком.	»
12. <i>m</i> -диамино-анизол.	Без програвы и на же-лезной програве.	Серо-коричневый.	»
13. <i>m</i> -диамино-фенетол.	»	»	»
14. Дихлор- <i>p</i> -амидо-фе-нол.	Светло-серо-коричневый.	»	Большой прочно-ности.
15. Смесь <i>p</i> -амидо-дифе-ниламина и фенола	Без програвы и на же-лезной програве.	Небесно-голубой.	

Продукты окисления, получаемые на мехе, не изучены.

ГЛАВА III

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ И РАЗЛИЧНЫХ АУКСОХРОМНЫХ ГРУПП НА ОТТЕНОК И ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ

В настоящей главе мы пытаемся классифицировать различные ароматические соединения по их колористическим свойствам, в зависимости от изомерии и наличия в них замещенных (ауксохромных) групп, ввиду значительного влияния этих обоих факторов на образование и свойства красящего вещества.

Как мы уже видели, наиболее интенсивные выкраски дают те ароматические амины и аминокси соединения, которые содержат аминок-группы или окси-группы в *о*-и *р*-положении. Перемещение этих групп в *м*-положение ослабляет интенсивность окраски. То же мы наблюдаем при введении новых замещенных групп, причем в зависимости от положения, в котором они замещают водород бензольного ядра, проявляется и их влияние; например, если в *о*-диамино-бензол ввести нитро-группу в *р*-положение, то мы будем иметь более интенсивную желтую выкраску, чем при крашении одним *о*-фенилен-диамином. Если в *р*-фенилен-диамин ввести в *о*-положение нитро-группу, то выкраски получатся интенсивно-красно-коричневые. *р*-хлор-*м*-фенилен-диамин, *р*-хлор-*о*-амино-фенол красят интенсивнее, чем *о*-амино-фенол и *м*-фенилен-диамин, *о*-хлор-*р*-фенилен-диамин дает светлокоричневые выкраски, в то время как *о*-хлор-*р*-фенилен-диамин—черно-коричневые и интенсивно-черные. Существует много таких примеров, приводимых ниже в таблице (см. таблицу 1).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ГРУПП НА ОТТЕНОК И ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ

Наличие аминок-группы является достаточным признаком для получения окраски. Увеличение числа аминок-групп, замещающих водород бензольного кольца, облегчает и ускоряет процесс крашения. Но не всегда увеличение аминок-групп является основанием для получения более глубоких тонов. Например триамино-соединения в большинстве случаев окрашивают в красные

и коричневые оттенки, в то время как моно-амины и диамины дают черно-коричневые и черные тона.

Н и т р о - г р у п п а влияет на окраску, давая желтые тона, но красящие способности ее проявляются, если она содержится в соединении, где имеются амино-или окси-группы или их алкилированные производные, причем здесь изомерия играет значительную роль. *p*-нитро-анилин красит в интенсивно-желтые тона, *m*-нитро-анилин почти не красит.

М е т и л ь н ы е и э т и л ь н ы е г р у п п ы ослабляют красящую способность, изменяя оттенки до светлорыжих тонов. Алкилированные амино-группы дают, чаще всего, серые тона, причем более интенсивные в случае этило-замещенных.

О к с и - г р у п п ы. Красящими свойствами обладают двух-атомные и многоатомные фенолы причем *m*-диокси-бензол (резорцин) дает слабые, неинтенсивные выкраски, но, вследствие его способности вступать в соединение с ароматическими аминами, с образованием продуктов совместного окисления он нашел применение как меховой краситель. Соединения, в которых содержится и амино- и окси-группа, показывают значительное влияние окси-группы на интенсивность окраски, вероятно, вследствие образования в результате крашения феноксазинов, но однако увеличение числа окси-групп за счет амино-групп ослабляет интенсивность окраски.

М е т о к с и л ь н ы е и э т о к с и л ь н ы е г р у п п ы усиливают оттенки на медной протраве в сравнении с окси-группой, ослабляют на железной протраве и без протравы, ориентируя в серые тона. Улучшают прочность выкраски.

Х л о р - г р у п п а усиливает оттенки, если находится в *p*-положении к амино- или окси-группе. Если же вводится в *o*- или *m*-положение к вышеуказанным группам, то замечается ослабление красящих свойств. Хлор-группа значительно увеличивает прочность красителей.

С у л ь ф о - г р у п п а. Во всех случаях ослабляет красящие свойства. Соединение, способное окрашивать в интенсивно-черные тона, при введении сульфо-группы красит в светлорыжие или светлосерые тона, причем ослабление интенсивности выкраски главным образом сказывается на волосе, мездра же окрашивается значительно темнее. Например *p*-амидо-дифениламин сульфо-кислота окрашивает волос в светлосерые оттенки, мездру же — в черно-коричневый тон.

Сульфо-группа в присутствии нитро-группы усиливает окраску, давая интенсивно-желтую выкраску.

К а р б о к с и л ь н а я г р у п п а и д р у г и е. Карбоксильная группа и другие группы, обладающие кислотными свойствами, затрудняют окислительный процесс, и наличие их в ароматическом амине или феноле препятствует образованию на во-

лосе интенсивного окрашивания. Лишь в тех случаях, когда они способны легко вступать в соединения с другими ароматическими аминами или фенолами, с образованием красящих веществ в результате совместного окисления, применение таких соединений как меховых красителей имеет практическое значение.

Карбоксильная группа так же, как и сульфо-группа, в присутствии нитро-группы усиливает окраску.

Т а б л и ц а 1

Влияние изомерии на оттенки и интенсивность окраски

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной траве
<i>p</i> -фенилен-диамин.	Коричнево-фиолетовая.	Черно-коричневая.	Темнокоричневая.	Черная.
<i>o</i> -фенилен-диамин.	Желтая	Желтая.	Желтая.	Темнокоричневая.
<i>m</i> -фенилен-диамин	Светло-желто-коричневая.	Светло-желто-коричневая.	Светлокоричневая.	Темнокоричневая.
<i>o</i> -толуилен-диамин 1-3-4.	Светлый беж.	Темный беж.	Красно-коричневая.	Оливковая.
<i>m</i> -толуилен-диамин 1-2-4.	Светло-желто-коричневая (беж).	Светло-желто-коричневая.	Светлокоричневая.	Темнокоричневая.
<i>p</i> -амино-фенол.	Желто-коричневая.	Серо-коричневая.	Красно-коричневая.	Темнокоричневая.
<i>o</i> -амино-фенол.	Интенсивно-желтая.	Оранжево-желтая.	Желто-коричневая.	Красно-коричневая.
<i>m</i> -амино-фенол.	Светлый беж.	Светлый беж.	Бледнокоричневая.	Желто-коричневая.
2-нитро- <i>p</i> -фенилен-диамин.	Желто-красная.	Желтовато-красная.	Красно-коричневая.	Желтовато-красно-коричневая.
4-нитро- <i>o</i> -фенилен-диамин.	Желтая.	Желтая.	Желтовато-коричневая.	Желто-коричневая.

Продолжение таблицы 1

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной траве
5-нитро-2-4-диаминотолуол (нитро-м-толуилден-диамин.)	Светложелтая	Светло-желто-оранжевая.	Красно-коричневая.	Интенсивно-желто-коричневая.
4-хлор-м-фенилендиамин.	Розовато-желтая.	Розовато-желтая.	Желто-коричневая.	Зеленовато-желто-коричневая.

Таблица 2

Влияние различных замещенных групп на оттенок и интенсивность окраски
Влияние этильных и метильных групп

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной траве
м-фенилендиамин.	Светло-желто-коричневая.	Светло-желто-коричневая.	Светлокоричневая.	Темнокоричневая.
м-толуилдендиамин.	Желтая.	Желтая.	Светло-желто-коричневая.	Желто-коричневая.
р-фенилендиамин.			С м. таблицу 1	

Продолжение таблицы 2

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной протраве
<i>N-N</i> -диметил- <i>p</i> -фенилен-диамин.	Красновато-серая.	Зеленовато-серая.	Желтовато-серо-коричневая.	Голубовато-серая.
<i>N-N</i> -диэтил- <i>p</i> -фенилен-диамин.	»	»	Оливковая.	»
<i>p-p'</i> -диамидо-дифениламин.	Красно-фиолетовая.	Черно-фиолетовая.	Темнокоричневая с фиолет. оттенком.	Черно-коричневая.
<i>p</i> -амино- <i>p'</i> -диметил-амино-дифениламин.	Голубовато-серая.	Серая.	Зеленовато-серая.	Желтовато-серая.

Таблица 3

Влияние окси-группы

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной протраве
<i>p</i> -фенилен-диамин.		С м. т а б л и ц у I		
<i>p</i> -амидо-фенол.	Желто-коричневая.	Серо-коричневая.	Красно-коричневая.	Темнокоричневая.
<i>o</i> -фенилен-диамин.		С м. т а б л и ц у I		

Продолжение таблицы 3

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной програве
о-амино-фенол.	Интенсивно-желтая.	Оранжевато-желтая.	Желто-коричневая.	Красно-коричневая.
м-фенилен-диамин.		С м. т а б л и ц у 1		
м-амино-фенол.	Светлый беж.	Светлый беж.	Бледнокоричневая.	Желто-коричневая.
р'-диамидо-дифенил-амин.		С м. т а б л и ц у 2		
р-амино-р'-окси-дифениламин.	Серо-коричневый.	Серо-коричневый.	Темно-голубовато-серый.	Темно-желто-коричневый.

Таблица 4

Влияние метоксильной и этоксильной группы

Название продукта	Выкраска без травы	На железной траве	На хромовой траве	На медной програве
р-амидо-фенол.		С м. т а б л и ц у 2		
р-анизидин.	Светло-розовато-желтая (беж).	Беж	Красно-коричневая.	Желто-коричневая.
р-фенетидин	Светло-розовато-желтая (беж).	»	Интенсивно-красно-вишневая.	»
Диамино-фенол 1:2:4	Желтовато-красная.	Фиолетово-красная.	Красно-коричневая.	»
м-диамино-анизол	Серо-коричневая.	Серо-коричневая.	Красновато-серо-коричневая.	Желтовато-коричневая.
м-диамино-фенетол.	»	»	Красно-серо-коричнев.	»

ГЛАВА IV

ТЕХНОЛОГИЯ КРАШЕНИЯ ОКСИДАЦИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Как уже отмечалось, оксидационные красители не являются сами по себе красящими веществами: крашение ими происходит благодаря образованию красителей в красильной ванне и на мехе в результате окислительного процесса. Таким образом процесс крашения оксидационными красителями есть химический процесс, и направление его зависит от выбираемой методики и правильного контроля. Неточное соблюдение условий крашения, как например температуры ванны, РН среды, окисления, может значительно изменить ожидаемые колористические результаты.

Оксидационные красители применяются, главным образом, в меховой промышленности и являются почти единственными искусственными красителями, нашедшими широкое применение в деле мехового крашения. Преимущество их перед другими красителями, употребляющимися для крашения шерстяных и бумажных тканей, как например кислотных, основных, кубовых, сернистых и др., заключается в том, что они позволяют красить при $T\ 28-35^{\circ}\text{C}$ в нейтральной или слабо-щелочной ванне, что очень важно для меха, так как высокая температура, кислая и щелочная ванна действуют разрушающе на мех. Кроме того оксидационные красители более равномерно окрашивают волос меха, вследствие образования красящего вещества в самом волосе.

Процессу крашения подвергается выделанный мех, т. е. такой мех, который уже прошел целый ряд химических и механических обработок с целью:

1) отделения нижнего слоя кожного покрова — подкожной клетчатки — от других слоев кожи, получивших в меховой промышленности название мездры¹.

¹ М е з д р а — в кожевенной промышленности означает — подкожная клетчатка.

2) Придачу мездры в сухом виде мягкости, подтяжки, т. е. способности растягиваться в различных направлениях и также создания в ней среды, непригодной для развития бактерий.

Приведенный в такое состояние мех может являться уже готовым фабрикатом, если он не подвергается в дальнейшем окраске.

Окраска производится в различные так называемые фантазийные тона: черные, коричневые, беж, серые и др., а также всевозможные тона имитации под котик (кролик, кошка), под соболя (заяц, куница, сурок), под нутрию (кролик, заяц, овчина, собака), под крота (кролик и др.), под бобра (собака, кролик, заяц, белка) и др. виды имитации.

Во многих случаях для изделий имитации требуется получить различные оттенки на пухе, т. е. на тонких волосах волосяного покрова, составляющих его основу, иногда называемых *г р у н т о м*, и на остром волосе, под которым подразумевается длинный жесткий волос, составляющий поверхность волосяного покрова; иногда приходится окрашивать мездру в другой оттенок, чем волос. Все это превращает меховое крашение в весьма сложный процесс и требует разнообразного ассортимента меховых красителей.

Предназначенный для окраски выделанный мех до процесса крашения подвергается подготовительным обработкам, получившим название процессов *уморения* и *протравления*.

УМОРЕНИЕ

Процесс уморения заключается в обработке волоса меха щелочами, из которых применяются 0,5 % растворы соды кальцинированной и аммиака. Обычно мех погружается в специально приготовленную щелочную ванну, где находится в течение 1—2 часов, в зависимости от природы и состояния подвергаемого уморению меха; такой процесс получил название *окуночного уморения*, в отличие от уморения *намазью*, которое осуществляется обработкой волоса меха щетками, погружаемыми в щелочный раствор. В этом случае готовится раствор щелочи более высокой концентрации. Из щелочей применяется кроме аммиака и соды также едкий натрий. В последнее время применяют для уморения некоторых видов пушнины (заяц и др.) — гипосульфит, позволяющий получить более интенсивную окраску на остром волосе.

Назначение процесса уморения. 1) Обезжирить волос меха, так как наличие жира в волосе будет препятствовать получению равномерной окраски.

2) Разрыхлить верхний кутикулярный слой волоса с целью облегчения проникновения красителя в толщу волоса.

3) Ослабить кислотные свойства волоса, чем значительно облегчается образование красящего вещества на волосе при крашении оксидационными красителями.

По окончании уморения мех хорошо промывается водой до исчезновения свободной щелочи (реакция на фенол-фталейн), затем мех отжимается на центрифуге и подвергается дальнейшему процессу — протравлению.

ПРОТРАВЛЕНИЕ

Значительное количество меха, поступающего для окраски, подвергается предварительному процессу протравления, заключающемуся в том, что мех обрабатывается различными металлическими солями, так называемыми протравами, из которых в практике мехового крашения принято применять: сернокислородное железо, сернокислородную медь и хромпик. Другие металлические соли не применяются, так как они заметно не влияют на образование окраски.

Практическое назначение протрав — это получить наиболее интенсивную, прочную и равномерную окраску. Роль протравы в направлении процесса крашения оксидационными красителями окончательно не выяснена. Далеко не выяснено, является ли протрава только катализатором, т. е. ускорителем процесса крашения и окислителем, или участвует также в образовании комплексных соединений металлов с образующимися на волосе красящими веществами — так называемых лаков.

Ряд наблюдений и исследований, проведенных с целью выяснения назначения протравы в оксидационном крашении, говорит, что имеет место действие обоих факторов. Например то обстоятельство, что протрава дает более прочную окраску, говорит за лакообразование; это подтверждается и тем, что при крашении продуктами окисления оксидационных красителей без применения окислителя на различных протравах получают различные оттенки.

За каталитическое и окислительное действие протрав говорит и сама химическая природа применяемых солей металлов, и понятно, почему такие протравы как алюминиевая, нашедшая широкое применение в текстильной индустрии, не имеет практического применения в меховом крашении. Чем сильнее каталитическое действие протравы, тем скорее происходит окрашивание и образование конечного продукта окисления, а иногда значительно более сложного соединения, чем без протравы или протравы с меньшими каталитическими способностями. Например при крашении *p*-амидо-дифенил-амином на медной протраве получается интенсивно-черная окраска в то время, как крашение без протравы, на железной и хромовой протравах дает красно-вишневые тона. Это явление особенно часто наблюдается при крашении смесью оксидационных красителей. Для

большей наглядности изложенного приводим ниже таблицу сравнительных выкрасок с применением протравы и без протравы (таблица 1).

Таблица 1

Название оксида, красителя	Выкраска без протравы	На хромовой протраве	На медной протраве	На железной протраве
1) <i>p</i> -фенилен-диамин.	Коричнево-фиолетовая.	Черно-коричневая.	Черная.	Темнокоричневая.
2) Смесь <i>p</i> -фенилен-диамина и <i>m</i> -толуилен-диамина.	Синяя.	Сине-черная.	Интенсивно черная.	Сине-черная.
3) Смесь <i>p</i> -фенилен-диамина и <i>m</i> -диамино-анизола.	Синяя с фиолет. оттенком.	Фиолетово-коричневая.	Коричневая.	Синяя с фиолет. оттенком.
4) Смесь <i>p</i> -фенилен-диамина и пирокатехина.	Серая.	Интенсивно-черная.	Темнокоричневая.	Серая.
5) <i>p</i> -амидо-дифениламин.	Вишнево-фиолет.	Темно-вишн. фиолетов.	Интенсивно-черная.	Темновишневая.

Как видим из таблицы 1, при протравлении меха медными солями, являющимися наиболее сильными катализаторами, в большинстве случаев получаются наиболее интенсивные (черные) выкраски, вследствие образования более сложных продуктов окисления и скорейшего получения конечного продукта окислительного процесса. Исключение мы наблюдаем при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и пирокатехина или *p*-фенилен-диамина и *m*-диамино-анизола, где на медной протраве получаются коричневые тона, в то время как хромовая и железные протравы дают сине-черные выкраски. В этом случае необходимо допустить, что изменение оттенков при переходе промежуточных продуктов реакции до конечных идет от сине-черных до коричневых. В другом примере при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина мы видим на медной протраве прочную черную окраску, в то время как на других протравах и без протравы получаемые сине-черные тона переходят в красно-коричневые.

Ниже мы увидим, что изменение тона происходит благодаря процессу дальнейшего окисления, — здесь как будто наблюдается противоречие высказанному предположению, что медная

протрава ускоряет процесс образования конечного продукта окисления. Но этого противоречия не будет, если будет допущено, что в данном случае медная протрава несколько иначе направляет окислительный процесс, и на волосе меха образуется более сложный продукт окисления. Для наглядного представления о возможности образования соединений между протравой и образующимися на мехе красящими веществами, приводим таблицу 2.

Таблица 2

Применяемые продукты окисления	Выкраска без протравы	На хромовой протраве	На медной протраве	На железной протраве
1. Продукт окисления <i>p</i> -фенилен-диамина (база Бандровского).	Серая со временем принимает красноват. оттенок.	Желто-коричневая.	Светлосерая.	Серая с фиолетовым оттенком.
2. Продукт совместн. окисления <i>p</i> -фенилен-диамина и <i>m</i> -толуилендиамина.	Синяя.	Желто-коричневая.	Светло-красновато-серая.	Синяя.
3. Продукт совместн. окисления <i>p</i> -фенилендиамина и резорцина.	Серо-коричнев.	Зеленовато-коричневая.	Светлосерая с зелен. оттенком.	Серо-коричневая.
4. Продукт совместного окисления <i>p</i> -фенилен диамина и пирокатехина.	Темно-серо-фиолетовая.	Коричневая.	Светлосерая с красноват. оттенком.	Темносерая.

Как видно из таблицы 2 при крашении продуктами окисления на различных протравах получаются разные оттенки, что говорит за возможность лакообразования. С другой стороны, получаемые на медной протраве наименее интенсивные окраски, лишние раз подтверждают первоначальное, каталитическое назначение протрав.

Техника проведения операции протравления. Приготовление протравной ванны. Обычные концентрации протравной ванны колеблются от 2 до 8 г на литр для сернокислого железа, 2—4 г—для медного купороса, 2—4 г—для хромпика.

В протравную ванну дается небольшое количество 30% уксусной кислоты, примерно $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$ от веса взятой протравы. Вследствие легкой окисляемости железных (двухвалентных) солей, применяемый для протравы железный купорос (FeSO_4) растворяется на холоду. Другие протравы могут быть растворены и при нагревании. Иногда в протравную ванну прибавляют поваренную соль. В протравной ванне мех находится от 6 до 12 часов. Температура поддерживается не выше 28—30°C. По окончании операции протравления мех промывается холодной водой, отжимается на центрофуге и поступает для дальнейшего процесса крашения.

Аппаратурой для процесса протравления обычно служат деревянные чаны, снабженные мешалками.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС КРАШЕНИЯ ОКСИДАЦИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Существует два метода крашения: окуночное и намазное.

Окуночное крашение. При окуночном крашении мех погружается в красильную ванну и окраске подвергается как волос, так и мездра. В состав ванны входят оксидационный краситель и окислитель. Среда ванны обычно нейтральная или слабо-щелочная, и следовательно в качестве окислителей могут применяться лишь такие, которые обладают окислительной способностью в такой среде, как, например перекись водорода, гипохлориты и др.

В настоящее время в практике мехового крашения общепринято применять в качестве окислителя перекись водорода.

Крашение происходит при температуре не выше 28—35°C и продолжается от 3 до 8 часов. Аппаратурой служат деревянные чаны, снабженные мешалкой (гаши или баркасы).

В последнее время стали применять барабаны.

Растворение красителя происходит в отдельных чанах при нагревании. Если краситель применяется в виде трудно растворимой кислой соли, то он переводится при растворении в основание прибавлением аммиака, что улучшает его растворимость. Если же соль хорошо растворима, а основание менее растворимо, то аммиак дается в сильно разбавленный раствор красителя, т. е. уже в приготовленную красильную ванну.

Намазное крашение. Этот способ заключается в том, что окраске подвергается лишь волос меха, мездра же не красится.

К намазному крашению относятся:

- 1) Трафаретное крашение с целью получения различных ри-

сунков на волосе, что осуществляется нанесением краски на волос при помощи специально подобранных трафаретов.

2) Получение различных оттенков в разных местах шкурки (имитац. под шкуру какого-нибудь пушного зверя), что производится наводкой пером, погружаемым в приготовленный состав красителя; этот способ требует большого искусства в выполнении.

3) В массовых размерах намазью производится крашение черным анилином, вследствие вредности для мездры состава анилиновой ванны. Окраске черным анилином подвергаются, главным образом, шкурки кролика или кошки (под котик). Для крашения применяется соляно-кислый анилин, который, как известно, при окислении в кислой среде хромпиком, образует на волосе прочный, черный краситель. Ввиду вредного действия этого процесса на мех, намазь производится в несколько приемов (3—4 раза) и длится 3—4 суток, так как после каждой намази мех подвергается лежке и сушке с целью окисления анилина.

Анилиновая краска, применяемая для крашения намазью, состоит из соляно-кислого анилина, хромпика и бертолетовой соли, являющихся окислителями, и медного купороса, применяемого в качестве катализатора окислительного процесса. Полученный после намази на волосе зеленый эмеральдин подвергается дальнейшему окислению хромпиком для получения черного анилина. Окисление хромпиком после намази анилином производится также намазным способом. Так как при намази анилином грунт шкурки не закрашивается, то после окисления хромпиком мех обрабатывается протравой (хромовой) и подвергается уже дальше окуночному крашению для получения окрашенного грунта.

ГЛАВА V

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ НА МЕХЕ ПРИ КРАШЕНИИ ОКСИДАЦИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ^{VIII}

Причины изменения тона после окраски

В предыдущем изложении уже отмечалось, что оксидационные красители в большинстве случаев дают непрочные краски; многие из них обладают способностью продолжать окисляться на волосе меха, изменяя свой первоначальный оттенок, например при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина образуется на волосе интенсивная черная окраска, которая по истечении известного времени переходит в красно-фиолетовую. Существует много таких примеров изменения тона после окраски.

Все эти явления зависят от химической природы применяемых для окраски меха ароматических соединений — от структуры образующихся на волосе меха продуктов окисления.

До сего времени отсутствие детального знакомства с оксидационными красителями и их химическим составом затрудняло уяснение этого сложного процесса окраски меха. Проведенные за последнее время исследования дали возможность установить, что большинство образующихся на мехе красящих веществ принадлежит к соединениям ряда индофенолов и индаминов, которые являются нестойкими красками и способны при дальнейшем окислении переходить в феназиновые и феноксазиновые красящие вещества.

Перейдем к описанию красящих веществ, получаемых на мехе при крашении главнейшими представителями оксидационных красителей.

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ НА МЕХЕ ПРИ КРАШЕНИИ СОЛЯНО-КИСЛЫМ АНИЛИНОМ

При крашении меха простейшим оксидационным красителем анилином (фенил-амином) получается интенсивно-черная окраска, благодаря образованию «и е з е л е н е ю щ е г о - ч е р н о г о а н и л и н а»,

В условиях, применяемых в настоящее время при крашении меха хлористо-водородным анилином, процесс образования «не зеленеющего-черного» весьма длителен.

Вначале, в течение процесса намази, происходит образование зеленого эмеральдина, имеющего вероятно структуру трех-хиноидного соединения по Вильштеттеру (стр. 55) или двуххиноидного по Грину (стр. 56).

По окончании процесса намази анилином (получения глубокого темнозеленого тона) мех подвергается окислению хромпиком для образования «не зеленеющего-черного». По Вильштеттеру при окислении 3-хиноидного эмеральдина образуется 4-хиноидный пернигранилин, который, вероятно, будет соответствовать или будет весьма близким к образующемуся на мехе черному анилину. По Грину, как уже отмечалось, пернигранилин переходит далее в основание черного анилина, имеющее азиновую структуру.

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ КРАШЕНИИ *p*-АМИДО-ДИФЕНИЛАМИНОМ

Крашение меха *p*-амидо-дифениламином производится в обычных условиях крашения оксидационными красителями, т. е. при 30°С в слабо-кислой или нейтральной среде, с применением в качестве окислителя перекиси водорода. В случае применения при крашении соляно-кислой соли, без прибавления аммиака, образуются серые оттенки. Если же крашение производится основанием *p*-амидо-дифенил-амин, то получают красные выкраски различных оттенков на непротравленном мехе и протравленном железной и хромовой протравами. Лишь на медной протраве получается интенсивно черная окраска большой прочности. Можно высказать предположение, что образуемое на медной протраве красящее вещество близко по своей структуре к черному анилину, так как известно, что при окислении *p*-амидо-дифениламина с применением в качестве катализатора медного купороса образуется «черный анилин». Получаемые без протравы, на железной и хромовой протравах красные красители — продукты окисления *p*-амидо-дифениламина — специально не исследованы, вероятно в данном случае происходит образование красного имина Вильштеттера или соединения типа индулинов.

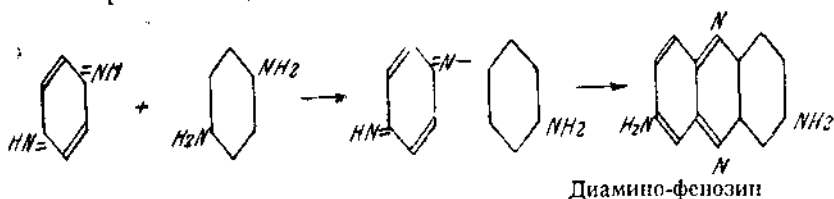
КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЕМЫЕ В КРАСИЛЬНОЙ ВАННЕ И НА МЕХЕ ПРИ КРАШЕНИИ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНОМ

При крашении непротравленного меха *p*-фенилен-диамином получается коричневато-фиолетовая окраска, которая с течением времени принимает ярко-выраженный красный оттенок.

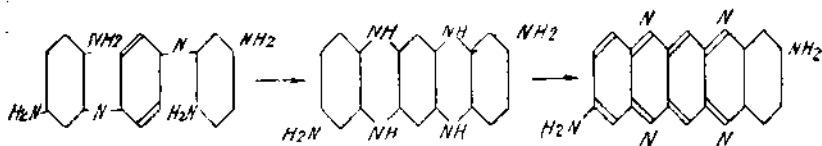
Проведенными исследованиями проверено, что в красильной ванне и на мехе образуется база Бандровского, которая является красным красящим веществом. Причины появления на мехе фиолетовой окраски окончательно не выяснены. На основании свойств «базы Бандровского» давать при крашении ею в нейтральной или слабо-кислой среде серо-фиолетовую окраску, которая с течением времени краснеет, можно предположить, что и фиолетовая окраска на волосе меха получается благодаря образованию этой базы в условиях слабо-кислой среды волоса.

Но однако можно также предположить, что ввиду несколько иной среды течения окислительного процесса на волосе происходит образование наряду с «базой Бандровского» — индамина, полимеризацией двух молекул хинон-диимина или конденсацией одной молекулы хинон-диимина и одной молекулы *p*-фенилендиамин.

Индамин, вероятно, должен являться синим красящим веществом и переходить при дальнейшем окислении в диамино-феназин-красное вещество.



Не исключена также возможность образования в красильной ванне и на мехе дальнейшего продукта окисления базы Бандровского; такое соединение было получено последними исследованиями при окислении базы Бандровского перекисью водорода в водной среде при темп.—28—35° С. Это соединение, как установлено данными элементарного анализа, содержит 4 азота, т. е. на два азота меньше, чем база, и способно ацетилировать всего две amino-группы. Окончательное суждение о структуре дальнейшего продукта окисления базы можно будет иметь после ряда дополнительных исследований. Неясен также вопрос, — происходит ли дальнейшее окисление базы Бандровского на окрашенном уже мехе также с потерей азота, или здесь мы имеем дело с обычным процессом перехода соединения типа индамина, каким является база Бандровского, в азин. Такой взгляд на структуру дальнейшего продукта окисления базы Бандровского был высказан Аустиним. Процесс перехода базы Бандровского в азин может быть представлен нижеследующей схемой:



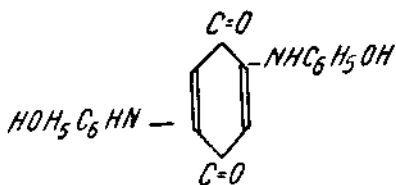
КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗУЕМЫЕ В КРАСИЛЬНОЙ ВАННЕ И НА МЕХЕ ПРИ КРАШЕНИИ *p*-АМИДО-ФЕНОЛОМ

Продукты окисления *p*-амидо-фенола окрашивают мех в красно-коричневые тона. Из изложенного в главах III и IV мы видели, что первым продуктом окисления *p*-амидо-фенола является хинон-моно-имин.

Хинон-моно-имин—нестойкое соединение и способно полимеризоваться в более сложное соединение. Получаемая на мехе окраска при крашении *p*-амидо-фенолом весьма стойкая, и следовательно необходимо допустить образование на мехе при крашении *p*-амидо-фенолом продукта полимеризации хинон-моно-имина. Последними исследованиями получено при окислении *p*-амидо-фенола в водной среде перекисью водорода соединение с эмпирической формулой $C_{18}H_{16}N_2O_2$.

Это же соединение обнаружено на волосе меха.

Если допустить, что полимеризация-*p*-хинон-моно-имина происходит аналогично процессу полимеризации *p*-хинон-диимина, то для соединения, получаемого при окислении *p*-амидо-фенола, можно предположить нижеследующую структурную формулу:



Такой взгляд на структуру продукта окисления *p*-амидо-фенола совпадает со взглядом Вильштеттера на способность *p*-амидо-фенола давать при окислении с ароматическими аминами соединения анилидо-хиноидной структуры.

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ КРАШЕНИИ СМЕСЯМИ *p*-ДИАМИНОВ И *m*-ДИАМИНОВ

Мы уже обращали внимание на факт образования интенсивных красящих веществ при совместном окислении ароматических *p*-диаминов с *m*-диаминами. Это обстоятельство позволяет широко применять последние в рецептуре мехового крашения, в смеси с другими оксидационными красителями, главным образом, *p*-диаминами, причем в этом случае получают на мехе наиболее интенсивные тона, что значительно труднее получить при крашении одними *p*-диаминами. Но однако изменение тона после окраски особенно легко происходит при крашении такими смесями.

Исследования, проведенные с целью установить химическую структуру красящего вещества, получаемого на мехе в различных стадиях окисления таких смесей, позволяют более подробно остановиться на этом вопросе.

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ КРАШЕНИИ СМЕСЯМИ *p*-ДИАМИНОВ С *m*-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИНОМ

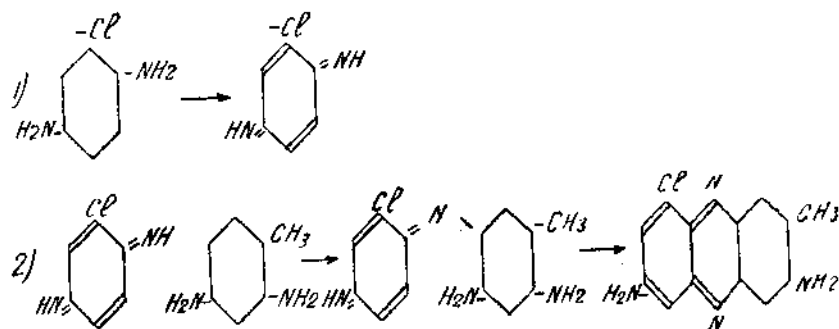
p-фенилен-диамин, диметил-*p*-фенилен-диамин, хлор-*p*-фенилен-диамин, сульфокислота *p*-фенилен-диамина и др. *p*-диамины дают с *m*-толуилен-диамином интенсивно сине-черные красящие вещества без протравы и на протравах, которые с течением известного времени начинают краснеть и переходят в красно-фиолетовые и красно-коричневые тона. Исключением является выкрашенный такими смесями мех, протравленный сернокислой медью, который дает прочную интенсивно-черную окраску. Проведенными исследованиями установлено, что сине-черные красящие вещества принадлежат к группе индаминов, которые способны уже на окрашенном волосе окисляться кислородом воздуха в феназины. Таким образом при крашении смесью диметил-*p*-фенилен-диамина и мета-толуилен-диамина первым красящим продуктом, образующимся в красильной ванне и на мехе, будет толуиленблау (стр. 119), который с течением времени переходит в толуилепрот (стр. 119), вследствие чего выкрашенный такой смесью мех дает вначале интенсивно-синюю окраску, которая со временем благодаря процессу дальнейшего окисления краснеет. Такое же явление изменения тона после окраски наблюдается и при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина. Проведенными исследованиями изолирован диамино-метил-индамин при совместном окислении *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина в условиях красильной ванны (стр. 122). Это же соединение было обнаружено на окрашенном волосе, который окрашивается им в интенсивно-синий тон.

Дальнейшим окислением аминок-метил-индамин был переведен в диамино-метил-феназин (стр. 120), который оказался идентичным с красным красителем, образующимся со временем на мехе при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и *m*-толуилен-диамина.

По аналогии со структурой продуктов совместного окисления *p*-фенилен-диамина, диметил-*p*-фенилен-диамина с *m*-толуилен-диамином могут быть предположены и красящие вещества, получаемые при крашении хлор-*p*-фенилен-диамином с *m*-толуилен-диамином.

Первый продукт хлор-амино-метил-индамин — синее красящее вещество.

Химический процесс образования последних представляется нижеследующей схемой:

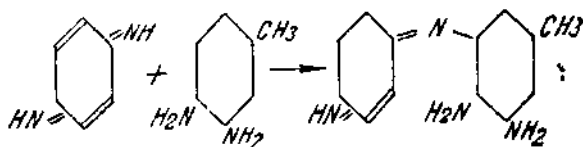


Интересно отметить, что *o*-толуилен-диамин 1-3-4 ведет себя при крашении в смеси с *p*-фенилен-диамином аналогично *m*-толуилен-диамину. В этом случае можно также предположить образование синего индамина и красного феназина по нижеследующей схеме:

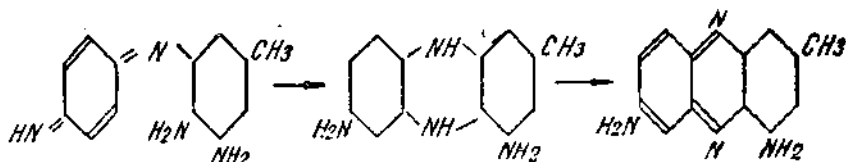
1) Окисление *p*-фенилен-диамина в *p*-хинон-диимин.



2) Образование индамина окислительной конденсацией *p*-хинон-диимина с *o*-толуилен-диамином 1-3-4.



3) Дальнейшее окисление в феназин.

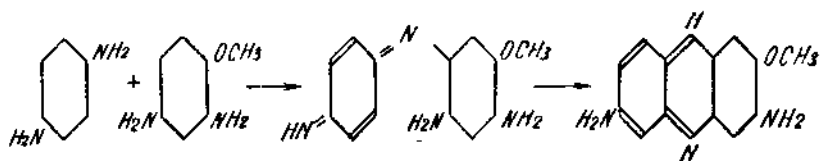


КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ НА МЕХЕ ПРИ КРАШЕНИИ СМЕСЬЮ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА С *m*-ДИАМИНО-АНИЗОЛОМ

m-диамино-анизол сам по себе красит в серо-коричневые тона. В смеси же с *p*-фенилен-диамином дает синие-фиолетовые тона без протравы и на железной протраве, коричнево-фиолетовые на хромовой протраве и коричневые на медной протраве.

В смеси с другими ароматическими *o*-диаминами дает также синие, синие-фиолетовые, черно-фиолетовые окраски. Совпадение колористических свойств *m*-диамино-анизола с *m*-толуилен-диамином в смеси с другими оксидационными красителями позволяет высказать предположение об аналогичном течении химического процесса при крашении такими смесями.

Предполагаемое течение химического процесса при крашении смесью *p*-фенилен-диамина и *m*-диамино-анизола представляется нижеследующей схемой:



КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ КРАШЕНИИ *p*-АМИДО-ФЕНОЛОМ В СМЕСИ С *m*-ДИАМИНАМИ

При крашении смесью *p*-амидо-фенола и *m*-толуилен-диамина в слабо-щелочной среде образуется на мехе синяя окраска, которая сразу же по выгрузке из красильной ванны краснеет. Проведенными исследованиями установлено, что образующееся на мехе красное вещество есть уже описанный выше индофенол (стр. 121), получаемый при совместном окислении *p*-амидо-фенола и *m*-толуилен-диамина.

Индофенол при дальнейшем окислении переходит в 3-амино-6-окси-феназин, который по своим колористическим свойствам мало отличается от индофенола, и следовательно заметного изменения оттенка после окраски, при крашении такой смесью, не наблюдается.

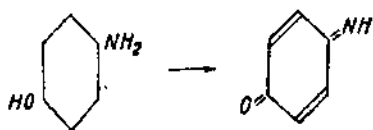
Так же как *m*-толуилен-диамин ведет себя в смеси с *p*-амидо-фенолом—*m*-диамино-анизол, но в этом случае, т. е. при крашении смесью *m*-диамино-анизола и *p*-амидо-фенола на мехе образуется сразу красная окраска.

Таким образом, и в данном примере, мы наблюдаем сходство колористических свойств *m*-диамино-анизола и *m*-толуилен-диамина и можем предположить аналогичную структуру образующихся красящих веществ, т. е. образование amino-меток-

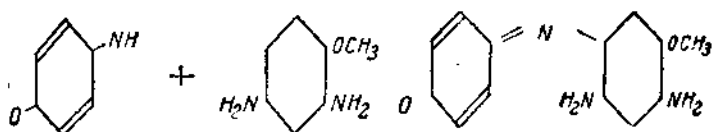
си-индофенола в качестве промежуточного продукта окисления и 2-6-диамино-3-метокси-феназина в качестве продукта дальнейшего окисления индамина.

Схема этого процесса по стадиям:

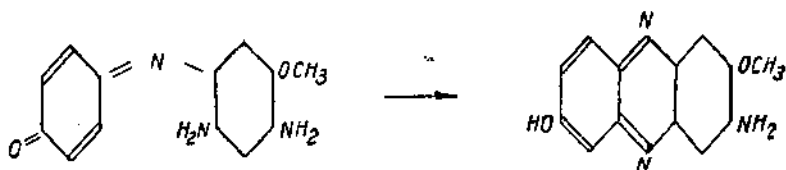
1) Окисление *p*-амидо-фенола в хинон-моно-имин.



2) Образование индофенола или индамина окислительной конденсацией хинон-моно-имина с *m*-диамино-анизолом.



3) Дальнейшее окисление в феназин.



ГЛАВА VI

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОКСИДАЦИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ IX

При близком изучении различных ароматических аминов, оксиаминов и фенолов наблюдается способность большинства из них давать характерные реакции с окислителями, минеральными кислотами, неорганическими солями металлов и другими органическими соединениями. В особенности выделяется замечательная способность этих соединений давать характерные окрашивания с конц. минеральными кислотами, хлорной извесью и солями железа, меди и ванадия. Эти реакции в некоторых случаях являются настолько индивидуальными, что позволяют сделать качественное определение как металла, так и оксидационного красителя, а в других случаях оказываются характерными для группы ароматических соединений близких по своей химической структуре, что дает возможность выделить по качественным реакциям отдельные группы этих соединений. Таким образом свойства оксидац. красителей по отношению к вышеуказанным реагентам дают возможность разделить их на целый ряд групп, из которых возможно выделить индивидуальное вещество по характерным для него качественным реакциям и составить таблицы для качественного анализа оксидац. красителей.

Для большего удобства проведения анализа все оксидационные красители разделяются на нижеследующие группы:

1. Ароматические диамины. 2. Окси-амины. 3. Многоатомные фенолы. 4. Нитро-соединения.

Для каждой из этих групп подобраны наиболее характерные для них реагенты, позволяющие их выделить по красочным реакциям и образованию осадка.

МЕТОДЫ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Так как качественное разделение оксидационных красителей происходит в большинстве случаев по окрашиванию водного раствора при действии на него различными окислителями, то на оттенок окрашиваемого раствора будет оказывать влияние

количество применяемого окислителя по отношению к анализируемому продукту. Поэтому значительно удобнее исходить из определенной концентрации раствора анализируемого продукта и также прибавляемого реагента.

В прилагаемых ниже таблицах характерные реакции наблюдались при соблюдении этих условий.

Концентрация анализируемого соединения применялась из расчета 2 г на литр воды для характерных окрашиваний и насыщенные растворы при реакции образования осадка с формалином.

Концентрации реагентов были выбраны нижеследующие: для $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ формалина — 10-процентные растворы, для $KMnO_4$ и ванадиево-кислого аммония — 1-процентные растворы. Раствор хлорной извести готовится обработкой 100 г хлорной извести в течение получаса одним литром воды при температуре 16 °С. Для проведения анализа смешивается 5 см³ раствора анализируемого соединения и 5 см³ реагента и наблюдается окрашивание и образование осадка при постепенном приливании реагента и при стоянии смеси в течение 5 минут.

При пользовании таблицами важно производить реакции, соблюдая порядок, в котором они расположены в таблицах, в противном случае можно быть введенными в заблуждение, благодаря совпадающим реакциям с другими соединениями, расположенными в других группах или подгруппах.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Для ароматических диаминов наиболее характерными являются красочные реакции, получаемые при действии на водный раствор диамина растворами: хлорного железа, сернокислого железа, хлорной извести, ванадиево-кислого аммония и азотно-кислого серебра. По отношению к большинству вышеприведенных реагентов наиболее резко выделяются фенилированные *p*-диамины, которые очень легко отличить по этим реакциям от других *p*-диаминов. Хлорное железо позволяет легко разделить *p*-диамины, орто и мета-диамины и служит для разделения последних по группам. Характерным для многих диаминов является их отношение к формальдегиду, с которым они образуют объемистый белый осадок. Эта реакция позволяет отличить кислые соли от оснований диаминов, так как в большинстве случаев первые не образуют осадка с формалином. С формалином не дают осадок и производные диаминов, содержащие сульфо, карбоксильные и др. кислые группы.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ОКСИ-АМИНОВ

Из ароматических окси-аминов в таблице главным образом подвергаются изучению amino-фенолы, многие из которых

обладают характерными свойствами давать интенсивно-окрашенные растворы при обработке сухого вещества концентрированной серной кислотой, заметно изменяющейся при разбавлении водой. Эта реакция позволяет отличить орто-мета- и пара-изомеры amino-фенолов и применяется для разделения последних по группам. Характерным для amino-фенолов является их поведение в щелочном растворе, в особенности аммиачном, который окрашивается в фиолетовый, синий, зеленый и др. цвета. Хлорное железо, хлорная известь, сернокислородное железо и др. показывают характерные окрашивания с ароматическими окси-аминами и служат также для качественного разделения последних.

С формалином некоторые окси-амины и в виде оснований не образуют осадка, как например, *p*-амидо-фенол. Трудно происходит образование осадка при действии формалина и на другие amino-фенолы. В таблице окси-амины разделяются на две основные группы по их отношению к формалину.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Очень разнообразными являются соединения, дающие характерные окрашивания с многоатомными фенолами. В таблице многоатомные фенолы разделяются по качественным реакциям водного раствора к хлорному железу, ванадиево-кислородному аммиону, хлорной извести и аммиачному раствору. В отличие от большинства ароматических диаминов и окси-аминов приведенные в таблице многоатомные фенолы не дают осадка с формалином за исключением тех соединений, которые рассматриваются как молекулярные соединения многоатомных фенолов с диаминами и помещены в таблице для качественного анализа многоатомных фенолов ввиду близости их свойств к последним по другим красочным реакциям.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НИТРО-СОЕДИНЕНИЙ

Нитро-соединения могут быть разделены по окрашиванию растворов в конц. H_2SO_4 и щелочах. Но однако эти реакции не дают достаточно резкого отличия и затрудняют распознавание последних по группам. Реакции с $FeCl_3$ и другими окислителями являются характерными лишь для небольшой группы нитро-соединений. Поэтому для разделения последних по группам удобнее предварительно восстановить нитро-соединения в amino-соединения обработкой водного раствора цинковой пылью и соляной кислотой и после отфильтрования от цинковой пыли прибавлять растворы различных окислителей и других реагентов, следя за характерным изменением окраски. Наряду с реакциями восстановленных растворов, позволяющих разделить нитро-соединения по группам, проводится обработка нитро-соединений конц. H_2SO_4 и NH_3 , облегчающих выделение индивидуальных соединений.

ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НАСЫЩЕННЫЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР ФОРМАЛИНОМ ВЫПАДАЕТ ОБ

Зеленое окрашивание, переходящее в красно-коричневое или фиолетовое.					Малиново-красное окрашивание.	Малиново-красное окрашивание, переходящее в коричневое.	Красно-оранжевое окрашивание, выпадают желто-оранж. игольчатые кристаллы с металлич. блеском	Красно-коричневое окра		
Реакции с хлорным железом										
Быстро обесцвечив. и выпадает белый осадок.	Светл. до бледножелтого, и выпадает осадок.	Кирпично-красное окрашивание, постепенно обесцвечивается, и выпадает осадок.	Малиново-красное окрашивание осветляется до желтого, выпадает осадок.	Фиолетовое окрашивание, переходящее в зеленое.	Интенсивно-синее окрашив. раствора, выпадает темный осадок.	Оранжево-красное окрашивание темнеет и постепенно выпадает зеленовато-коричн. осадок.	Желто-оранжевый раствор выпадает осадок.	Красно-коричневый раствор, и осадок.	Оранжевый раствор и осадок.	
Реакции с хлорной известью										
Желто-коричн. окрашивание, осадок.	Светлокоричн. окрашивание в присутствии уксусной кислоты.	Виново-красное окрашивание в присутствии уксусной кислоты.	—	Желтое окрашивание, осадок.	Малиново-красное окрашивание.	Малиново-красное окрашивание, переходящее в оранжево-коричневое.	Бледно-желтая окраска раствора, и из него выпадает осадок.	Желтый раствор.	Коричневый раствор.	Осадок, раствор жел
<i>p</i> -Фенилен-диамин.	2-хлор- <i>p</i> -Фенилен-диамин.	Молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и <i>m</i> -диамино-анизола.	Молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и резорцина.	Молекулярное соединение 2-хлор- <i>p</i> -Фенилен-диамина и резорцина.	<i>N,N</i> -диметил- <i>p</i> -Фенилен-диамин-хлоргидрат.	Соединение 4-хлор- <i>o</i> -амино-фенола и диметил- <i>p</i> -Фенилен-диамина.	<i>o</i> -Фенилен-диамин.	<i>o</i> -толуилен-диамин. 1-3-4	<i>m</i> -Фенилен-диамин.	<i>m</i> -толуилен-диамин.
Дополнительные качественные реакции										
При действии $FeCl_3$ на смесь <i>p</i> -Фенилен-диамина с анилином—зеленое окрашивание.	При сжигании с окисью меди зеленое пламя.	При действии $FeCl_3$ на смесь молекулярного соединения с анилином—синее окрашивание.	При действии $FeCl_3$ на смесь мол. соедин. с анилином—зеленое окраш. переходит в фиолетовое, и выпадает осадок.	При сжигании с окисью меди зеленое пламя.	—	При добавл. к разбавл. раствору нескольких капель $AgNO_3$ появляется фиолетовое окрашивание, переходящее в синее, затем в зеленое и медленно выпадает осадок.	С $AgNO_3$ вначале почти бесцветный раствор постепенно окрашивается в желто-оранжевый цвет, и из него выпадает осадок.	—	С нитритом и HCl коричн. краситель.	С нитритом и HCl коричн. краситель.

ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НАСЫЩЕННЫЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР ФОРМАЛИНОМ ВЫПАДАЕТ ОБЪЕМИСТЫЙ ОСАДОК

Реакции с хлорным железом

Малиново-красное окрашивание.	Малиново-красное окрашивание, переходящее в коричневое.	Красно-оранжевое окрашивание, выпадают желто-оранж. игольчатые кристаллы с металлич. блеском	Красно-коричневое окрашивание		Оранжево-коричн. окрашивание, переходит постепенно в зеленое.	Сине-зеленое окрашивание.	Сине-зеленое переходит в темнозеленое окрашивание.	Зеленое окрашивание переходит в темнофиолетовое.	Фиолетовое окрашивание, переходящее в зеленое.
-------------------------------	---	--	-------------------------------	--	---	---------------------------	--	--	--

Реакции с хлорной известью

Фиолетовое окрашивание, переходящее в зеленое.	Интенсивно-синее окрашивание раствора, выпадает темный осадок.	Оранжево-красное окрашивание темнеет и постепенно выпадает зеленовато-коричн. осадок.	Желто-оранжевый раствор выпадает осадок.	Красно-коричневый раствор, и осадок.	Оранжевый раствор и осадок.	Интенсивно-желтый раствор и осадок.	Красно-коричн. окрашивание переходит в оливковое.	Синее, переходит в фиолетовое.	Сине-зеленое окрашивание, и выпадает осадок.	Фиолетовое окрашивание переходит в синее. Выпадает осадок.	Розовато-коричнев. раствор постепенно обесцвечивается, и выпадает коричн. осадок.
--	--	---	--	--------------------------------------	-----------------------------	-------------------------------------	---	--------------------------------	--	--	---

Реакции с сернистым железом

Малиново-красное окрашивание.	Малиново-красное окрашивание, переходящее в оранжево-коричневое.	Бледно-желтая окраска раствора, и из него выпадает осадок.	Желтый раствор.	Коричневый раствор.	Осадок, раствор желтый.	Осадок, раствор светложелтый.	Вишневое окрашивание переходит в зеленое.	Темно голубое.	Сине-зеленое.	Зеленое окрашивание переходит в коричневое и затем в темно-фиолетовое.	Сине-фиолетовое окрашивание переходит при стоянии в сине-зеленое.
<i>N-N</i> -диметил- <i>p</i> -фенилен-диамин-хлорид-рат.	Соединение 4-хлор- <i>o</i> -амино-фенола и диметил- <i>p</i> -фенилен-диамина.	<i>o</i> -фенилен-диамин.	<i>o</i> -толуилен-диамин. 1-3-4	<i>m</i> -фенилен-диамин.	<i>m</i> -толуилен-диамин.	4-хлор <i>m</i> -фенилен-диамин.	<i>p</i> -амидо-дифениламин.	<i>p-p'</i> -диамидо-фениламин.	<i>N-N</i> -диметил- <i>p</i> -амидо-дифениламин.	Молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и фенола.	Нафтилен-диамин 1-5.

Дополнительные качественные реакции

—	При добавл. к разбавл. раствору нескольких капель AgNO_3 появляется фиолетовое окрашивание, переходящее в синее, затем в зеленое и медленно выпадает осадок.	С AgNO_3 вначале почти бесцветный раствор постепенно окрашивается в желто-оранжевый цвет, и из него выпадает осадок.	—	С нитритом и HCl коричн. краситель.	С нитритом и HCl коричнев. краситель.	При сжигании с окисью меди зеленое пламя.	При действии FeCl_3 на смесь с анилином вишневое окрашивание переходит в зеленое, сине-вато-зеленое и выпадает осадок.	—	—	—	—
---	---	---	---	--	--	---	---	---	---	---	---

С ФОРМАЛИНОМ НЕ ОБРАЗУЮТ ОСАДКА

Характерное окрашивание раствора в конц. серной кислот

Синее окрашивание.

Сине-зеленое окрашивание.

Красно-коричневое или коричнево-фиолетовое окрашивание.

Красно-фиолетовое.

—

Реакции с хлорной известью

Фиолетовое окрашивание переходит в зеленое.

Красно-оранжевое окрашивание.

Зелено-коричневое окрашивание осветляется до светложелтого.

Синее окрашивание переходит в фиолетовое, обесцвечивается, и при этом выпадает осадок.

Малиново-красное окрашивание, переходящее в желтое и обесцвечивается.

Красно-коричневое окрашивание.

Красное окрашивание, осветляется, осадок.

Красно-коричнев. раствор.

Желто-оранжевое окрашивание.

Малиново-красное окрашивание переходит в винное, быстро пропадает, раствор обесцвечивается.

Реакции с хлорным железом

Фиолетовое окрашивание.

Кроваво-красное окрашивание.

Желто-коричнев. раствор.

Синее окрашивание переходит в красно-коричнев.

Темно-вишневое окрашивание.

Темнофиолетовое окрашивание переходит в красное.

Красно-коричн. окрашивание.

Вишневое - красное окрашивание.

Малиновое окрашивание переходит в красно-коричневое.

Реакции с серно-кислым железом

Желто-коричневый раствор, выпадает осадок.

Малиново-красное окрашивание переходит в красно-коричн.

Выпадает осадок, раствор бледно-коричн.

—

Темносинее окрашивание.

Светлофиолетовое переходит в красное.

Раствор желтый, выпадает осадок.

Красно-коричневое окрашивание.

Раствор желтый.

p-амино-фенол.

Диамино-фенол 1-2-4.

Дихлор-*p*-амино-фенол.

4-амино-4'-окси-дифениламин.

p-амидо-салициловая кислота.

p-фенилтидин-сульфат (основание — жидкость).

p-анизидин.

o-амино-фенол.

4-хлор-*o*-амино-фенол.

Молекулярное соединение резорцина и *o*-амино-фенола.

Дополнительные качественные реакции

При добавлении к водному раствору аммиака сине-фиолетовое окрашивание.

При добавлении аммиака интенсивно-синее окрашивание.

При сжигании с окисью меди зеленое пламя. Окрашивание аммиачного раствора коричнево-фиолетовое.

—

—

Основание — жидкость.

—

При сжигании с окисью меди зеленое пламя.

Раствор в бензоле показывает зеленую флуоресценцию.

С ФОРМАЛИНОМ ОБРАЗУЮТ ОСАДОК

Характерное окрашивание раствора в конц. серной кислоте									
Фиолетовое окра-	Красно-фиолетовое.	—	—	Трудно растворимы. По мере растворения раствор зелено-вато-желтый.	Трудно растворим. По мере растворения раствор зеленый.	—	—	Темноглубокое.	Фиолетово-коричневое.
Реакции с хлорной известью									
Красное окрашивание, осветляется, осадок.	Красно-коричнев. раствор.	Желто-оранжевое окрашивание.	Малиново-красное окрашивание переходит в вишневое, быстро пропадает, раствор обесцвечивается.	Темноглубокое окрашивание.	Фиолетовое окрашивание переходит в вишневое - красное.	Соразмерно-желтый раствор, постепенно обесцвечивается.	Желтый раствор.	Сине-фиолетовое переходит в синее.	Коричневое окрашивание, желтеет, выпадает осадок.
Реакции с хлорным железом									
Фиолетовое окрашивание красное.	Красно-коричневое окрашивание.	Вишневое - красное окрашивание.	Малиновое окрашивание переходит в красно-коричневое.	Желтое окрашивание.	Желтое окрашивание.	Красно-коричневое окрашивание.	—	Вишневое - красное окрашивание.	Темнокоричневое, при стоянии желтое, выпад. зелено-вато-коричневый осадок.
Реакции с серно-кислым железом									
Фиолетовое переходит в	Раствор желтый, выпадает осадок.	Красно-коричневое окрашивание.	Раствор желтый.	Темносинее окрашивание.	Светлокоричневое окрашивание переходит в светло-фиолетовое.	Светложелтый раствор, выпадает осадок.	—	Сине-фиолетовое окрашивание.	Выпадает осадок.
<i>p</i> -анизидин.	<i>o</i> -амино-фенол.	<i>4</i> -хлор- <i>o</i> -амино-фенол.	Молекулярное соединение резорцина и <i>o</i> -амино-фенола.	Фенил-глицин.	Метол.	<i>m</i> -амино-фенол.	<i>4</i> -2-диамино- <i>4'</i> -окси-дифениламин.	<i>4</i> -окси- <i>4'</i> -амино- <i>3'</i> -метилдифениламин.	Амидо-нафтол 1 - 5.
Дополнительные качественные реакции									
—	—	При сжигании с окисью меди зеленое пламя.	Раствор в бензоле показывает зеленую флуоресценцию.	—	С AgNO ₃ белый кристаллический осадок, раствор постепенно розовеет.	—	—	—	—

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НИТРО-СОЕДИНЕНИЙ

ВОДНЫЙ РАСТВОР ОБРАБАТЫВАЕТСЯ ЦИНКОВОЙ ПЫЛЬЮ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ И НАБЛЮДАЮТСЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕННОГО РАСТВОРА
ХАРАКТЕРНОЕ ОКРАШИВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО РАСТВОРА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ

Фуксиново-красное окрашивание при добавлении избытка обесцвечивается.	Малиново-красное окрашивание, переходит в светло-желтое.	Зеленое окрашивание при добавлении избытка переходит в желтое.	Розовато-красное окрашивание при добавлении избытка обесцвечивается, и выпадает объемистый осадок.	Малиновое окрашивание переходит в темносинее и затем в голубовато-зеленое.	Зеленовато-желтое окрашивание.	Оранжево-коричневое окрашивание и осадок.	Малиново-красное быстро переходит в зеленовато-желтое.
---	--	--	--	--	--------------------------------	---	--

Окрашивание восстановленного раствора при добавлении хлорного железа

Вишнево-красное окрашивание.	Малиново-красное окрашивание.	Интенсивно-синее переходит в фиолетовое.	Желто-оранжевый раствор.	Малиновое переходит в темносинее и затем в голубовато-зеленое.	Желтое.	Красно-оранжевое.	Желтое.
------------------------------	-------------------------------	--	--------------------------	--	---------	-------------------	---------

Окрашивание восстановленного раствора при добавлении аммиака

Зелено-коричневое.	Зеленое в избытке переходит в синее.	Коричневое.	Голубовато-зеленое.	Раствор почти не окрашивается.	Почти не окрашивается.	Интенсивно-синие-фиолетовое.	Интенсивно-голубовато-синее.
--------------------	--------------------------------------	-------------	---------------------	--------------------------------	------------------------	------------------------------	------------------------------

Окрашивание раствора нитро-продукта в концентрированной серной кислоте

Красно-коричневое, при разбавлении интенсивно-желтое.	Трудно растворим, по мере растворения раствор окрашивается в светло-коричнево-желтый цвет, при разбавлении интенсивно-желтый.	Зелено-желтый, при разбавлении светло-желтый.	Слабо окрашен, при разбавлении переходит в слегка желтоватый оттенок.	Бледно-красновато-коричневый.	Бледножелтое, при разбавлении ярко-зеленовато-желтое.	Красновато-коричневое.	Светло-оранжево-коричневое.	Светло-розовато-оранжевое.	Желто-коричневое, при разбавлении переходит в оранжевато-желтое.	Желто-коричневое окрашивание.	Желто-коричневое, при разбавлении выпадает осадок.
---	---	---	---	-------------------------------	---	------------------------	-----------------------------	----------------------------	--	-------------------------------	--

Окрашивание нитро-продукта при действии на него концентрированным раствором аммиака

Красно-оранжевый.	Интенсивно-желтый.	—	Оранжево-красный.	Желтовато-оранжевое.	Желтовато-оранжевое.	Ярко-зеленовато-желтое.	Красно-оранжевое.	Желтое.	Интенсивно-желтое.	Трудно-растворим.	Трудно-растворим.	Трудно-растворим.
2-нитро-р-фенил-диамин.	4-нитро-о-фенилен-диамин.	Динитро-анилин.	2-нитро-р-амидо-фенол.	4-нитро-амидо-фенол.	Динитро-фенол.	Пикринов. кислота.	Пикринов. кислота.	Нитро-м-толуил-диамин.	Нитро-дифениламин сульфокислота.	4-2-динитро-ди-фенил-амин.	4-2-динитро-ро-4' оксидифениламин.	4-2-динитро-ро-4-оксидифениламин.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Реакции с хлор			
Травянисто-зеленое окрашивание.	Желто-коричневое окрашивание переходит в зелено-желт., и выпадает осадок.	Вишневое окрашивание, моментально исчезающее, раствор становится желтым.	Розово-красное окрашивание обесцвечивается.
Реакции с хлор			
Зеленое окр. момент. исчезает, раств. становится коричневым; затем желтым и вып. кристалл. осадок.	Желто-коричн. окрашивание переходит в красно-коричн.	Фиолетовое-окрашивание.	Желто-коричневое окрашив.
Реакции с серно-			
Не изменяется.	Бесцветн. водный раствор окрашив. в интенсивно-желтый цвет.	Светлофиолетовое окрашивание.	Первонач. желтое окрашив. водного раствора заметно не меняется.
Реакции с вана			
Не изменяется.	Светложелтое окрашивание при стоянии зеленеет.	Раствор остается бесцветным.	—
Гидрохинон.	Метахинон.	Резорцин.	Резорцин - тар-треин.
Дополнительные каче			
С AgNO_3 бледно-синее окрашивание раствора, и из него выпадает серый осадок.	С AgNO_3 бледно-синее окрашивание и осадок.	—	—

МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

ной известью			
Зеленое окрашивание.	Малиновое окрашивание осветляется до желтого.	Ярко-желтое окрашивание.	Красно-коричневое окрашивание.
ным железом			
Темнозеленое окрашивание, переходящее в синее.	Вишнево-фиолетовое.	Красно-коричневое.	Сине-зеленое окраш., и выпадает осадок.
кислым железом			
Зеленое окрашивание.	Синее окрашивание, осадок.	Интенсивно-синее.	Синее окрашивание.
дннево-кислым аммонием			
Сине-фиолетовое окрашивание.	—	В сильно разбавл. растворе зеленое окрашивание переходит в желто-коричн., в более конц. интенсивно-синее.	Красно-коричневое окрашивание.
Пирокатехин.	Молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и пирокатехина.	Пирогаллол.	Молекулярное соединение пирогаллола и <i>p</i> -фенилен-диамина.
ственные реакции			
С AgNO_3 бледнозеленый раствор. и из него выпадает осадок, раствор становится желто-коричн.	С AgNO_3 темнозеленый раствор и осадок.	—	—

ГЛАВА VII

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ОКСИДАЦИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ^x

Количественное определение ароматических аминов и фенолов, к которым, как мы видели, относятся оксидационные красители, является весьма сложной задачей: легкость течения ряда побочных процессов при их химическом превращении, сильное влияние, оказываемое в направлении процессов температурными условиями, средой реакции и другими факторами, затрудняет количественное течение реакции. Существующие до сего времени методы количественного анализа ароматических аминов и фенолов, во многих случаях, не являются вполне совершенными, часто дают неточные результаты или превращают процесс выполнения анализа в весьма длительную операцию.

Имеющиеся в современной литературе исследования по этому вопросу не исчерпали еще все возможные пути анализа, что затрудняется и многообразием соединений ароматического ряда и разнообразностью их свойств.

Из известных в настоящее время методов химического превращения ароматических аминов и фенолов, протекающих количественно, для анализа применяются нижеследующие процессы:

- 1) Диазотирование
- 2) Сочетание
- 3) Нитрозирование
- 4) Бромирование
- 5) Иодирование
- 6) Окисление перманганатом
- 7) Окисление гипохлоритом
- 8) Методы конденсации, дающие количественные осадки с анализируемыми соединениями, и другие методы осаждения.

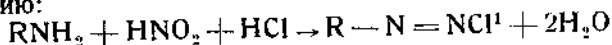
В последнее время делаются попытки применить для количественного определения ароматических аминов и фенолов электрометрические методы, кондуктометрическое титрование фенолов, обладающих слабо кислотными свойствами, и потенциометрическое титрование для определения конца реакций диазотирования и сочетания.

Для количественного определения соединений, содержащих нитро-группы, могут быть применены методы восстановления нитро-группы в amino-группу посредством хлористого олова (метод Лимприхта); цинковой пылью (метод Грин-Веля); 3-хлористым титаном (метод Кнехта, Гибберта).

Ниже мы остановимся подробнее на методах количественного анализа ароматических аминов и фенолов, в особенности тех из них, которые широко применяются в качестве меховых оксидационных красителей, описывая подробно наиболее точные и проверенные методы.

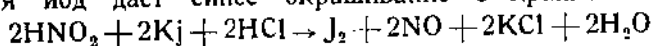
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ДИАЗОТИРОВАНИЕМ

Большинство ароматических аминов способны при действии азотистой кислоты переходить в диазониевые соединения по уравнению:



Эта реакция протекает для многих соединений количественно и на этом основано их определение.

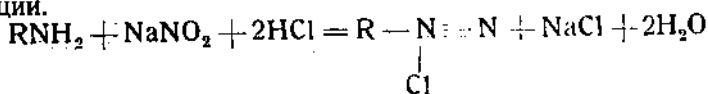
Конец реакции определяется по посинению бумажки, пропитанной крахмалом и KJ (иодокрахмальная бумажка), при внесении на нее капли испытуемого раствора. Последнее обуславливается реакцией между азотистой кислотой, избыток которой появляется по окончании реакции диазотирования, и иодистым калием, пропитывающим бумажку, в результате чего выделяющийся иод дает синее окрашивание с крахмалом.



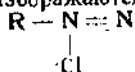
Чувствительность этой реакции (2 капли азотистой кислоты в 30 см³ воды дает посинение бумажки) позволяет производить титрование с большой точностью, и следовательно этот метод анализа является очень удобным для колич. определения хорошо растворимых в воде ароматических аминов.

Если же диазотированию подвергаются трудно растворимые соединения, как например сульфаниловая кислота, сульфо кислоты нафталина и др., то анализ их значительно затруднен и требует длительного времени для полного окончания реакции.

Так как азотистая кислота неустойчива и легко разлагается, титрование производится нитритом натрия с прибавлением минеральной кислоты, выделяющей азотистую кислоту в процессе реакции.



¹Диазониевые соединения изображаются также следующим образом:



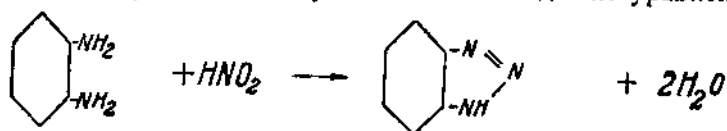
Таким образом на 1 моль моно-амино необходимо 2 моля HCl (или эквивалентно 1 моль H_2SO_4).

На практике обычно берется некоторый избыток кислоты ($2\frac{1}{2}$ — 3 моля). Кислотность раствора контролируется по синему окрашиванию бумажки Конго. Недостаточная кислотность титруемого раствора может привести к образованию диазо-амидо соединений или красителя, который образуется сочетанием непрореагировавшего амина с диазо-соединением.

Важным условием гладкого течения реакции диазотирования является охлаждение титруемой жидкости, во избежание потери азотистой кислоты и разложения образуемых диазосоединений.

Методом диазотирования довольно легко определяются многие моно-амины; из диаминов легко диазотируются такие соединения, как бензидин, толидин, дианизидин и др. производные бифенила. Для количественного анализа диамино-бензолов и их производных метод диазотирования непригоден, так как в некоторых случаях диазотируемый диамин вступает в соединение с непрореагировавшим диамином с образованием дисазо красителя.

Орто-диамины не дают с азотистой кислотой диазониевые соединения, а реагируют с ней с образованием азимидов по уравнению:



Подобным же образом реагируют перидиамины нафталина, как например нафтилен-диамин 1-8.



При действии HNO_2 на *p*-фенилен-диамин диазотируется всего лишь одна amino группа, при этом вероятно образуется соединение типа азимида, поэтому количественное определение последнего диазотированием становится затруднительным и приходится прибегать к другим вышеприведенным методам анализа. Титрование нитритом затрудняется также, если подвергаемая анализу жидкость сильно окрашена, что не позволяет наблюдать посинение иодокрахмальной бумажки.

В последнее время делаются попытки применить методы потенциометрического титрования, при диазотировании. Работа Эриха Мюллера дала очень интересные результаты в этом направлении.

Метод этот основан на способности раствора азотистой кислоты давать определенный потенциал на платиновой пластинке; потенциал этот устанавливается при малейшем избытке нитрита, получающегося в конце реакции.

Если в кислый раствор ароматического амина опустить платиновую пластинку, то, определяя каждый раз потенциал пластинки по отношению к Нулевому Электроду (по Пагендорфу), можно по скачку потенциала определить конец реакции.

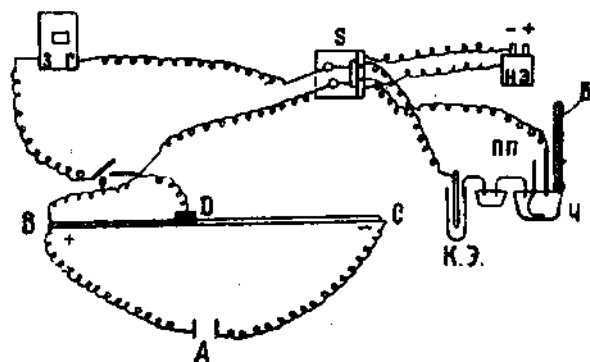
Нулевым электродом может служить насыщенный электрод (или нормальный каломельный электрод), соединенный со стаканом, в котором находится определяемая жидкость, мостиком, смоченным насыщенным раствором хлористого калия.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Анализируемый продукт растворяют в небольшом количестве воды и в нужном количестве HCl , так чтобы объем жидкости не превышал 50 см^3 . Опускают в жидкость платиновую пластинку и мостик, наполненный насыщенным раствором хлористого калия в агар-агаре; второй конец мостика соединен с насыщенным каломельным электродом.

Положительным электродом в этом случае является платиновая пластинка, отрицательным—каломельный электрод.

Измерение потенциала производится по Пагендорфу, каждый раз при прибавлении нитрита, после 5-минутного помешивания. Установка всего прибора понятна из приведенной схемы.



А—Аккумулятор.
АС—Мостик
Д—Подвижной контакт.
ЗГ—Зеркальный гальванометр.
S—Выключатель.

НЭ—Нормальный электрод.
Ч—Чашка для титрования.
ПП—Платиновая пластинка.
КЭ—Каломельный электрод.
Б—Бюретка, наполненная нитритом.

По этому методу был проведен Эрихом Мюллером контроль при диазотировании *м*-ксилидина, толидина, amino-азо-бензол-ди-

сульфо кислого натрия и анилина. Этот же метод был применен для анализа тех оксидационных красителей, которые способны диазотироваться, как например анилина, орто-амино-фенола и др.

Легко заметить, что какой бы амин ни диазотировался, к концу реакции всегда остается свободная азотистая кислота, определяющая потенциал платинового электрода в момент окончания реакции; потенциал этот с небольшими колебаниями для различных аминов можно принять $= 0,58V$ по отношению к нормальному каломельному электроду и $0,64$ по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Этим можно воспользоваться для упрощения приведенного выше метода, имеющего тот недостаток, что для определения конца титрования приходится после прибавления каждой порции нитрита измерять потенциал так называемого индикаторного электрода (т. е. платиновой пластинки), применяя метод титрования на «потенциал перехода» (Umschlags-Potenzial).

С помощью подвижного контакта откладывают на мостике Уитсона напряжение $= 0,58V$ в случае применения нормального каломельного электрода и $0,64$ в случае применения насыщенного каломельного электрода и включают его в систему из каломельного электрода и платиновой пластинки, опущенной в испытуемый раствор амина, соединенных мостиком наполненного раствором хлористого калия, так чтобы положительный полюс был включен против индикаторного (платинового) электрода. Замыкают цепь (при этом стрелка гальванометра отклоняется в сторону) и титруют, непрерывно приливая нитрит при помешивании, пока стрелка гальванометра не возвратится в новое положение. Ждут 10—15 минут, и если стрелка гальванометра не отклонится в сторону, то реакцию считают законченной.

Вместо зеркального гальванометра лучше применять чувствительный стрелочный гальванометр.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И УСТАНОВКА ТИТРА АЗОТИСТО-КИСЛОГО НАТРИЯ .

Для большего удобства вычислений рекомендуется исходить из $\frac{1}{2}N$ раствора нитрита. Установку титра можно производить по раствору перманганата или по сульфаниловой кислоте.

УСТАНОВКА ТИТРА ПО ПЕРМАНГАНАТУ (по Лунге)

Определение основано на реакции окисления азотистой кислоты перманганатом до азотной:

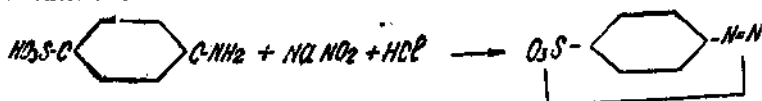


Реакцию выполняют следующим образом: 20 см³ $\frac{1}{2}N$ раствора перманганата смешивают с 40 см³ H_2SO_4 разбавленными в соотношениях 1:5, нагревают до 45° С и ти-

труют $\frac{1}{2}N$ раствором нитрита натрия, так чтобы кончик бюретки находился под жидкостью, интенсивно помешивая титруемый раствор стеклянной палочкой. Конец реакции узнается по обесцвечиванию раствора.

УСТАНОВКА ТИТРА ПО СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

Наиболее точно титр нитрита устанавливается по сульфаниловой кислоте:



Реакция образования сульфо-фенил диазония, как видно из вышеприведенной реакции, протекает интрамолекулярно, т. е. соль диазония образуется внутри молекулы с сульфо-группой.

Для проведения реакции готовят $\frac{1}{2}N$ раствор сульфаниловой кислоты. Для этого берут 86,5 г чистой перекристаллизованной и высушенной при $120^\circ C$ сульфаниловой кислоты, растворяют в 100 см^3 (20%) чистого аммиака и доливают до литра, 50 см^3 полученного раствора помещают в толстостенный стакан, добавляют воды и $12,5\text{ см}^3$ HCl (30%), так, чтобы раствор не превышал 250 см^3 , охлаждают, помещают стакан в ледяную воду и титруют до появления синего окрашивания на иодо-крахмальной бумажке, при внесении капли титруемой жидкости.

Для установки титра можно пользоваться кристаллическим сульфанилово-кислым натрием (мол. вес 231).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ СОЧЕТАНИЕМ

Метод основан на способности анализируемых продуктов (аминов и фенолов) сочетаться в молекулярных соотношениях с диазониевыми соединениями с образованием азо-красителей.

Определяемый продукт (амин или оксисоединение), называемый азо-составляющей, при охлаждении титруется диазосоединением (называемым диазо-составляющей), титр которого точно установлен.

Конец реакции контролируется окрашиванием фильтровальной бумажки, пропитанной H -кислотой (1,8,3,6-амино-нафтол дисульфо кислота или R солью).

Контролирование конца реакции при титровании производится следующим образом: на фильтровальную бумажку делается два мазка, испытываемым раствором и H -кислотой (или R -солью).

Получающаяся ярко окрашенная полоска на месте соприкосновения двух растворов указывает на конец реакции. Окрашивание обуславливается образованием красителя между избы-

точным диазораствором, получающимся по окончании реакции, и *H*-кислотой (или *R*-солью).

Так как эта реакция очень чувствительна и малейший избыток диазония даст окрашивание, то конец реакции возможно установить довольно точно.

Параллельно можно вести контроль конца реакции на сочетание с диазо-раствором. Непоявление окрашивания на месте соприкосновения раствора диазосоединения и титруемого раствора служит указанием на конец титрования.

В тех случаях, когда титрование производится в сильно разбавленных растворах (при определении трудно растворимых соединений) и конец реакции не улавливается точно растеком на фильтровальной бумаге, поступают следующим образом. Отфильтровывают несколько см³ раствора, делят его на 2 части, прибавляют к одной части несколько капель *H*-кислоты или *R*-соли, а к другой несколько капель диазораствора. По окрашиванию фильтратов судят о ходе реакции.

Методом сочетания определяется большое количество веществ. Не способны к реакции сочетания (а следовательно и невозможно их определение этим методом) вещества, не содержащие ауксохромных групп или такие, у которых водород в ауксохромных группах замещен на кислотный остаток; однако способность к сочетанию у различных азо-компонентов весьма различна, некоторые соединения для полного завершения реакции образования азокрасителя требуют известного времени (многие нескольких часов).

Кроме того со многими соединениями реакция сочетания не протекает количественно или протекает не в стехиометрических соотношениях.

Подобно азо составляющей большое влияние на ход реакции (т. е. на скорость реакции, количественный ход и т. д.) имеет выбор диазосоставляющей.

На вступление азо-группы в ароматическое ядро ориентирующее влияние оказывает присутствующая ауксохромная группа.

Как правило, азо-группа вступает в пара-положение к ауксохромной группе.

В тех случаях, когда пара-положение занято, вступление азо-группы затрудняется, или она вступает в орто-положение.

В некоторых случаях влияние оказывает и сульфо-группа, направляющая азо-группу в орто-положение.

В мета-положение азо-группа не вступает ни в каких случаях.

Многие соединения, в особенности с двумя амино-группами, способны диазотировать обе амино-группы и легко сочетаться с образованием дисазокрасителя.

Образование дисазокрасителя протекает редко строго количественно, и при количественном определении таких соединений следует работать в возможно кислом растворе, так как кислая среда реакции сильно замедляет образование красителя.

Обычно реакция сочетания аминов проводится в кислой среде или в нейтральной среде (уксусно-кислый натр. + уксусная кислота), фенолы чаще в щелочной среде или нейтральной.

Другим способом, препятствующим образованию дисазокрасителя, является высаливание образующегося моно-азо-красителя поваренной или глауберовой солью.

Как уже было указано выше, большое влияние на ход реакции сочетания имеет выбор диазо-компонента. Кроме того при количественном определении к диазониумовому соединению предъявляют требования достаточной стойкости.

К соединениям, удовлетворяющим этим требованиям, относятся диазо-анилин и диазо-пара-нитро-анилин.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИАЗО-БЕНЗОЛА (ДИАЗО-АНИЛИНА)

Взвешенную на аналитических весах навеску в 46,5 г чистого свежее перегнанного анилина растворяют в 75 см³ чистой (30%) HCl и разбавляют водой до литра. 50 см³ этого раствора помещают в мерную колбу на 250 см³ и прибавляют 50 см³ крепкой соляной кислоты. Охлаждают до 0° С, поместив колбочку в смесь воды со льдом, и при взбалтывании прибавляют 50 см³ 1/2 N раствора нитрита натрия. Дают стоять 30 минут (проба на иодокрахмальную бумажку не должна давать посинения) и доливают до литра.

Раствор хранят в темноте и при охлаждении. В этих условиях он сохраняется в течение 4—6 часов, без заметного изменения. Титрование лучше всего производить в бюретке с охлаждением, для чего на обычную бюретку одевают широкую стеклянную трубку, в нижний конец которой вставлена пробка с отверстием, диаметр которого равен диаметру бюретки. Через это отверстие просовывают бюретку и опускают трубку до ее нижнего конца, и затем пробка заливается менделеевской замазкой (см. рис. 1).

В тех случаях, когда требуется установка титра раствора диазобензола, то в качестве основного вещества можно рекомендовать β-нафтол с T плавления 122° С, титр которого готовится следующим образом: 0,72 г чистого β-нафтола растворяют в 1 см³ 30% NaOH, разбавляют до 200 см³, прибавляют 15 см³ 10% раствора соды и титруют определяемым раствором хлористого фенил-дiazония, контролируя, как обычно конец реакции H-кислотой или R-солью.



Рис. 1

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ ГИПОХЛОРИТОМ

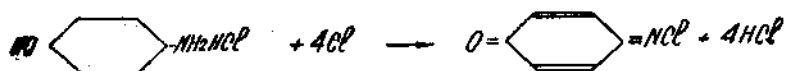
Процесс окисления ароматических аминов гипохлоритом протекает наиболее гладко, иногда почти количественно, вслед

ствие образования хинон-хлор-иминов, выпадающих в большинстве случаев из раствора в виде объемистого осадка.

Для количественного анализа этот метод разработан лишь для небольшого количества соединений, а именно: *p*-фенилен-диамина и *p*-амидо-фенола.

Определение *p*-фенилен-диамина основано на реакции образования хинон-дихлор-диимина при действии на содовый раствор соляно-кислого *p*-фенилен-диамина избытком гипохлорита натрия. Хинон-дихлор диимин выпадает в виде белого объемистого осадка. Избыток гипохлорита оттитровывается мышьяковистой кислотой. Зная количество гипохлорита, ушедшего на реакцию с *p*-фенилен-диамином, можно вычислить содержание последнего в анализируемом продукте.

Определение *p*-амидо-фенола основано на количественном окислении *p*-амидо-фенола в кислом растворе до хинон-моно-хлор-имина при действии на *p*-амидо-фенол гипохлоритом натрия:



Хинон-моно-хлор-имин, оставаясь в растворе, в отсутствии свободного хлора, легко количественно восстанавливается иодистым водородом до *p*-амидо-фенола. Иод оттитровывается гипосульфитом, и таким образом по количеству пошедшего на титрование гипосульфита можно судить о содержании *p*-амидо-фенола.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И УСТАНОВКА ТИТРА ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

50 г перманганата помещают в Вюрцевскую колбу и приливают постепенно 300—330 см³ HCl (удельный вес 1,17), вначале на холоду, затем при осторожном нагревании. Полученный хлор пропускают в 900 см³ 10% едкого натрия, охлажденного холодной водой. Для улавливания соляной кислоты хлор предварительно пропускают через 2-промывные банки, наполненные водой. Установка этого прибора понятна из рис. 2.

По окончании реакции полученный раствор гипохлорита разбавляется до литра и определяется содержание активного хлора по мышьяковистой кислоте, для этого: 25 см³ раствора гипохлорита разбавляют до 250 см³ дистиллированной водой и 25 см³ полученного раствора титруют 0,1N раствором мышьяковистой кислоты. При титровании мышьяковистой кислотой рекомендуется по первой, предварительной, пробе определить потребное

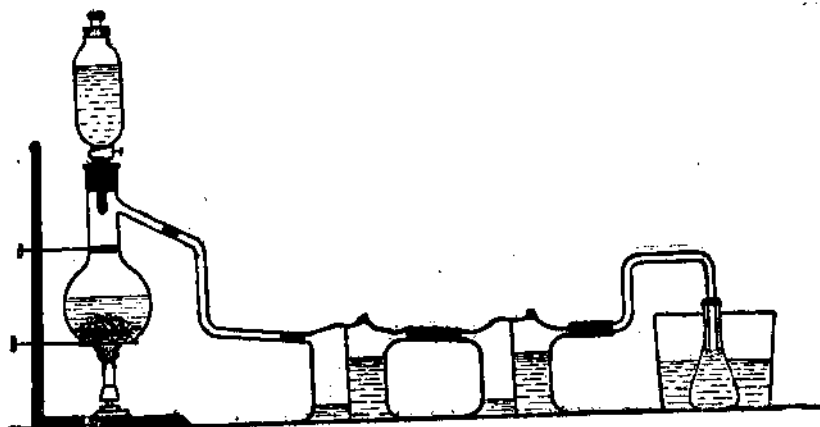


Рис. 2

для титрования количество мышьяковистой кислоты, во второй пробе сразу прибавляют почти до конца нужное количество см^3 мышьяковистой кислоты, хорошо перемешивают и по каплям устанавливают конец реакции. Этим устраняется возможность ошибки вследствие летучести хлора.

Расчет содержания активного хлора в 100 см^3

$$X = \frac{0,00355 \cdot \text{число см}^3 \text{ мышьяк. к-ты} \cdot K \cdot 200 \cdot 100}{25 \cdot 25}$$

где K — поправка $\text{Na}_3 \text{AsO}_3$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И УСТАНОВКА ТИТРА МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ

Если имеется чистый кальбаумовский препарат, поступают следующим образом: отвешивают на грубых весах 5 г $\text{As}_2 \text{O}_3$ и растворяют навеску, нагревая ее в фарфоровой чашке по возможности в малом количестве крепкого NaOH . Растворение продолжается не более 5 минут. Раствор переносят в литровую колбу, прибавляют несколько капель фенол-фталейна и чистую разбавленную серную кислоту до обесцвечивания раствора. Прибавляют 20 г кислого углекислого натра, растворенного в 500 см^3 воды и добавляют до литра. Поправка полученного раствора устанавливается по $0,1N$ раствору иода, как обычно.

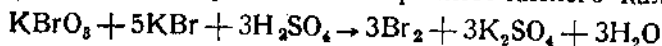
При употреблении технического препарата необходима предварительно очистка путем возгонки мышьяковистой кислоты из фарфоровой чашки на часовое стекло. Возгонку ведут обязательно под тягой. Очищенный таким образом продукт не требует установки титра. Навеска берется точно 4,948 г.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ БРОМИРОВАНИЕМ

Определение ароматических соединений бромированием основано на способности аминов и фенолов замещать водород ядра на бром.

Если применяется значительный избыток брома, то возможно замещение и водорода гидроксила на бром.

Так как раствор брома весьма неустойчив, то обычно применяется кислая соль бромистого и бромисто-кислого калия:



Реакцию бромирования обычно проводят двумя способами:

1. Титруют точным раствором бромата калия кислый раствор, содержащий определяемый продукт и бромистый калий. Конец реакции определяют по появлению слабо-желтой окраски и по посинению иодо-крахмальной бумажки. При работе по этому методу замещение водорода гидроксильной группы не происходит.

2. Прибавляют к кислому раствору, содержащему бромист. калий и испытуемый продукт, точный избыток бромата калия, не вошедший в реакцию; избыток брома определяется иодометрически.

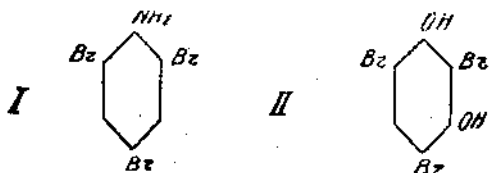
При работе этим методом часто получают соединения, у которых водород гидроксила также замещается на бром, который при дальнейшем действии HJ легко замещается на водород.

Количество атомов брома, вступающих в подвергаемое бромированию соединение, а также порядок замещения бромом зависят от свойств данного соединения, от наличий в нем других замещенных групп.

Vaubel'ем был проведен ряд исследований по изучению процессов бромирования ароматических аминов и фенолов, в результате чего автором установлен ряд закономерностей при замещении бромом, приводимых ниже.

Теория замещения бромом (Vaubel)

При введении брома в ароматическое ядро существенное влияние оказывают присутствующие амино- и окси-группы, ориентирующие в пара- и орто-положение. Например анилин и резорцин образуют соответственно триброманилин и трибромрезорцин следующего строения (ф-ла I, II):



Если в ароматическое ядро, содержащее amino- и окси-группы, ввести другие заместители, как например SO_3H , COOH и др., то последние влияния на замещение брома не оказывают, в случае, когда они расположены в мета-положении к amino-и оксигруппам. Если же они занимают орто- и пара-положение (к amino- и окси-группам), то при известных условиях происходит количественное вытеснение этих групп бромом; исключение составляет нитро-группа, замещающаяся довольно трудно.

Если новым заместителем является amino-или окси-группа, то в тех случаях, когда они находятся в мета-положении друг к другу, влияние на замещение не наблюдается, если же они располагаются в пара-или орто-положение друг к другу, то количественное замещение не происходит, и бром в этом случае действует окисляющим образом. Алкилированная amino-группа, в особенности диалкил-замещенная влияет на ход реакции в сторону замещения всего лишь двух атомов водорода ядра, ориентируя в орто-или пара-положение. Алкилированная окси-группа и ацетилированная amino-группа допускают введение в ядро лишь 1 атома брома, обычно в пара-положение.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИОДИРОВАНИЕМ

Иодирование, как метод анализа для соединений ароматического ряда, может быть практически применен главным образом для определения фенолов. Этот метод заключается в том, что при воздействии иода на фенолы происходит количественное поглощение последнего. По количеству пошедшего на реакцию иода можно рассчитать содержание чистого вещества в анализируемом продукте. Химизм реакции взаимодействия иода с фенолами, в особенности с многоатомными фенолами, мало изучен.

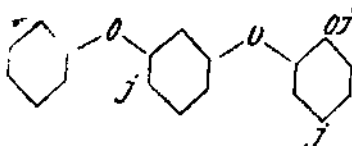
Опубликованные работы Vaubel'я, Messinger, Vortmann и других относятся к исследованию в первую очередь реакции иода с фенолом и салициловой кислотой, при взаимодействии которых с иодом, по исследованию этих авторов, происходят довольно сложные реакции конденсации и замещения.

Что касается многоатомных фенолов, то реакция их с иодом почти не изучена, и здесь приходится пользоваться эмпирическими данными.

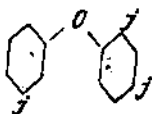
Реакция иодирования сильно зависит от условий, в которых она протекает, как например, от разбавления раствора, от температуры и в особенности от среды. С увеличением основности раствора растет поглощение иода.

Ниже размещаем строение продуктов, полученных иодированием фенола в различных средах, приведенных Vaubel'ем в своей работе.

1. В растворе бикарбоната:



2. В растворе соды:



3. В растворе едкой щелочи:



Определение иодированием производят следующим образом: к испытываемому раствору, содержащему определенную навеску вещества, добавляют раствор иода в иодистом калии. Непрореагировавший избыток иода оттитровывают гипосульфитом или мышьяковой кислотой. В том случае, когда иодирование производят в щелочной среде, избыточный иод — перед титрованием гипосульфитом — выделяют подкислением раствора соляной или серной кислотами.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ

Методы эти основаны на способности многих органических соединений давать трудно растворимые осадки с тяжелыми металлами, либо трудно растворимые продукты конденсации (соединения из углеродной связи), либо соли с другими органическими веществами.

Полученные осадки отфильтровывают, сушат при определенной температуре до постоянного веса и взвешивают.

Следует отметить, что эти реакции с точки зрения аналитической химии очень слабо изучены (за очень редкими исключениями), и к каждому отдельному случаю приходится подходить чисто эмпирически.

В некоторых случаях весовые способы оказывается возможным привести к объемно-аналитическим определениям.

Этого достигают несколькими путями:

1. Берут точное количество соединения, применяемого для осаждения, и непрореагировавший избыток его определяют объемным методом по окончании реакции осаждения.

2. Полученный в результате реакции осадок растворяют в подходящем растворителе и титруют его объемным путем.

Количественное определение ароматических диаминов

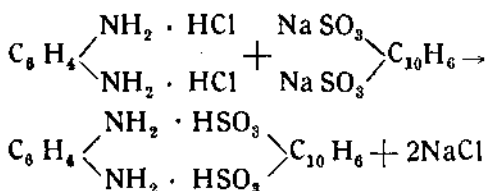
ОПРЕДЕЛЕНИЕ *p*-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА (УРЗОЛА D)

Метод диазотирования и сочетания не дает точных результатов при анализе *p*-фенилен-диамина. Непригоден также и метод иодирования и бромирования; так как при действии иода или брома на *p*-фенилен-диамин количественное замещение не происходит.

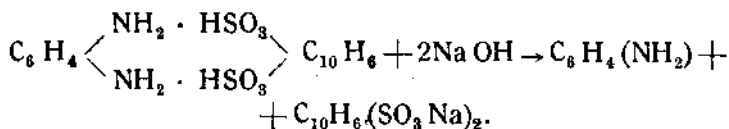
Из наиболее точных методов анализа *p*-фенилен-диамина, известных в настоящее время, рекомендуется применять для количественного его определения: 1) метод осаждения с дисульфокислотой нафталина, 2) метод окисления гипохлоритом.

Метод осаждения 1,5 дисульфокислотой нафталина

Метод основан на способности 1,5 дисульфокислоты нафталина давать нерастворимый осадок с *p*-фенилен-диамином:



осадок переносят в колбу с водой и титруют едким натром.



По числу пошедших на титрование см^3 NaOH можно вычислить содержание чистого *p*-фенилен-диамина.

Методика анализа

Навеску 2,7 г *p*-фенилендиамин растворяют в 50 см³ 1/1N раствора HCl и прибавляют не более 25 см³ воды при нагревании до 70—80° С.

Полученный раствор смешивают с 50 см³ нейтрального раствора, содержащего 10 г натриевой соли дисульфокислоты нафталина.

Дают стоять несколько часов при охлаждении льдом. Выделившуюся соль переносят в воронку Бюхнера и отсасывают досуха. Выключают вакуум, смачивают осадок 10 см³ воды, дают стоять 3—5 минут и снова отсасывают. Промывку повторяют до тех пор, пока проба с AgNO₃ не покажет отсутствия в фильтрате HCl. Промытый осадок переносят в стакан, смывают его 300 см³ воды и титруют 1/1N раствором NaOH, применяя в качестве индикатора фенолфталеин.

Результаты анализа вычисляют по формуле:

% содержания *p*-фенилен-диамина =

$$\frac{108 \cdot \text{число см}^3 \text{ NaOH} \cdot K \cdot 100}{2 \cdot (1000) \cdot P}$$

где K — поправка титра едкого натрия *p* — навеска *p* — финилендиамин.

Метод окисления гипохлоритом

Callen и Henderson предлагают для определения *p*-фенилендиамин по этому методу следующую методику: 50 см³ NaOCl с содержанием 12—15% активного хлора разбавляют водою до 1000 см³ и определяют титр этого раствора по 1/10N раствору Na₂AsO₃.

Берут 100 см³ полученного водного раствора NaOCl, разбавляют равным объемом холодной воды и добавляют 1 г Na₂CO₃ и 10 см³ испытуемого раствора, содержащего 2—6% *p*-фенилендиамин, растворенного в избытке HCl, не удаляя выпавшего осадка; оттитровывают избыток гипохлорита 1/10 нор. Na₂AsO₃.

Более точные результаты получаются при некотором видоизменении концентраций реагирующих веществ, т. е. уменьшении концентрации анализируемого раствора *p*-фенилендиамин и увеличении концентрации гипохлорита.

Приготавливают титрованный раствор гипохлорита натрия K 100 см³ раствора прибавляют 1,5 г соды и 50 см³ 0,5% испытуемого *p*-фенилендиамин, предварительно отфильтрованного от нерастворимых примесей и растворенного в небольшом избытке HCl (на 1 г *p*-фенилендиамин 2 см³ HCl).

Выпадает белый (в случае загрязненного продукта — темный) осадок. Закрывают колбу, оставляют стоять 15 мин. и, не удаляя осадка, оттитровывают избыток гипохлорита 0,1 N раствором

мышьяковистой кислоты, контролируя конец реакции по появлению синего окрашивания при внесении капли титруемого раствора на иодо-крахмальную бумажке.

Один см³ 0,1 N гипохлорита соответствует 0,0018 г *p*-фенилен-диамина.

При определении *p*-фенилен-диамина по этому методу получили достаточно точные и совпадающие результаты.

Максимум ошибки равен одному проценту при точном и одинаковом соблюдении всех условий реакции.

Результаты анализа вычисляются по формуле:

$$\% \text{ } p\text{-фенилендиамина} = \frac{(100 \cdot N - a \cdot K) \cdot 0,0018 \cdot R \cdot 100}{P},$$

где *N* — нормальность гипохлорита,

a — количество см³ мышьяковистой кислоты, ушедших на обратное титрование гипохлорита,

K — поправка мышьяковистой кислоты,

R — разбавление (при растворении навески в 500 см³—10),

P — навеска *p*-фенилен-диамина.

Определение нерастворимого осадка

2,5 г *p*-фенилен-диамина растворяют в 500 см³ горячей воды, фильтруют через сухой предварительно взвешенный фильтр, промывают, сушат при 100°C и снова взвешивают.

$$\text{Р а с ч е т: } X = \frac{\text{нераств. осадок} \cdot 100}{\text{Навеска}}$$

Из приведенных выше опытов анализа *p*-фенилен-диамина наилучшие результаты дает уточненный гипохлоритный метод. Он был проведен на большом количестве анализов и при соблюдении всех условий реакции дает достаточно точные результаты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ *m*-ТОЛУИЛЕН-ДИАМИНА

Как выше отмечалось, *m*-толуилен-диамин легко сочетается с диазониевыми соединениями с образованием азо-красителей, и эта реакция может быть применена для количественного его определения.

Методика анализа

Навеску в 0,3 г *m*-толуилен-диамина, растворенную в небольшом количестве воды, помещают в толстостенный стакан, добавляют воды и льда и дают 10 см³ 10% уксусной кислоты и 100 см³ 20% уксусно-кислого натрия. Общий объем жидкости не должен превышать 250 см³.

В полученный раствор, при равномерном помешивании стеклянной палочкой, прибавляют из бюретки 1/10 N-раствор диазо-анилина. Конец реакции контролируется на вытек с *H*-кислотой.

$$\% \text{ м-толуилен-диамина} = \frac{0,122 \cdot \text{число см}^3 \text{ диазо-анилина} \cdot K 100}{P},$$

где *P*—навеска м-толуилен-диамина.

Точно таким же способом, как м-толуилен-диамин, производится определение м-фенилен-диамина.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ м-ДИАМИНО-АНИЗОЛА СУЛЬФАТА (УРЗОЛ AL)

м-диамино-анизол обладает также способностью легко сочетаться с диазо-бензолом. Для его анализа разработана ниже-следующая методика.

Навеску в 1,18 г растворяют в горячей воде, дают остынуть, добавляют 100 см³ 20-процентного раствора уксусного натрия и 10 см 10-процентной уксусной кислоты. Раствор помещают в толстостенный стакан, добавляют воды и льда до 300 см³ и сочетают с 1/10 N диазобензолом, при помешивании до ясной реакции на вытек с *H*-кислотой или β—нафтолом. Процентное содержание м-диамино-анизола будет равняться (при навеске в 1,18) числу см³ диазо бензола, помноженному на 2.

Количественное определение ароматических аминокислот

а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ *p*-АМИДО-ФЕНОЛА (УРЗОЛ Р И Р-БАЗА)

Для количественного анализа *p*-амино-фенола могут быть применены ниже-следующие методы: а) диазотирование, в) окисление гипохлоритом.

Анализ *p*-амино-фенола окислением гипохлоритом

Навеску в 0,6 г *p*-амидофенола или 0,6 г *p*-амидофенола хлор гидрата растворяют в мерной колбе на 250 см³ в небольшом избытке HCl. Для определения берут 50 см³ раствора, разбавляют до 100 см³ и добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты и 10 см³ 0,8 N гипохлорита¹, пропускают в течение 15 минут струю воздуха для удаления хлора, добавляют 2,5 г иодистого калия и оставляют стоять 5 минут. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 N раствором гипосульфита.

¹ Приготовление гипохлорита см. стр. 220.

1 см³ 0,1 N гипосульфита равен 0,00273 *p*-амидо-фенола или 0,003636 *p*-амидо-фенола хлор-гидрата. Результаты анализа вычисляются по формуле: % *p*-амидо-фенол основания =

$$= \frac{0 \cdot 00273 \cdot a \cdot K \cdot 1,015 \cdot R \cdot 100}{P},$$

где *a* — число ушедших кубиков гипосульфита;
K — поправка гипосульфита; число 1,015 — поправочный коэффициент, сравнивающий потери, происшедшие при пропускании воздуха;

R — разбавление равное 5, если придерживаться концентраций указанный выше (навеска растворяется в 250 см³, для определения берется 50 см³);

P — навеска *p*-амидо-фенола.

Если расчет ведется на *p*-амидо-фенол, хлоргидрат вместо 0,00273 умножают на 0,003636.

При определении *p*-амидо-фенола этим методом достигается точность до 0,7%.

Определение *p*-амидо-фенола диазотированием

Метод основан на способности *p*-амидо-фенола количественно действием HNO₂ переводиться в диазониевые соединения.

Конец реакции определяется по посинению иодокрахмальной бумажки, вызываемой избытком азотистой кислоты.

Методика анализа

1,09 *p*-амидо-фенола помещают в толстостенный стакан и растворяют в 100 см³ воды и в 5 см³ соляной кислоты. К раствору добавляют смесь 100 г льда и 100 см³ воды и титруют 1/2 N раствором нитрита натрия при сильном помешивании. К концу нитрит добавляется медленно, по каплям, до момента появления синего окрашивания на иодокрахмальной бумажке, при внесении капли испытуемого раствора.

Дают стоять 20—30 минут, снова делают пробу на иодокрахмальную бумажку, и в случае появления синего окрашивания, реакцию можно считать законченной.

Если анализируют *p*-амидо-фенол-хлоргидрат, навеска и соляная кислота берется соответственно 1,456 г *p*-амидо-фенола и 3,5 см³ HCl; необходимо следить, чтобы температура раствора во время титрования не поднималась выше 3—4° C, прибавляя по мере надобности кусочки льда.

Кислотность анализируемого раствора по посинению бумажки Конго необходимо постоянно контролировать.

Результаты анализа вычисляются по формуле:

проц. содерж. *p*-амидо-фенола = $\frac{109 \cdot \text{число см}^3 \text{ нитрита} \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot \text{навеска}}$

проц. содерж. *p*-амидо-фенол-хлоргидрата = $\frac{146,5 \cdot \text{число см}^3 \text{ нитрита} \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot \text{навеска}}$

Если брать навеску точно для *p*-амидо-фенола—1,09, для *p*-амидо-фенола хлоргидрата—1,455, то % содерж. = числу см³ нитрита $\times 5$.

6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТО-АМИНО-ФЕНОЛА (УРЗОЛ 2G)

Для количественного определения орто-амино-фенола рекомендуется метод диазотирования, выполняемый по нижеследующей методике:

1,09 г *o*-амино-фенола растворяют в 100 см³ воды и 5 см³ конц. HCl. К раствору добавляют 100 г льда и 100 см³ холодной воды и титруют $\frac{1}{2}$ N раствором нитрита. К концу реакции нитрит добавляют медленно при сильном помешивании, до посинения иодокрахмальной бумажки при внесении капли испытуемого раствора. Дают постоять 30—40 минут, так как реакция диазотирования *p*-амино-фенола происходит медленно. Снова пробуют иодокрахмальной бумажкой.

Температура раствора должна быть не выше 5—6°С. Следует также контролировать кислотность раствора на бумажке Конго.

Вычисления производят по формуле:

% *o*-амидо-фенола = $\frac{109 \cdot \text{число см}^3 \text{ нитрита} \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot \text{навеска}}$

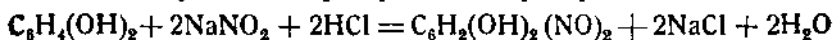
Если брать навеску *o*-амино-фенола точно 1,09, то процентное содержание *o*-амидо-фенола будет равняться числу см³ нитрита, помноженному на 5.

Количественное определение многоатомных фенолов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОРЦИНА

Резорцин количественно легко определяется: 1) бромированием, 2) нитрозированием, причем последний метод является наиболее точным и простым по выполнению.

Определение резорцина нитрозированием



0,35 резорцина растворяют в 500 см³ воды и 30 см³ конц. HCl, охлаждают ледяной водой до 10°С и добавляют $\frac{1}{2}$ N раствора нитрита, при помешивании стеклянной палочкой. При этом выпадает желтый осадок трудно растворимого динитрозо-резорцина. Контролируют до посинения иодокрахмальной бумажки,

дают выдержку 10 мин., снова проверяют внесением капли титруемого раствора на иодокрахмальную бумажку.

Если бумажка синеет, реакцию считают законченной.

При работе по этому методу достигается точность до 0,6 %.

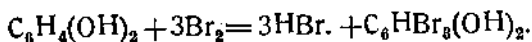
Результаты получаются несколько преувеличенными.

$$\text{Р а с ч е т: } \% \text{ резорцина} = \frac{55 \cdot \text{число см}^3 \text{ нитрита} \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot \text{навеска.}}$$

Если брать навеску точно 0,65 г, то процент резорцина будет равняться числу см³ нитрита $\times 5$.

Определение резорцина бромированием (по методу Копешара)

При бромировании резорцина образуется трибромзамещенный продукт:



Если дать заведомо избыток брома и определять его точно обратным титрованием, можно судить о содержании в продукте резорцина.

Так как раствор брома неустойчив, рекомендуется применять кислую смесь бромата и бромида калия.

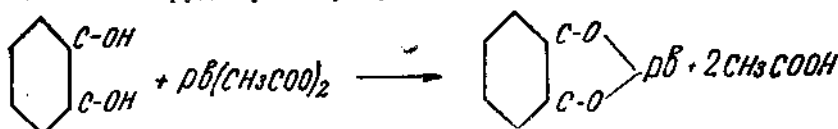
Методика анализа

0,55 г резорцина растворяют в мерной колбе на 500 см³. К 25 см³ полученного раствора прибавляют 25 см³ 0,1 N KBrO₃, 0,5 г бромистого калия и 10 см³ 4NH₂SO₄. Дают стоять 10 мин., прибавляют 10 см³ 10-проц. иодистого калия, перемешивают и через 5 минут титруют гипосульфитом.

Расчет: 1 см³ 0,1N раствора KBrO₃ соответствует 0,001833 г резорцина.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА

Количественный анализ пирокатехина производится методом осаждения уксусно-кислым свинцом, который образует с пирокатехином трудно-растворимую соль по уравнению:



Осаждение ведут в нейтральной среде, так как осадок растворим в азотной кислоте и большом избытке уксусной кислоты.

Методика выполнения анализа

Навеску 0,5 г пирокатехина растворяют в 50 см³ воды и к раствору прибавляют постепенно при помешивании 50 см³ 30-проц.

раствора уксусно-кислого свинца. Пробуют на полноту осаждения и переносят осадок (количественно) на взвешенный фильтр (взвешивание фильтра производят в стаканчике с притертой пробкой), промывают несколько раз водой, высушивают при 100—110°C до постоянного веса и взвешивают.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРОГАЛЛОЛА

Для количественного анализа пирогаллола использовано его свойство количественно поглощать иод.

Метод выполнения анализа

Навеску пирогаллола в 0,3 г растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 500 см³ и доливают до метки холодной водой, 20 см³ этого раствора разбавляют до 200 см³ холодной водой в Эрленмейеровской колбе, к разбавленному раствору прибавляют 20 см³ 1/10 N раствора иода, титр которого установлен по гипосульфиту — несколько капель крахмала и по каплям 10-проц. едкого калия до исчезновения окраски, свойственной иодистому крахмалу. Следует избегать избытка щелочи, так как он вредит точности анализа. После 2—3-минутного помешивания добавляют 40 см³ (разбавлен. 1 : 5) и титруют освобожденный иод гипосульфитом.

1 см³ 1/10 N иода соответствует 0,001127 г пирогаллола.

Результаты анализа вычисляются по формуле:

$$\% \text{ содержание пирогаллола} = \frac{(A - B) \cdot 0,001127 \cdot R \cdot 100}{P}$$

где A — число см³ иода.

R — число см³ гипосульфита.

R — разбавление—(25 см³ навески растворенного в 500 см³).

P — навеска пирогаллола.

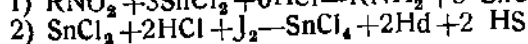
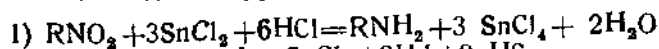
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРО-СОЕДИНЕНИЯ

Из приведенных выше методов количественного анализа нитрогруппы наиболее простым по выполнению является метод Лимприхта.

Анализ производят следующим образом: навеску в 0,2 г нитро-соединения растворяют в дистиллированной воде, помещают в мерную колбу на 100 см³ и прибавляют 10 см³ титрованного раствора хлористого олова. Колбы плотно закрывают притертой пробкой и нагревают на водяной бане в течение двух часов. Реакционная смесь охлаждается и разбавляется водой до метки. Берут пипеткой 10 см³ раствора, разбавляют немного водой и прибавляют постепенно раствор соды с сегнетовой солью (90 г

углекислой соли и 120 г сегнетовой соли) до полного растворения, образовавшегося в начале осадка. Вновь разбавляют водой и титруют 0,1 N раствором иода.

Реакция идет по уравнению:



Вычисление производится по формуле:

$$\% \text{NO}_2 = \frac{(a-b)}{p} \cdot 0,7655,$$

где a — число см^3 0,1N раствора иода, пошедшего на титрование одного см^3 раствора хлористого олова.

b — число см^3 0,1N раствора иода, пошедшего на титрование неизрасходованного хлористого олова.

P — навеска нитро-соединения.

Приготовление титра хлористого олова

Растворяют 160 г чистого металлического олова в концентрированной HCl, прибавляют 50 см^3 соляной кислоты и разбавляют водой до одного литра и устанавливают титр этого раствора по перманганату.

Если анализу подвергается легко летучее нитро-соединение, то анализируемое вещество отвешивают в маленькой пробирочке плотно закрытой пробкой (длина пробирки 30 мм, ширина — 8 мм). Пробирку после снятия пробки быстро помещают в запаянную с одного конца легкоплавкую, толстостенную стеклянную трубку длиной в 20 см и диаметром 15 мм, в которую предварительно вливают пипеткой 10 см^3 титрованного раствора хлористого олова.

Пробирку нагревают и периодически взбалтывают в течение 2 часов на кипящей водяной бане. Затем содержимое трубки охлаждают, помещают в мерную колбу на 100 см^3 и разбавляют до метки. Затем титруют иодом по вышеприведенному способу.

ЛИТЕРАТУРА

1) W. Vaubel — «Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung der organischen Verbindungen».

2) Ullmann — B. 8. S. 580.

3) Berl-Lunge — «Chemisch-technische Untersuchungsmethoden». B. III (1932). S. 923—24.

4) Ruziczka — «Zeitschrift für analytische Chemie». 1930. B. 80, II. S. 185—190.

5) A. W. Francis & A. T. Hill — «The Journal of the American Chemical Soc.» Vol. 46. 1924, VII, p. 2498—2506.

6) T. Callan und Henderson — «Die Bestimmung von p. Phenylendiaminen». C. 1290, IV, 162.

7) Erich Müller u. E. Dachseit — «Zeitschrift für Elektrochemie», 1925. S. 662—666. «Die potentiometrische Indikation der Diazotierung und quantitative Bestimmung von Aminen».

8) Friedrich Müller. «Zeit. f. Elektrochemie», 1928. Bd. 34. IV, 2. S. 63—66. «Die potentiometrische Indikation bei der Herstellung von Azofarbstoffen».

9) W. Gardner & H. Hondson. «Journ. of the Chem. Soc.», 1909, 35, s. (1819—27).

10) Feigl — «Zeitschrift für analytische Chemie». 1924. B. 64. S. 45—46.

11) J. M. Kolthoff — «Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie». 1920 (S. 187—195). «Die konduktometrische Titration von Phenolen».

СНОСКИ,

относящиеся к неопубликованным работам автора, помечены в тексте римскими цифрами.

I Якобсон А. М., Алферова Т. И.

II Якобсон А. М.

III Якобсон А. М.

IV Якобсон А. М.

V Якобсон А. М.

VI Якобсон А. М.; Якобсон А. М., Френкель Е. Б.

VII Якобсон А. М., Конторович Б. Д., Дробинская В. П., Алферова Т. И.

VIII Якобсон А. М.; Якобсон А. М., Шмелева Т. А.

IX Якобсон А. М., Алферова Т. И.

X Якобсон А. М., Жук Д. С. — Бюллетень ЦНИЛ'а Союзмехпрома, 1934, т. 5—6.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
От автора	3
Предисловие	6
Введение	9
ОБЩАЯ ЧАСТЬ	
Г л а в а I. Основы электронной теории в химии органических соединений	12
Г л а в а II. Основные методы синтеза оксидационных красителей	21
Нитрование	22
Нитрозирование	23
Сульфирование	24
Хлорирование	26
Реакция окисления и восстановления	29
а) Восстановление в кислой среде	31
б) Восстановление в щелочной среде	31
в) Восстановление в нейтральной среде	32
Введение в ароматическое ядро гидроксила (группа OH)	32
а) Замена сульфо-группы на гидроксил	33
б) Замена хлора ароматического ядра на гидроксил	33
в) Замена amino-группы на гидроксил	34
Аминирование (обмен гидроксила на NH ₂ -группу)	35
Алкилирование amino-и окси-групп	35
а) Алкилирование amino-группы	36
б) Алкилирование окси-группы	37
Ацетилирование amino- и окси-групп	38
Конденсация	38
а) Конденсация с потерей H ₂ O	39
б) Конденсация с потерей галогидоводорода	41
в) Конденсация с выделением аммиака	41
г) Конденсация с выделением кислорода	41
Окисление и окислительные конденсации	41
Окисление ароматических аминов и фенолов в хиноны и хинон-имины (индофенолы и индамины)	45
Индофенолы и индамины	46
Окисление хинон-иминов, индофенолов и индаминов в феназиновые, феноксазиновые и тиазиновые красящие вещества	48
Феназины	49
Феноксазины	51
Г л а в а III. Химические процессы, происходящие при окислении главных представителей ароматических аминов и фенолов	54
Продукты окисления анилина	54
Продукты окислений <i>p</i> -амидо-дифениламина	58

Продукты окисления ароматических <i>o</i> -диаминов и <i>o</i> -амино-фенолов	
а) Продукты окисления <i>o</i> -диаминов	59
б) Продукты окисления <i>o</i> -амино-фенолов	61
Продукты окисления ароматических <i>p</i> -диаминов и <i>p</i> -амидо-фенолов	
а) Продукты окисления <i>p</i> -фенилен-диамина	62
б) Продукты окисления <i>p</i> -амидо-фенола	63
Продукты окисления многоатомных фенолов	63
Продукты, получаемые при совместном окислении ароматических <i>p</i> -диаминов, <i>p</i> -амино-фенолов с <i>m</i> -диаминами	64
Продукты, получаемые при совместном окислении ароматических аминов с диокси-бензолами	66

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Окислационные красители	68
Глава I. Ароматические амины	
Амино-бензол (анилин)	70
2-амино-толуол (<i>o</i> -толуидин)	75
4-амино-толуол (<i>p</i> -толуидин)	77
Ароматические <i>p</i>-диамины и <i>p</i>-амино-фенолы	
<i>p</i> -фенилин-диамин (1-4-диамино-бензол)	78
Моноацетил- <i>p</i> -фенилен-диамин	83
<i>NN</i> -диметил <i>p</i> -фенилен-диамин (<i>p</i> -амидо-диметил-анилин)	84
<i>NN</i> -диэтил- <i>p</i> -фенилен-диамин (<i>p</i> -амидо-диэтил-анилин)	86
<i>p</i> -фенилен-диамин-сульфо-кислота	87
2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин	88
<i>N</i> -фенил- <i>p</i> -фенилен-диамин (<i>p</i> -амидо-дифениламин)	89
<i>p</i> -амидо-дифениламин-сульфо-кислота	92
<i>p</i> -амидо-дифениламин-сульфо-кислота (4-амино-2-сульфо)	92
4-4'-диамидо-дифениламин	93
4-амино-4'-диметиламино-дифениламин	94
<i>p</i> -амидо-фенол	94
<i>p</i> -амидо-фенол-сульфо-кислота	98
<i>p</i> -амидо-салициловая кислота	99
Окси-фенил-глицин	99
4-амино-анизол (<i>p</i> -анизидин)	100
4-амино-фенетол (<i>p</i> -фенетидин)	101
4-окси-метиламино-фенол	102
2-6-дихлор- <i>p</i> -амидо-фенол	102
4-амино-4'-окси-дифениламин	103
4-диметиламино-4'-окси-дифениламин	104
4-окси-4'-амино-3'-метил-дифениламин	105
4-окси-фенил-диамидо-дифениламин	105
4-4'-диокси-дифенил-диамидо-дифениламин	106
Ароматические <i>o</i>-диамины и <i>o</i>-амино-фенолы	
<i>o</i> -фенилен-диамин	106
4-хлор- <i>o</i> -фенилен-диамин	110
<i>o</i> -толуилден-диамин 1 - 2 - 4	111
<i>o</i> -амино-фенол	112
4-хлор- <i>o</i> -амино-фенол	115
Ароматические <i>m</i>-диамины и <i>m</i>-амино-фенолы	
<i>m</i> -фенилен-диамин	116
4-хлор- <i>m</i> -фенилен-диамин	118
<i>m</i> -толуилден-диамин (2-4-диамино-толуол)	118
<i>m</i> -диамидо-анизол	122
<i>m</i> -диамино-фенетол	123
<i>m</i> -амино-фенол	123

Триамино-и диамино-окси-соединения	
Триамино-бензол 1 - 2 - 4	124
N-фенил-триамино бензол (4-2-диамидо-дифениламин)	126
2-4-4'-триамино-дифениламин	126
4-2-диамино-4'-диметил-амино-дифениламин	127
2-4-диамино-4'-окси-дифениламин	128
Диамино-фенол 1 - 2 - 4	129
Производные нафталина	
1. Нафтилен-диамин-1 - 5	130
2. Нафтилен-диамин-1 - 8	131
3. Амино-нафтол-1 - 5 (5-амино-7-окси-нафталин)	131
Диокс и триокс бензолы	
Гидрохинон (p-диокси-бензол)	132
Резорцин (m-диокси-бензол)	133
Пирокатехин (o-диокси-бензол)	136
Пирогаллол	139
Нитро-соединения ароматических аминов и амино-фенолов	
p-нитро-анилин	140
2-нитро-p-фенилен-диамин	141
2-нитро-моно-ацетил-p-фенилен-диамин	142
4-нитро-o-фенилен-диамин	142
4-нитро-m-фенилен-диамин	143
Нитро-m-толуилен-диамин	143
2-нитро-p-амино-фенол	144
4-нитро-o-амино-фенол	144
4-нитро-резорцин	145
2-4-динитро-анилин	145
Динитро-фенол	146
Тринитро-фенол (пикриновая кислота)	146
Динитро-амино-фенол (пикраминавая кислота)	147
4-2-динитро-дифениламин	148
4-2-динитро-2'-метил-дифениламин	148
4-2-динитро-4'-амино-дифениламин	148
4-2-динитро-4'-диметиламино-дифениламин	149
4-2-динитро-4'-окси-дифениламин	149
Молекулярные соединения	149
Молекулярное соединение p-фенилен диамина и фенола	151
Молекулярное соединение p-фенилен-диамина и резорцина	151
Молекулярное соединение p-фенилен-диамина и пирокатехина	152
Молекулярное соединение пирогаллола и p-фенилен-диамина	153
Молекулярное соединение p-фенилен-диамина и m-амино-фенола	153
Молекулярное соединение p-фенилен-диамина и 4-хлор-орто-амино-фенола	154
Молекулярное соединение p-фенилен-диамина и m-диамино-анизола	155
Молекулярное соединение 2-хлор-p-фенилен-диамина и резорцина	155
Молекулярное соединение диамидо-дифениламина и фенола	156
Молекулярное соединение m-толуилен-диамина и резорцина	156
Молекулярное соединение o-амино-фенола и резорцина	157
Глава II. Химический состав урзолов и методы их расшифровки	158
Установление химической структуры органических красящих продуктов урзола	159
Краткое описание химического состава главных марок урзолов	
Урзол «D» — p-фенилен-диамин основание	161
Урзол «DS» — p-фенилен-диамин сульфат	161

Урзол 2R—2-нитро- <i>p</i> -фенилен-диамин основание	161
Урзол braun 0—2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин	162
Урзол SO—2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин сульфат	162
Урзол AL— <i>NN</i> -диметил- <i>p</i> -фенилен-диамин сульфат	162
Урзол DMG— <i>NN</i> -диэтил- <i>p</i> -фенилен-диамина сульфат	163
Урзол 4G—4-нитро- <i>o</i> -фенилен-диамин хлоргидрат	163
Урзол 2GA— <i>m</i> -толуилен-диамин основание	163
Урзол SZA— <i>m</i> -диамино-анизол сульфат	163
Урзол DF—молекулярное соединение <i>m</i> -диамино-анизола и <i>p</i> -фенилен-диамина в виде основания	164
Урзол SA—молекулярное соединение <i>p</i> -фенилен-диамина и <i>m</i> -диамино-анизола в виде сульфата	164
Урзол SB—смесь 60% урзола SA и 40% урзола AL	165
Урзол grau «B»— <i>p</i> -амидо-дифениламин-хлоргидрат	165
Урзол grau «R»—4-4'-диамидо-дифениламин сульфат	165
Урзол blau grau «O»—4-амино-4'-окси-дифениламин	166
Урзол «Р-база»— <i>p</i> -амидо-фенол основание	166
Урзол «Р»— <i>p</i> -амино-фенол хлоргидрат	166
Урзол PR—2-нитро- <i>p</i> -амидо-фенол	166
Урзол 2G— <i>o</i> -амино-фенол	166
Урзол 4GL—4-нитро- <i>o</i> -амино-фенол	167
Урзол 3GN—молекулярное соединение <i>o</i> -амино-фенола и резорцина	167
Урзол PY—4-хлор- <i>o</i> -амино-фенол	167
Урзол EG— <i>m</i> -амино-фенол	167
Урзол Olyu 3G—смесь 65% урзола SO (2-хлор- <i>p</i> -фенилен-диамин сульфат) и 35% резорцина	168
Урзолы NZ, RH, RHG, SK, SKG	168
Глава III. Влияние изомерии и различных ауксохромных групп на оттенок и интенсивность окраски	184
Влияние различных замещенных групп на оттенок и интенсивность окраски	184
Глава IV. Технология крашения оксидационными красителями	191
Умование	192
Протравление	193
Технологический процесс крашения оксидационными красителями	196
Глава V. Красящие вещества, образующиеся на мехе при крашении оксидационными красителями	198
Красящие вещества, образующиеся на мехе при крашении солянокислым анилином	198
Красящие вещества, получаемые при крашении <i>p</i> -амидо-дифениламинном	199
Красящие вещества, образуемые в красильной ванне и на мехе при крашении <i>p</i> -фенилен-диамином	199
Красящие вещества, образуемые в красильной ванне и на мехе при крашении <i>p</i> -амидо-фенолом	201
Красящие вещества, получаемые при крашении смесями <i>p</i> -диаминов и <i>m</i> -диаминов	201
Красящие вещества, получаемые при крашении смесями <i>p</i> -диаминов с <i>m</i> -толуилен-диамином	202
Красящие вещества, получаемые на мехе при крашении смесью <i>p</i> -фенилен-диамина с <i>m</i> -диамино-анизолом	204
Красящие вещества, получаемые при крашении <i>p</i> -амидо-фенолом в смеси с <i>m</i> -диаминами	204
Глава VI. Качественный анализ оксидационных красителей	206
Методы выполнения анализа	206

Качественный анализ ароматических диаминов	207
Качественный анализ ароматических окси-аминов	207
Качественный анализ многоатомных фенолов	208
Качественный анализ нитро-соединений	208
Г л а в а VII. Методы количественного анализа оксидационных красителей	212
Количественное определение ароматических аминов диазотированием	213
Методика работы	215
Приготовление и установка титра азотисто-кислого натрия	216
Установка титра по перманганату (по Лунге)	216
Установка титра по сульфаниловой кислоте	217
Определение ароматических аминов и фенолов сочетанием	217
Приготовление диазо-бензола (диазо-анилина)	219
Количественное определение ароматических аминов методом окисления гипохлоритом	219
Приготовление и установка титра гипохлорита натрия по перманганату	220
Приготовление и установка титра мышьяковистой кислоты	221
Количественное определение ароматических аминов и фенолов бромированием	222
Количественное определение фенолов иодированием	223
Методы осаждения и конденсации для количественного определения ароматических аминов и фенолов	224
Количественное определение ароматических диаминов	
Определение <i>p</i> -фенилен-диамина (урзола D)	225
Метод осаждения 1,5 дисульфокислотой нафталина	225
Метод окисления гипохлоритом	226
Определение нерастворимого осадка	227
Определение <i>m</i> -толуилен-диамина	227
Определение <i>m</i> -диамино-анизола сульфата (урзол AL)	228
Количественное определение ароматических аминокислот	
а) Определение <i>p</i> -амино-фенола (урзол «P» «P-база»)	228
Анализ <i>p</i> -амино-фенола-окислением гипохлоритом	228
Определение <i>p</i> -амино-фенола диазотированием	229
б) Определение орто-амино-фенола (урзол 2G)	230
Количественное определение многоатомных фенолов	
Определение резорцина	230
Определение резорцина нитрозированием	230
Определение резорцина бромированием (по методу Копешара)	231
Количественное определение пирокатехина	231
Количественное определение пирогаллола	232
Количественное определение нитро-соединения	232
Приготовление титра хлористого олова	233

НЕОБХОДИМЫЕ ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
13	3 сверху	$\text{Mn} \cdots \text{O}_2''$	$\text{Mn} \cdots \text{O}_2''$
24	Ф-ла 2 снизу	$\text{H} \cdots \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{O}_3$	$\text{H} \cdots \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{O}_3 \text{H}$
31	" 1 "	В формулах арто-нитро-фенола и арто-амино-фенола отсутствует коэф. 4	
31	В ф-ле восстанов-ления р-нитро-зодиметил-анилина	$\text{Zn} + 2\text{HCl}$	$+ 2\text{Zn} + 4\text{HCl}$
35	Ф-ла 1 снизу	$\text{C} \cdots \text{N}''(\text{CH}_3)_2 \text{N}_2 \text{S} \cdots \text{O}_4$	$\text{C} \cdots \text{N}''(\text{CH}_3)_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$
48	Ф-ла 1 сверху	$\text{H} \cdots \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{O}_3$	$\text{H} \cdots \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{O}_3 \text{H}$
51	" 5 снизу	В формуле α-нафтол-бляу отсутствует группа (CH ₂) ₂ N ^{'''} N ^{'''} C в пара-положении к азоту	
94		Перевернуто клише, подписи под формулами следует читать в обратном порядке	
114	15 "	Вместо формулы р-амидо-фенола помещена на стр. 123	
125	12 "	$\text{C}_{18}\text{H}_{10} + \text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
146	11 сверху, ф-ла диинитро-фенола	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 + \text{O}_2$	$2\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 + \text{O}_2$
201	17 сверху	$\text{C} \cdots \text{OH}$	$\text{C} \cdots \text{OH}$
231	7 "	$\text{HON}_4\text{C}_6\text{HN} \cdots \text{NHC}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{HON}_4\text{C}_6\text{HN} \cdots \text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH}$
233	6 "	Если брать навеску точно 0,65 г, — $\text{SnCl}_4 + 2\text{Hd} + 2\text{HS}$	Если брать навеску точно 0,55 г, = $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl} + 2\text{HJ}$

Редактор изд-ства Н. А. Олигер

Техн. ред. А. М. Новиков

Сдано в набор 16/VI 1935 г.
Колич. печ. листов 15+3 вклейки.
Колич. знаков в 1 п. л. 43 т.
Бумага 62×88 ¹/₁₆.

Подписано к печати 5/XII—1936 г.
Уполн. главлита Б-29087
Тираж 2000 экз.
Зак. изд. 2. Зак. тип. 1769.

7-я тип. «Искра революции» Мособлполиграфа. Москва, Арбат, Филипп., 13.