

542 + 60 +
M-14 M 14

Ф. МАЙЕР

Депозитарий
№ 14

ПРОВЕРЕНО
1950 г.

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

ТОМ I

ИСКУССТВЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Перевод с немецкого
под редакцией А. А. Грибова

Утверждено ГУУЗом НКТП
в качестве учебного пособия для вузов.

ПРОВЕРЕНО
1956 г.

ОНТИ ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

1935

71409338
190
Погашено

F. MAYER

CHEMIE DER ORGANISCHEN FARBSTOFFE

BAND I

KÜNSTLICHE ORGANISCHE FARBSTOFFE

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

BE RLIN

1934

Труд Ф. Майера представляет собою сжатый курс химии органических красителей, рассчитанный на читателя с подготовкой по органической химии. Книга может служить учебником для студентов химических вузов, специализирующихся в указанной области, и пособием для инженерно-технических работников, занятых в анилиноокрасочной промышленности.



12

M. 14

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
НИИ ОПИИ АКАДЕМИИ
№ 5565

ОБЩЕСТВЕННАЯ
1 653

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

В предлагаемом издании труд полностью переработан, особенно в главах об азокрасителях, сернистых, антрахиноновых и индигоидных красителях в соответствии с современным уровнем науки. Чтобы не увеличивать объема книги, пришлось пожертвовать отделом „Каменноугольный деготь и промежуточные продукты“; кроме того при печатании соблюдалась возможная экономия места.

Было признано целесообразным исключить из данной книги краткий обзор химии естественных красителей и дать последний в несколько более обширном изложении в виде отдельного тома, который должен появиться в свет через год. Разница между „естественными“ и „искусственными“ красителями основана исключительно на внешнем признаке, и в настоящее время нет никаких достаточно глубоких причин для такого деления; поэтому, мне кажется, о таком делении можно говорить только в том смысле, как и о делении химии на неорганическую и органическую.

Я выражаю глубокую благодарность моим бесчисленным друзьям, работающим в красочной промышленности, оказавшим мне помощь своим советом и опытом.

Фриц Майер.

Франкфурт-на-Майне.

2 февраля 1934 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к третьему немецкому изданию	Стр. 5
ОБЩАЯ ЧАСТЬ	
Введение	8
Краткий исторический обзор — 8. Зависимость между цветом и строением химического соединения — 9. Измерение абсорбции — 18. Отношения между окрашенными соединениями и текстильными волокнами — 24. Применение красителей — 29. Применение красителей в фотографии в качестве сенситизаторов и десенситизаторов — 31. Красочная промышленность — 32.	
СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
Нитрокрасители	35
Строение и значение — 35. Отдельные красители — 36.	
Хинооксисомовые красители (нитрозокрасители)	40
Образование и строение — 40. Получение — 40. Отдельные красители — 41.	
Азокрасители	43
Общий обзор	
Определение понятия; образование — 43. Дизосоединения — 44.	
Образование азокрасителей из диазосоединений — 47. Сочетание с фенолами — 48. Строение оксиазокрасителей — 53. Сочетание с аминами — 56. Строение амидоазосоединений — 57. Сочетание с аминифенолами — 58. Свойства азокрасителей — 59. Цвет и строение — 60. Красящие свойства азокрасителей — 61. К истории азокрасителей — 62.	
Моноазокрасители	65
Основные азокрасители (аминазокрасители) — 65. Кислые азокрасители — 68. Лаковые и пигментные красители — 72. Прографные и хромируемые азокрасители — 74.	
Дисazo- и полиазокрасители	77
Первичные дисазокрасители — 77. Вторичные несимметричные дисазокрасители — 78. Вторичные симметричные дисазокрасители — 80. Полиазокрасители для хлопка — 90. Азокрасители, проявляемые на волокне — 93. Пиразолоновые красители — 96. Стильбеновые красители — 100.	
Дифенил- и трифенилметановые красители	102
Определение понятия и классификация — 102. Дифенилметановые красители — 103. Трифенилметановые красители — 108. Получение трифенилметановых красителей — 117. Диамино- и триаминотрифенилметановые красители — 119. Диокси- и триокситрифенилметановые красители — 131. Производные трифенилкарбинолкарбоновой кислоты — 135.	
Хинониминовые красители	153
Общие сведения	
Определение понятия — 153. Цвет и строение — 154.	
Индамины, индоанилины, индофенолы	154
Строение — 154. Отдельные представители — 157.	
Оксазины	158
Определение понятия — 158. Цвет, строение и значение — 160. Получение — 161. Отдельные представители — 161.	

Тиазины	166
Определение понятия — 166. Отдельные представители — 168.	
Азины	172
Определение понятия — 172. Получение азинов — 176. Отдельные представители — 179. Эйродины — 180. Эйродолы — 181. Сафранины — 181. Индулины — 189. Нигрозины — 191. Флуориндины — 191.	
Черный анилин	192
Сернистые красители	199
Общие сведения	—
Получение — 199. Свойства — 200. Исторический обзор — 200. Строение — 201. Значение красителей — 213. Отдельные представители — 213.	
Тиофлавины и примулиновые красители	216
Цианиновые красители (полиметиновые красители)	218
Общие сведения	—
Исторические сведения — 218. Строение цианиновых красителей — 219.	
Хинолиновые красители	239
Акридиновые красители	242
Строение — 242. Отдельные представители — 243.	
Антрахиноновые красители	247
Общий обзор	—
Антрацен и антрахинон — 247. Производные антрахинона — 252.	
Зависимость между цветом и строением у простых производных антрахинона — 262. Классификация красителей — 262.	
Оксиантрахиноновые красители	263
Строение — 263. Диксиантрахиноны — 264. Триоксиантрахиноны — 269.	
Тетраоксиантрахиноны — 271. Пентаоксиантрахиноны — 273. Гексаоксиантрахиноны — 273. Оксиантрахиноны, содержащие азот — 274.	
Дополнение — 276.	
Кислые шерстяные красители	279
Сульфокислоты оксиантрахинонов — 279. Сульфокислоты антрахинона с аминогруппой — 279.	
Кубовые красители антрахинонового ряда	286
Общие понятия — 286. Применение и прочность — 287. Ациламиноантрахиноны — 288. Группа антрахинониминов (антраимиды) — 292.	
Группа бензантрона — 296. Добавление: красители из нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты, из перилентетракарбоновой кислоты и из бензантронлеридикарбоновой кислоты — 316.	
Группа индантрена, флавантрена и пирантрона. Дополнение: анантрон	319
Индантрен — 319. Флавантрен и пирантрон — 326. ms-Бенздиантрон, ms-нафтодиантрон, allo-ms-нафтодиантрон и ms-антрадиантрон — 334.	
Дибензпиренхиноны	336
Группа антантрона	341
Группа пиразлантронового желтого	343
Группа антрахинонакридона и антрахинонтиоксанта	348
Дополнение	356
Индигоновые красители	358
<i>Симметричные индигоидные красители</i>	359
Индиго и его производные	359
Местонахождение — 360. Строение индиго — 361. Цвет и строение — 369. Синтезы индиго — 372. Свойства — 382. Продукты замещения индиго — 383. Добавление — 387.	
Тиоиндиго и его производные	388
Методы получения — 388. Цвет и строение — 393. Отдельные марки красителей — 396. Дополнение — 397.	
<i>Несимметричные индигоидные красители</i>	400
Строение — 400.	
Указатель иностранной литературы	408
Указатель русской литературы	411
Предметный указатель	413

ВВЕДЕНИЕ

Краткий исторический обзор

С тех пор как люди стали пользоваться тканями, у них появилась потребность в красителях для придания невзрачным от природы тканям окраски, чтобы таким образом сделать их красивее. В основе этого стремления лежит подражание природе, которая побуждает к этому роскошью цветов в животном и растительном царстве. Так возникла любовь к краскам, выразившаяся первоначально в раскрашивании разных предметов вплоть до татуировки собственного тела.

Для удовлетворения своей потребности в красителях древние народы вместе с применением минеральных красок с большим терпением и проницательностью разыскивали растения, сок которых мог давать красители для различных целей. Дальнейшим шагом в этом направлении было культивирование растений, известных как источники ценных красителей. Так, нам достоверно известно, что растения индиго и крапп культивировались в глубокой древности. Сколько ума и наблюдательности было проявлено при применении в крашении ракушки-багрянки, источника пурпурового красителя, бывшего вследствие своей цены и достоинств отличительным для знатных и богатых!

В средние века на растения смотрели как на исходный материал при получении красок¹. И нужно было, чтобы химическая наука была воссоздана на развалинах алхимии, нужно было Фридриху Вёлеру положить конец представлению об особой жизненной силе, которая по взглядам химиков начала XIX столетия требовалась для образования органических соединений, прежде чем органическая химия развилась настолько, что стала основой каждого синтеза красителя. К этому времени естественные красители подвергались научному исследованию, из них получают самые разнообразные продукты распада, которые определяют как соединения ароматического ряда.

С 1856 г., т. е. со времени получения первого красителя из каменноугольного дегтя, мовеина, наступает новая эпоха. Исследуются условия образования и состав красителей, и в результате блестящего развития этой отрасли науки в течение нескольких десятилетий было открыто громадное количество органиче-

¹ Между понятиями „краска“ и „краситель“ существует различие. Под наименованием „краска“ разумеют смесь, пасту и пр., приготовленные из красителей и других веществ для технического применения.

ских красителей. Оказалось, что можно вывести закономерность для состава соединений, обладающих природой красителя.

Первый вопрос, возникающий при этом: „что такое органический краситель?“ Отвечая на этот вопрос, необходимо принять во внимание, что два совершенно различных свойства должны быть совмещены для того, чтобы соединение отвечало природе красителя. С одной стороны, вещество должно быть цветным¹ органическим соединением, с другой стороны, оно должно обладать способностью прочно фиксироваться на волокне или каком-либо другом окрашиваемом материале.

Оба эти свойства в последние десятилетия были подвергнуты обширному и многостороннему исследованию. Различные способы крашения были изучены с научной точки зрения и охарактеризованы как процессы, в основе которых лежат определенные физические и химические свойства соединений. С другой стороны, цвет соединения находится в тесной зависимости от расположения атомов в молекуле, так что можно говорить о зависимости между цветом и строением.

Зависимость между цветом и строением химического соединения

Для понимания этой зависимости необходимо точно установить, каким образом у нас возникает впечатление цвета. Такой способ изложения одновременно расширит наше представление о цветных соединениях.

Свет, исходящий от солнца, вызывает в нашем глазу впечатление белого света. Луч такого света, проходя через призму, разлагается на пучок простых, не подвергающихся дальнейшему разложению лучей, которые различаются по длине волны и по числу (частоте) колебаний. Эти простые лучи вызывают в глазу раздражение, воспринимающееся в виде цветности.

В то время как в физическом смысле мы можем различать по длине волны бесчисленное количество такого рода лучей, глаз воспринимает различие только между красным, оранжевым, желтым, зеленым, голубым, синим и фиолетовым; при этом уменьшение длины волны (увеличение числа колебаний) воспринимается глазом как изменение цветности в направлении от красного к фиолетовому. Все лучи, которые лежат за красным или за фиолетовым, глазом не воспринимаются, но их присутствие может быть обнаружено, например фотографической пластинкой. Видимая глазом область охватывает лучи с длиной волны от 0,0008 до 0,0004 мм. Лучи, лежащие за красным, называются инфракрасными (от 0,33 до 0,0008 мм), лежащие за фиолетовым называются ультрафиолетовыми (менее чем 0,0004 мм).

¹ Необходимо иметь в виду различие между понятиями „цветное“ и „окрашенное“, что к сожалению во многих случаях не соблюдается.

Свет кажется глазу только в том случае цветным, если какой-либо один цвет спектра в солнечном световом луче обладает большей интенсивностью, чем все остальные, или если какой-либо цвет отсутствует. В первом случае глаз воспринимает впечатление того цвета, который обладает наибольшей интенсивностью, в последнем же случае воспринимается так называемый дополнительный цвет, например при отсутствии желтого — синий. Кроме того глаз не в состоянии различить, может ли данный цвет быть дальше разложен; так например смесь красного и фиолетового воспринимается как пурпуровый цвет.

Если на химическое соединение падает световой луч, то одна часть такого луча отражается (рефлектируется), другая поглощается (абсорбируется) и третья часть луча проходит через соединение. Об этих явлениях мы можем судить по впечатлению, воспринимаемому глазом, а еще лучше путем изучения их посредством спектроскопа. Проходящая часть светового луча не содержит поглощенной и отраженной от химического соединения частей светового луча, что обнаруживается помимо изменения окраски спектральноаналитическими исследованиями, например растворов химических соединений. В спектрах поглощения место абсорбированной области кажется темным; оно может быть в виде линий (преимущественно только у газов) или же в виде иногда узких, иногда более широких полос (абсорбционных полос, полос поглощения). Что касается отраженных лучей, то часто они имеют другой состав, чем падающие лучи. Так, например кристаллический фуксин кажется в отраженном свете зеленым, а в проходящем — красным.

Изменение цвета падающего света обуславливается обычно отсутствием в нем поглощенных световых лучей. Глаз поэтому воспринимает смесь оставшихся цветов как дополнительный цвет по отношению к абсорбированному цвету.

Так, с одной стороны,

абсорбированному цвету:

фиолетовому
индиговому
синему
сине-зеленому
зеленому

отвечает видимый цвет:

зеленовато-желтый
желтый
оранжевый
красный
пурпуровый

и, с другой стороны,

абсорбированному цвету:

зеленовато-желтому
желтому
оранжевому
красному
пурпуровому

отвечает видимый цвет:

фиолетовый
индиговый
синий
сине-зеленый
зеленый

Цвет какого-либо поглощающего световые лучи химического соединения определяется как дополнительный по отношению к тому цвету или тем цветам, которые оказались поглощенными. Так как белый цвет различным химическим соединениям сооб-

щает различную окраску, то причина этого явления должна лежать в строении отдельных соединений, другими словами, цвет химического соединения зависит от его строения.

Сверх ожидания у некоторой части бесцветных соединений тоже обнаруживается абсорбция. Но у таких соединений абсорбция лежит в невидимой нашему глазу инфракрасной или ультрафиолетовой части спектра, так что весь абсорбционный процесс не оказывает никакого влияния на видимую область¹ спектра. Теоретически такие соединения не отличаются от цветных, так как они так же хорошо абсорбируют свет, только в другой части спектра. Если после введения определенного атома или группы атомов в молекулу какого-нибудь соединения, поглощающего в невидимой части спектра, абсорбционные полосы перемещаются в видимую часть спектра, то мы будем иметь случай, когда бесцветное, но уже абсорбирующее соединение становится окрашенным вследствие изменения своего строения.

В простейшем случае это приводит к перемещению абсорбционных полос из фиолетовой части спектра через зеленую и желтую к красной, причем цвет соединения изменяется из желтого через красный и фиолетовый к зеленому. Если абсорбционные полосы переместились в красную часть, то при дальнейшем изменении строения абсорбционные полосы, находившиеся до сих пор в ультрафиолетовой части, могут отодвинуться в фиолетовую и т. д., так что соединение снова получит желтую окраску (теория желтого второго порядка)². Изображенное здесь идеальное направление перемещения полос может нарушаться вследствие совместного участия двух или нескольких изменений строения, действующих в различных направлениях, что в большинстве случаев и бывает.

Переход в направлении от желтого к зеленому по Шютце³ называется углублением цветности, переход же от зеленого к желтому—повышением цветности. Группы, углубляющие цветность, называются батохромными, а повышающие цветность гипсохромными.

Итак, цветность какого-либо соединения, воспринимаемая нашим глазом, является следствием общего свойства химических соединений поглощать световые лучи. Соединения, которые абсорбируют в инфракрасной или в ультрафиолетовой части, отличаются от цветных только положением абсорбционных линий или полос, в физическом же смысле их можно рассматривать как цветные, хотя нашему глазу они кажутся бесцветными. Следовательно надлежит изучать не зависимость между цветом и строением, но зависимость между абсорбцией и строением.

¹ W. König, J. pr. Ch. (2), 112, 3, сноска (1926).

² Piccard, Ber. 46, 1945 (1913); 59, 1658 (1928). Piccard, de Montmaliin, Helv. 6, 1011 (1923). Piccard, Am. Soc. 48, 2352, 2355 (1926).

³ Повидимому целесообразно эти термины сохранить несмотря на нежелание отдельных исследователей.

Все же для красителей, о которых в этой книге должна идти речь, имеет место то ограничительное условие, что абсорбция таких соединений должна лежать в видимой части спектра.

Важнейшее наблюдение, которое было сделано в этом направлении, было так впервые сформулировано Греббе и Либераманом¹:

„Если не принимать во внимание окрашенных² металлических солей бесцветных органических кислот, то имеет место общее правило, что все окрашенные² органические соединения, поскольку они вообще исследованы в смысле их отношения к восстановителям, при восстановлении обесцвечиваются. При этом они или непосредственно присоединяют водород, не выделяя из своей молекулы других элементов, что и является общим случаем, или же у них кислород замещается водородом, что имеет место только у нитро- и нитрозосоединений. Те красители, которые присоединяют водород, должны или обладать элементом с не вполне насыщенной валентностью или же атомы в них расположены более тесно, чем это необходимо для их связи в молекуле“.

Дальше этого основного факта до сих пор не пошли. Только при учете вышеописанного более широкого понимания задачи можно привести большее число наблюдений, из которых следует, что все соединения с двойными связями обладают, как правило, абсорбцией в пределах от ультрафиолетовой до инфракрасной части. Во всех тех случаях, где цветные соединения не обладают двойными связями, остается возможность объяснения их строения допущением образования двойных связей или неполного насыщения валентности (сродства).

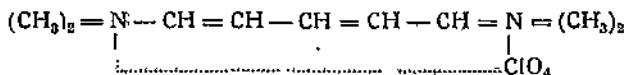
Далее оказывается, что играет некоторую роль число двойных связей и их взаимное расположение. Кроме того соединения, обладающие сопряженными двойными связями или даже несколькими их системами, проявляют особую активность в отношении цветовых свойств. Напротив, не имеет существенного значения, какие именно атомы соединены двойной связью, раз вообще двойная связь имеется.

Органические красители — почти все без исключения — являются производными изоциклических и гетероциклических соединений ароматического ряда³. Поэтому исходные вещества для красителей — это бензол и его гомологи, нафталин, антрацен и т. д., пиридин, хинолин, акридин и другие гетероциклические соединения.

¹ Ber., 1, 108 (1868).

² Разумеются цветные и металлические соли или соединения.

³ Алифатические красители были получены например в виде следующего соединения, обладающего определенно свойствами красителя:



Во всех этих исходных соединениях имеются двойные связи; поэтому указанные соединения поглощают световые лучи, но большей частью еще в ультрафиолетовой области. Переход в соединения, которые кажутся нашему глазу цветными, может происходить от вступления новых ненасыщенных групп с двойными связями. Следовательно при этом наступает сдвиг абсорбционных полос. Главнейшими группами этого рода являются:

1. Этиленовая группа $—CH=CH—$

2. Карбонильная группа $>C=O$

3. Карбимидная группа $>C=N—$

4. Азогруппа $—N=N—$

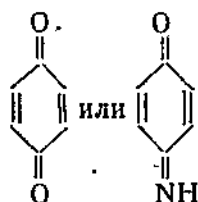
5. Азокси группа $—N=N—$



6. Нитрозогруппа $—N=O$

7. Нитрогруппа $—N \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array}$

8. Квионидные группы, например



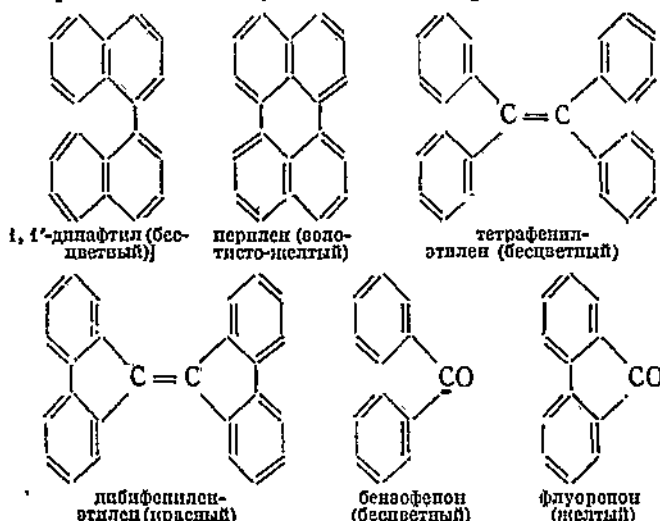
Различные влияния, которые эти группы оказывают на абсорбцию, Витт объединил в так называемую хромофорную теорию¹, которая говорит, что цветность органических соединений (поглощение в видимой части спектра) наступает только в случае однократного или многократного вступления этих групп в данное соединение; вещества, содержащие такие хромофоры, называются хромогенами. Если за этой теорией, не выходящей за пределы установленного Греббе и Либерманом положения, остается только педагогическое значение, то ясное определение вышеперечисленных групп как хромофоров весьма целесообразно. Кроме того обобщение Витта стало весьма плодотворным и в качестве практической гипотезы. Еще до сих пор разделение органических красителей по хромофорам, которые в них содержатся, признается лучшим и наиболее целесообразным.

Наконец Витт на основании опытного материала выставил то положение, что помимо сообщающих цвет хромофоров необходимо еще участие ауксохрома, усиливающего окраску. По-видимому здесь, в первую очередь, способны вызвать такое действие гидроксильная группа (ОН) и аминогруппа (NH₂).

¹ Witt, Ber. 9, 522 (1876).

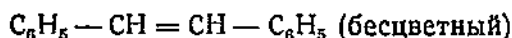
На основании вышеописанного находят свое естественное объяснение особенности некоторых ранее противопоставлявшихся соединений, у которых исчезновение или появление цвета вызывается незначительным изменением строения, как это видно из нижеприводимых примеров.

1. Более тесное расположение двойных связей вызывает переход абсорбции в видимую часть спектра:

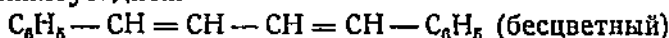


2. Накопление двойных связей вызывает абсорбцию в видимой части спектра:

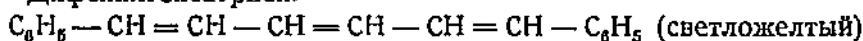
Стильбен:



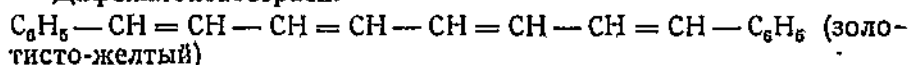
Дифенилбутадиен:



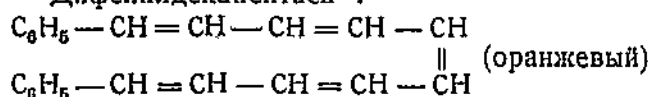
Дифенилгекса триен:



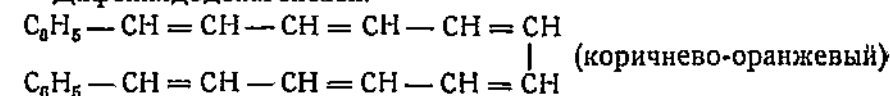
Дифенилоктатетраен:



Дифенилдекапентаен¹:

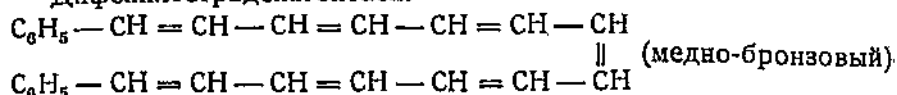


Дифенилдодекагексаен:

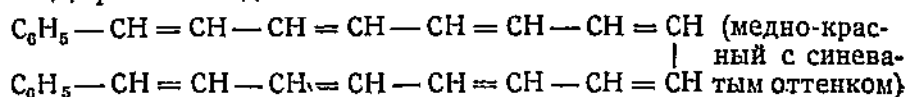


¹ Kuhn, Winterstein, Helv. 11, 87, 116, 123, 144 (1928).

Дифенилтетрадекагептаен:

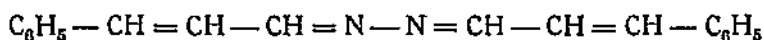


Дифенилгексадекаоктаен:



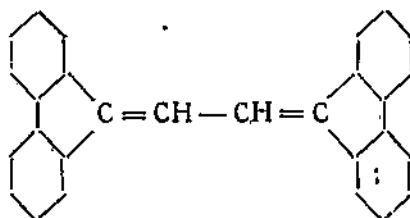
Интересно отметить то обстоятельство, что в цепи вышеназванных соединений метиновую группу можно замещать на азот, например ¹:

Циннамальазин:

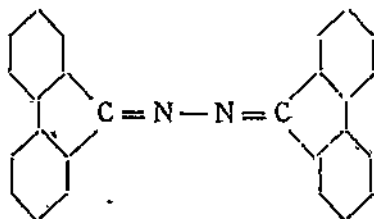


золотисто-желтый, как и вышеописанный дифенилоктатетраен.

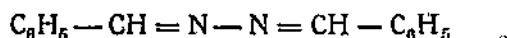
Дифениленбутadiен:



такого же цвета, как и флуореноназин:



В то же время бензальазин



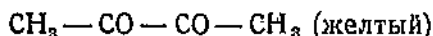
желтый, а дифенилбутadiен (см. выше) бесцветный.

Другие примеры:

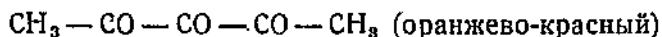
Ацетон:



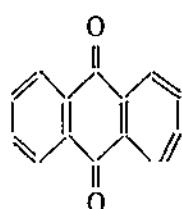
Диацетил:



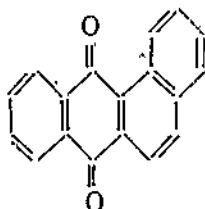
Трикетопентан:



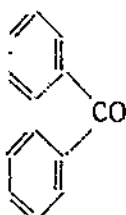
3. Накопление и более тесное расположение двойных связей производит более сильное действие:



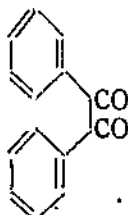
антрахинон (слабо-желтый)



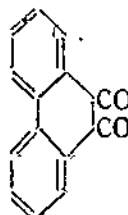
1, 2-бензаантрахинон (ярко-желтый)



бензофенон (бесцветный)

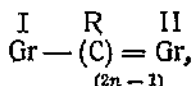


бензил (желтый)



фериантрахинон (оранжевый)

Укажем здесь также на очень ценные работы по изучению полиметиновых красителей, образующихся из цианиновых красителей, с общей формулой ¹:



где GrI и GrII обозначают одно- или двухвалентные радикалы, содержащие хромогены и ауксохромы.

Если очень редко удается вполне выяснить связь между простыми физическими свойствами и химическим строением, то, естественно, трудности возрастают, когда пытаются установить ясное взаимоотношение между появлением абсорбционных полос и химическим строением. Уже о природе валентности и двойных связей не существует общепризнанных представлений, хотя и приходится надеяться, что с углублением наших познаний относительно строения атома разрешатся также и эти вопросы.

Относительно процесса, протекающего в атомах при поглощении света, при нынешнем состоянии исследований можно сделать только немного определенных предположений. Превенная классическая электродинамика и электронная теория исходили из предположения, что внутри молекулы присутствуют определенные электрически заряженные и способные к колебаниям составные части, которые приводятся в колебательное состояние электрическими силами проникающих световых волн. Эти колебания становятся тем сильнее, чем ближе соответ-

¹ W. König, J. pr. Ch. (2), 112, 1 (1926).

7409338
Получено

стствует частота колебания света собственной частоте колебания этих составных частей. Если затем предположить, что при этом имеет место некоторое затухание (сила трения), то энергия падающего луча тем сильнее поглощается, чем сильнее возбужденные колебания. Положения абсорбционных полос в спектре будут отвечать собственной частоте колебания названных составных частей. Отсюда легко видеть, что смещение области поглощения в направлении красной части спектра наступит тогда, когда способные к колебанию составные части более отяжелены; с другой стороны, более слабая связь приводит к поглощению в области с большей длиной волны.

Однако такое простое представление в основном не согласуется с новейшими взглядами физики (теорией квант и волновой механикой). Согласно этим теориям полагают, что молекулы могут иметь большое, но изменяющееся прерывно число состояний, различных по энергии, и что процесс светопоглощения состоит в том, что под влиянием света такие состояния переходят одно в другое. Частота колебаний света должна быть поэтому пропорциональной разнице энергий в претерпевших изменение состояниях. Так как в настоящее время нельзя сказать ничего определенного относительно этих состояний вследствие сложности вопроса о молекулярном строении, то приходится ограничиваться собиранием фактов общего значения из химического опыта.

Все же на основании данных абсорбционной теории можно сказать, что старые представления классической электронной теории, отличающиеся своей простотой, могут очень часто с успехом применяться для характеристики явлений с количественной стороны.

Хотя разработка надежных теорий находится еще в начальной стадии, все же должно признать, что расширение понятия цветности в смысле светопоглощения сделало значительно понятнее эти явления. Не только представляется возможным уже теперь пользоваться определением абсорбционных полос для характеристики цветных соединений, но есть надежда постепенно установить с химической стороны более глубокие закономерности, количественно определяя зависимость абсорбционных полос от строения соединения. С физической же стороны, может быть, со временем будет возможно выразить числовую зависимость посредством формулы аналогично молекулярной рефракции.

Далее понятно, почему только ароматические углеводороды (бензол, нафталин, антрацен и родственные им гетероциклические соединения) могут рассматриваться как исходные вещества для красителей. Благодаря своему строению они обладают узкими абсорбционными полосами в ультрафиолетовой части, и вступление дальнейших ненасыщенных групп тотчас же вызывает появление цвета, потому что в этом случае абсорбционные полосы главным образом претерпевают не расширение, а смещение.

О влиянии отдельных хромофоров, о попытках приписать ненасыщенный характер, т. е. свойства хромофоров, целым комплексам¹ (вместо того, чтобы рассматривать большие классы красителей как группы хиноидных соединений), а также о причинах, лежащих в основе явлений галохромии, будет сообщено при описании отдельных классов красителей.

Измерение абсорбции

Согласно электромагнитной теории свет представляет собою электрическое и магнитное силовое поле. Обе силы — периодические по времени и направлены перпендикулярно к направлению распространения световых волн. Кроме того они также пространственно периодические, т. е. они изменяются по своей величине в некоторый определенный момент. Эта двойная периодичность обуславливает скорость распространения света $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Под длиной волны λ (рис. 1) подразумевается длина пространственного периода; под временем колебания T подразумевается продолжительность периода света (во времени). Частота колебаний $\tilde{\nu}$ есть число колебаний в единицу времени: $\tilde{\nu} = \frac{1}{T}$. Между

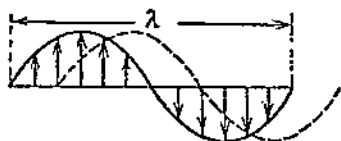


Рис. 1. (пунктирная линия принадлежит более позднему периоду).

этим величинами существует такое соотношение: $\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}}$.

Количество волн на протяжении 1 см будет $\nu = \frac{1}{\lambda}$ и называется числом волн (λ — в сантиметрах). Это обозначение принято в новейшей спектроскопии.

Как единица меры для длины волны λ применяется единица Ангстрема, равная 10^{-8} см ($\text{\AA}$). Если например длина волны красной водородной линии $H_\alpha = 0,0006563$ мм, то в единицах Ангстрема она будет выражаться как 6563 $\text{\AA}$, в микронах (м — тысячная доля миллиметра) как 0,6563 м, в микромикронах (мμ — миллионная доля миллиметра) как 656,3 мμ. В. Анри, принимая во внимание обозначения, применяемые в работах по физике, предложил пользоваться в таблицах кривых вместо значения λ значением $\tilde{\nu} \cdot 10^{-12}$.

В приводимых в дальнейшем примерах абсорбционных кривых вместо зависимости от длины волны пользуются зависимостью от числа волн или от числа колебаний. Гартлей, разработавший часть методов, пользовался вместо вышеуказанного

¹ Georgievics, Ch. Ztg. 44, 41 (1920). — Dilthey, Ber. 53, 261 (1920). Kehrman, Ber. 54, 659 (1921).

См. также: R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Berlin u. Bonn, 1933, где классификация основана на координационной теории, так что „отдельный ненасыщенный атом“ рассматривается как носитель цветности.

числа волн на сантиметр, числом волн на миллиметр, т. е.
 $\frac{1}{\lambda_{\text{мм}}}$ вместо $\frac{1}{\lambda_{\text{см}}}$.

Следовательно, например:

Длина волны λ = 300 μ = 3 000 Å.

Число волн на сантиметр, так называемая обратная единица Ангстрема

(обр. Å) = $\frac{1}{3\,000 \cdot 10^{-8}} = 33\,333,33$.

Число волн на миллиметр = $\frac{1}{3\,000 \cdot 10^{-7}} = 333,33$.

Число колебаний (отношение скорости света к длине волны) . = $\frac{3 \cdot 10^{10}}{3\,000 \cdot 10^{-8}} = 10^{15}$.

Задача состоит в том, чтобы измерить, какая дробная часть света определенной длины волны или цветности поглощается в одинаковых условиях опыта.

Гипотеза Ламберта говорит, что при прохождении света определенной длины волны через какой-либо слой каждый элементарный слой ослабляет интенсивность на одинаковую величину.

Отсюда свет интенсивности J при прохождении через элементарный слой dx претерпевает ослабление dJ , или

$$dJ = -kJdx;$$

k может зависеть только от химической природы вещества и от длины волны соответственного светового луча.

Интегрируя это уравнение между значением $x = 0$ (где $J = J_0$) и $x = d$, получаем:

$$+ \int_{x=0}^{x=d} \frac{dJ}{J} = - \int_{x=0}^{x=d} k dx,$$

отсюда:

$$\ln J_d - \ln J_0 = -kd,$$

$$\ln \frac{J_d}{J_0} = -kd; \frac{J_d}{J_0} = e^{-kd}; J_d = J_0 e^{-kd}.$$

J_0 — интенсивность падающего, J — выходящего света, d — толщина слоя, через который проходит свет, e — основание натуральных логарифмов. Чем больше будет k , тем меньше должна быть толщина слоя d , чтобы интенсивность проходящего слоя уменьшилась на определенную дробную часть; k называется постоянной поглощения и равна обратному значению пути, на котором интенсивность уменьшается на $\frac{1}{e}$ часть.

На практике закон поглощения большею частью выражают по Бунзену и Роско в виде:

$$J_d = J_0 \cdot 10^{-ad}.$$

В этом случае α также называют „постоянной поглощения“, но теперь она равна обратному значению толщины слоя, для которого J_a составляет $\frac{1}{10}$ часть J_0 , т. е.

$$\frac{J_a}{J_0} = 10^{-1} = 10^{-\alpha d}, \quad \dots$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \dots \dots \dots$$

Если же толщину слоя оставлять неизменной, а вместо этого менять концентрацию раствора, то по Бееру можно сделать допущение, что ослабление проходящего света в каждом элементарном слое будет пропорционально интенсивности J и концентрации c .

Если взять растворы концентрации c_1 и c_2 и установить так, чтобы при толщине слоя d_1 для c_1 и d_2 для c_2 ослабление света, выражающееся отношением $\frac{J}{J_0}$, было одинаковым, то получим равенство $c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2$. Толщины слоев должны быть обратно пропорциональны концентрациям, при которых растворы поглощают с одинаковой силой (закон Беера).

Справедливость этого закона в отдельных случаях должна быть установлена опытным путем. Закон неприменим, если растворитель вступает в химическую реакцию с исследуемым веществом. Нужно впрочем исключить еще влияние температуры. Если принимать во внимание также и концентрацию, то мы из выражения

$$dJ = -kcJdx,$$

интегрируя и преобразуя его таким же образом, как и выше, получим формулу Ламберта и Беера:

$$J_a = J_0 10^{-scd},$$

где c — концентрация в граммах в 1 л и s — молярная постоянная поглощения.

Для определения постоянной поглощения, которая находится по формуле Ламберта и Беера*

$$J = \frac{1}{c} \log_{10} \frac{J_0}{J_a},$$

необходимо кроме толщины слоя и концентрации знать также отношение $\frac{J_a}{J_0}$, т. е. отношение интенсивности волны, падающей на слой, к интенсивности волны, выходящей из слоя. Для определения этого отношения имеют значение все спектральнофотометрические методы. Наиболее существенным в этих методах является следующее.

Два пучка световых лучей, исходящих от одного и того же источника света, освещают две пластинки, поставленные рядом

дородный спектр, который вместе с преимуществом непрерывности отличается тем, что его интенсивность в направлении более коротких волн уменьшается очень медленно и распространяется приблизительно до $2100 \text{ \AA}$. При фотографических измерениях

время экспозиции должно быть установлено предварительными опытами¹.

Для графического изображения по Гартлею (рис. 2 и 3) пользуются системой координат, в которой по абсциссе откладываются числа волн на 1 мм (называемые по

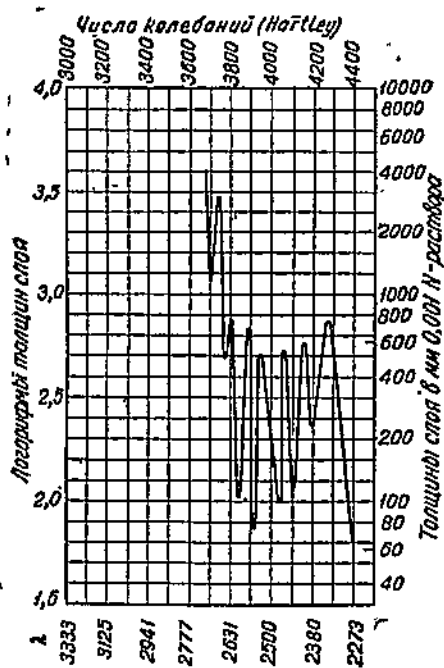


Рис. 2. Бензол [(по Бэйли — заимствовано у Лей)].

Семь полос ($\text{\AA}$):

- 1) 3691 — 3730
- 2) 3820 — 3848
- 3) 3915 — 3935
- 4) 4005 — 4024
- 5) 4103 — 4117
- 6) 4204 — 4209
- 7) 4206 — 4292

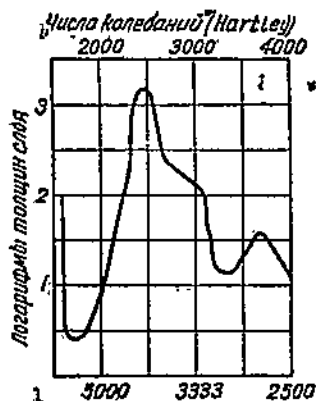


Рис. 3. Кристалл фиолетовый [заимствовано у В. Шленк, Ber. 47, 1677 (1914)].

Гартлею „числом колебаний“), для которых наносят границы абсорбции, а по ординате — логарифмы толщины слоев в миллиметрах, отнесенные

к наиболее разбавленному раствору. Логарифмы выбраны для того, чтобы иметь возможность на большом пространстве рассматривать возможно более обширную область толщины слоев. Каждая точка, в которой ниспадающая ветвь кривой встречается с восходящей, есть точка, соответствующая максимальному поглощению для смежных областей; следовательно в этом месте лежит полоса поглощения. По большей или меньшей крутизне подъема или падения кривой можно судить о том, является ли полоса поглощения резкой или размазанной.

¹ Эти методы могут быть применены для анализа красителей. Ср. J. Formanek u. E. Grandmougin, Untersuchung und Nachweis organischen Farbstoffe, Berlin, Julius Springer, 1908—1927.

Метод Гартлея-Бэйли имеет тот недостаток, что он дает результаты, имеющие преимущественно качественное значение, так как исследования, как показали Белецкий и Анри¹, обычно проводятся с вольтовой дугой при железных электродах или с искрой, проскакивающей между железными электродами, т. е. с таким источником света, который при числе колебаний выше 4300 дает очень слабые линии. При этом часто толщина слоя выбирается слишком большой, так что и без того слабый ультрафиолетовый конец спектра еще более ослабляется уже одним растворителем. Отсюда происходит заблуждение, будто поглощение было сильнее там, где на самом деле оно понижается. Чтобы избежать этих недостатков, применяют вышеупомянутый водородный непрерывный спектр.

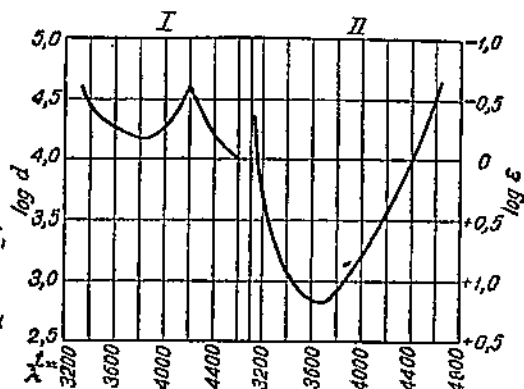


Рис. 4. I—кривая поглощения ацетона по Бэйли и Деш, II—кривая поглощения ацетона по И. Белецкому и В. Анри, Бер. 46, 8028 (1913).

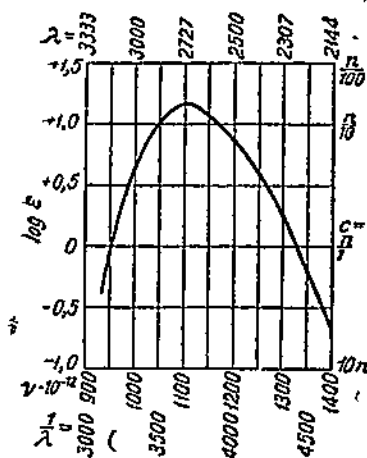


Рис. 5. Максимум для ацетона при $\lambda = 2706$ по И. Белецкому и В. Анри, Бер. 46, 8035 (1913).

на тех же пластинках лучи, прошедшие через один только растворитель при различной толщине слоя. Таким образом он может сравнивать на фотографических пластинках места с одинаковым

Конрад Шефер указывает также и на то, что разница в интенсивности спектров испускания источника света и специфические особенности сухих пластинок приводят также к ошибочным заключениям. Поэтому Анри определяет поглощение следующим образом: он фотографирует на одну и ту же пластинку при переменных экспозициях большое число одинаковых спектров искр, полученных между железо-кадмиевыми электродами при известной толщине слоя, пропуская лучи через раствор поглощающего вещества. Одновременно он фотографирует рядом

¹ Bielecki, Henri, Ber. 45, 2819 (1912); 46, 1904, 2596, 3027, 3650 (1913); Physik. Zt. 14, 515 (1913).

почернением. Таким путем получают количественные измерения, существенно отличающиеся от измерений по методу Гартлея, как это видно из кривых рис. 4 и 5.

Вейгер¹ разработал метод, применимый пока только для видимой части спектра. При этом методе пользуются спектром поглощения известного вещества и подыскивают длину волны, при которой неизвестное вещество показывает ту же абсорбцию. В противоположность ранее описанным этот метод является относительным.

Наконец Гальбан², Поль³ и Розенберг⁴ дали метод измерения поглощения света в растворах при помощи фотоэлементов. Кун и Смакула⁵ применили эту количественную светозлектрическую фотометрию для открытия незначительных различий в спектрах, главным образом для исследований каротиноидов. Был использован также двойной монохроматор с призмами из флинтгласа. Источником света служит лампа Нернста или ртутная лампа, светозлектрический ток возникает в калиевом элементе и измеряется с помощью электрометра. Измерения ведутся от 5 до 5 мμ. Постоянная поглощения будет:

$$k = \frac{2,30}{c \cdot d} \log_{10} \frac{J_0}{J_d},$$

где c — концентрация в молях на литр и d — толщина кюветки в сантиметрах. При измерениях такого рода следят за монохроматической чистотой источника света.

Отношения между окрашенными соединениями и текстильными волокнами

Отношение растворенных в воде окрашенных соединений к различным волокнистым материалам зависит от свойств самого волокна. Различают животные и растительные волокна. К животным волокнам относятся шелк, шерсть и кожа, к растительным — хлопок, лен, конопля, джут, рами, дерево, бумага и искусственный шелк. Животные волокна являются белковыми соединениями, обладающими свойствами аминокислот; следовательно они имеют амфотерный характер. Растительные волокна состоят из целлюлозы, относительно строения которой в настоящее время имеются определенные представления. Согласно этим представлениям целлюлоза состоит из пучка параллельно расположенных глюкозидных цепочек, которые, в свою очередь, состояются из некоторого числа глюкозидных остатков. По направлению волокна отдельные глюкозидные остатки связаны между собой химическими глюкозидными связями. Силами, дей-

¹ Weigert, Ber. 49, 1496 (1914).

² Halban, Geigel, Zt. phys. Ch. 96, 214 (1920).

³ Pohl, Naturwiss. 15, 433 (1927).

⁴ Rosenberg, Naturwiss. 9, 359 (1921). Относительно светозлектрических методов см. Valentiner, Rössiger, Physik. Ber. 7, 602 (1926).

⁵ Kuhn, Smakula, Hoppe-Seylers Z. 197, 161 (1931).

ствующими между отдельными глюкозидными цепями, являются побочные валентности, так называемые силы Ван дер Ваальса.

Животные волокна с точки зрения способности их к окрашиванию очень близки между собой, хотя и здесь можно определить разные степени этой способности. Волокна, состоящие из целлюлозы, показывают значительно большее различие в способности окрашиваться различными группами красителей.

Если волокно подвергнуть химическому воздействию, то происходит значительное изменение в способности окрашиваться в зависимости от силы и характера воздействия. Так например мерсеризованное хлопчатобумажное волокно (т. е. обработанное раствором едкого натра) значительно сильнее окрашивается, чем немерсеризованное.

Из искусственных волокон в первую очередь нужно сказать об искусственном шелке. Различают четыре вида искусственного шелка:

1 Вискозный шелк.

2. Медный шелк.

Эти виды шелка очень часто называют общим названием — регенерированной целлюлозой; производство их состоит в том, что сначала целлюлозу переводят химической обработкой в виде нового соединения в коллоидальный раствор; продавливая такой раствор через мелкие отверстия, получают при последующей коагуляции нити, которые затвердевают в осадительной ванне. Такой искусственный шелк по своим свойствам очень схож с натуральными растительными волокнами.

3. Нитрошелк; для придания целлюлозе растворимости, необходимой при получении нитей, ее нитруют, причем образуются нитроцеллюлозы; после образования нитей следует процесс денитрации; по своей способности окрашиваться нитрошелк приближается к животным волокнам.

4. Особое место занимает ацетатный шелк; он представляет собою целлюлозу, превращенную в эфир действием уксусной кислоты. Этот вид шелка требует особых методов крашения.

Необходимо заметить, что животное волокно, как правило, сравнительно нечувствительно по отношению к разбавленным кислотам, в то время как щелочи его разрушают; растительное волокно ведет себя как-раз наоборот.

В зависимости от красящих свойств по отношению к волокнистым материалам красители можно разбить на следующие группы: 1) основные красители, 2) кислые красители, 3) субстантивные красители, 4) протравные красители, 5) красители, проявляемые на волокне, 6) сернистые красители, 7) кубовые красители.

Основные красители представляют собою соли цветных оснований, большей частью с минеральными кислотами. Они красят животные волокна непосредственно, растительные же волокна только после протравления, т. е. обработки волокна металлическими солями или дубильными веществами, а также искусствен-

ными продуктами, обладающими свойствами дубильных веществ (например катанолом). Вискозный искусственный шелк способен окрашиваться непосредственно некоторыми основными красителями.

Кислые красители представляют собою соли цветных кислот, (кислотный остаток их имеет окраску), большей частью натриевые. Они способны окрашивать животное волокно непосредственно в кислой ванне; растительное же волокно окрашивается ими столь незначительно, что применение этого класса красителей для крашения растительных волокон невозможно.

Субстантивные красители (называемые также непосредственными, соляными и пр.) представляют собою кислые красители, обладающие определенным строением. Они отличаются тем, что в виде щелочных солей они обладают способностью окрашивать растительные волокна в нейтральной или слабощелочной ванне. Они почти всегда одновременно способны красить и животные волокна, находя таким образом применение для крашения смешанных тканей, например полушелка, полшерсти, смешанных тканей из искусственного шелка и шерсти и пр.

Протравные красители представляют собою такие красители, которые способны давать комплексные соединения с протравами (см. ниже теорию крашения). Они красят все волокна только после протравления. Отдельную разновидность протравного крашения представляет способ закрепления кислых красителей на животных волокнах посредством последующего протравления. Точно так же и субстантивные красители очень часто подвергаются после крашения последующим обработкам на волокне металлическими солями для улучшения прочностей окраски; однако в случае растительных волокон результаты получаются хуже, чем в случае животных волокон.

Проявляемые на волокне красители образуются непосредственно на волокне. При этом волокно обрабатывают поочередно отдельными компонентами, образующими краситель. Этот способ применяется в очень больших масштабах для растительных волокон (нафтол AS, черный анилин).

Сернистые красители—это красители нерастворимые в воде; они получают из органических соединений посредством обработки последних серой (отсюда и название). Сернистые красители отличаются тем общим свойством, что они почти всегда способны при обработке раствором сернистого натрия, благодаря восстановлению, растворяться в красильной бане. Продукт восстановления сернистого красителя извлекается волокном, а под влиянием последующего окисления его кислородом воздуха на волокне снова образуется краситель. Сернистые красители имеют значение только для крашения растительных волокон.

Кубовые красители представляют собою нерастворимые в воде окрашенные соединения, которые переходят в растворимые в воде соединения при восстановлении гидросульфитом. Раствор восстановленного красителя носит название куба. Это соединение обладает сродством к волокну и извлекается волок-

ном из бани. Затем кислород воздуха окисляет на волокне лейкосоединение (Leukos — бесцветный) в соответствующее окрашенное соединение. Преобладающее значение данный способ имеет для крашения растительных волокон, но применяется также и для крашения животных волокон. Индигосолями называют соли сложных эфиров лейкосоединений; последние в этом виде оказываются растворимыми в воде и извлекаются волокном. Путем последующего отщепления эфирной группы и окисления лейкосоединения с применением омыляющих и окисляющих средств краситель получают непосредственно на волокне.

Из большого количества работ по изучению процесса крашения (теория крашения)¹ в настоящее время можно вывести определенное представление об этом процессе. Силами, проявляющими себя в процессе крашения, являются:

1) химическая сила взаимодействия, примерно в том виде как она проявляется при солеобразовании,

2) силы Ван дер Ваальса, которые могут проявляться в процессе адсорбции. Под адсорбцией понимают поглощение находящегося в растворе вещества поверхностью твердого тела (твердая фаза). Возможен также и второй случай — образование твердого раствора, т. е. молекулярное проникновение твердого тела через растворенное тело (краситель) [d. i. molekulare Durchdringung des festen Stoffes durch den gelösten Stoff (Farbstoff)].

Крашение шерсти кислыми красителями, имеющее столь важное значение, может быть объяснено тем, что шерсть способна соединяться с кислотами, следовательно и с кислотой красителя, в эквивалентных количествах. Такое объяснение предполагает возникновение химической связи между волокном и красителем.

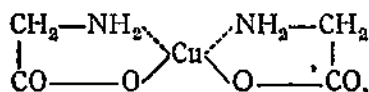
Структура волокна делает возможным полное проникновение внутрь его раствора и вместе с тем создает хорошие условия для реакции взаимного обмена. Необходимо заметить, что при этом происходит реакция между слабым основанием и сильной кислотой. То же происходит и при крашении кислыми красителями шелка: его способность связывать кислоту в три-четыре раза меньше соответствующей способности шерсти. Таким образом в случае крашения животных волокон можно говорить о химической связи, о солеобразовании вследствие сил, возникающих между атомами. Что касается действия междумолекулярных сил в этом процессе, то до сего времени участие этих сил и не отвергается полностью и не является доказанным.

¹ См. Kurt H. Meyer, Zur Chemie und Physik der Färbvorgänge, Naturwiss. 15, 129 (1927); Mellands Textilber. 6, 737 (1925); 7, 29, 805 (1926); 8, 781 (1927); 9, 573 (1928). Haller, Kolloid-Zt. 20, 127 (1917); 22, 113 (1918). Haller, Nowak, Kolloidchem. Beih. 13, 61 (1920); Haller, Eckardt, там же 30, 249 (1929). Auerbach, Mellands Textilber. 8, 160 (1927). Haller, Lehn's Färbenzig. 1914, 301; Zt. Textilind. 25, 402 (1922). Ruggli, Mellands Textilber, 10, 1536 (1929).

При крашении животных волокон основными красителями мы имеем ту же картину. Здесь химическая связь может возникать между основанием красителя и карбоксильной группой волокна.

Решающее значение для объяснения второго важного метода крашения животных волокон, главным образом шерсти, а именно протравного крашения (протравление и крашение трудно- или легкорастворимыми в воде красителями, или крашение кислыми красителями с последующим хромированием что является более важным методом крашения) имели исследования Вернера¹.

Основываясь на работе Л. Чугаева² он установил тот факт, что внутренние комплексные соединения со строением, подобным гликокольмедному соединению



только слабо или совсем не ионизованные, проявляют, с одной стороны, большую устойчивость, с другой стороны, обладают различными цветами в зависимости от природы координационно связанных групп; кроме того они отличаются трудной растворимостью или полной нерастворимостью в воде.

Если такое объяснение правильно, то все органические соединения, которые могут образовать внутренние комплексные соли, должны обладать также и протравными свойствами, если бы даже они не давали технических ценных красителей. Это действительно было доказано Вернером на целом ряде примеров; следовательно протравные красители в структурном отношении характеризуются тем, что в них находится солеобразующая и способная образовывать с металлическим атомом координационную связь группа в таком положении, что может образоваться внутренняя комплексная соль³.

Таким образом при протравном крашении животного волокна идет солеобразование между компонентами: волокно, протрава и краситель, причем амфотерный характер волокна может играть известную роль.

Значение химической связи при крашении растительных волокон (включая и искусственный шелк, представляющий собою регенерированную целлюлозу, т. е. медный и вискозный шелк) субстантивными красителями мало вероятно, если принять во внимание строение целлюлозы. Здесь преобладающее значение должен иметь адсорбционный процесс. То обстоятельство, что адсорбционный процесс, являющийся сам по себе обратимым процессом, приводит однако к прочным окраскам, т. е. устойчивым против внешних влияний, например к мытью и пр., может быть объяснено тем, что на волокне краситель пре-

¹ Werner, Ber. 41, 1082 (1908).

² Tschugaëff, J. pr. Ch. (2), 75, 153 (1907).

³ См. также работы Пфейффера: Pfeiffer, Ber. 44, 2653 (1911). Ann. 398, 137 (1913).

терпевает изменение. Последнее может состоять в том, что степень дисперсности раствора красителя в капиллярной системе, волокна уменьшается и образовавшийся коагулят вследствие своей величины не может покинуть капиллярную систему. В пользу такого объяснения говорит то обстоятельство, что многие субстантивные красители образуют коллоидальные растворы, и то, что для процесса крашения имеет значение концентрация соли. В то же время известно, какую решающую роль играет концентрация электролита в коллоидальном растворе для устойчивости такого раствора.

Для объяснения процесса крашения сернистыми и кубовыми красителями приходится сделать предположение, что продукты восстановления их адсорбируются на волокне или внутри волокна и затем под влиянием кислорода воздуха на волокне образуется в мелкораздробленном состоянии нерастворимый в воде краситель. Для кубового крашения шерсти подобное объяснение также справедливо.

То же объяснение применимо и для проявляемых красителей, которые главным образом имеют значение для крашения растительных волокон. В данном случае одна компонента, например нафтол AS, должна обладать субстантивными свойствами, т. е. фиксируется на волокне, а вторая компонента входит затем с первой в химическую связь. Также и в этом случае играет роль адсорбционный процесс.

При протравном крашении хлопка протрава адсорбируется на волокне и затем на поверхности волокна химически реагирует с красителем.

При крашении ацетатного шелка очень часто поверхность материала осторожно обрабатывают омыляющими средствами и регенерируют таким образом целлюлозу, что дает возможность применять те же способы крашения, что и для вискозного и медного шелка. В последнее время предложено много методов крашения слабыми органическими основаниями и с применением суспензий, что указывает на то, что в последнем случае идет процесс адсорбции или образования твердого раствора, что возможно только при условии особой структуры ацетатного шелка. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что все органические соединения, растворимые в укусовых эфирах, обладают родством к волокну ацетатного шелка.

Применение красителей]

В крашении. Выкраски производятся таким образом, что на определенное количество волокнистого материала (напряденной шерсти или хлопка, пряжи, кускового товара и пр.) берут определенное количество красителя. Так например для того чтобы получить 3%-ную выкраску, на 100 г волокнистого материала берут 3 г красителя. Кроме того в красильную баню вводят различные прибавки, например кислоты, для того чтобы

из красителя, взятого в виде соли, в процессе крашения выделить свободную кислоту красителя. Затем вводят также соли, которые могут задерживать или, наоборот, способствовать процессу извлечения красителя на волокно. Степень и продолжительность нагревания или обработок различными растворами устанавливается опытным путем. Различают способ крашения в неподвижной ванне (красильная баня), причем с целью получения равномерной выкраски окрашиваемый товар приводят в движение, и способ крашения в подвижной ванне, причем красильный раствор приводится в движение системой насосов или инжекторов.

В печатании. Печатание или набивка имеет целью получение окрашенного рисунка на ткани и имеет значение, в первую очередь, для хлопка и искусственного шелка, но применяется также для шерсти и шелка. Различают ручную и машинную набивку. В первом случае печатная краска, состоящая из красителя, распределенного в загустке и химических прибавках, наносится на ткань вручную с помощью специальных моделей или шаблонов, на которых имеется печатный рисунок.

При машинном печатании рисунок вытравляется на медных валах, на которые затем наносится печатная краска, после чего через валы пропускается подготовленная к печати ткань.

В производстве обоев, штукатурном и полиграфическом деле и пр. При применении в этих производствах краситель осаждается на неорганических телах, „субстратах“; при этом может происходить либо простая адсорбция либо химическое взаимодействие, например образование нерастворимой соли тяжелого металла путем взаимодействия кислого красителя с соединением тяжелого металла; наконец возможны и оба процесса одновременно. Применяемые в данном случае красители носят название пигментных красителей.

В книгопечатании и литографском деле красители затираются с маслами.

В других отраслях промышленности. Красители находят применение также и для крашения кожи, особенно как покровные лаки для кожи (пигментные красители в виде водной или какой-либо другой суспензии), наконец для крашения шкур, дерева, бумаги, пуговиц, перьев, травы, цветов, мыла, лампочек, сапожных кремов, чернил и многих других предметов. Они находят применение также в медицине ¹ (патология и терапия). Красители могут служить также и для подцвечивания пищевых продуктов, хотя во многих случаях их применение для этой цели ограничено соответствующими законами ².

Устойчивость, проявляемая в выкраске тем или другим красителем по отношению к действию воздуха, света, погоды, ветра, мытья, валки, уличной пыли, пота, кислот и щелочей, называется

¹ E. Merck, Anilinfarben in der Therapie, Wiss. Abh. № 57.

² A. Bömer, A. Juckenaack, J. Tillmans, Handbuch für Lebensmittelchemie, Bd. I, S. 1040. Berlin, Julius Springer, 1933.

прочностью. Прочность испытывается с помощью методов, установленных опытным путем¹. Часто уже по строению красителя можно кое-что предугадать относительно его прочности.

Фабрики, производящие красители, разбивают последние на классы в зависимости от их прочности. Так например в области кислых красителей для шерсти различают следующие классы:

1. Светопрочные, легко эгализирующие (т. е. равномерно и хорошо выбираемые из ванны) красители, например антралин-красители [I. G].

2. Прочные к поту и к воде, хорошо эгализирующие, красители, выдерживающие легкую стирку, например супраминовые красители [I. G], эриосолидкрасители [G], прочные ксиленовые [S] и фулласидные [Ciba] красители.

3. Красители прочные к валке и к мытью. Прочность к валке уменьшается с увеличением числа кислых солеобразующих групп в молекуле и увеличивается с увеличением молекулярного веса красителя пропорционально уменьшению растворимости красителя (например поляркрасители [Gy]).

Относительно обозначения кубовых красителей смотри отдел антрахиноновых кубовых красителей.

Применение красителей в фотографии в качестве сенсibilизаторов и десенсибилизаторов

Главная составная часть фотографического слоя, желатин или коллодий с бромистым серебром, чувствительна только к синим и фиолетовым лучам (ниже $4800 \text{ \AA}$). Для устранения этого очень старого недостатка в фотографии стали применять красители, так называемые сенсibilизаторы² (H. W. Vogel, 1873 г.), которыми пропитывают фотографический слой. Различают сенсibilизаторы для зеленых, желтых и оранжевых лучей ($4800\text{--}6200 \text{ \AA}$), так называемые ортохроматические сенсibilизаторы, и для красных и инфракрасных лучей ($6200\text{--}9100 \text{ \AA}$). Панхроматическими сенсibilизаторами называют такие, которые придают фотографическим эмульсиям чувствительность для всех лучей, видимых глазом.

С введением в практику таких сенсibilизаторов было устранено ложное воспроизведение окраски, что имеет большое значение для новейшей практической и научной фотографии (для авиации, спектроскопических снимков, астрономических исследований, исследований в области строения атома, снимков в темноте и при красном свете).

¹ Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung von Färbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide, Viscose-Kunstseide und Acetatseide. Издано комиссией по прочности при специальной группе красочной и текстильной промышленности при Немецком обществе химиков, 6-е изд., 1932 г.

² E. Angerer, Wissenschaftliche Photographie, Leipzig, 1931. J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, III, 3, Halle, 1932. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 8, 406 (1931), 2-е изд.

Красители сенсibilизируют для тех цветов, которые они абсорбируют. Максимум сенсibilизации сдвинут по сравнению с максимумом светопоглощения приблизительно на $170\text{--}200\text{ \AA}$ в направлении волн большей длины. Химический характер красителей — частью кислый (например фталеины), частью основной (цианины). Сенсibilизаторы имеются почти во всех классах красителей, но получили значение главным образом цианиновые красители. Все новые сенсibilизаторы обладают общим свойством — непрочностью к свету, что делает их непригодными для целей крашения (цианиновые красители). Механизм сенсibilизации сформулирован на основании квантовой теории И. Франком¹ следующим образом: „краситель принимает на себя энергию длинноволновых лучей, равную $h\nu$, и отдает ее молекуле бромистого серебра в виде энергии колебания. Под влиянием последней бромистое серебро, так же как и от тепловых движений, диссоциирует на Ag и Br^* “.

Количество красителя, способное проявлять сенсibilизирующее действие, крайне ничтожно (для цианиновых красителей — $2\text{--}10\text{ мг}$ на 1 кг эмульсии). Избыток понижает общую чувствительность пластинки, главным же образом цветную чувствительность. Практически сенсibilизация осуществляется таким образом, что к эмульсии прибавляют сенсibilизатор, растворенный в воде (например $1:1000$), или же сухую пластинку опускают в ванну с раствором сенсibilизатора. Пластинки, обработанные в ванне, обладают значительно большей чувствительностью, но сохраняют свою устойчивость только в течение короткого времени (нескольких дней)².

В противоположность сенсibilизаторам некоторые красители способны настолько понижать светочувствительность фотографического слоя после освещения и перед проявлением, что проявление обработанных ими фотографических пластинок возможно при желтом или светлокрасном свете (Lüpro-Cramer). Такие красители называются десенсibilизаторами³. К ним принадлежат красители ряда сафранинов (E. König) и класс пинакриптолов.

Красочная промышленность

Первые искусственные красители начали производиться в Англии фирмой Perkin & Sons в Гринфорд-Грин (Greenford-Green) близ Лондона (мовеин Перкина) в 1857 г. и во Франции фирмой Renard freres et Frank в Лионе (фуксин) в 1859 г. Основание немец-

¹ Franck, Zt. Physik 9, 259 (1922).

² Новые сенсibilизаторы для инфракрасного (Eastmann Kodak Co) с максимумом при $9400\text{ \AA}$ и способностью сенсibilизировать до $12000\text{ \AA}$ (ксеноцианин) обладают столь незначительной устойчивостью, что такие пластинки в Европе не изготавливаются; Phot. Ind. 80, 482 (1932).

³ Относительно химического механизма реакций, имеющих место у сенсibilизаторов и десенсibilизаторов, см. Kuhn, Winterstein, Ber. 65, 1737 (1932).

ких фабрик относится приблизительно к 1860 г. Дальнейшие успехи красочной промышленности зависели почти исключительно от достижений немецких исследователей, а также от использования этих достижений немецкими фабриками по производству красителей из каменноугольного дегтя. Причины того, почему перед мировой войной германская красочная промышленность занимала неоспоримо первенствующее положение на мировом рынке, лежат в том, что химическое исследование в Германии своевременно подвергло научной разработке химию красителей. Благодаря тесному контакту с фабриками, которые также стремились организовать у себя научные лаборатории, перед исследователями-химиками все время открывался ряд новых идей. И если некоторые частности, открытые на фабриках и имеющие большую ценность, остаются в секрете, то все-таки всякое значительное открытие разъясняется в существенных чертах совместно с известными учеными исследователями. Выдающийся успех, достигнутый таким путем, был обеспечен благодаря превосходной организации фабрик и опытности торговых представителей, протянувших свои нити через весь мир.

Немалое значение в успехах имело также и целесообразное германское патентное право, которое в отношении химической продукции знает только патент на способ получения, а не на самое вещество, так что исследования в области улучшения способов получения не парализовались из-за неразумной защиты права на производство какого-либо вещества. Главнейшими немецкими фабриками до объединения в один концерн были:

Акционерное общество анилиновой промышленности в Берлине [А];
Баденская анилиново-содовая фабрика в Людвигсгафене на Рейне [В];
химическая фабрика Гризгейм Электрон, завод Элэр в Оффенбахе на Майне, главная контора — во Франкфурте на Майне [Gr E];
химические фабрики Вейлера-тер-Меер в Юрдингене на Рейне [t-M];
красочные фабрики б. Фридрих Байера и К^о в Леверкузене на Рейне [By];
красочный завод Мюльгейм на Майне, б. Леонгард и К^о в Мюльгейме на Майне [L];
красочные заводы б. Мейстер, Люцнус и Брюнинг в Гехсте на Майне [M]
Акционерное общество Калле и К^о в Бибрихе на Рейне [K];
Леопольд, Кассела и К^о в Франкфурте на Майне [C].

Ныне эти фабрики объединены в один концерн I. G. Farbenindustrie A.-G. [I. G]. Красители вырабатываются в Гехсте на Майне, Леверкузене на Рейне, Майнкуре, Людвигсгафене на Рейне и Вольфене

В Швейцарии находятся:

анилиновая и экстрактная фабрики б. Гейги в Базеле [Gu];
химическая фабрика б. Сандоц в Базеле [S];
красочные заводы б. Дюран, Гюгеней и К^о в Базеле [DH];
Акционерное общество химической промышленности в Базеле [Ciba].

В Англии:

Имперская химическая промышленность в Лондоне [I. C. I.].

Во Франции:

Национальная компания красящих веществ и химических продуктов, основанная Кюльманиом, в Париже [Ku];

В Америке:

Объединенное производство анилина в Нью-Йорке (ответвление фирмы I. G.). Ньюпортские химические заводы в Пассэик, штат Нью-Джерсей; Дю-пон де Немур и К^о в Вильмингтоне [d. P.].

Национальная анилиновая и химическая компания в Нью-Йорке.

Фабрики красителей были основаны также и в других странах. Промышленности германская, швейцарская английская, французская, итальянская, испанская и польская соперничают друг с другом за мировое господство и за рынки ¹.

Приведенные в скобках обозначения применяются для сокращенного обозначения фабрик ².

Красители поступают в продажу под определенной фабричной маркой, которая остается все время постоянной, так что красильщик с одним и тем же количеством красителя получает всегда одинаковый тон. Это достигается тем, что при получении в производстве более концентрированных партий краситель разбавляют прибавками (поваренной солью, глауберовой солью), более слабые партии улучшают прибавлением более крепких. Буквенные обозначения после наименования красителя часто указывают на оттенок; так синий R, 2R, 3R означает красноватосиний цвет, буква G — сокращенное название желтоватый, B — синеватый. Обозначение W указывает на краситель для шерсти, HW — на краситель для полушерсти, S — на наличие сульфогруппы или бисульфитного соединения ³.

Основные красители несмотря на чистые яркие тона в последние десятилетия потеряли свое техническое значение вследствие более высоких требований в отношении прочностей к свету и мытью. Велик спрос на кислые красители для шерсти, особенно на так называемые хромируемые красители (с последующей обработкой на волокне) и на непосредственно окрашивающие хлопок азокрасители и сернистые красители, которые обладают во многих областях своего применения удовлетворительной прочностью. Протравные красители для хлопка в последнее время в значительной степени вытеснены красителями группы нафтола AS. Наконец кубовые красители (класс индантиренов) получают все большее значение несмотря на свою сравнительно высокую цену.

Стоимость мировой годовой продукции красителей составляет около 700 млн. марок.

¹ Ch. Ztg. 57, 368 (1933).

² Перечисление всех фабрик смотри в книге: Schultz, Farbstofftabellen, 7-е изд., I, IX и сл., Berlin, 1931.

³ R — начальная буква слова rot (красный),

G — " " " gelb (желтый),

B — " " " blau (синий),

W — " " " Wolle (шерсть),

[HW — " " " Halbwole (полушерсть),

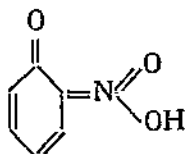
S — " " " Säure (кислота).

НИТРОКРАСИТЕЛИ

Строение и значение

Введение нитрогрупп в бензольное ядро перемещает область поглощения света в видимую часть спектра. Бесцветный бензол переходит в слабожелтый нитробензол; 1-нитронафталин желтого цвета. Но только со вступлением в молекулу ауксохромных групп получают соединения, способные красить; так, в качестве красителей применяются только такие нитрованные фенолы, которые содержат нитрогруппу в *o*-положении к гидроксильной.

Нет необходимости в правдоподобном предположении, что *o*-нитрофенол имеет таутомерное строение



хотя Ганчу¹ удалось получить в незначительном количестве из серебряных солей нитрофенолов (действием галоидного алкила) очень легко диссоциирующие эфиры, которые были окрашены в отличие от своих изомеров.

Техническое значение всей рассматриваемой группы красителей заключается в окрасках чистожелтого цвета; при этом нужно учитывать недостаток почти всех этих красителей — незначительную прочность на животных волокнах. Повидимому под влиянием света постепенно идет восстановление нитрогруппы в азоксигруппу —N=N— или в азогруппу —N=N— , что



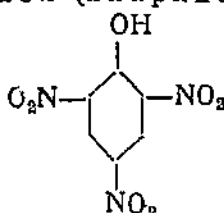
вызывает изменение окраски в сторону коричневого цвета².

¹ Hantzsch, Gorke, Ber. 39, 1073 (1906). Hantzsch, Ber. 40, 330 (1907). Hantzsch, Voigt, Ber. 45, 85 (1912).

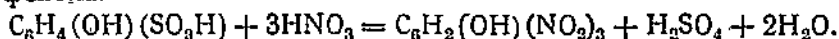
² Seyewetz, Mounier, C. r. Acad. Sci. Paris 185, 1279 (1928).

Отдельные красители

2,4,6-Тринитрофенол (пикриновая кислота)

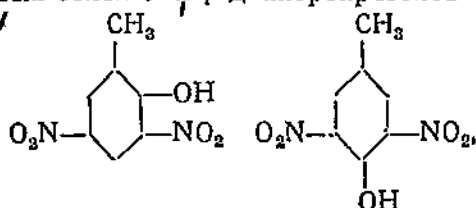


Пикриновая кислота является старейшим технически применяемым синтетическим органическим красителем, впервые полученным в 1771 г. Вульффе из индиго действием на него азотной кислоты. В 1842 г. Лоран выяснил строение красителя и получил его из фенола. Лучшим способом получения оказалось действие азотной кислоты на *o*- и *p*-фенолсульфокислоты, у которых сульфогруппа и соответствующие атомы водорода легче замещаются на нитрогруппы, чем водородные атомы у фенола:



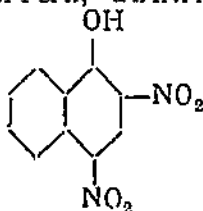
Применение пикриновой кислоты как кислого красителя для шелка и шерсти сильно упало вследствие плохой прочности окрасок к свету и мытью. Она имеет значение как полупродукт в производстве пикраминовой кислоты.

Оранжевый Виктория (суррогат шафрана) является смесью натриевых солей *o*- и *p*-динитрокрезолов



получаемых обработкой неочищенного крезола азотной кислотой. Этот краситель применялся для подкрашивания пищевых продуктов, но вследствие ядовитости в настоящее время его применение запрещено. Калиевая соль *o*-соединения служит средством против гусениц вредителей деревьев и домового гриба (Антинонин [By]).

Желтый Марциуса (нафтиламинный желтый, нафталиновый желтый, анилиновый желтый):

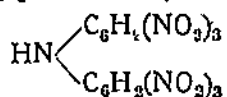


2,4-динитронафтол впервые был получен Марциусом действием азотной кислоты на 1-диазонафталин, но может быть получен и непосредственным нитрованием 1-нафтола. Чтобы избежать при этом окислительных процессов, выгоднее сначала перевести 1-нафтол действием серной кислоты в 1-нафтол-2,4-дисульфокислоту и затем заместить сульфогруппы на нитрогруппы действием азотной кислоты. Краситель в противоположность пикриновой кислоте не имеет горького вкуса и употребляется для подкрашивания пищевых продуктов. Применению красителя для крашения шерсти мешает его плохая растворимость, а также способность возгоняться с окрашенного волокна при нагревании (от утюга). Поэтому желтый Марциуса находит еще применение только для крашения полушерсти и полушелка, так как равномерно окрашивает оба волокна.

Нафтоловый желтый S, 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислота (Каро, 1879 г.).

По своему оттенку он почти не отличается от желтого Марциуса, но не возгоняется с волокна и является наиболее употребительным нитрокрасителем для крашения шерсти и шелка. Применяется так же для подцвечивания пищевых продуктов. Непосредственное сульфирование желтого Марциуса не практикуется; сначала 1-нафтол подвергают действию серной кислоты до тех пор, пока в молекулу не вступят три сульфогруппы; при этом одна из них вступает во второе ядро (предпочтительно в положение 7); затем полученную сульфокислоту нитруют. При нитровании две сульфогруппы замещаются на нитрогруппы, а третья (в положении 7) — остается.

Изомерные динитронафтолсульфокислоты из 2-нафтол-8-сульфокислоты (кроцеиновый желтый) и из 2-нафтол-4,8-дисульфокислоты слишком дороги. Это касается и тетранитро-1-нафтола (гелиохризин; солнечный золотистый [M]). Из прочих нитрокрасителей, имевших некоторое время применение, назовем палатиновый оранжевый [B] (тетранитро-4,4'-диоксидифенил), салициловый желтый (нитробромсалициловая кислота) и аураницю (гексанитродифениламин):

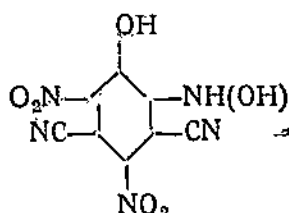


От применения последнего красителя отказались из-за его раздражающего действия на кожу.

Продукты взаимодействия цианистого калия с нитро- и динитрофенолами интенсивно окрашены и называются пурпуратами.

Констатируется, что вступление одного или двух нитрильных остатков в динитрофенолы (реагируют только те, где нитрогруппы стоят в мета-положении) сопровождается восстановлением одной нитрогруппы в нитрозо- или гидроксиламиновую группу.

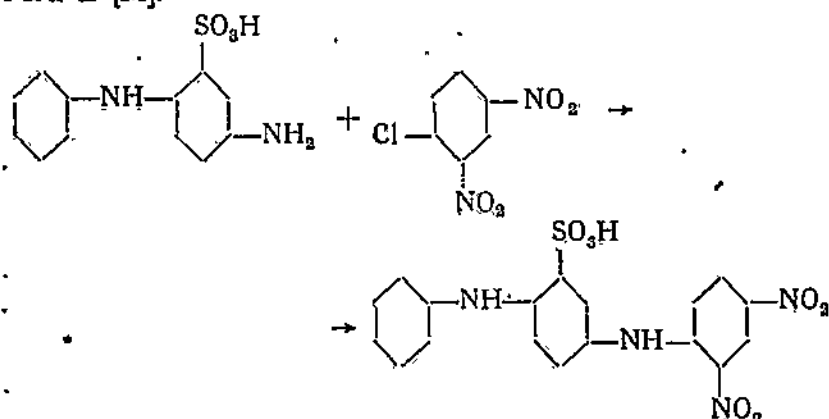
- Сюда относится изопурпуровая кислота, которая получается из пикриновой кислоты. Изопурпуровой кислоте приписывают следующее строение:



Аммонийная соль ее некоторое время продавалась под названием гранатовый коричневый.

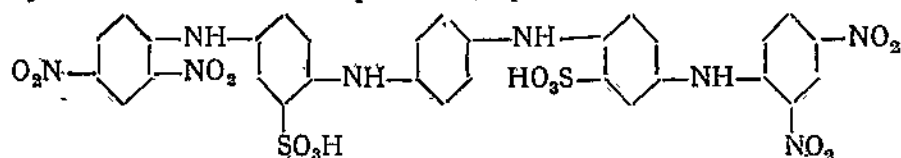
Хорошее сродство к шерстяному волокну и прочность к щелочам и свету обнаруживают желтые (до коричневых) нитрокрасители, получаемые действием динитрохлорбензола на аминок- и диаминодифенил- или фенилнафтиламиносульфокислоты. Они идут главным образом для смесовых марок.

Примером таких красителей¹ может служить амидожелтый E [M]:



Затем амидонафтол коричневый 3G. [I. G.] и эрио-прочножелтый AE [Gy].

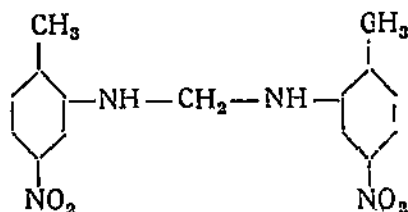
Сходен с ними полярный желто-коричневый [Gy]², представляющий собой краситель, прочный к валке:



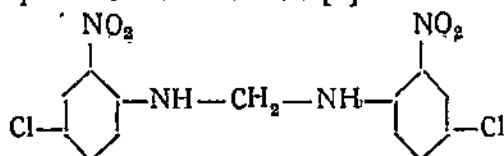
¹ Более новые красители: герм. пат. 436943 [I. G.] F. 16, 816 и доп. пат. 447015 [I. G.], F. 16, 818; герм. пат. 504247 [I. G.] F. 17, 926 (также крашение на ацетатном шелке); англ. пат. 377814 [Gy], (h. Zbl. 1932, II, 3165.

² См. герм. пат. 455033 [I. G.] F. 16, 815.

Нитрокрасители находят применение также и в лаковой промышленности. Сюда относится: пигмент хлорин GG [M]:



и литоль прочножелтый GG [B]:

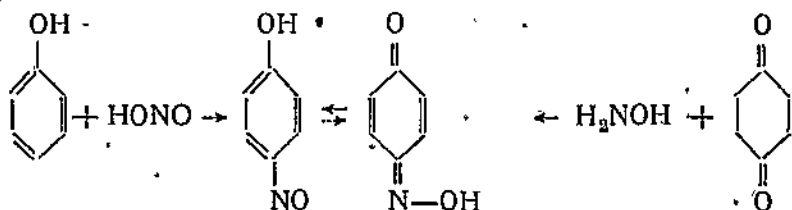


Они получаютс^я взаимодействием соответствующих аминов с формальдегидом и обладают чистым желтым оттенком. В настоящее время по прочности они уступают желтым ганзакрасителям.

ХИНОНОКСИМОВЫЕ КРАСИТЕЛИ (НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ)

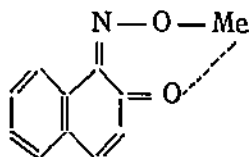
Образование и строение

Действие азотистой кислоты на фенолы приводит к тем же соединениям, которые получаются из хинона при действии на него гидроксиламина:



Здесь имеет место таутомерия, аналогичная таутомерии оксиазосоединений и хинонгидразонов (см. ниже), так что на основании метода получения нельзя судить о строении соединения.

Представление о строении можно вывести на основании цвета соединения. Нитрозофенол слабожелтого цвета, в то время как нитрозогруппа является сильным хромофором, вызывающим появление зеленой окраски уже при вступлении в бензол. Таким образом кажется вероятным, что рассматриваемые соединения являются хиноноксимами. С этим совпадают и красильные свойства соединений. Именно, находят применение только *o*-хиноноксимы, потому что они способны давать на волокне с окислами металлов нерастворимые цветные лаки, которые представляют собой не что иное, как внутренние комплексные соли хиноноксимов, например:



и обнаруживают некоторое сходство с оксикетоновыми протравными красителями. Хорошая прочность к мытью и свету согласуются с таким взглядом.

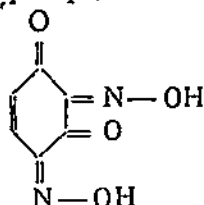
Получение

o-Хиноноксимы получают действием нитрита натрия на фенолы в присутствии минеральной кислоты. В то время как 2-на-

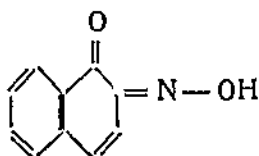
фтол при этом дает краситель 1-нитрозо 2-нафтол или его таутомерную форму, из фенола образуется не имеющий значения *p*-нитрозофенол, из 1-нафтола смесь 1-нитрозо-4-нафтола с применяемым в крашении 2-нитрозо-1-нафтолом. С железными солями соединения дают зеленые лаки, с хромовыми солями — коричневые.

Отдельные красители

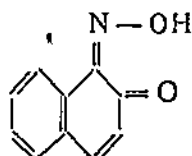
Зеленый прочный О [М] (зеленый эльзасский, резорциновый зеленый) представляет собой динитрозорезорцин и получается из резорцина:



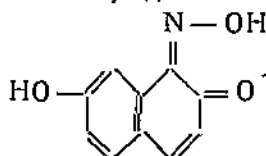
Гамбины получают из 1- и 2-нафтолов посредством нитрования. Гамбин R представляет собой 2-нитрозопроизводное 1-нафтола:



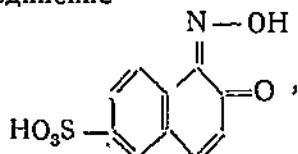
Гамбин Y (Виридон FE [М]) является производным 2-нафтола:



Гамбин В получается из 2,7-диоксинафталиина:



Наконец упомянем о нафтоловом зеленом В. Он получается обработкой 2-нафтол-6-сульфокислоты азотистой кислотой; образуется соединение



переходящее с хлорным железом в соль, которую можно рассматривать как комплексное соединение железа. Благодаря присутствию сульфогруппы краситель растворим в воде и применяется как кислый краситель для шерсти, в то время как все другие красители этой группы находят применение лишь в печати.

Хиноноксимные красители находят применение и как лаковые красители, например железная соль 1-нитрозо-2-нафтола под названием пигмент зеленый В [В] и продукт, получаемый окислением незамещенной или замещенной хлором в β -положении 1,2-нафтилендиаминсульфокислоты с железной солью (Ганза зеленый Г [М]).

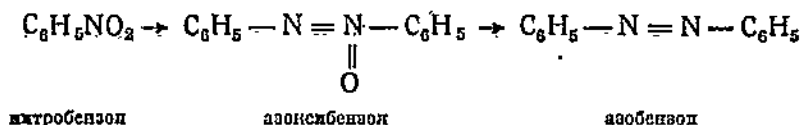
АЗОКРАСИТЕЛИ

ОБЩИЙ ОБЗОР

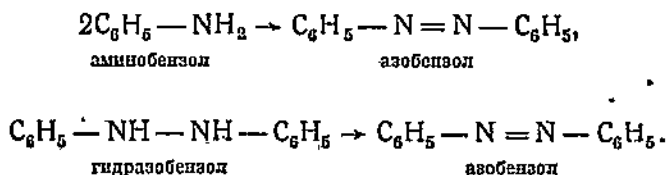
Определение понятия; образование

Азокрасители содержат по крайней мере одну так называемую азогруппу $—N=N—$, состоящую из 2 атомов азота, связанных друг с другом двойной связью. Один из входящих в азогруппу атомов азота всегда бывает связан с ароматическим ядром; второй атом азота связан или со вторым карбоциклическим или с каким-либо гетероциклическим остатком. Азогруппа может соединяться с самыми разнообразными радикалами; поэтому указанная группа красителей имеет большое количество представителей и является одной из важнейших в химии красителей. Простейшим соединением ароматического ряда, содержащим азогруппу, является азобензол $C_6H_5—N=N—C_6H_5$. Простейший азокраситель получается при введении в азобензол гидроксила или аминогруппы.

Азосоединения получают из нитро- или азоксисоединений при осторожном щелочном восстановлении, например

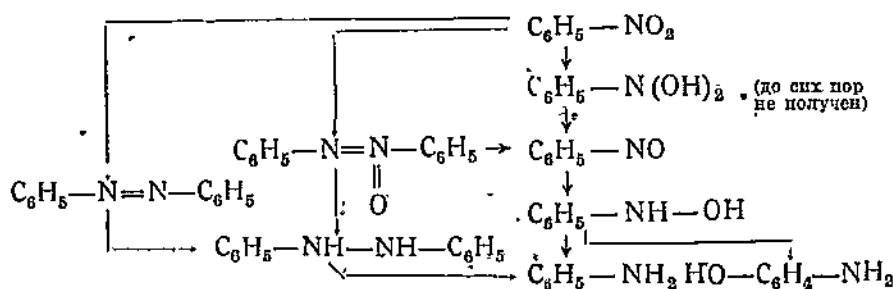


или из аминосоединений и гидразосоединений окислением, например:

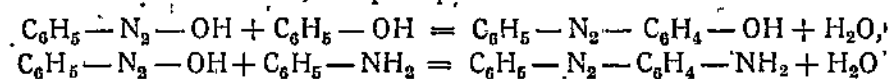


Вследствие этого азосоединения оказываются одним из звеньев ряда соединений, образуемых при восстановлении нитропроизводных и получаемых в зависимости от избранных

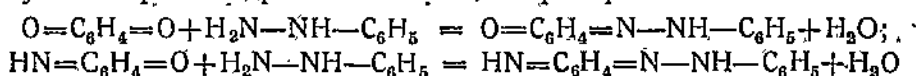
условий опыта. Соотношения, имеющие здесь место, хорошо выражены в схеме восстановления Габера:



Описанные выше способы образования азосоединений не находят применения для технического получения азокрасителей и только в очень немногих случаях аминокрасители подвергаются окислению в диазосоединения¹. Единственным методом получения азосоединений в большом масштабе, приводящим к образованию окси- или аминокрасителей, является метод соединения диазосоединений с каким-либо фенолом или амином с одновременным отщеплением воды. Этот процесс носит название азосочетания, например:



Совершенно те же соединения получаются при действии хинонов или хинониминов на фенилгидразины; при этом должны получаться фенилгидразоны хинонов, например:



Здесь мы имеем случай таутомерии, о которой подробнее будет сказано ниже. Второй способ получения имеет техническое значение только для тартразина (см. ниже), получаемого из диоксивинной кислоты и сульфокислоты фенилгидразина.

Из уравнения образования азокрасителя из диазотированного амина, с одной стороны, и фенола или амина, с другой, видно, что начальной стадией в получении азокрасителей является получение диазосоединений.

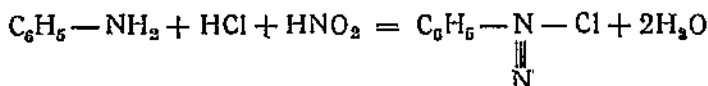
Диазосоединения

Диазосоединения были впервые получены П. Гриссом² (1858 г.); в настоящее время они образуют один из важнейших классов промежуточных продуктов.

¹ Относительно получения *o*-диазосоединений из *o*-амино-азосоединений и нитробензола см.: Rouggl, Courtin, *Helv.* 15, 81 (1932).

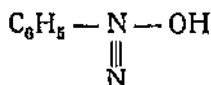
² См. некролог, посвященный Гриссу (Hofmann, Fischer u. Caro), *Ber.* 24, R., 1007 (1891).

Если на соли первичных ароматических аминов действовать азотистой кислотой, то с отщеплением воды получаются диазониновые соединения, которым на основании их электролитической проводимости и криоскопического поведения необходимо приписать структуры, подобные солям аммония:



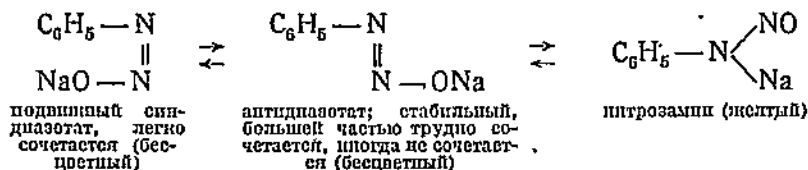
Поэтому эти соединения получили наименование диазониновых солей.

Действием окиси серебра из диазониновых солей удастся получить свободные гидраты диазонинов, например



отличающиеся большой неустойчивостью. Они легко перегруппировываются из соединения $\text{R}-\text{N}(\text{OH})-\text{N}$ в соединение $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$.

Согласно теории Ганча¹, получившей почти всеобщее признание, эти продукты превращения стереоизомерны и могут существовать в трех формах:



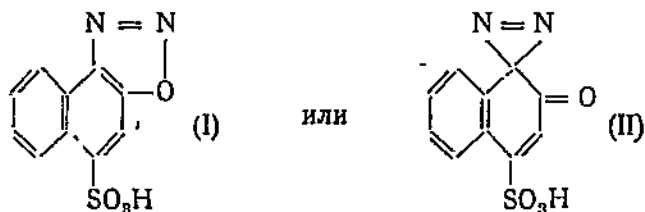
Способность diazotata легко переходить в устойчивый нитрозамин имеет техническое значение; этим пользуются для проявления азокрасителей на волокне (стр. 93). Простейшие diazosоединения, например из анидина и толуидина, легко разлагаются. Устойчивость diazosоединений возрастает при наличии отрицательных заместителей и с увеличением молекулярного веса. Так например diazosоединение *p*-нитроанилина устойчивее соответствующего соединения анилина, diazosоединения аминоантрахинонов весьма устойчивы. Diazosоединения сульфаниловой и нафтионозой кислот в высшей степени устойчивы, так как в данном случае имеет место образование внутреннего ангидрида.

¹ Hantzsch, Reddell, Die Diazoverbindungen, Berlin, Julius Springer 1921. Следует упомянуть о возможности представления нормальных diaзогидратов по Анджели в виде $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(=\text{O})=\text{NH}$ или $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{NH}=\text{O}$; при этом допускается структурная изомерия между *p*-diazогидратом и *i*-diazогидратом: Исчерпывающая литература реферирована в статьях об успехах химии красителей в Ch. Ztg. за годы с 1927 до 1932.

В технике диазосоединения почти всегда получают в водных растворах и тотчас же подвергают дальнейшей переработке ¹.

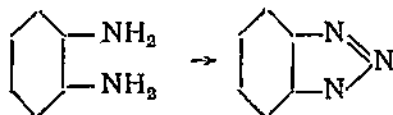
Вместо газообразной азотистой кислоты употребляется нитрит натрия; раствор этой соли при размешивании приливают к раствору или суспензии первичного амина в соляной или какой-либо другой кислоте при более или менее сильном охлаждении, кончая прибавление тогда, когда будет констатировано наличие свободной азотистой кислоты. Скорость течения реакции диазотирования бывает различной. Анилин диазотируется медленнее, чем например сульфаниловая кислота.

Диазотирование 1,2- и 2,1-аминонафтолсульфокислот должно производиться в присутствии медных и цинковых солей и в отсутствии свободной минеральной кислоты, так как при нормальном диазотировании наступают явления окисления. Особенно важное значение имеет диазотирование 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (применяемой для изготовления светочувствительной бумаги „Озалит“). При детальном изучении оказалось, что здесь образуются соединения типа диазоангидрида (I) или хиноназида ² (II)

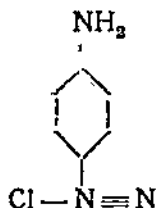


Первичные диамины при действии нитрита ведут себя следующим образом:

o-Диамины образуют азиминосоединения (бензотриазолы)

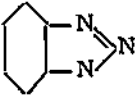
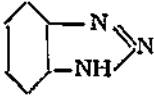


p-Диамины при диазотировании лишь с трудом дают бис-диазосоединения, легче — диазосоединения, например:



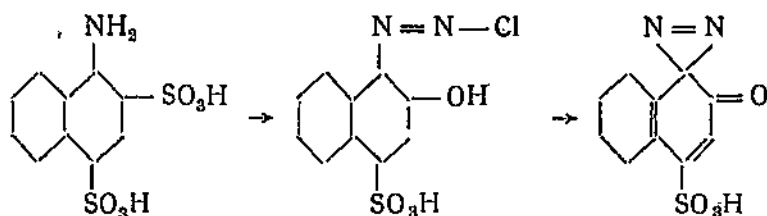
¹ Диазотирование слабоосновных аминов можно производить например действием нитрита натрия на их растворы в концентрированной серной кислоте.

² J. Schmidt, W. Maier, Ber. 64, 767 (1931). Kling, Schmutz, C. r. Acad. Sci. Paris 194, 1585 (1932).

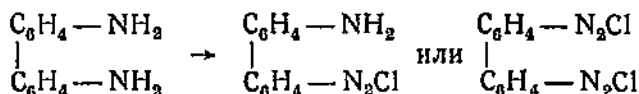
Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
46	9 стр.		

m-Диамины можно диазотировать в присутствии сильных кислот, ибо в отсутствии таковых образующееся диазосоединение тотчас реагирует с неизменным еще диаминном и образует краситель (например Бисмарк коричневый). У диаминов, содержащих аминогруппы в различных ядрах, также может наступить взаимодействие, в зависимости от места расположения аминогрупп.

Амины, содержащие две отрицательные группы, обладают тем свойством, что при диазотировании одна из таких групп легко замещается на гидроксильную группу:



Бензидин и его гомологи можно диазотировать или переводить в бисдиазосоединение, например:



В некоторых случаях, когда при диазотировании диамин имеет место взаимодействие диазо- и аминогруппы, можно во избежание этого получить моноацетильное соединение диамин, диазотировать последнее, сочетать с фенолом или амином, отщепить ацетильную группу в полученном азокрасителе и диазотировать его в свою очередь.

Наконец можно применять нитроамины, диазотируя их и сочетая; нитрогруппу в образовавшемся азокрасителе можно восстановить посредством слабого восстановителя, затем снова диазотировать и сочетать. В то время как *p*-аминоазосоединения могут нормально диазотироваться и после диазотирования сочетаться, *o*-аминоазосоединения удастся продиазотировать только в отдельных случаях¹. Сочетание таких диазосоединений также идет трудно. Поэтому техническое значение в качестве промежуточных продуктов имеют только *p*-аминоазосоединения.

Образование азокрасителей из диазосоединений

Реакция сочетания протекает при замещении одного водородного атома в ядре фенола или амина на остаток диазосоединения.

Диазотируемое основание носит название диазотируемой составляющей или диазосоставляющей, а соединение,

¹ Ruggli, Courtin, Helv. 15, 75 (1932).

с которым происходит сочетание, называют азосоставляющей.

Вместо фенолов или аминов находят применение также гетероциклические соединения, например производные паразолона, анилид ацетоксусной кислоты и пр., поскольку они способны давать знольные соединения.

Равно удается и многократное вступление азогрупп в фенолы и амины. Таким образом образуют ди-, три- и полиазокрасители, в зависимости от числа азогрупп, которые вступают в краситель.

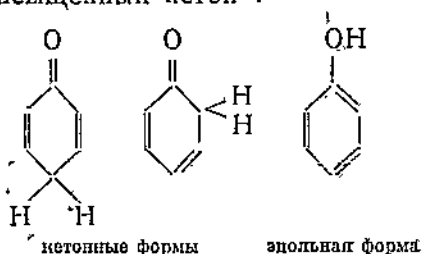
Для аминов и фенолов можно установить общее правило, что вступление азогруппы в ядро происходит в *p*-положение по отношению к OH или NH₂-группам, а при занятом *p*-положении в *o*-положение. Хотя эта закономерность только приблизительная, так как большей частью при *p*-замещении образуется также небольшое количество изомерного *o*-азокрасителя, если *o*-положение не занято. Количество образующегося изомера изменяется в зависимости от условий опыта¹.

Скорость, с которой происходит сочетание, зависит как от диазосоставляющей, так и от азосоставляющей. Диазоставляющие, содержащие отрицательные группы, как например диазосоединение *p*-нитроанилина, сочетаются быстро. Резорцин и *m*-фенилендиамин представляют собою азоставляющие, сочетающиеся очень быстро и хорошо. Вообще способность к сочетанию у различных составляющих весьма различна.

Сочетание с фенолами

В общем случае у фенолов само сочетание проходит в содовых растворах или в растворах едких щелочей. Но для каждого отдельного случая необходимо подбирать наиболее подходящие условия.

Для самого фенола характерно, что он легко вступает в реакцию с самыми различными соединениями. Тиле², на основании этого сделал предположение, что фенол может реагировать так же, как изомерный ненасыщенный кетон³:



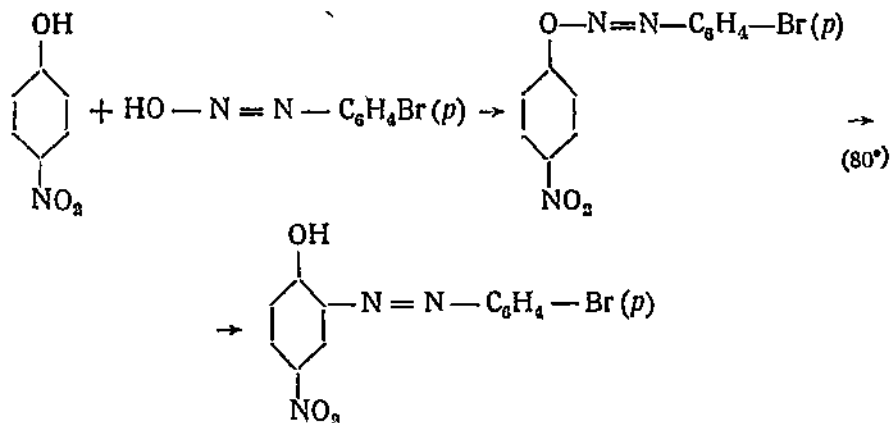
¹ Gattermann, H. Liebermann, Ann. 393, 193 (1911).

² Thiele, Ann 306, 129 (1899).

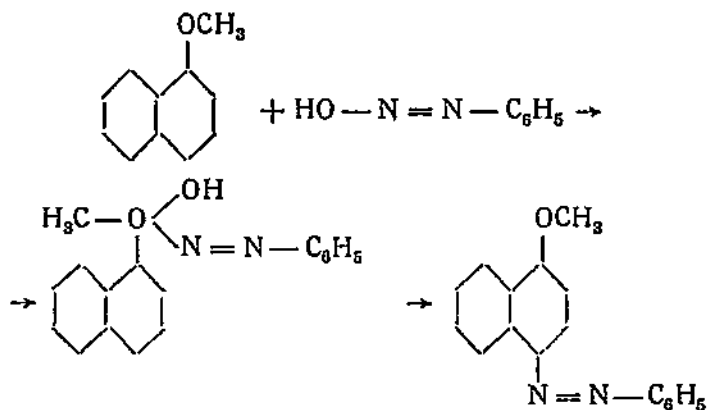
³ См. также Hinshe lwood, J. Chem. Soc Lond. 115, 1180 (1919) и K. H. Meyer, Elbers, Ber. 54, 337 (1921).

Следовательно возникает вопрос, сочетается ли фенол в кетонной или энольной форме.

Димрот¹ на нескольких примерах показал, что в тех случаях, когда получаются сравнительно устойчивые изомерные кетонная и энольная формы, сочетается только одна энольная. Он получил кроме того для некоторых фенолов как промежуточный продукт² кислородный эфир в соответствии с общей формой:



Наблюдение К. Г. Мейера³, что эфиры фенолов сочетаются с диазосоединениями, не противоречит толкованию роли кислородных эфиров вообще как промежуточных продуктов, если принять во внимание четырехвалентность кислорода:



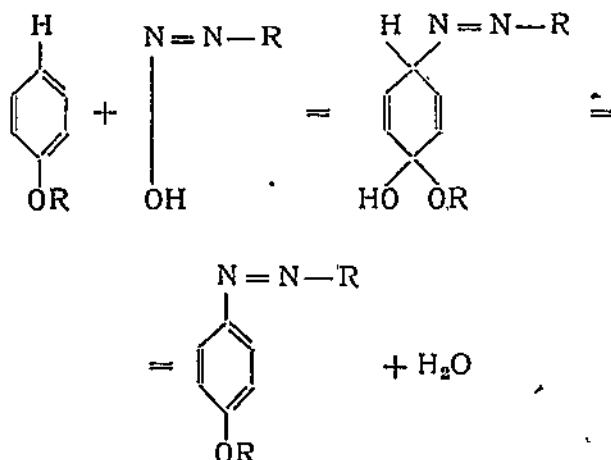
¹ Dimroth, Ber. 40, 2404 (1907). Dimroth, Hartmann, Ber. 40, 4460 (1907) 41, 4012 (1908). См. также Dimroth, Leichtlin, Friedemann, Ber. 50, 1534 (1917).

² Dimroth, Hartmann, Ber. 41, 4012 (1908).

³ K. H. Meyer, Ann. 398, 55 (1913). K. H. Meyer, Leonhardt, Ann. 398, 75 (1913).

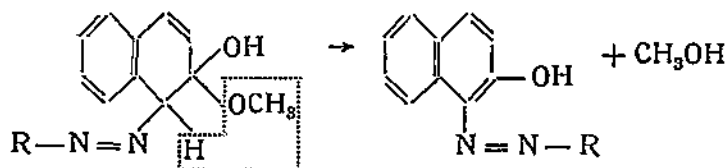
При более детальном изучении процесса сочетания однако оказалось, что во многих случаях ¹ сочетание с эфирами не происходит. Ауверс ² кроме того нашел, что среди фенольных эфиров (он сочетал с диазотированным *p*-нитроанилином в уксуснокислой среде) только такие одноядерные фенольные эфиры способны к сочетанию, у которых в *m*-положении к эфирной группе стоит алкильная группа и кроме того имеется свободное *p*-место.

К. Г. Мейер предложил другую схему течения реакции:



Согласно такому представлению диазосоединения сначала присоединяются по месту двойных связей, у которых способность присоединения сильно возрастает от вступления HO- и CH₃O-групп.

Затем Ауверс нашел, что метиловый эфир 2-нафтола при сочетании способен отщеплять метиловый спирт, что согласуется с объяснением Мейера ³:

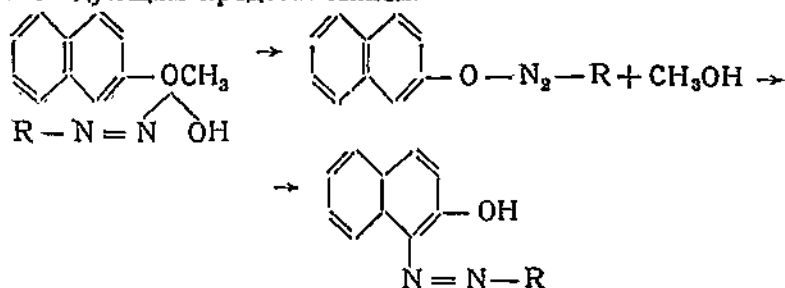


¹ K. H. Meyer, Irschick, Schlösser, Ber. 47, 1741 (1914). K. H. Meyer, Leonhardt, Ann. 398, 66 (1913).

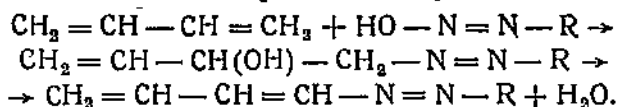
² Auwers, Michaelis, Ber. 47, 1281 (1914). Auwers, E. Borsche, Ber. 48, 1716 (1915).

³ См. также: Kagger, Ber. 48, 1403 (1915).

и со следующим представлением:



При допущении такого первичного присоединения к кислороду хорошо объясняется и количественное различие в способности сочетания у фенолов, потому что у более нагруженного кислорода алкоксигруппы остается меньше остаточного сродства, чем у кислорода гидроксильной группы. Открытый К. Мейером¹ факт, что ненасыщенные углеводороды того же ряда (например бутadiен), также и ароматические (например мезитилен), способны к сочетанию, показывает, что в этом случае только одни двойные связи являются посредниками при сочетании.



Поскольку обе теории кажутся правдоподобными, не может быть единого объяснения течения реакции сочетания².

При техническом получении весьма важно подобрать такие условия, при которых первоначально образовавшиеся продукты присоединения по возможности быстро и количественно переходят в азосоединения.

Далее, если принять во внимание теорию сопряженных двойных связей, то становится ясным, почему наиболее благоприятно вступление азогруппы в *p*-положение к гидроксильной группе (1,4-) и если *p*-положение занято, то речь может идти только об *o*-положении (1,2-), в то время как вступления в *m*-положение (1,3-) никогда не наблюдается. Из рассмотрения строения бензольного кольца

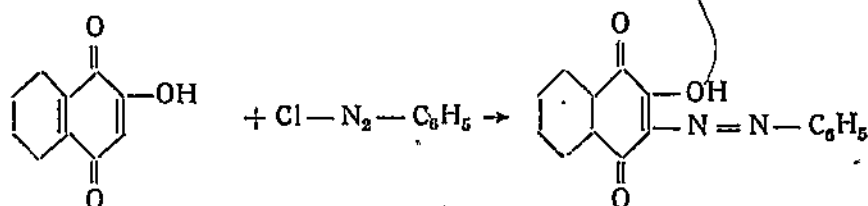


вытекает, что, начиная от заместителя (OH) в положении 1, двойные связи можно рассматривать как сопряженные связи,

¹ К. Н. Meyer, Ber. 52, 1471 (1919); К. Н. Meyer, Tochtermann, Ber. 54, 2283 (1921); сочетался мезитилен с диазотированным пикрамидом. *m*-Ксилол и толуол, 1-метилнафталин и антрацен также дают с диазосоставляющими цветную реакцию; бензол не дает.

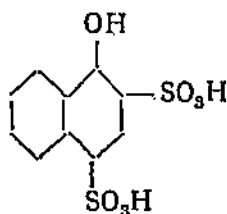
² См. работы Wizinger, Zt. ang. Ch. 46, 757 (1933).

так что и к ним приложима наблюдаемая у сопряженных двойных связей закономерность, именно предпочтение положения 1-4 или 1-2. Что действительно двойные связи оказывают значительное влияние, показывает поведение 2-окси-1,4-нафтохинона¹, который сочетается в положении 3, так как вследствие особенностей строения двойная связь находится между положениями 2 и 3:



Непрочно связанные группы в *o*-положении (например карбоксильная), в некоторых случаях при занятой *p*-положении замещаются на азоостаток².

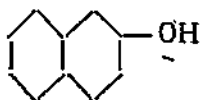
У окисоединений нафталина при занятых *p*- и *o*-положениях вообще не может идти никакого сочетания; действительно 1-оксинафталин-2,4-дисульфокислота



не сочетается.

У сульфокислот 1-нафтола сульфогруппа, находящаяся в положении 3 или 5, препятствует вступлению азогруппы в положение 4 и направляет ее в положение 2. Применяющиеся в технике красители из 1-нафтола, поскольку они не являются промежуточными продуктами, представляют собою исключительно *o*-оксиазокрасители.

У 2-нафтола *p*-положение по отношению к гидроксильной группе занято,



поэтому 2-производные все сочетаются в положении 1. Заметим как исключение, что наличие сульфогруппы в положении 8 затрудняет сочетание в положение 1.

¹ Kehrman, Goldenberg, Ber. 30, 2125 (1897).

² К. Н. Мейер, Ber. 54, 2289 (1921).

При вступлении нескольких азогрупп в фенолы вышеприведенные основные правила сохраняют свое значение. В самый фенол можно ввести три азогруппы:

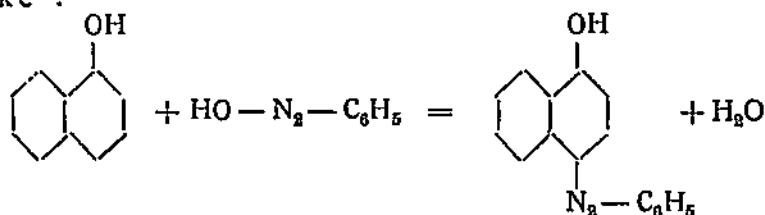


Если в фенолах присутствует несколько гидроксильных групп, то замечено, что 1,2- и 1,4-диоксипроизводные бензола трудом сочетаются с двумя молекулами диазосоединения; 1,3-п производные бензола, напротив, сочетаются легко. 2,7-Диокси-нафталин¹ способен сочетаться дважды.

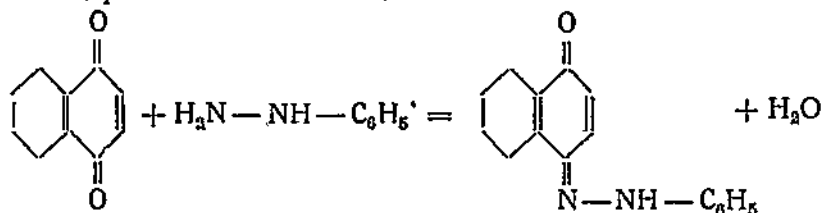
Л. Гаттерман² показал, что на вступление азогруппы в *p*- или *o*-положения имеют влияние также и заместители в диазотированном амине и что в общем отрицательные заместители благоприятствуют сочетанию в *p*-положение. Диазосоединение 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоты сочетается в *o*-положение к гидроксильной группе 1-нафтола.

Строение оксиазокрасителей³

Выше уже было отмечено, что из 1-нафтола и диазобензола Цинке⁴:



получил то же самое соединение, что и из 1,4-нафтохинона и фенилгидразина:



Поэтому по методу получения нельзя вывести определенного различия между оксиазосоединениями и хинонгидразонами.

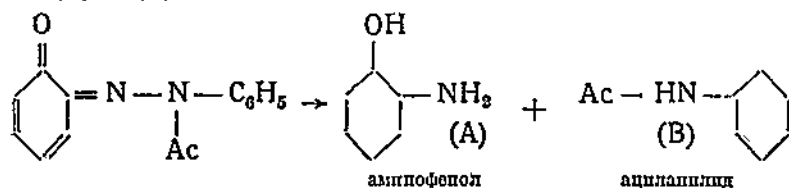
¹ Ruggli, Courtin, *Helv.* 15, 110 (1932).

² Gattermann, H. Liebermann, *Ann.* 393 198 (1912).

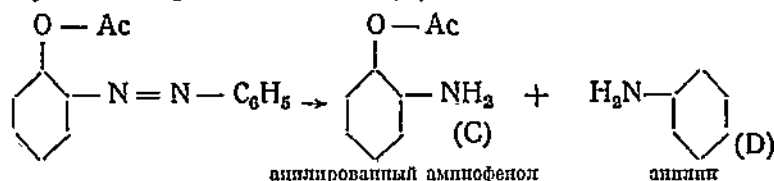
³ Общее изложение вопроса см.: Wieland, *Die Hydrazine*, Stuttgart, стр. 154 и след., 1913.

⁴ *Ber.* 16, 21 88 (1883).

Пытались установить строение испытанием растворимости соединения в щелочах. Известно, что *o*-оксиазокрасители в щелочах большею частью нерастворимы, в то время как *p*-оксиазосоединения растворяются. Это свойство имеет техническое значение, так как *o*-оксиазокрасители нечувствительны к щелочам и потому являются более ценными, чем *p*-оксиазокрасители. Но по новейшим опытам отношение к щелочам не может служить критерием для решения вопроса о строении, так как под влиянием щелочей может произойти перегруппировка в другую таутомерную форму. Затем известны настоящие фенолы¹, нерастворимые в щелочах (псевдофенолы), наконец *o*-оксиазокрасители растворяются отчасти в водных, большею же частью в спиртовых щелочах и способны алкилироваться. Вместе с тем можно представить, что кислотность гидроксильной группы даже без изменения строения зависит от *o*- или *p*-заместителей. В дальнейшем пытались разрешить вопрос исследованием продуктов расщепления, которые можно получить восстановлением азокрасителей и их продуктов замещения. При этом расщепление на два соединения происходит по месту азогруппы или гидразоновой группы. Для ацилированного производного в случае гидразоновой группировки следовало бы ожидать получения продуктов (A) и (B):



а в случае азостроения — (C) и (D):



Опыты показали наличие одновременно всех четырех продуктов расщепления. Дальнейшие исследования привели к получению ацилигидразонов и ацилоксиазосоединений, следовательно к приготвлению ацилированных изомеров, именно ряда *p*-производных. В ряду *o*-производных не удалось обнаружить подобной изомерии.

Однако на этом основании еще нельзя делать заключений о свободных оксиазосоединениях, так как позднее была доказана большая подвижность ацильных групп в подобных соединениях.

¹ Auwers, Ber. 28, 2888 (1895); 34, 4256 (1901); 39, 3160 (1906). Lindeman, Ann. 431, 270 (1923).

Учитывая свойства полученного обходным путем *m*-оксиазобензола, можно было надеяться на разрешение задачи. Соединение должно было быть фенолом, так как нельзя считать возможным образование *m*-хинона. Между *p*- и *m*-оксиазосоединениями было обнаружено сходство, которое не распространяется на *o*-оксиазосоединения. Р. Якобсон¹ не смог сделать на основании этих работ решительных заключений.

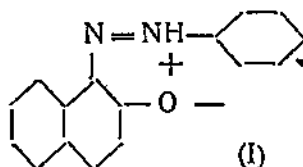
Что касается *o*-оксиазокрасителей², то, основываясь на нестойкости ацилированных *o*-хинонгидразонов, можно сделать вывод, что свободные *o*-хинонгидразоны немедленно перегруппировываются в оксиазосоединения.

Попытки разрешить данный вопрос физико-химическим путем, применив криоскопические и спектральноаналитические методы, не привели к положительным результатам.

В последнее время Буравой³ на основании спектральноаналитических исследований рассматривает *o*-оксиазосоединения как хинонгидразоны. Опубликованные Ауверсом⁴ сомнения в правильности выводов, сделанных Буравой, являются однако пока не достаточными.

Вильштеттер⁵ подобрал условия, при которых *N*-ацилированное соединение каталитически может перегруппировываться в *O*-ацилированное соединение; недавно, однако, он заявил, что из всех работ на протяжении последних 20 лет нельзя вывести никакого заключения, так как нет уверенности, что во всех случаях действительно испытывалась азоформа оксиазокрасителей.

Кун⁶ принимает возможность образования амфотерных ионов, которые дают полярные системы с пятичленным кольцом. Такая формулировка (I) объясняет нерастворимость в щелочах, выделение одной молекулы метана при действии магний-иод-метила и индифферентность по отношению к диазометану:



Это предположение согласуется по распределению атомов с гидразонной формулой, а по распределению валентностей — с азоформулой, объединяя таким образом обе теории. Суль-

¹ Jacobson, Honigsberger, Ber. 36, 4093 (1903).

² Auwers, Ann. 360, 11 (1908). Auwers, Heimke, Ber. 61, 1030 (1928).

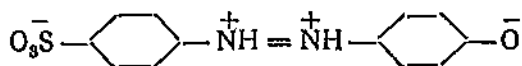
³ Burawoy, Markowitsch, Ann. 503, 181 (1933).

⁴ Auwers, Ann. 505, 283 (1933).

⁵ Willstätter, Parnas, Ber. 40, 3971 (1907). Willstätter, Ulbrich, Pogány, Malméri, Ann. 477, 161 (1929).

⁶ Kuhn, Naturwiss. 20, 622 (1932).

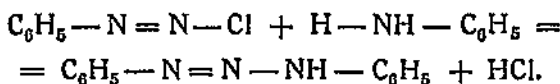
фоокислоты *o*-оксиазосоединений должны в этом случае иметь такое строение:



Различие в прочности к мытью оксиазосоединений из 1- и 2-нафталя также находит объяснение при такой формулировке.

Сочетание с аминами

Сочетание с аминами протекает в слабокислых или в нейтральных растворах. В случае применения аминов бензольного ряда, как например анилина, *o*-толуидина и *m*-ксилидина, наблюдается образование диазоаминосоединений, например:



Аминоазобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ получается при нагревании диазоаминобензола с солянокислым анилином.

Согласно исследованиям К. Г. Мейера¹ здесь протекает не перегруппировка, но происходит реакция, конкурирующая с сочетанием. Образование аминоазобензола протекает при действии самого диазоаминобензола или вновь образовавшегося хлористого диазония на анилин.

Другие первичные амины как *m*-толуидин, *p*-ксилидин, аминокрезильный эфир, 1-нафтиламин, а также 6- и 7-моносulьфоокислоты 1-нафтиламина образуют непосредственно аминоазосоединения. Моноалкилированные амины также образуют диазоаминосоединения, тогда как диалкилированные амины таковых уже не дают. Эти последние соединения сочетаются при непосредственном вступлении азогруппы в ядро амина².

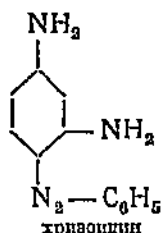
Вступление азогруппы в то или иное положение в ароматический амин подчиняется тем же правилам, что и у оксиазокрасителей. Наблюдается, что у 2-нафтиламина сульфогруппа в положении 8 затрудняет вступление азогруппы в положение 1.

У моноаминов только с трудом можно ввести более одной азогруппы. Диамины, как например *m*-фенилендиамин, сочета-

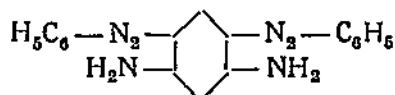
¹ К. Н. Meyer, Ber. 54, 2268 (1923). Rosenhauer, Unger, Ber. 61, 392 (1928). Rosenhauer, Ber. 63, 1057 (1930). Yokojima, Ch. Zbl. 1928, I, 2248. Earl, Ber. 63, 1606 (1930). См. также Ch. Zbl. 1931, I, 2612; 1932, II, 700. Earl, Hall, Ch. Zbl. 1933 I, 1932.

² Относительно сочетания с диалкиламинами (например динизоалкиланилином), см.: Karger, Ber. 48, 1398 (1915). Reilly, Hickinbottom, J. Chem. Soc. Lond. 113, 99 (1918). К. Н. Meyer, Ber. 52, 1472 (1918). Slotta, Franke, Ber. 66, 104 (1933).

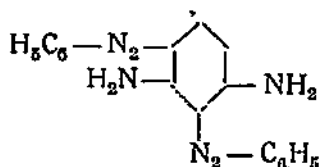
ются с диазосоединением в *p*-положении к одной и в *o*-положении к другой аминогруппе:



При вступлении еще одной азогруппы образуются одновременно следующие соединения ¹:

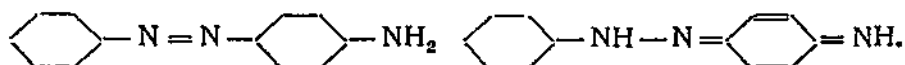


и



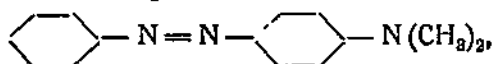
Строение аминазоосоединений

Строение аминазоосоединений может быть теоретически изображено опять-таки при помощи двух формул:



Так как свободные основания существуют только в одной форме, получают ли их из хинониминнов и арилгидразинов или путем сочетания, то структура их может иметь азо- или хинон-ную форму.

Из сходства диалкилированных соединений, например



которые возможно себе представить только в виде азоформы, с азосоединениями, содержащими незамещенную аминогруппу, можно сделать вывод, что они сходны и по строению. Азостроение в данном случае подтверждается также сильно выраженным сходством спектров поглощения диметиламиноазокрасителей и аминазоокрасителей.

Наоборот, у солей аминазоосоединений удалось найти изомерию Тиле ² наряду с нормальным синим гидрохлоридом

¹ M. P. Schmidt, Hagenböcker, Ber. 54, 2201 (1921).

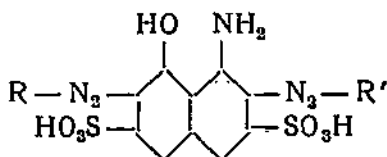
² Thiele, Ber. 36, 3965 (1903).

p-аминоазобензола получил окрашенный в мясо-красный цвет изомер, который легко переходит опять в темную соль. Гантц¹ подверг экспериментальному исследованию предположение, что в данном случае имеет место изомерия между солями, имеющими азо- и хиноидную структуру. Изучению был подвергнут ряд солей аминоазосоединений. При этом выявились и спектроскопические различия, подтвердившие высказанное выше предположение.

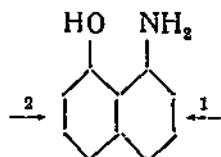
До сих пор подобные наблюдения не сделаны для *o*-соединений.

Сочетание с аминами

Необходимо разобрать еще случай, когда в одном ядре присутствуют amino- и фенольная группы. Было найдено, что в зависимости от проведения сочетания в кислом или щелочном растворе азогруппа при вступлении в ядро ориентируется по amino- или по оксигруппе. Этим свойством широко пользуются при работе с аминамифенолами и их сульфокислотами. Таким образом получают два ряда изомерных азосоединений, зачастую различно окрашенных. Часто ведут сочетания с двумя одинаковыми или различными азоостатками и получают нафталиновые азокрасители, являющиеся одновременно amino- и оксиазосоединениями, как например:



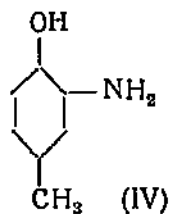
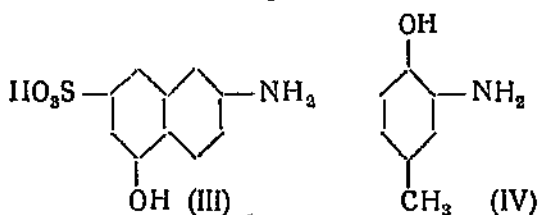
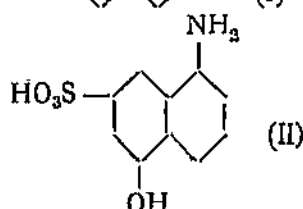
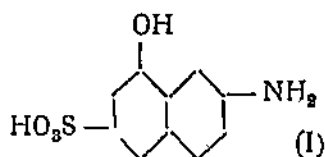
При этом сначала сочетание нужно вести в кислом растворе, т. е. по направлению к аминогруппе, а затем в щелочном растворе в направлении к оксигруппе:



γ-Кислота (I) и 1-амино-5-нафтол-7-сульфокислота (М-кислота) (II) со второй составляющей (в щелочной среде) больше уже не соединяются, в то время как J-кислота (III) способна соединяться. Необходимо упомянуть еще о 3-амино-4-крезоле (IV), который сочетается только в нейтральном растворе в присутствии

¹ Hantzsch, Hilscher, Ber. 41, 1171 (1908). Hantzsch, Ber. 41, 2435 (1908). Hantzsch, Voigt, Ber. 62, 968 (1929). Hewitt, Ber. 41, 1986 (1905).

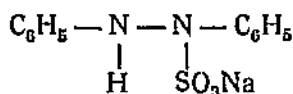
гипосульфита натрия, в противном случае соль диазония разрушается:



Свойства азокрасителей

Азокрасители, в зависимости от того получают ли аминокислоты или оксиазосоединения, имеют основной или кислотный характер. В большинстве случаев в бензольное или нафталиновое ядро вводят сульфогруппы и применяют красители в виде легко растворимых натриевых солей. Введение сульфогруппы ослабляет основные свойства аминоазосоединений и усиливает кислотность оксиазосоединений.

К двойной связи азогруппы может быть присоединен бисульфит, например:

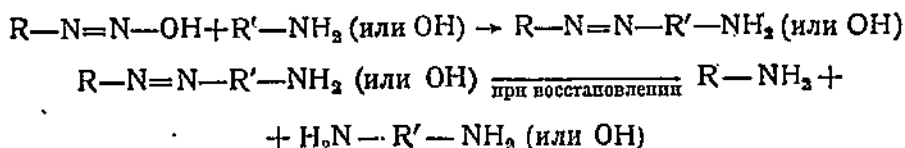


Если подвергнуть азосоединения восстановлению оловом и соляной кислотой или гидросульфитом, то получают гидразосоединения, которые при дальнейшем восстановлении расщепляются на два амина.

Это превращение позволяет установить так называемые составляющие¹ (компоненты), из которых получен азокраситель, так как при восстановлении снова получают ранее диазотированное основание и пассивную азосоставляющую, замещенную

¹ А. Brunner, *Analyse der Azofarbstoffe*, Berlin, J. Springer, 1929. (На русск. яз. изд. ОНТИ, 1934 г. *Прим. ред.*)

новой аминогруппой (произошедшей из азогруппы), как показывает следующий пример:



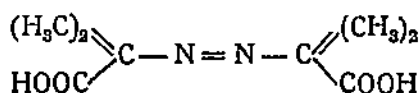
При наличии большего числа азогрупп получают соответствующее число продуктов расщепления.

Этой же способностью к восстановлению широко пользуются при печати по миткалю или шерстяной ткани, так как здесь при внесении в печатную краску восстанавливающих веществ, так называемых вытравок с формальдегидсульфоксилатом (гидросульфит NF[M], ронгалит [B], гаральдит [C]), краситель восстанавливается в определенных местах, и таким образом получают белый рисунок по окрашенной ткани (печать с вытравкой).

Цвет и строение

Азогруппа $-N=N-$, будучи ненасыщенной группой, в состоянии вызвать абсорбцию, а там, где абсорбция уже имеет место, эта группа содействует сильному смещению абсорбционных полос.

Это подтверждается уже примерами из алифатического ряда; так, эфир азоизомолочной кислоты ¹



слабозелтого цвета, так же как и азометан ² $H_3C-N=N-CH_3$; наконец эфир азодикарбоновой кислоты ³ $ROOC-N=N-COOR$, у которого ненасыщенные карбоксильные группы связаны непосредственно с азогруппой, тоже окрашен.

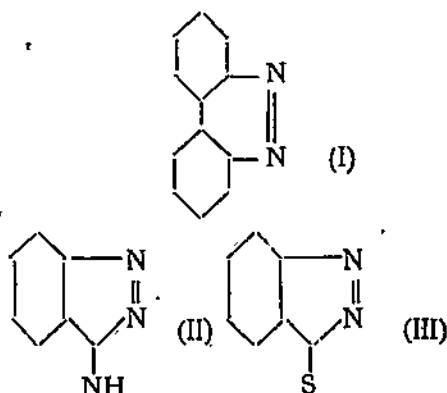
Простейший представитель ароматического ряда, азобензол $H_5C_6-N=N-C_6H_5$, желтого цвета, так же как и аминоказобензол; диаминоазобензол—оранжевый, а триаминоазобензол—коричневый. Наоборот, ослабление цветности получается при образовании кольца с помощью азогруппы, что доказывается на при-

¹ Thiele, Ann 290, 5, 80 (1898)

² Thiele, Ber. 42, 2578 (1909).

³ Curtius, Heidenreich, Ber. 27, 774 (1894).

мере феназона ¹(I) и бесцветностью таких соединений, как ази-миды (II) и диазосульфиды (III):



Сульфогруппа и карбоксильная группа при вступлении в азосоединение оказывают малое влияние на изменение цвета, тогда как метильная группа и нитрогруппы вызывают углубление цветности; влияние галоидов непостоянно. При переходе к азокрасителям нафталинового ряда можно получить красные, фиолетовые и синие тона.

В общем углубление цветности наступает при замене одних диазотированных оснований другими с большим молекулярным весом и, с другой стороны, соответствующим изменением вступающего в сочетание фенола или амина. Имеет значение также и положение отдельных групп по отношению друг к другу. Однако имеется целый ряд случаев, при которых замечается отклонение от приведенных выше правил.

Наличие бесконечно большого числа возможных и значительного количества технически применимых азокрасителей объясняется большим числом оснований, способных диазотироваться, и составляющих, способных вступать в сочетание (азосоставляющих), а также и тем, что азогруппа может нередко вступать в сочетание двукратно и многократно.

Красящие свойства азокрасителей

Основные красители находят применение для крашения хлопка, протравленного таннином или катанолем ². Кислые красители служат для крашения шерсти. Под наименованием супраминовых и супранолевых красителей [I. G.], поляр- и полярярких краси-

¹ Дитолилпроизводное [Kenner, Stubbings, J. chem. Soc. Lond. 119, 593 (1921)] — также светложелтого цвета. По поводу строения этого соединения, кажется, не возникает никаких сомнений.

² Катаноли [I. G.] являются бесцветными продуктами осернения фенола. Они обладают субстантивными свойствами и нечувствительны к солям железа. Применяются как протрава для хлопка вместо таннина и рвотного камня.

телей [Gu] и фуллкислых красителей [Ciba] разумеется ряд шерстяных красителей, обладающих при хорошей прочности к свету и хорошей эгализирующей способности также и хорошей прочностью к валке. Под наименованием протравных и хромируемых красителей, служащих для прочных крашений шерсти, применяются такие красители, которые способны образовывать комплексы соли с металлом и выкраски которыми переводятся в соответствующие окрашенные лаки в следующей за крашением ванне (последующее хромирование). У метакромоновых красителей крашение и последующее хромирование происходят одновременно в одном процессе производства. Металлические комплексные соли красителей, идущие в продажу как таковые (неолановые красители [Ciba], палатинпрочные красители [I. G.]), уступают несколько по прочности хромируемым красителям, но имеют преимущество в более простом способе крашения. Ряд красителей из числа дис- и полиазокрасителей способен непосредственно красить хлопок (прямокрасящие, субстантивные, соляные красители и другие наименования) Под наименованием сириускрасителей (Sirius- u. Siriuslichtfarbstoffen [I. G.]) и хлорантиновых красителей (Chlorantin- u. Chlorantinlichtfarbstoffen) в продажу идет ряд особенно ценных субстантивных красителей. Вискозный искусственный шелк можно окрашивать субстантивными красителями, в то время как для крашения шелка из ацетатной целлюлозы находят применение несulfированные и sulfированные азокрасители, идущие в продажу под названиями: целлитовых, целлитовых прочных, целлитоновых, целлитоновых прочных, целлитазоловых красителей [I. G.], сетацелловых красителей [Gu], цибаетовых красителей [Ciba]. В весьма больших масштабах используется образование азокрасителей на волокне (крашение с нафтолом AS). Сульфированные и несulfированные азокрасители применяются в малярном, штукатурном и полиграфическом деле в виде пигментных красителей и окрашенных веществ, осаждаемых на субстратах.

К истории азокрасителей

Важнейшие моменты в развитии азокрасителей следующие— самое открытие азокрасителей, открытие субстантивных красителей для хлопка, открытие хромируемых красителей и получение красителей с нафтолом AS. В настоящее время вносятся некоторые существенные улучшения в смысле прочности.

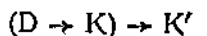
Как уже упоминалось, Грисс открыл реакцию диазотирования аминов. Аминоазобензол был выпущен на рынок под названием анилиновый желтый фирмой Simpson Moule & Nicolson (в Hackney-Wick). Марциус открыл в 1865 г. фенилсоединение коричневого, получаемый действием азотистой кислоты на *m*-фенилендиамин. За ним следовал хризоидин, открытый в 1876 г. Виттом¹; затем

¹ Ср. жизнеописание Витта, написанное Нельтингом: Ber. 49, 1763 и след. (1916, где указано участие Руссина в открытии азокрасителей. См. также: Bernthsen, Lebensbild von Caro: Ber. 45, 1987 (1912).

следовали оранжевые (Пуарье), тропеолины, пунцовые, бордо, прочнокрасные и многие другие. С 1877 г. на долю Германии выпадает большая часть достижений. В 1884 г. Беттигер нашел первый непосредственно окрашивающий хлопок краситель из бензидина и нафтоновой кислоты — конго красный. Затем следовал целый ряд красителей, сходных с конго, вызвавших переворот в области крашения хлопка. В начале 90-х годов появились в продаже хромируемые красители, а вскоре после мировой войны неолановые и палатиновые прочные красители. Незадолго до мировой войны в продажу поступили первые красители с нафтолом AS (грисгейм красный). По окончании мировой войны была разрешена также и задача безупречного крашения ацетатного шелка.

Научное обозначение полученных соединений крайне трудно. Предложения в этой области были сделаны Бюловым и Паули, а также Бухерером; однако структурная формула является лучшим выражением строения, с которым не могут сравниться все предложенные названия.

Приводимое ниже обозначение кажется целесообразным (D — диазотированное основание, K — азосоставляющая):



азокраситель; например анилины диазотируются и сочетаются с сульфаниловой кислотой

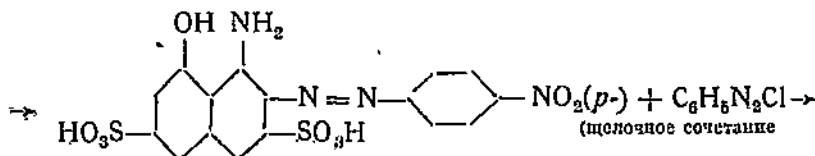
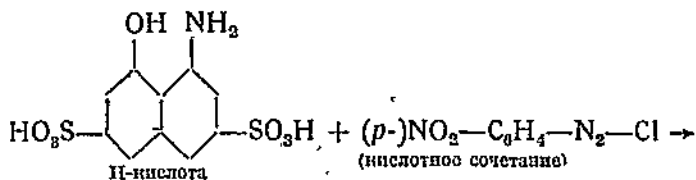
дисазокрасители; например бензидины би-диазотируются и сочетаются с двумя различными составляющими

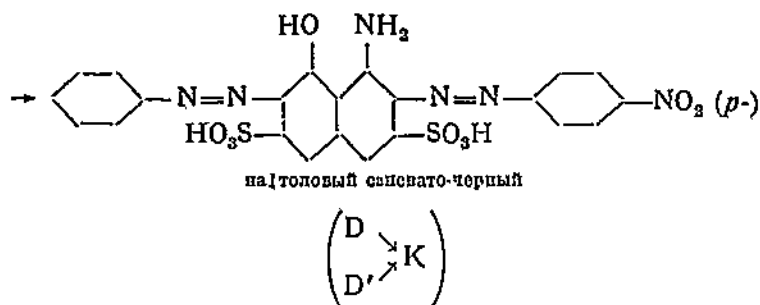
амплизосоединения; снова диазотируются и сочетаются

Азокрасители разделяются на моноазо-, дисазо- и полиазокрасители.

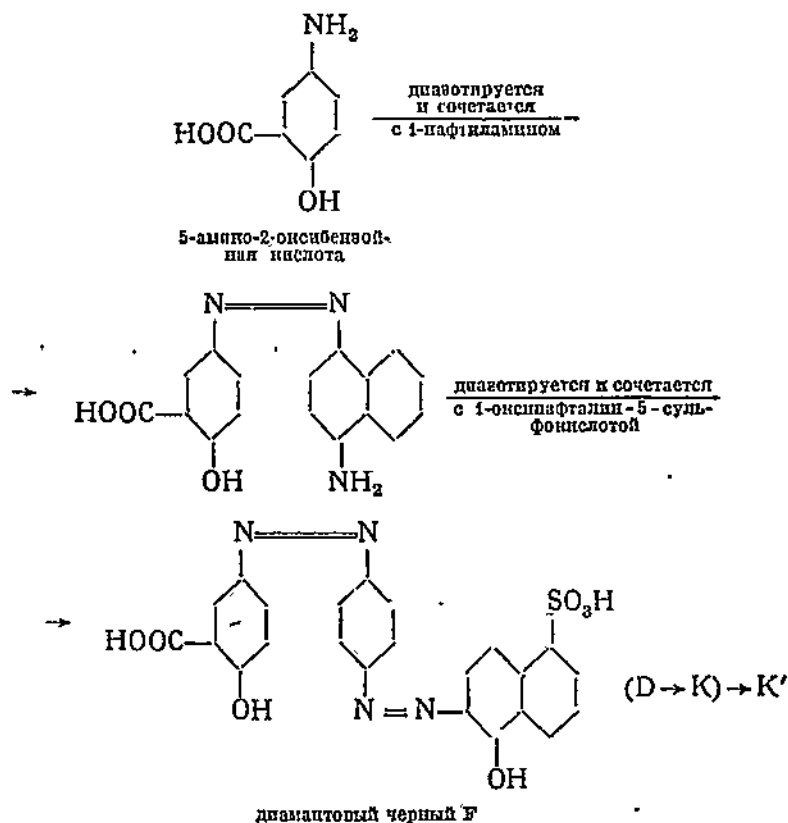
Дисазокрасители можно разбить на:

1. Дисазокрасители, полученные последовательным сочетанием двух одинаковых или двух различных диазосоединений с одной азосоставляющей, способной принять две азогруппы (первичные дисазокрасители):



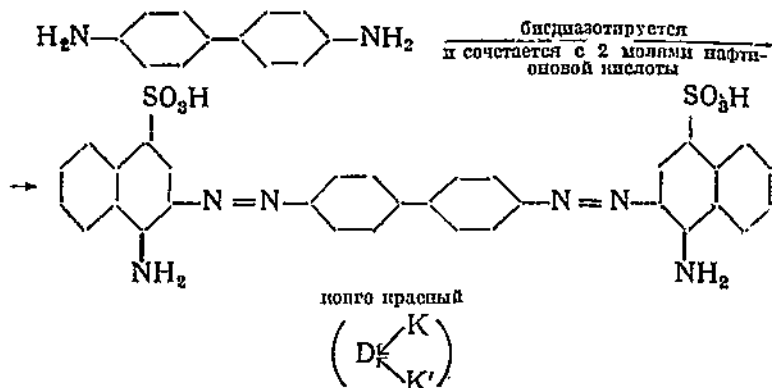


2. Дисазокрасители, приготовленные из *p*-аминоазокрасителей диазотированием и сочетанием их с одной компонентой сочетания (вторичные несимметричные дисазокрасители):



3. Дисазокрасители, полученные из бисдиазотированных *p*-диаминов сочетанием с двумя одинаковыми или различными молекулами фенолов или аминов, причем сочетание протекает

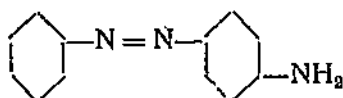
в двух отдельных фазах (вторичные симметричные дисазокрасители):



МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Основные азокрасители (аминоазокрасители)

p-Аминоазобензол (анилиновый желтый, спиртовой желтый)

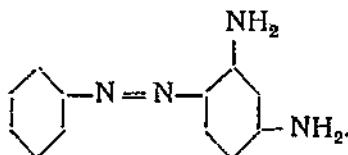


образуется при действии солянокислого анилина на диазоаминобензол. С кислотами дает красные, но неустойчивые соли и вследствие непрочности сам как краситель не употребляется, а применяется для получения чистых моно- и дисульфокислот дисазокрасителей (прочножелтый, кислотножелтый) и индулинов.

При получении *p*-аминоазобензола образуется в незначительном количестве *o*-аминоазобензол. Получение его в чистом виде удается лишь обходным путем¹.

Диметиламиноазобензол (желтый для масла) представляет собою диметилпроизводное аминоазобензола (получается из диазотированного анилина и диметиланилина) и служит для подкрашивания пищевого масла и маргарина.

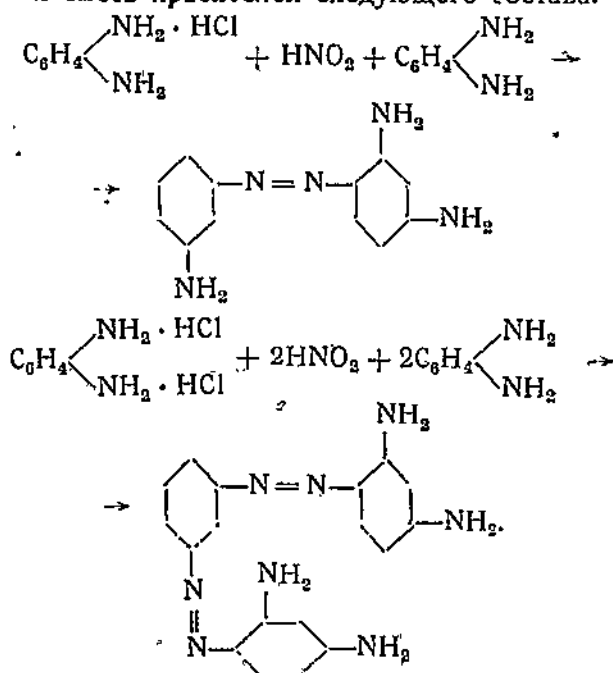
Хризоидин (Каро, 1875 г.). Получается из диазотированного анилина и *m*-фенилендиамина:



¹ Witt, Ber. 45, 2380 (1912).

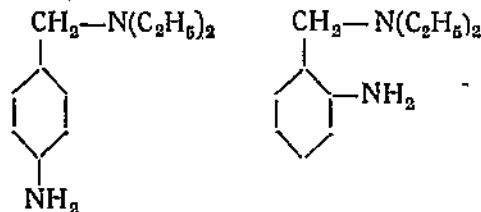
Окрашивает хлопок по танниновой протраве в оранжевый цвет, а также служит для крашения кож. Несмотря на непрочность он в настоящее время еще имеет применение.

Бисмарк коричневый (везуви, фениленкоричневый); (Марциус, 1863 г.). Если солянокислый *m*-фенилендиамин (3 моля) обработать раствором нитрита натрия (2 моля), то образуется смесь красителей следующего состава:



Полученный таким образом продажный краситель содержит как главную составную часть дисазокраситель. Он применяется, как и хризоидин, для окраски кожи и хлопчатобумажных тканей, а также в печатании. Применение солянокислого *m*-фенилендиамина для открытия азотистой кислоты в воде основано на образовании этого красителя.

Кроме того основные красители получают из жирно-ароматических оснований, например из диэтилбензиламина $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, если последний прониловать, а нитросоединение — восстановить; при этом получается смесь, состоящая из следующих соединений:

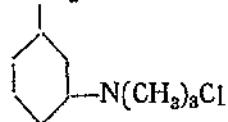


Диазотированием и сочетанием этих оснований с 2-нафтолом получают танниновый оранжевый R [C] и с резорцином — неофосфин G [C]. Вследствие присутствия третичной аминогруппы оба красители являются основными и окрашивают кожу и проглаженный таннином хлопок в оранжевый и желтый цвета.

Для этой же цели служит азофосфин GO [M], получающийся метилированием *m*-нитроанилина с последующим восстановлением образовавшегося соединения, затем диазотированием полу-



чившегося аминифенилтриметиламмонийхлорида



и сочетанием его с резорцином.

Следует упомянуть также об индоиновом синем [B] или янусовом синем [M], который получается из диазотированного сафранина (см. далее) и 2-нафтола и окрашивает протравленный таннином хлопок в индигово-синий цвет. У этого красителя диазотирующийся сильноосновной сафранин заменяет аммониевое основание, упомянутое выше. Эти окраски можно переводить в красные, подвергая их восстановительной вытравке (вследствие расщепления на красный сафранин и легко отмываемый аминафтол).

Сюда относятся также красители, имеющиеся в продаже под названием янусовых красителей [M]. Они представляют собой дисазокрасители, полученные из диазотированного *m*-аминофенилтриметиламмонийхлорида или диазотированного сафранина, который сочетается с основанием, способным дальше диазотироваться. Полученные таким образом промежуточные продукты сочетаются еще раз, по большей части с фенолами. Образующиеся красители окрашивают хлопок в слабой уксуснокислой ванне и применяются также для закраски хлопка в кислой ванне при крашении полшерстяных тканей.

Янусовый красный представляет собою *m*-аминофенилтриметиламмонийхлорид → *m*-толуидин → 2-нафтол. У янусового коричневого вместо 2-нафтола стоит хризоидин. Таким образом оказывается, что основные азокрасители дают оттенки от желтого до оранжевого и только в исключительных случаях (янусовые красители) красные и синие.

В последнее время применена группа $\text{—NH—CO—CH}_2\text{—N}\equiv\text{B}$,
 Ac

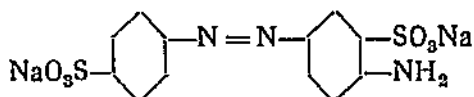
где B представляет собою остаток сильного основания в красителе, например пиридина, т. е. получается пиридинарильное соединение. Так например *p*-нитроанилин → 2-нафтол после восстановления нитрогруппы дает краситель ¹ с сильно основными свойствами.

¹ Герм. пат. 473526 [Gy]; F. 16, 1036.

Для крашения целлюлозоацетатного шелка могут найти применение аминокзосоединения, которые, не переходя в раствор, переходят на волокно из ванны в состоянии мельчайшего раздробления (целлитовые красители [I. G.]), затем могут быть продиазотированы на волокне (целлитазокрасители [I. G.]) и проявлены например проявителем ON, т. е. 2,3-оксинафтойной кислотой; при этом их прочности улучшаются. С введением в азокрасители сульфогрупп способность фиксироваться на ацетатном шелке уменьшается.

Кислые азокрасители

Прочножелтый или кислотножелтый получается при действии серной кислоты на аминокзобензол и представляет собою смесь моно- и дисульфокислот, в которой преобладает дисульфокислота:



Прочножелтый имел раньше широкое применение в виде натриевой соли в качестве кислого красителя для шерсти. Он отличается незначительной прочностью к мытью и свету, а потому теперь применяется только для получения дисазокрасителей.

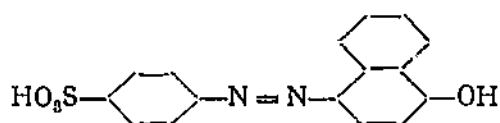
Гелиантин (оранжевый III, метилоранж) получается из сульфаниловой кислоты и диметиланилина. Хотя он и дает очень красивую оранжевую окраску, но применение его невозможно из-за большой чувствительности к кислотам, вследствие которой он употребляется только в качестве индикатора.

Тропеолин 00 (оранжевый IV, новый желтый экстра) из сульфаниловой кислоты и дифениламина. Применяется несмотря на чувствительность к кислотам.

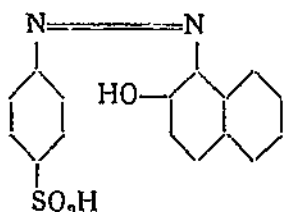
Изомерный метаниловый желтый (виктория желтый) более устойчив к свету и несколько более желтого оттенка; он получается из метаниловой кислоты и дифениламина. Если этот краситель, или нитрозамин тропеолина 00, или же какой-нибудь аналогичный краситель обработать азотной кислотой, то в зависимости от метода обработки получается смесь нитропродуктов различного состава, содержащих нитрогруппу в ядре дифениламина. Полученные таким образом красители: азофлавин, азожелтый, азокислотный желтый, индийский желтый, или цитронин, применяются для крашения шелка и являются устойчивыми к действию кислот.

p-Оксиазобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ известен в форме сульфокислоты под названием тропеолин Y, но в продажу не поступает. Он получается сульфированием оксиазобензола, образующегося сочетанием фенола с диазотированным анилином или же сочетанием сульфаниловой кислоты с фенолом.

Оранжевый I — продукт сочетания диазотированной сульфаниловой кислоты с 1-нафтолом — имеет следующее строение:

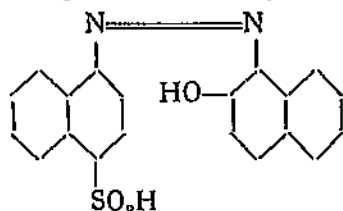


Оранжевый II образуется из 2-нафтола



Последний краситель имеет наиболее широкое применение и в противоположность оранжевому I является прочным к щелочам (β -нафтольный краситель).

p-Сульфокислота 1-нафталиназо-2-нафтола:



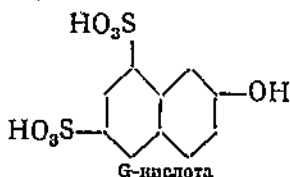
известна под названием прочнокрасный А (рокселин).

Как показали Каро в 1877 г. и Баум в 1878 г., при употреблении вместо анилина его гомологов, вместо анилинсульфокислот — нафтионовой кислоты ¹ и вместо фенола и 2-нафтола

¹ Главнейшими нафтиламинами и нафтолсульфокислотами, находящими применение в качестве азосоставляющих, являются следующие:

- I. Аминонафталинсульфокислоты $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H}$.
1,2-, 1,4- (нафтионовая кислота), 1,5- (Лаурента), 1,6- (Клеве), 1,7- (Клеве), 1,8- (перикислота, Шелькопфа), 2,1- (Тобиаса), 2,5- (Даля), 2,6- (Бреннера), 2,7- (F), 2,8- (баденская), 1-амино-3,6- (Фрейнда), 1-амино-3,8- (аминонафталинсульфокислота ϵ), 2-амино-3,6- (амино-R-кислота).
- II. Нафтолсульфокислоты $\text{OH} : \text{SO}_3\text{H}$.
1,4- (Немль-Винтера), 1,5-, 1,8-, 2,6- (Шеффера), 2,7- (F), 2,8- (кроценовая кислота), 1-окси-3,6 (Герке и Рудольфа), 2-окси-3,6- (R), 1-окси-3,8- (Андресена, нафтолдисульфокислота ϵ), 2-окси-6,8- (G), 1,8-диокси-4- (ди-ксинафталинсульфокислота S), 1,8-диокси-3,6- (хромотроповая кислота), 2,8-диокси-6- (дио-си- G-кислота).
- III. Аминонафтолсульфокислоты $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H}$.
1-амино-2-окси-4-, 1-амино-2-окси-6-, 1-амино-5-окси-7- (M), 1-амино-8-окси-4- (S), 2-амино-5-окси-7- (J), 2-амино-8-окси-6- (Y), 1-амино-8-окси-2,4- (SS, чикагокислота), 1-амино-8-окси-3,6- (H), 1-амино-8-окси-4,6- (K).

—обеих 2-нафтолдисульфокислот (R и G)



можно получить ценные красные красители для шерсти. Эти красители еще и в настоящее время имеют применение прежде всего для замены кошениля. Обозначения G и R даны вследствие того, что с дисульфокислотой G получаются желтоватые, а с дисульфокислотой R — красноватые оттенки, лежащие таким образом ближе к синему по шкале цветов.

Это открытие ускорило развитие химии нафталина, дающей для синтеза красителей обилие азосоставляющих.

Здесь еще раз следует подчеркнуть, что β -нафтольные красители более устойчивы к щелочам, чем α -нафтольные, поскольку последние являются p -оксиазокрасителями.

Сопоставление красителей из R- и G-кислот указывает на различные возможности и на различие между R- и G-кислотой. Ясно видно, что в то время как G-кислота дает красные тона только с нафталидiazосоединениями, R-кислота дает их уже с бензодiazосоединениями.

С G-кислотой:

анилин	→ G-кислота = оранжевый G [M]
1-нафтиламин	→ G-кислота = кристаллический пунцовый [A]
нафтионовая кислота	→ G-кислота = кошенильный крас- ный A [B]

С R-кислотой:

анилин	→ R-кислота = пунцовый G [B] [M]
1-нафтиламин	→ R-кислота = бордо B
нафтионовая кислота	→ R-кислота = амарант

Если оставить diaзосоставляющую неизменной, а изменять азосоставляющую из нафтолсульфокислот, например заменяя ее H-кислотой, то оттенок можно постепенно сдвинуть к красному, как это видно из следующей сводки:

анилин	→ β -нафтолдисульфокислота G	= оранжевый G [M]
анилин	→ β -нафтолдисульфокислота R	= пунцовый G [B], [M]
анилин	→ хромотроповая кислота	= хромотроп 2R [M]
анилин	→ H-кислота	= фуксин прочно- кислотный [B], [By]

Открытие этих красителей, поступивших в продажу под названиями: пунцовых, алых, бордо, прочнокрасных и т. д. и отли-

чающихся большой красотой и дешевизной, имело решающее значение для крашения.

Само собой понятно, что использовались также и другие β -нафтолсульфокислоты. При получении более ценных красителей из производных α -нафтола можно учесть и тот факт, что α -нафтолсульфокислоты с одной сульфогруппой в положении 3 или 5 сочетаются в положении 2, но не в положении 4, например палатиновый алый (В) из *m*-ксилидина и 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

Фиолетовые и синие красители удалось впервые получить только при применении в качестве составляющих пери-(1,8)-производных нафталинового ряда. Таковыми были 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислота и 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (хромотроповая кислота), затем 1,8-аминонафтолдисульфокислоты (Н- или К-кислоты).

Сочетания с хромотроповой кислотой дают следующую картину:

хромотроп 2R = анилин $\rightarrow$ хромотроповая кислота = красный
хромотроп 2B = *p*-нитроанилин $\rightarrow$ хромотроповая кислота =
сине-красный

хромотроп 6B = ацетил-*p*-фенилендиамин $\rightarrow$ хромотроповая
кислота = фиолетово-красный

хромотроп 10B = 1-нафтиламин $\rightarrow$ хромотроповая кислота =
красно-фиолетовый

виктория фиолетовый 4BS = *p*-фенилендиамин $\rightarrow$ хромо-
троповая кислота = сине-фиолетовый

азокислотный синий 3B = *p*-аминодиметиланилин $\rightarrow$ хро-
мотроповая кислота = синий

Сочетания с Н-кислотой, как с диазокомпонентой:

Н-кислота $\rightarrow$ этил-1-нафтиламин = ланациловый фиоле-
товый [C]

Н-кислота $\rightarrow$ 1,5-аминонафтол = ланациловый синий ВВ [C]

Н-кислота $\rightarrow$ фенил-1,8-нафтиламинсульфокислота = сульфони-
кислотный синий R [By]

Н-кислота $\rightarrow$ толил-1,8-нафтиламинсульфокислота = толило-
вый синий SB [M]

Дальнейшим успехом явилось применение (N)-ацетил-Н-кислоты, γ -кислоты, сочетаемой в кислой среде, и (N)-*p*-толуолсульфо-Н-кислоты:

анилин $\rightarrow$ (N)-ацетил-Н-кислота = аминонафтоловый крас-
ный G [M]

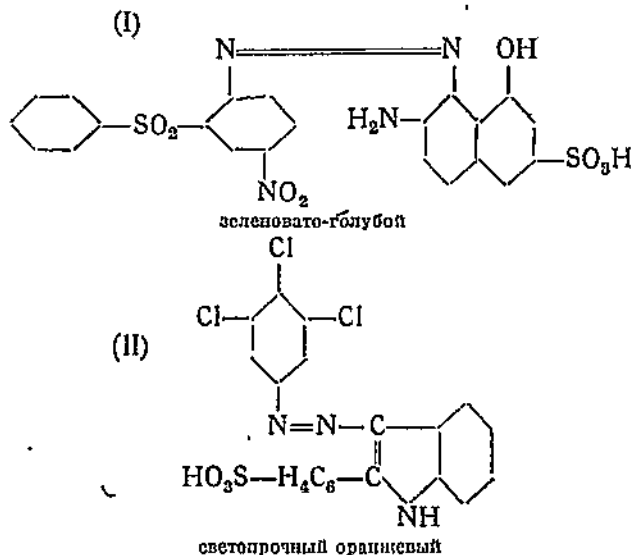
p-аминоацетанилид $\rightarrow$ (N)-ацетил-Н-кислота = аминонафто-
ловый красный 6B [M]

1-нитро-4-аминобензол-3-сульфокислота $\rightarrow$ γ -кислота = эрио
фиолетовый RL [Gu]

анилин $\rightarrow$ (N)-*p*-толуолсульфо-Н-кислота = яркий сульфони-
новый красный В [S].

Новые комбинации получены с анилидом аминокислоты, с аминобензальдегидом, с сульфонилами и сульфаминами.

Повидимому подобные красители идут в продажу под наименованием супраминовых и супранолевых [I. G.]. Для примера назовем краситель ¹ (I), затем в качестве азосоставляющей еще фенилиндолсульфокислоту ², например в комбинации (II):



Лаковые и пигментные красители

Моноазокрасители используются в производстве лаков, которые находят применение в малярном и штукатурном деле, производстве обоев, в полиграфической промышленности и в последнее время — в резиновой. Потребность в красителях такого рода повышается также и со стороны текстильной промышленности либо благодаря полной нерастворимости их в воде (пигментные красители), либо благодаря тому, что растворимые сами по себе красители можно переводить в трудно растворимые или совсем нерастворимые металлические соли, например кальциевые или бариевые (цветные лаки), которые одновременно можно закреплять на грунтах (субстратах).

У подобных красителей очень важна их кроющая способность, пригодность к печатанию, устойчивость к извести (в обойном и штукатурном деле) и лишь незначительная растворимость в алкоголе и в маслах, применяющихся при производстве масляных красок; в последнем случае имеется в виду возможность поверхностного покрытия малярных красок белой масляной краской без образования окрашенных потеков. Наконец очень важную роль играет светопрочность.

¹ Герм. пат. 517437; F. 17, 1015.

² Герм. пат. 501107; F. 17, 1019.

П. Юлиус¹ [В] первый установил условия образования таких красителей, а затем подверг систематическому изучению самые красители.

Эрист и Ширмахер [М] почти одновременно пришли к выводу, что в красителях такого рода имеется потребность, и приняли участие в разработке этого класса красителей.

Применяемые для вышесказанных целей красители таковы:

литоль красный R [В]: 2-нафтиламин-1-сульфо-кислота → 2-нафтол,

а также красители из 2-нафтола и галогенированных или нитрованных сульфокислот анилина и толуидинов, у которых, как и у литоля красного, сульфогруппа стоит в *о*-положении к аминогруппе:

лаковый красный Р [М]: 1-нитро-4-аминобензол-3-сульфо-кислота → 2-нафтол

лаковый красный С [М]: 1-метил-2-хлор-5-аминобензол-4-сульфо-кислота → 2-нафтол

Очень хорошие результаты дает сочетание с R-кислотой; так например, сочетая с последней антралиловую кислоту, получают пигмент алый 3G [М]; кроме того получают красители, у которых *p*- и одно из *m*-положений по отношению к аминогруппе в диазосоставляющей замещены галоидом или нитрогруппой. Для получения оттенков от бордо до фиолетового целесообразно сочетать с R-кислотой такие соединения, как например бензил-*p*-фенилендиаминсульфо-кислоту.

В литографском деле для оттенков от красного до фиолетового находят применение антозины [В], для получения которых вместо R-кислоты берут 1-бензоиламино-8-нафтол-4,6-дисульфокислоту, например:

антозин В [В]: 3-хлор-1-аминобензол → 2',4'-дихлорбензоил-1-амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислота.

Сочетанием с 2,3-оксинафтойной кислотой в качестве азосоставляющей получают литоль-рубин [В], различные марки перманент-красного [А], лаковый бордовый В [М], ганза-рубин [М] и многие другие. Они также прочны к маслу:

Литоль-рубин В [В]: 1-метил-4-аминобензол-3-сульфо-кислота → 2,3-оксинафтойная кислота.

Развитие этой группы идет в сторону получения несulфи-рованных красителей (пигментных красителей), которые, будучи нерастворимыми в органических растворителях, обладают прочностью к спирту и маслу. Один из важнейших красителей этого ряда гелио-прочнокрасный RL [Ву]: 1-метил-3-нитро-4-аминобензол → 2-нафтол.

Оказалось, что прочность к маслу обуславливается присутствием нитрогрупп в *о*-и реже в *p*-положении к аминогруппам

¹ Blangey, Die Entwicklung der Lackfarbstoffe, Zt. ang. Ch. 40, 1127 (1927).

в диазосоставляющих при сочетаниях с 2-нафтолом. Сюда относятся литоль прочнооранжевый [В], перманент красный R и 2G [А].

Кроме того оказалось, что прочностью к маслу обладают красители и не имеющие нитрогрупп, но получаемые из анилида 2,3-оксинафтойной кислоты в качестве азосоставляющей (гrela-красный [Gr-E]). Для чистого желтого тона могут применяться красители, получаемые из анилида ацетоуксусной кислоты (см. ниже пиразолоновые красители).

Протравные и хромируемые азокрасители

Кислые азокрасители тем прочнее к мытью, чем меньше их растворимость в воде. Возможность использования этой особенности для производства достаточно прочных красителей ограничивается тем, что трудная растворимость ведет к уменьшению эгализирующей способности, хотя последняя зависит не только от одной растворимости. Во всяком случае прочность этих красителей к горячей воде находится в обратной зависимости по сравнению с их эгализирующей способностью. Прочность к мытью и валке, а также и к свету можно улучшить протравлением шерстяного волокна металлическими солями, главным образом хромовыми, или же последующим закреплением красителя на волокне обработкой этими солями (последующее хромирование), однако за счет чистоты тона. Так как—в соответствии с выводами, сделанными во введении в главе „Связь между окрашенным соединением и текстильным волокном“,—в данном случае дело касается образования комплексных металлических солей, то красители, применяемые в качестве протравных и хромируемых, должны обладать соответствующими группами для образования окрашенных лаков. Поэтому здесь принимаются во внимание комбинации с *o*-оксикарбоновыми кислотами, например салициловой кислотой в качестве азосоставляющей, затем *o*-оксиазокрасители, а также красители из *o*-аминофенолов в качестве диазосоставляющих и фенолов или аминов в качестве азосоставляющих.

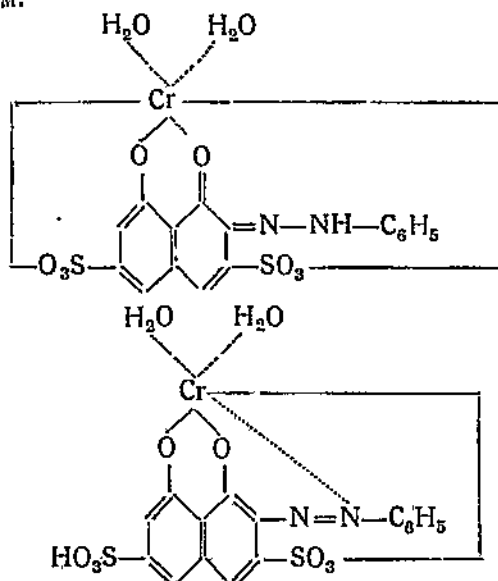
Все многообразие красителей группы салициловой кислоты ограничивается применением салициловой, крезотиновой и аминоксалициловой кислот; введение аминогруппы в салициловую кислоту практикуется ради использования последней в качестве диазосоставляющей. Возможно, что целесообразно составляющую из салициловой кислоты ра полагать „снаружи“, так чтобы она не находилась в непосредственной близости к азогруппе. Такие красители не претерпевают при последующем хромировании никакого изменения окраски. В качестве диазосоставляющей имеет значение также антрахиловая кислота.

Хромируемые красители из *o*-аминофенолов получены в большом количестве; они неодинаково ценны. Здесь возможно получение всех важнейших оттенков, включая чистый желтый. Среди производных *o*-аминофенолов бензольного ряда преимущественное

значение имеют нитро- и хлорпроизводные, вследствие того что они дают более густые тона; также благоприятно на улучшение оттенка влияет сульфогруппа, находящаяся в *о*-положении к гидроксигруппе в азокомпоненте. Главнейшими компонентами являются 4-хлор-2-аминофенол, 4-нитро-2-аминофенол, 5-нитро-3-амино-4-окси-1-метилбензол, 2-аминофенол-4-сульфокислота и 6-нитро-2-аминофенол-4-сульфокислота.

В нафталиновом ряду важнейшими диазокомпонентами являются 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота и ее 6-нитропроизводное.

Особое положение занимает группа хромотропов, красителей из производных 1,8-диоксинафталина (хромотроповой кислоты), взятых в качестве азокомпоненты; вследствие высокой цены эти красители едва ли могут иметь значение для такого рода крашений. Хромирование таких крашений производится растворами солей хромовой кислоты. При этом происходит настолько сильное изменение цвета (например красного в синий), что приходится сомневаться, имеет ли здесь место только одно образование комплексной соли. Новые работы¹ показывают, что зафиксированная на волокне бесцветная хромотроповая кислота при последующем хромировании хромовой солью (хромоген I [M]) образует на волокне коричневый лак, в основе которого лежит 8-окси-1,4-нафтохинон-3,6-дисульфокислота. Весьма вероятно, что хромовый лак хромотропа 2R (анилин → хромотроповая кислота) с солями хромовой кислоты или трехвалентного хрома отвечает следующим двум формулам:



т. е. простейшей комплексной соли красителя.

¹ Albrecht, Zt. ang. Ch. 41, 617 (1928). Rosenhauer, Wirth, König, Ber. 62, 2717 (1929)

Наконец оказывается, что красный хромотроп FB [M] (нафтиновая кислота $\rightarrow$ 1-нафтол-4-сульфокислота) дает синий лак только с солями хромовой кислоты и не дает лака с солями трехвалентного хрома. Краситель, лежащий в основе образующегося лака, повидимому содержит еще одну гидроксильную группу в 2-положении в диазосоставляющей, потому что цветной лак красителя из 1-амино-2-нафтола-4-сульфокислоты и 1-нафтол-4-сульфокислоты представляет собою лак известной 4-сульфокислоты красителя эрио хромовый синеватый черный B [Gu]; лак последнего красителя сходен с лаком хромотропа FB. На основании этих исследований установлены три возможности изменения хромируемого красителя: окисление, простое образование комплексных солей с хромом и наконец наряду с образованием комплекса вступление новых гидроксильных групп благодаря окислению.

Недостатком хромируемых красителей является то обстоятельство, что волокно сильнее страдает от более продолжительного процесса крашения и действия солей хромовой кислоты. Поэтому дальнейшим движением вперед явилось введение в практику метахромовых красителей [A], которые позволяют вести и крашение и последующее хромирование путем прибавки метахромовой протравы (бихромата аммония) в одной ванне. Насколько известно строение красителей такого рода, они или содержат составляющую из салициловой кислоты или пикраминовую кислоту в качестве диазосоставляющей.

Наконец с большим успехом в практику вводятся металлические комплексные соли красителей¹, способных хромироваться. По прочностям они близко подходят к красителям, красящим с последующим хромированием, но дают более чистые оттенки. Неолановые красители [Ciba] и палатинпрочные красители [I. G.] содержат хром, а ланазолевые красители [Ciba] содержат медь. Патенты последних лет дают представление как о способах получения металлических солей красителей, так и о красителях, применяемых для этого.

Отдельные красители ²:

ализариновый желтый GG [M] = *m*-нитроанилин $\rightarrow$ салициловая кислота (старейший краситель этого ряда, открытый Ницким);

ализариновый желтый 4G [M] = *o*-анизидин $\rightarrow$ салициловая кислота (оба красителя идут в замену грушки);

¹ Это свойство впервые использовал Р. Бон в эрановых и эрановых красителях [B]; последние получались действием хромовых солей на оксидантрахинон-сульфокислоты и хромируемые азокрасители и могли быть использованы для целей ситцепечатания, потому что комплексные соли обладают свойством закрепляться на волокне при короткой запарке или при пропускании через щелочной раствор. [Некролог, посвященный Бону: Ber. 56, A., 29 (1923)].

² Красители идут в продажу под названиями: палатинхромовых [I. G.], хромовых прочных [Ciba] эриохромовых [Gu]. Старые названия: кислотные ализариновые [M] и антраценовые хромовые [C] красители.

эриохром флавин А [Gy] = азосалициловая кислота;
 эриохром фосфин R [Gy] = 4-нитро-1-аминобензол-2-сульфо-
 фокислота → салициловая кислота;
 прочный протравной желтый [B] = 2-нафтиламин-
 5-сульфокислота → салициловая или крезотиновая кислота;
 кислотный ализариновый черный R [M] = 2-амино-
 6-нитрофенол-4-сульфокислота → 2-нафтол;
 эриохромовый синевато-черный B [Gy] = 1-амино-
 2-нафтол-4-сульфокислота → 1-нафтол;
 эриохромовый черный T [Gy] = 1-амино-6-нитро-2-наф-
 тол-4-сульфокислота → 1-нафтол;
 диамантовый черный PV [By] = 1-окси-2-аминобензол-
 4-сульфокислота → 1,5-диоксинафталин;
 метакромовый коричневый B [A] = пикраминная ки-
 слота → *m*-фенилендиамин и другие диамины.
 Находят применение также диазокрасители, разбираемые в
 следующей главе, а именно:
 диамантовый черный F [By] = 2-окси-5-аминобензол-
 1-карбоновая кислота → 1-нафтиламин → 1-нафтол-5-сульфо-
 кислота;
 эриохром вердон А [Gy] = сульфаниловая кислота → 3-
 амино-4-крезол → 2-нафтол;
 антраценовый желтый C [C] = *

= тиоанилин $\begin{cases} \nearrow \text{салициловая кислота} \\ \searrow \text{салициловая кислота} \end{cases}$

Из синих неолановых марок известны:

неолановый синий B [Ciba] = соединение хрома с краси-
 телем из 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты → 2-нафтол (эрио-
 хромовый синевато-черный R [Gy]).

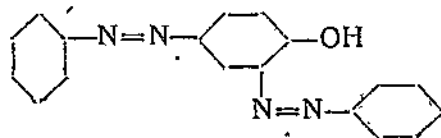
Другие синие и синевато-черные марки неолановых краси-
 телей получают из 1-окси-нафталин-8-сульфамида.

ДИСАЗО- И ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛИ

Рассмотрение дисазокрасителей следует тому подразделению
 на классы, которое указано выше (стр. 63). Если при таком
 подразделении несколько страдает обзор их красильных свойств,
 то в соответствии с целью данной книги сохраняется связность
 материала с точки зрения химии.

Первичные дисазокрасители

Простейшее соединение образуется при действии диазотиро-
 ванного анилина на оксиазобензол:

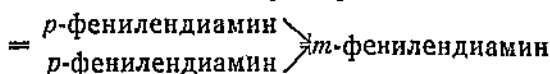


Методом получения является действие диазосоединений на окси- или аминозокрасители.

Окраски, даваемые красителями этой группы, ограничиваются в сущности коричневыми и синевато-черными; последние идут в замену окрасок кампешевым экстрактом, если красители обладают достаточной прочностью к мытью и валке. Смещение оттенка к черному объясняется центральным положением нафталиновой группы.

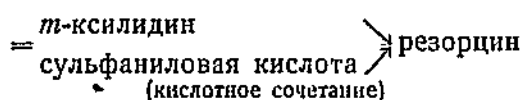
Отдельные красители:

коричневый для кожи [Gr-E] =

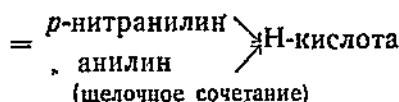


получается или с помощью диазотированного *p*-нитроанилина (сочетанием и осторожным восстановлением образовавшегося дисазокрасителя) или с помощью моноацетил-*p*-фенилендиамина (сочетанием и отщеплением ацетильной группы);

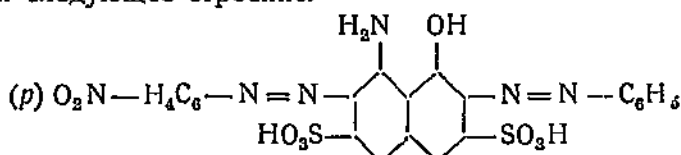
резорцин коричневый [A, K] =



нафтоловый синевато-черный S [C] =



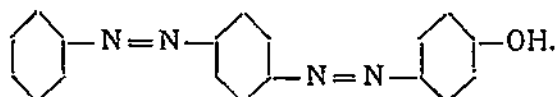
имеющий следующее строение:



и другие подобные кислые черные красители.

Вторичные несимметричные дисазокрасители

Простейший краситель этого типа образуется действием фенола на диазотированный аминозобензол:



Все соединения, полученные из аминозобензола (-толуола или -ксилола) сочетанием с нафтольными остатками, дают красную окраску; здесь между азогруппами имеется бензольное ядро. Если же между азогруппами имеется нафталиновое ядро, то полу-

чается черный краситель. Первые черные красители так именно и были получены.

В качестве срединной составляющей имеют значение: *m*-толуидин, алкильные эфиры 3-амино-4-крезола, 1-нафтиламин и кислота Клеве.

К числу вторичных несимметричных дисазокрасителей относится целый ряд красных прочных к мытью красителей, которые называются бибрихскими алыми, кроцеинами и др.:

судан III [A] = аминоазобензол → 2-нафтол (гранатовый);

красный для сукна G [Bu] = аминоазобензол → 1-нафтол-4-сульфокислота (красный);

красный для сукна B [Bu] = аминоазотолуол → 1-нафтол-4-сульфокислота (красный);

яркий кроцеиновый M [C] = аминоазобензол → 2-нафтол-6,8-дисульфокислота (красный);

красный для сукна B [Gr-E] = аминоазотолуол → 2-нафтол-3,6-дисульфокислота (коричнево-красный);

К красителям из аминоазобензолсульфокислоты принадлежат¹:

алый для сукна G [K] = аминоазобензолмоносulfокислота → 2-нафтол (красный);

двойной алый [K] (Бибрихский алый)² = аминоазобензолдисульфокислота → 2-нафтол (синева-красный);

кроцеиновый алый 3B [Bu] = аминоазобензолсульфокислота → 2-нафтол-8-сульфокислота.

Из черных красителей нужно упомянуть:

виктория черный B [Bu] = сульфаниловая кислота → 1-нафтиламин → 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислота;

нафтиловый синева-черный N [C] = 1-нафтиламин-4,6-(7)-дисульфокислота → 1-нафтиламин → этиловый эфир 1-амино-2-нафтола;

нафтоловый черный B [C]³ = 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота → 1-нафтиламин → 2-нафтол-3,6-дисульфокислота;

нафтиламиновый черный D [C] = 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислота → 1-нафтиламин → 1-нафтиламин;

нероловый 2B [A] = 4-аминодифениламин-2-сульфокислота → 1-нафтиламин → 2-нафтол-6-сульфокислота;

сульфондианин черный B [Bu] = 1-нафтиламин-5-сульфокислота → 1-нафтиламин → 1-фениламинонафталин-8-сульфокислота.

Диаминогеновые синие красители [C] получаются из 1-ацетиламино-4-аминонафталин-7-сульфокислоты, например диаминогеновый синий BB [C] из 1-ацетиламино-4-аминонафталин-7-сульфокислоты → 1-нафтиламина → 2-нафтол-6-сульфо-

¹ Интересно отметить, что эти красители проявляют настолько сильное сродство к волокну хлопка, что окрашивают его без пр. трав.

² Открыт Р. Ницким в 1879 г. на фабрике Kalle & Co, ср. некролог, написанный Ruge, Ber. 52, 1 (1914).

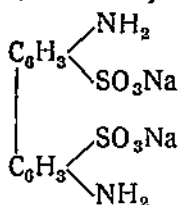
³ Яркий кроцеиновый 9B [C] содержит в качестве срединной составляющей *m*-толуидин и по вышеупомянутому правилу дает красную окраску.

кислоты. После отщепления ацетильной группы образующийся краситель окрашивает непротравленный хлопок, затем диазотируется на волокне и сочетается с 2-нафтолом, причем получается хорошая синяя окраска. Дальнейшее диазотирование оказывается возможным потому, что в данном случае получается *p*-аминоазокраситель.

Вторичные симметричные дисазокрасители (субстантивные красители для хлопка и родственные классы)

Эти красители получают большей частью из диаминов, которые после двойного диазотирования (бисдиазотирования) дважды сочетаются с двумя одинаковыми или же с двумя различными азосоставляющими. Сюда же относятся почти все дисазокрасители, которые обладают теми же ценными свойствами, что и азокрасители из диаминов.

Описанные до сих пор азокрасители или почти совсем не закрепляются¹ или в единичных случаях закрепляются на хлопчатобумажном волокне только с помощью протравления таннином и рвотным камнем или окислами металлов, в то время как данная группа красителей окрашивает хлопок из нейтральной или слабощелочной ванны без протравы. Первый краситель этого типа, не имевший однако технического значения, был получен сочетанием бензидиисульфокислоты с нафтиламинами. Он был открыт П. Гриссом². Далее следует первый технический ценный краситель, полученный П. Беттигером из бензидина и двух молекул нафтионовой кислоты, кнго красный (1884):



Это открытие вызвало полный переворот в крашении хлопка. Если вначале эти красители отличались малой прочностью, то этот недостаток удалось устранить последующей обработкой красителя на волокне и введением в красители других составляющих.

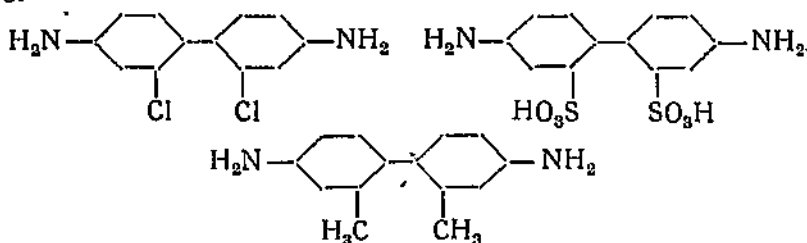
Строение и красящая способность. Относительно строения красителей следует заметить, что *p*-диамины, полученные из бензола и нафталина, дают при бисдиазотировании³ и двойном сочетании красители уже со слабым сродством к хлопку. Это свойство усиливается при применении бензидина и отчасти продуктов его замещения.

¹ Упомянутый уже субстантивный диаминогеновый синий ВВ также является производным *p*-диамина.

² Некролог, посвященный П. Гриссу: Ber. 24, R. XXXIV и след. (1891).

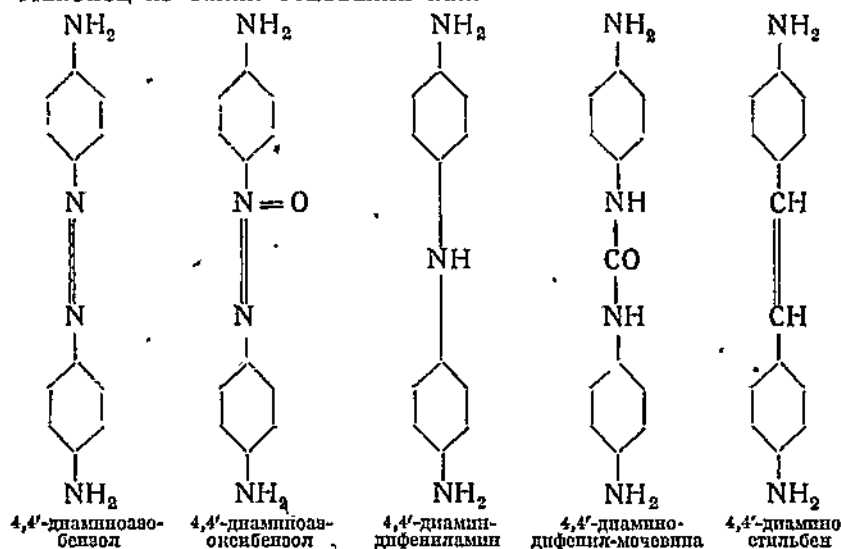
³ На немецких фабриках неправильно называется тетразотированием. В этих производных нет „тетразогрупп“, а есть две (отсюда бис) диазо группы. Прим. перев.

В бензидине (*p-p'*-диаминодифениле) положение аминогруппы к месту связи бензольных остатков очевидно важно для получения субстантивного красителя, так как красители из *o-p'*-диаминодифенила¹ совсем слабо окрашивают непротравленный хлопок. Свойство бензидина давать субстантивные красители полностью теряется при определенном положении заместителя в ядре, а именно в *m*-положении к аминогруппам; это доказывает пример 2,2'-дихлор-4,4'-диаминодифенила или 4-4'-диаминодифенил-2-2'-дисульфокислоты или 2-2'-диметилпроизводного:



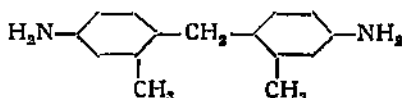
не дающих субстантивных красителей².

Наконец из таких оснований как:



¹ Hodgson, J. Soc. Dyers Col. 49, 213 (1933).

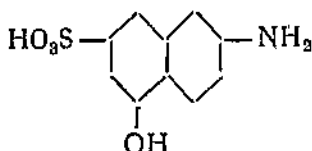
² Эти производные дают прочные к валке шерстяные красители, например кислотный антраценовый красный G [A], алый для валки B [M]; последний краситель в качестве диазосоставляющей имеет компоненту:



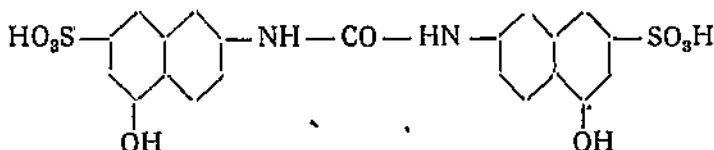
Замена CH_3 -группы на CO -группу или S приводит к прочным к валке шерстяным красителям. Все эти правила не всегда применимы.

и продуктов их замещения и гомологов получают субстантивные красители.

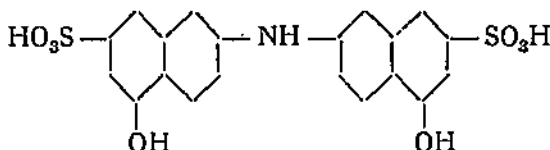
Далее было открыто, что красители, содержащие 2-амино-5-оксинафталин-7-сульфокислоту (J-кислоту)



в качестве срединной составляющей, а именно 2 молекулы ее, связанные или через карбонильную группу



или следующим образом:



или наконец, только в качестве конечной составляющей, являются субстантивными красителями.

Наконец красители, содержащие в качестве конечной составляющей ряд сцепленных (азогруппами) молекул кислоты Клеве (1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислоты), обнаруживают свойство субстантивных красителей.

При современном состоянии знания нельзя еще дать определенного ответа относительно тех причин, под влиянием которых красители вышеприведенного строения способны окрашиваться без протрав. Вероятнее всего, что многие из этих субстантивных красителей дают только коллоидальные растворы¹ и что это свойство и имеет значение (см. введение).

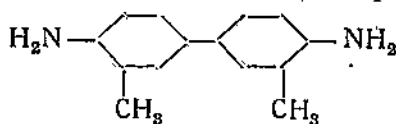
Субстантивные азокрасители в общем не обладают такой прочностью на волокне, как большинство кислых красителей для шерсти. Кроме того краситель выбирается из ванны не так хорошо, а потому, чтобы уменьшить потери его, одна и та же ванна применяется как можно дольше с добавкой каждый раз количества красителя, соответствующего потребленному.

Нужно упомянуть, что субстантивные красители для хлопка частично окрашивают в нейтральной ванне шелк и шерсть, а

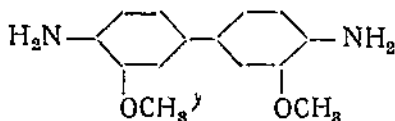
¹ Ruggli, Zimmermann, Über Konstitution und Dispersitätsgrad, Helv. 14: 101, 127 (1931).

потому их применение для крашения полушелка и полушерсти приняло широкие размеры; в особенном спросе также такие красители, которые совсем не окрашивают животное волокно (эффекты).

Производные бензидина, применяемые в качестве диазосоставляющих, дают более синие оттенки, например:

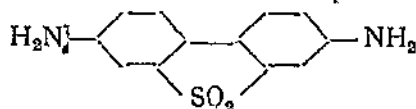


о-толидин



диамидин

Кроме того находят применение: 4,4'-диамино-3-нитродифенил, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенил, 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дисульфокислота, малое значение имеет бензидинсульфон:



и его дисульфокислота. В этом случае группа в *m*-положении не оказывает никакого действия, уменьшающего субстантивные свойства красителя.

В общем из диаминов с фенолами и салициловой кислотой (и *o*-крезотиновой кислотой) получается желтая окраска, с нафтиламинсульфокислотами — красная, с нафтолсульфокислотами — от красновато-фиолетовой до фиолетовой и с аминафтолсульфокислотами — от синевато-фиолетовой до синей. Поэтому, выбирая „желтую, красную или синюю компоненту“, мы оказываемся в состоянии предугадать приблизительный тон окраски. Зеленые и черные красители — это большей частью полиазокрасители, или непосредственно красящие в эти цвета или же образуемые проявлением на волокне.

Число составляющих обуславливает большое разнообразие окрасок, как и у прочих групп азокрасителей. Так как сочетание с первой молекулой протекает быстро, а со второй медленно, то его можно производить с различными составляющими. Возможно также после сочетания с одной молекулой перевести остающееся диазосоединение кипячением в фенол. Однако красители, полученные таким образом, имеют незначительное сродство к хлопку.

Другая возможность получения бензидиновых красителей состоит в окислении соответствующих азокрасителей перекисью марганца в сернокислом растворе, причем фенильные остатки

дают производное дифенила. В некоторых случаях этим методом пользуются на практике.

Выкраски можно делать более прочными к свету путем последующей обработки их медными солями; при этом оттенок делается более глубоким, однако такое изменение цвета ослабляется промывкой.

Красители из *p*-фенилендиамин:

толуиленовый желтый [Gr-E] =

= 2,6-толуилендиамин-4-сульфо- $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{-нитро-2,4-диаминобензол} \\ \text{кислота} \quad \quad \quad 1\text{-нитро-2,4-диаминобензол} \end{array} \right.$

дифениловый прочночерный [Gu] =

= *p*-диаминодитолиламин ¹ $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{-амино-8-нафтол-6-сульфо-} \\ \text{кислота} \\ m\text{-толуилендиамин} \end{array} \right.$

Красители из бензидина и гомологов:

Краситель из бензидина и 2 молекул нафтионовой кислоты (конго) весьма чувствителен к кислотам, а потому вначале он не мог получить применения в красильном деле; в настоящее время он имеет еще довольно большое применение, хотя и буреет уже от углекислоты воздуха, а минеральными кислотами окрашивается в чисто синий цвет (бумага конго как индикатор). Несколько лучший краситель — бензопурпурин 4В из *o*-толидина. Красители, содержащие сульфокислоты 1-нафтиламина, более чувствительны к кислотам, чем красители, содержащие сульфокислоты 2-нафтиламина.

Красители из бензидина:

хризамин G [By] =

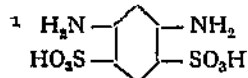
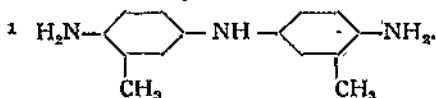
= бензидин $\left\{ \begin{array}{l} \text{салициловая кислота} \\ \text{салициловая кислота} \end{array} \right.$ (желтый);

бензооранжевый R [By] =

= бензидин $\left\{ \begin{array}{l} \text{салициловая кислота} \\ \text{нафтионовая кислота} \end{array} \right.$ (оранжевый);

пираминоранжевый 3G [B] =

= бензидин $\left\{ \begin{array}{l} m\text{-фенилендиаминдисульфокислота}^2 \\ 1\text{-нитро-2,4-диаминобензол} \end{array} \right.$



конго красный [A] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{нафтионовая кислота} \\ \searrow \text{нафтионовая кислота} \end{cases}$ (красный);

конгокоринф G [A] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{нафтионовая кислота} \\ \searrow \text{1-нафтол-4-сульфоокислота} \end{cases}$

диаминовый алый B [C] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{2-нафтол-4,6,8-дисульфоокислота} \\ \searrow \text{фенол} \end{cases}$

с последующим этилированием (кислотопрочный).

Красители, имеющие строение эфиров *p*-толуолсульфоокислоты, дают на шерсти окраски, прочные к валке и свету, но мало прочные на хлопке (поляркрасители [Gu]), например:

поляроранжевый R [Gu] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{2-нафтиламин-3,6-дисульфоокислота} \\ \searrow \text{фенол в виде эфира с } p\text{-толуолсульфоокислотой} \end{cases}$

бордо COV [A] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{2-нафтол-8-сульфоокислота} \\ \searrow \text{2-нафтол-8-сульфоокислота} \end{cases}$ (фиолетовый);

дианиловый синий R [M] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{хромотроповая кислота} \\ \searrow \text{хромотроповая кислота} \end{cases}$ (синий);

диаминовый синий BV [C]

или

дианиловый синий H2G [M]

или

бензосиний BV [Bu]

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{H-кислота} \\ \searrow \text{H-кислота} \end{cases}$ (синий).

Изменения цвета при замене бензидина продуктами его замещения и гомологами видно на следующих примерах:

С дихлорбензидином:

ацетопурпурин 8E [A] =

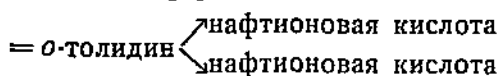
= 3,3'-дихлорбензидин $\begin{cases} \nearrow \text{2-нафтиламин-3,6-дисульфоокислота} \\ \searrow \text{2-нафтиламин-3,6-дисульфоокислота} \end{cases}$ (сине-вато-красный)

С толидином:

толуиленовый оранжевый R [Gr-E] =

= *o*-толидин $\begin{cases} \nearrow \text{1-метил-2,4-диаминобензол-6-сульфоокислота} \\ \searrow \text{1-метил-2,4-диаминобензол-6-сульфоокислота} \end{cases}$

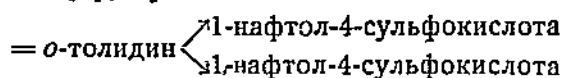
бензопурпурин 4В [Ву] =



(более синеватый и менее чувствительный к кислотам, чем конго).

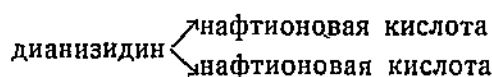
Конгокоринф В [А, Ву] соответствует конгокоринфу [А]; он получается из *o*-толидина и дает буровато-фиолетовую окраску в противоположность буровато-красной окраске производных бензида.

Азосиний [Ву, А] =

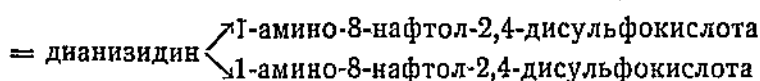
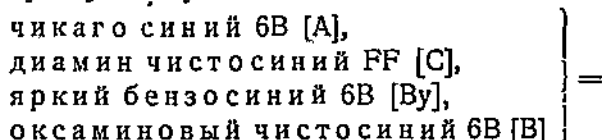


представляет собой первый поступивший в продажу синий субстантивный азокраситель (Дунсберг, 1885 г.).

Далее следуют более ценные марки, например дианиловый синий В [М], производное толидина, который соответствует дианиловому синему R и бензопурпурину 10В [Ву]:

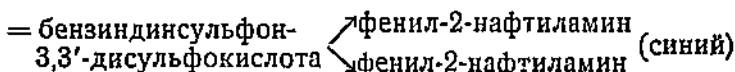
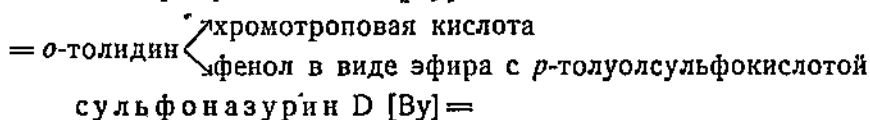


Производное дианизидина, соответствующее азосинему, бензозаурин G [А, Ву] — более синий, чем производные толидина. Далее следует упомянуть:



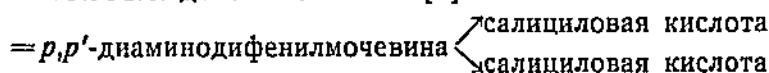
Также и здесь эфиروобразование дает шерстяные красители:

поляр красный 3В [Gu] =



Из других оснований получают:

желтый для хлопка G [В] =



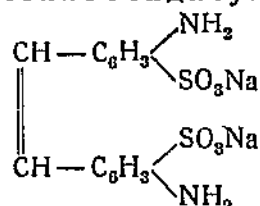
(получается при обработке фосгеном 2 молей аминазокси-красителя),

диаминный золотисто-желтый [C] =

= 1,5-нафтилендиамин-3,7-дисульфокислота $\begin{cases} \nearrow \text{фенол} \\ \searrow \text{фенол} \end{cases}$

(с последующим этилированием).

Из диаминостильбендисульфокислоты:



получаются желтые красители (Бендер, 1886 г.), например, гессенский пурпуровый N [L] с 2-нафтиламином как составляющей и яркий желтый [L, Bu, Gr-E] с фенолом; из последнего этилированием получают краситель, нечувствительный к кислотам — хризифенин или аурифенин.

Красный Сен-Дени =

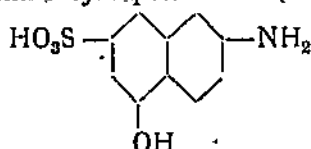
= диаминоазокситолуол $\begin{cases} \nearrow 1\text{-нафтол-4-сульфокислота} \\ \searrow 1\text{-нафтол-4-сульфокислота} \end{cases}$

Последний окрашивает в сильнощелочной ванне и имеет только историческое значение.

Трипановые красители являются бензидиновыми и толидиновыми красителями, убивающими трипанозомы.

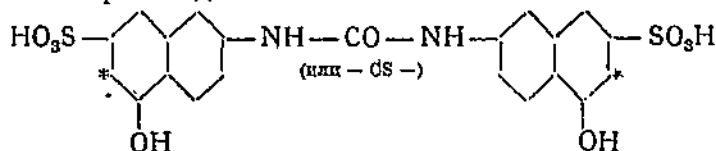
Красители из J-кислоты:

2-Амино-5-оксинафталин-7-сульфокислота (J-кислота)



как уже упоминалось выше, обладает способностью давать красители, окрашивающие непротравленный хлопок.

Способ ее применения состоит в действии фосгена или тиофосгена на J-кислоту и в последующем сочетании двух одинаковых или же двух различных молекул диазосоединений с образовавшимся производным мочевины:



* — места сочетания

¹ Из 1-метил-2-амино-4-нитробензола.

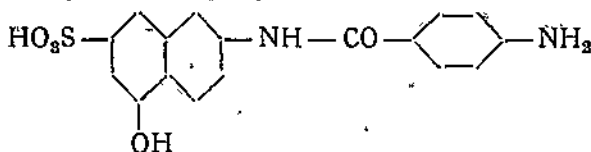
Другой способ — действие галоидозамещенных этилена или хлорацетилхлорида на J-кислоту и сочетание образовавшегося соединения с 2 молекулами диазосоединений. Наконец действие фосгена и диазосоединений можно производить в обратной последовательности. Эти красители поступают в продажу под названием бензопрочных алых [By]; они устойчивы к действию кислот, но неустойчивы к свету и мытью. Диазоалые красители имеют подобное же строение.

Бензопрочный алый 4BS [By] представляет собой, например, комбинацию из производного мочевины с 1 молекулой анилина и ацетил-*p*-фенилендиамина.

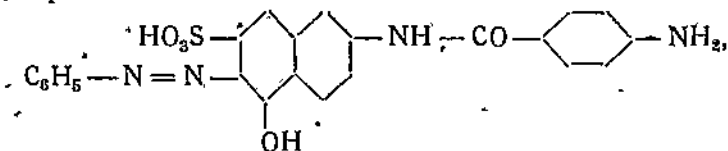
Бензокрасители, прочные к свету¹ (Benzollichtfarbstoffe, [By]), это — дисазокрасители с арил-J-кислотой в качестве крайней составляющей, причем средняя составляющая имеет решающее значение для светопрочности. Фиолетовые субстантивные красители получают таким же образом, например: 1-нафтиламин-2-сульфокислота → 1-нафтиламин → J-кислота; так же получают и синие красители из H-кислоты → *p*-ксилидин (1-нафтиламин, крезидин) → J-кислота, которые однако потеряли свое значение с введением в практику трисазокрасителей, подобных например бензосветлопрочному синему FFB [By] — метаниловая кислота → 1-нафтиламин → 1-нафтиламин-7-сульфокислота → фенил-J-кислота (самый прочный синий из этого ряда).

От этих красителей отличаются так называемые розантрены [Ciba], моноазокрасители из аминокбензоил-J-кислоты. Последняя получается действием *p*-нитробензоилхлорида на J-кислоту с последующим восстановлением полученного продукта.

Если на полученный продукт



действовать например диазотированным анилином, то получается моноазокраситель:



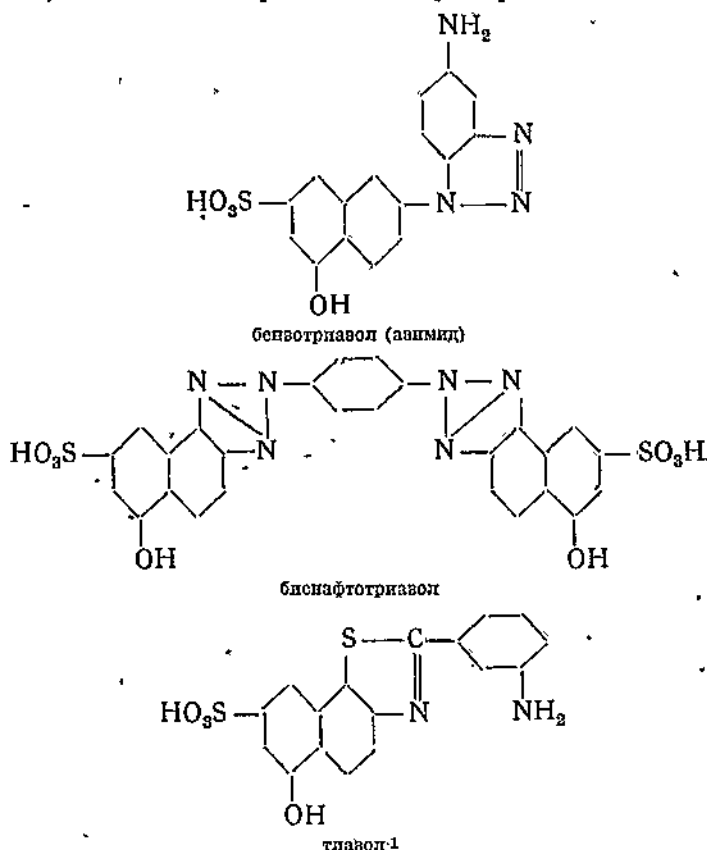
содержащий свободную аминогруппу, называемую „внешней“ (extern), так как она позволяет диазотирование и сочетание на волокне с 2-нафтолом обычно без существенного изменения от-

¹ К этому ряду относятся также и многие красители другого строения, например бензосветлопрочный 4GL [By], который представляет собою моноазокраситель (*m*-аминобензойная кислота → *o*-анизидин), превращенный с помощью фосгена в производное мочевины (дисазокраситель).

тенка только с улучшением прочности. Все эти красители прочны к действию кислот.

Диазотированные розантроны можно еще раз сочетать с *p*-аминобензоил-*J*-кислотой.

Кроме того 2-положение *J*-кислоты может принять участие в образовании различных циклов: азимида, триазола, тиазола, имидазола, оксазола и карбазола, например:



Эти соединения принимают участие в образовании красителей диазоярких алых, диазопрочных алых и диазосветопрочных алых.

Новой формой применения *J*-кислоты являются отдельные представители хлорантинowych светопрочных [Ciba], протравляемых красителей для хлопка, которыми красят с последующей обработкой медными солями, например:

хлорантиновый светопрочный фиолетовый 4BLN [Ciba] = 1-окси-2-амино-4-нитробензол → фенил-*J*-кислота.

¹ Субстантивные азокрасители из примулина описаны в группе примулиновых красителей, в главе „Сернистые красители“.

Очень светопрочными являются красные красители, получаемые из эфирного соединения Н-кислоты с (о)-*p*-толуолсульфо-кислотой¹ (хлорантинный светопрочный красный [Ciba]), например:

эфир (о)-*p*-толуолсульфо-кислоты с Н-кислотой → алкильный эфир-3-амино-4-крезола с последующим образованием соединения мочевины и отщепления эфирной группы *p*-толуолсульфо-кислоты.

Полиазокрасители для хлопка

Для получения этих красителей имеют значение два метода:

I. Окрашивание хлопка дисазокрасителем и а) последующее диазотирование на волокне свободной аминогруппы и сочетание с фенолами или аминами или б) сочетание на волокне с диазосоединениями.

II. Непосредственное получение самого полиазокрасителя.

Значение этой группы красителей лежит в области зеленых и черных марок.

I. Красители группы I называются красителями, проявляемыми на волокне. Большей частью для проявления диазотированного на волокне красителя (группа Ia) применяются: фенол, резорцин, 2-нафтол, *m*-фенилендиамин, аминодифениламин, этил-2-нафтиламин, 2-амино-8-нафтол-6-сульфо-кислота, 2,3-диоксинафталин-6-сульфо-кислота, фенилметилпиразолон.

Окрашенный хлопок обрабатывается в ванне на холоду нитритом натрия и соляной кислотой и образовавшееся на волокне диазосоединение (чувствительное к действию света) в следующей ванне сочетается с соответствующим проявителем. Таким образом получается более глубокий тон и значительно улучшается прочность. Эти красители уже упоминались в группе красителей из J-кислоты под названием диазоалых.

Сюда же относится кроме того:

диамантовый черный ВН [C] =

= бензидин $\begin{cases} \nearrow \text{Н-кислота (в щелочной среде)} \\ \searrow \text{2-амино-8-нафтол-6-сульфо-кислота (в щелочной среде).} \end{cases}$

Они идут в продажу под наименованием диазосветопрочных [Ву], диазанилевых [М], диаминазо-красителей [С].

Наконец для многих красителей, которые содержат в качестве конечной составляющей резорцин или *m*-фенилендиамин, рекомендуется последующая обработка формальдегидом (формальевые прочные красители (Gu), плутоформовые красители [Ву], бензоформовые красители [Ву]). К сожалению

¹ Герм. пат. 493811 [Ciba]; F. 16, 1059.

Для первой схемы:

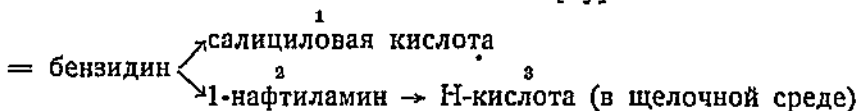
бензосветопрочный FFB [By], строение которого дано на стр. 88.

Для второй схемы:

замбези черный V [A] = *p*-нитроанилин → 1-нафтиламин-7-сульфокислота; полученный краситель восстанавливается, после нового диазотирования нафтиламинового остатка сочетается с промежуточным продуктом из 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислоты, которая предварительно сочетается с диазотированным *p*-нитроанилином и подвергается восстановлению. После крашения краситель еще раз диазотируется на волокне и проявляется 2-нафтолом для получения черного (применяется для крашения ниток для шитья). Аналогичное строение имеет колумбия черный FF [A].

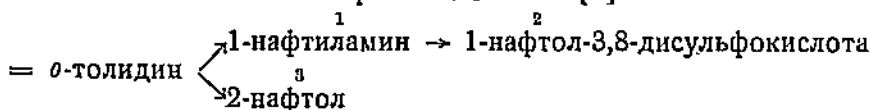
Для третьей схемы:

бензооливковый [By] =



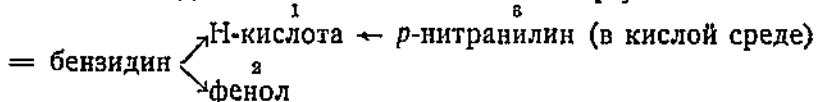
Для четвертой схемы:

конго прочносиний [A] =



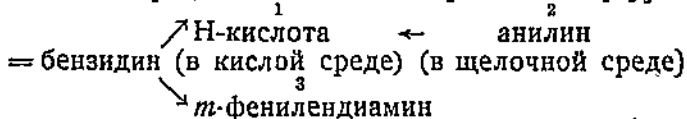
Для пятой схемы:

диаминовый зеленый В [C] =

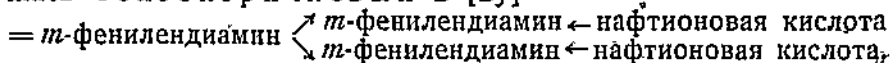


Для шестой схемы:

непосредственный черный EW [By] =

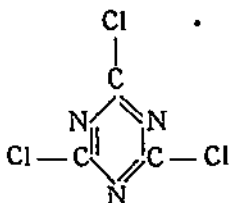


Примером красителей, содержащих 4 азогруппы, может служить бензокоричневый В [By] =



Чрезвычайно большое разнообразие красителей дает применение составляющих, построенных с участием цианурового коль-

ца¹. Последнее получается, если конденсировать цианурхлорид



с такими соединениями, у которых имеется реакционноспособный водородный атом, стоящий при атоме кислорода, серы или азота. Так как 3 атома хлора у цианурхлорида легко замещаются, то представляется возможным производить конденсацию с диазо- и азосоставляющими и получать почти безграничный ряд соответствующих азокрасителей. Примером может служить: а) взаимодействие цианурхлорида с 1 молем Н-кислоты и последующее сочетание с диазотированным основанием типа анилина (розовый краситель); б) взаимодействие цианурхлорида с 2 молями 1,4-фенилендиамина-3-сульфокислоты и 1 молем анилина, последующее бисдиазотирование и сочетание с моноазокрасителем из Н-кислоты и диазотированного *p*-нитроанилина как первичной составляющей и *o*-крезола как вторичной составляющей (зеленый краситель для хлопка). К подобным красителям, имеющимся в продаже, относятся субстантивные красители: хлорантинновый светопрочный синий 8GL [Ciba] и хлорантинновый светопрочный зеленый G и BG [Ciba].

Азокрасители, проявляемые на волокне

Азокрасители, применяемые для крашения хлопка, вследствие наличия сульфогрупп растворимы в воде, и прочность их на волокне зависит поэтому от степени их растворимости в воде и щелочах. Кажется вполне возможным производить получение азокрасителей непосредственно на волокне, причем в этом случае нет надобности вводить в них сульфогруппы². Только в 1890 г. эти попытки увенчались успехом при сочетании *p*-нитранилина с 2-нафтолом. Подобные окраски образуются следующим образом: ткань пропитывается (плюсуется) раствором азосоставляющей (щелочным раствором 2-нафтола), после чего ее погружают в раствор диазотированного *p*-нитранилина с уксуснокислым натрием.

Можно однако обойтись и без приготовления раствора диазо.

Со времени открытия Шраубе и Шмидтом³ превращения диазосоединений действием щелочей в стойкие нитрозамины

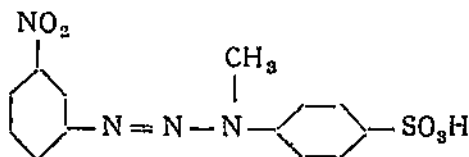
¹ Герм. пат. 436179 [Ciba]; F. 15, 531. Патент охватывает 39 примеров.

² Исторические сведения — см.: F. Ma yer, Die Entwicklung der Rotfärberei, Zt. ang. Ch. 36, 549 (1923).

³ Ber. 27, 514 (1894).

(нитрозамин [В]) таковые можно применять вместо диазосоединений при недостатке льда (в тропических странах), а также для печати (см. ниже). Другими методами являются упаривание диазосолей, например с квасцами в вакууме (азофоркрасный РN), или приготовление труднорастворимых диазосоелей, например с нафталинсульфокислотами ($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{SO}_3-\text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$, паранил [А]) или смешивание солей диазония с бисульфатом натрия (нитразол [С]).

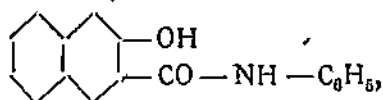
В последнее время были открыты другие методы для перевода диазосоединений в устойчивую форму, например получение диазоаминосоединений¹. Таковое образуется например из диазотированного *m*-нитроанилина и монометиланилин-4-сульфокислоты



и способно легко снова расщепляться.

p-Нитранилиновый красный, пара-пунцовый, получаемый из *p*-нитранилина и 2-нафтола, сходен по окраске с ализариновым красным; он только несколько желтее и значительно менее прочен. Для устранения первого недостатка к 2-нафтолу прибавляют 10%. 2-нафтол-7-сульфокислоты (нафтол R[M]), чем придается синеватый оттенок. Названная кислота имеется на рынке под названием нюансирующей соли [С]. Заменяя диазотируемое основание, *p*-нитроанилин, другими основаниями, можно проявлять на волокне другие оттенки от оранжевого до черного; однако эти способы потеряли свое значение с введением в практику крашения с применением нафтола AS.

Другим чрезвычайно ценным достижением было применение производных 2-оксинафта или 3-карбоновой кислоты вместо 2-нафтола. Первым представителем группы этих азосоставляющих был нафтол AS [Gr-E], по своему строению являющийся анилидом упомянутой кислоты



за которым последовало большое число сходным с ним соединений, получаемых заменой остатка анилина на ряд его производных и оснований гомологов бензола. Все они получают из 2,3-оксинафтойной кислоты, соответствующего основания и хло-

¹ Герм. пат. 500437 [I. G.]; F. 17, 1058; герм. пат. 510441 [I. G.]; F. 17, 1060 и доп. пат. 530398 Ch. Zbl. 1932 II, 773; герм. пат. 513209 [I. G.]; F. 17, 1062 и доп. пат. 531008, 532401, 535076, Ch. Zbl. 1932 II, 773 и след.

ридов фосфора. Исследования в этой области еще не закончены, для применения предлагаются многие другие оксикарбоновые кислоты, например из ряда карбазола¹ и антрацена², кроме того арилиды диацетоуксусной кислоты и 1-оксинафталин-4-фенилкетон (цибанафтол RP [Ciba])³.

Из большого числа азосоставляющих назовем следующие:

нафтол ASG = *o*-толуидид диацетоуксусной кислоты;
 нафтол AS—TR = 2',-3'-оксинафтоил-5-хлор-2-толуидин;
 нафтол AS—BS = 2',-3'-оксинафтоил-*m*-нитранилин;
 нафтол AS—SW = 2',-3'-оксинафтоил-2-нафтиламин.

В качестве диазосоставляющих применяется большое число оснований, из которых мы называем лишь немногие:

прочный желтый G = *o*-хлоранилин
 прочный оранжевый R = *m*-нитроанилин
 прочный красный G = 3-нитро-4-аминотолуол
 прочный красный 3GL = 4-нитро-2-хлоранилин
 прочный красный TR = 5-хлор-2-толуидин
 прочный алый TR = 6-хлор-2-толуидин
 прочный алый G = 4-нитро-2-толуидин
 прочный гранатовый B = 1-нафтиламин
 вариамин голубой B⁴ = 4-метокси 4'-аминодифениламин
 прочный черный LB = *o*-фенетидин → 1-нафтиламин.

Пара-пунцовое крашение страдает тем недостатком, что ткань после плюсования в растворе, 2-нафтола надо высушивать до сочетания, что при крашении пряжи представляется совсем невозможным, к тому же прикосновения голых рук легко вызывают при сочетании пятна. Кроме того в ванне наряду с сочетанием идут два другие процесса, которые конкурируют с сочетанием: во-первых, нафтолят натрия, не обладая достаточным средством к хлопчатобумажному волокну, частично растворяется и диффундирует в ванну, во-вторых, кислота, присутствующая в ванне вместе с диазосоединением, отнимает у нафтолята натрия щелочь, необходимую для сочетания. Наряду с этим сказывается также и действие углекислоты воздуха при хранении материала, пропитанного нафтолятом натрия; при этом образуется свободный 2-нафтол, у которого скорость сочетания значительно меньше, чем у нафтолята натрия. Все эти недостатки отсутствуют у названных выше арилидов. Последние обладают очень большим средством к хлопчатобумажному волокну, что очевидно обуславливается наличием группы —CO—NH— (см. например среди субстантивных азокрасителей производные мочевины, получаемые с помощью фосгена, и ациламиноантрахи-

¹ Герм. пат. 442231 [I. G.]; F. 15, 557; герм. пат. 504127 [I. G.]; F. 17, 984. Фр. пат. 699339 [I. G.]; Ch. Zbl. 1931, I, 3177. Англ. пат. 847113 [I. G.]; Ch. Zbl. 1932, I, 2100. Герм. пат. 578966 [I. G.]; Ch. Zbl. 1933, II, 618.

² Герм. пат. 549983 [I. G.]; Ch. Zbl. 1932, II, 622.

³ Герм. пат. 378909 [Ciba]; F. 14, 470; герм. пат. 393701 [Ciba]; F. 14, 1028.

⁴ Герм. пат. 508585 [I. G.]; F. 17, 967.

ноны, обладающие сильным сродством к волокну). Сродство отдельных арилидов к волокну различно¹. Арилиды обладают кроме того большей скоростью сочетания, так что в этом случае конкуренция между одновременно идущими в ванне процессами (вымыванием из волокна азокомпоненты и действием кислоты, с одной стороны, и сочетанием — с другой) складывается более благоприятно в отношении образования красителя. Кроме того действие углекислоты не столь сильное вследствие более кислого характера арилида можно значительно ослабить добавкой формальдегида².

Этот способ, первоначально называвшийся грисгеймовским красным крашением, в настоящее время под названием крашения по нафтолу AS получил большое распространение при аппаратном крашении для непряженого хлопка, кардных лент и других крашений; кроме того он применяется при крашении пряжи в красный цвет, одним словом для всех видов крашения хлопка. Этот способ крашения в значительной степени вытеснил другие классы красителей, особенно крашение ализарином, так что в последнее время он заменяет даже крашение ализарином в так называемую ализариновую розу. В отдельных комбинациях прочность окрасок достигает прочностей лучших кубовых красителей.

Для ситцепечатания применяются нитрозамины и устойчивые диазосоли, но кроме того в продаже имеются и готовые смеси их с азосоставляющими типа нафтола AS в виде прочных рапидных, рапидогеновых и рапидозолевых красителей, очень удобных для применения в печати. Окраска проявляется после печатания запариванием или пропуском через горячую баню с раствором уксусной кислоты и глауберовой соли.

Пиразолоновые красители

Эти красители образуют особую группу, так как азогруппа включается в гетероциклическое пиразолоновое кольцо. Существуют две возможности получения таких красителей:

1) конденсация соответствующей дикетонкарбоновой кислоты с производными фенилгидразина и замыкание кольца с получением производных пиразолона;

2) действие диазосоединений на уже готовое производное пиразолона.

Два синтеза тартразина дают иллюстрацию обоих методов, большинство же пиразолоновых красителей получают по вто-

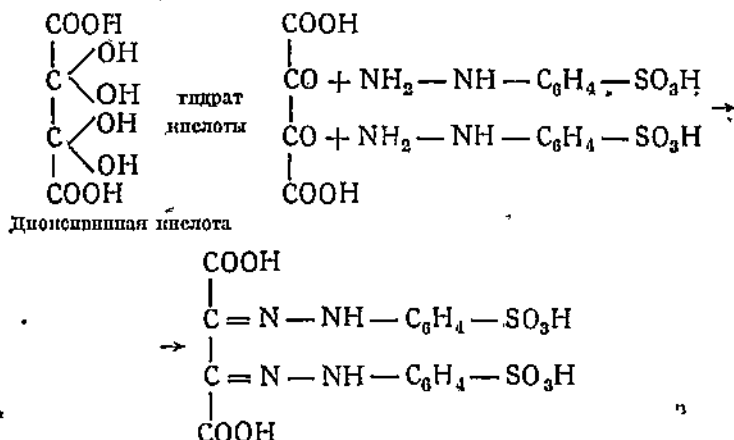
¹ E. Scheel, Über die Verwandtschaft von Alkyl- und Arylamiden der 2,8-Oxynaphthoesäure zur Baumwollfaser, Dissert. Frankfurt a. M., 1927.

² Брасс принимает для данного случая переход в метиленибис арилид оксинафтойной кислоты, который при сочетании снова распадается. Brass, *Роммер*, Ber. 61, 993 (1928); см.: Scheel, Leipz. Monatsschr. Textilind. 44, 79 (1929).

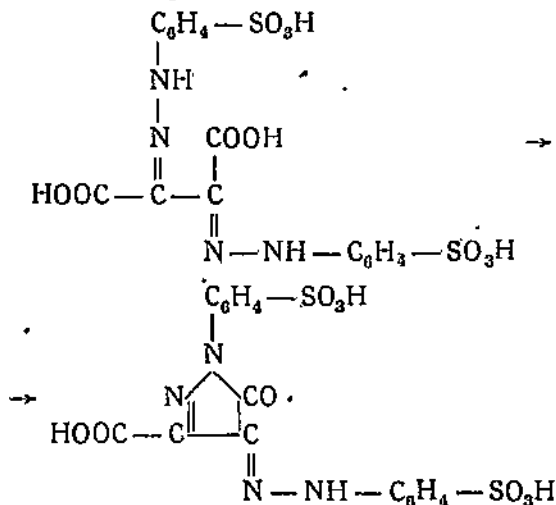
рому методу. К этой группе относятся желтые прочные к свету красители для шерсти и лаков.

Тартразин [В, Ву, М]. Известны два пути синтеза:

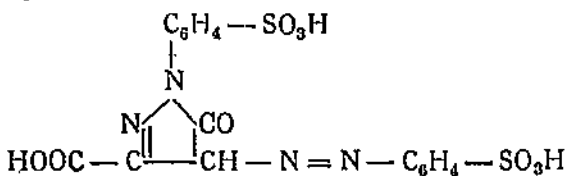
1. Действием 2 молей р-фенилгидразинсульфокислоты на 1 моль диоксипивинной кислоты:



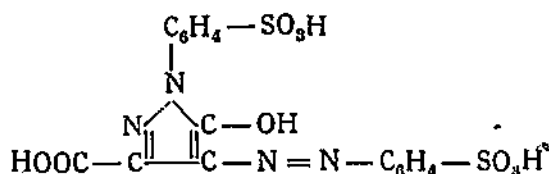
Во второй стадии пиразолоновое кольцо замыкается:



Это соединение может быть изображено также в виде таутомерного азопроизводного

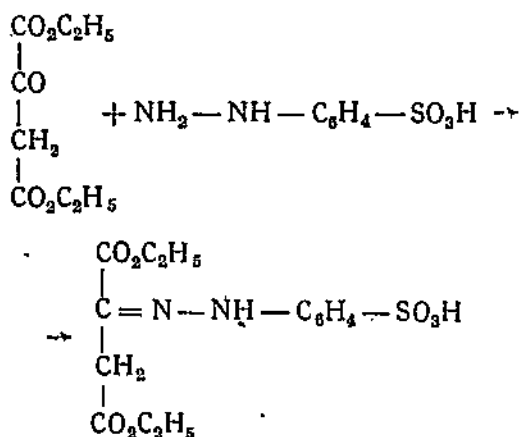


или

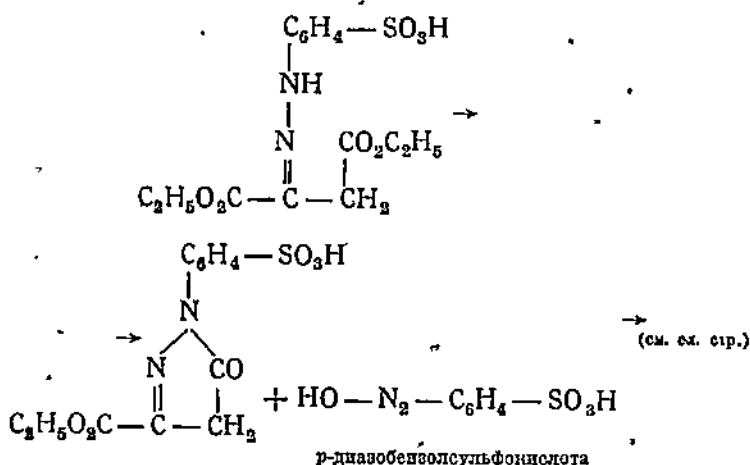


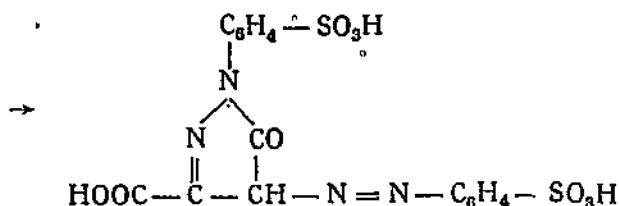
Разнообразие представителей этой группы основано на применении других гидразинсульфокислот.

2. Действием 1 моля фенилгидразин-*p*-сульфокислоты на 1 моль щавелевоуксусного эфира и последующим действием 1 моля *p*-дiazобензолсульфокислоты:



Затем кольцо замыкается с образованием пиразолонового производного:





Значение пиразолоновых азокрасителей основано на получении чистых зеленовато-желтых чрезвычайно светопрочных красителей. При этом сочетание ведется с уже готовым пиразолоном. Главнейшими такими пиразолонами являются: 1-фенил-3-метил-5-пиразолон¹, 1-*p*-сульфофенил-3-метил-5-пиразолон и 1-*p*-сульфофенил-3-карбокси-5-пиразолон и пиразолониз сульфамидов.

Кроме того красители, содержащие в *o*-положении к пиразолоновому остатку галоид, метильную или сульфогруппы, обладают хорошей светопрочностью. Сюда относятся следующие красители:

флавазин L [M] = анилин → 1-*p*-сульфофенил-3-метил-5-пиразолон;

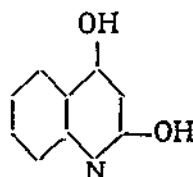
эриохромовый красный В [Gy] = 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон;

поляр желтый 5G [Gy] = (*o*) *p*-толуолсульфо-*p*-аминофенол → 1-(4'-хлор-3'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолон;

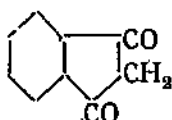
гидразинный желтый SO [Gr-E] = анилин → 1-*p*-сульфофенил-3-карбокси-5-пиразолон;

затем пигментный желтый R [M] из толундинсульфокислот.

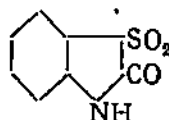
Другими гетероциклическими кольцами, находящими применение, являются:



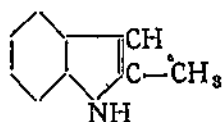
диоксипиридин



дикетогидридон

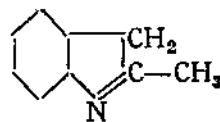


сульфазон

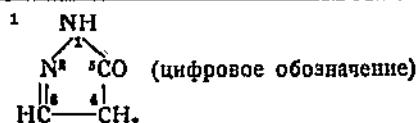


метилкетол

или



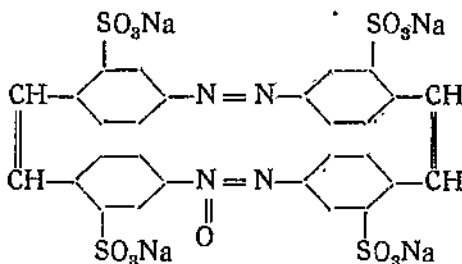
α-метилпиридон



Кроме того применяется анид ацетоуксусной кислоты. Таким путем получают с несulfированными аминами, прони- трованными в *o*-положение, литовые прочные желтые красители [B] и марки ганза желтого. Для получения дианилжелтых красителей применяют как diaзотирующие основания сульфокислоты примулина, для марки 3G [M] при- меняют ацетоуксусный эфир, для дианилевого желтого R [M]— 1-фенил-3-метил-5-пиразолон.

Стильбеновые красители

При действии концентрированного раствора едкого натра на *p*-нитротолуол-*o*-сульфокислоту получают ценные¹ красители, ко- торые очевидно являются производными стильбена, так как они при восстановлении переходят в *p-p'*-диаминостильбен- дисульфокислоту. Состав красителей меняется в зависимости от концентрации щелочного раствора, температуры и от продолжи- тельности обработки. Красители: солнечный желтый, кур- кумин S, нафтаминовый желтый G содержат кроме не- красящей динитродибензилсульфокислоты также азоксиазоди- стильбентетрасульфокислоту¹

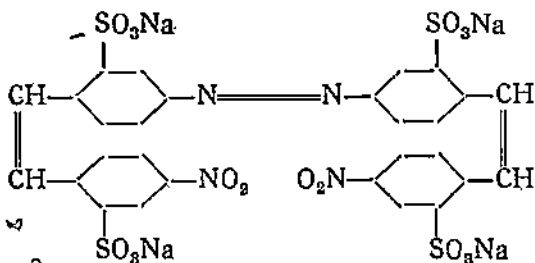


Кроме того в смеси находятся и другие соединения, в част- ности динитроазостильбентетрасульфокислота (см. микадо жел- тый). Эти марки окрашивают хлопок из щелочной ванны в прочный к мойке и хлору, но мало прочный к свету и кисло- там желтый цвет. Красители очень ценны для крашения бумаги, а также полушерсти и полужелтка, так как красят и шерсть и шелк.

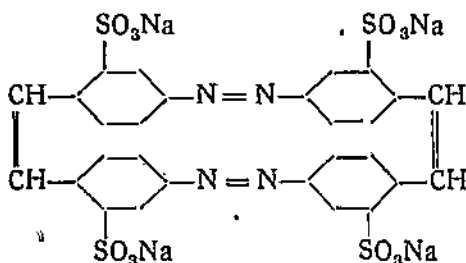
Микадо желтый (и другие марки) получается окислением куркумина S, а также восстановлением динитростильбендисульфо-

¹ Фирц считает солнечный желтый продуктом конденсации толилальдегид- сульфокислоты и диаминостильбендисульфокислоты (Künstliche organische Farb- stoffe, S. 65, Berlin, Julius Springer, 1926).

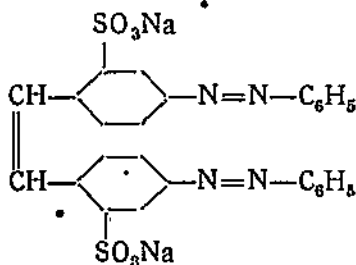
кислоты и содержит динитроазодистильбенететрасульфокислоту:



Микадо оранжевый (и другие марки) получается в присутствии восстанавливающих агентов и должен в основном содержать дисазодистильбенететрасульфокислоту:



Дифенилцитронин G, [Gy] состоит из продуктов конденсации динитростильбендисульфокислоты с аминами, как например:

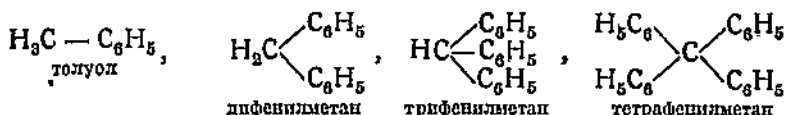


Аналогичным красителем является арника желтый [Gy] с *p*-аминофенолом; дифенилхризоин G [Gy] является алкилированным производным; чикаго оранжевый [Gy], с бензидином и дифенилкateхином (относительно хризофенина см. в разделе о субстантивных красителях, стр. 87).

ДИФЕНИЛ- И ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ¹

Определение понятия и классификация

Если в метане замещать по очереди атомы водорода фенильными остатками, то получаются углеводороды:



В то время как толуол является важным исходным продуктом для ряда красителей, из дифенилметана и главным образом из трифенилметана в отдельных случаях готовят красители, имеющие как историческое, так научное и техническое значение. Тетрафенилметан не имеет значения.

Красители, производные ди- и трифенилметана, не изготавливаются непосредственно из этих углеводородов, но получаются методами конденсации аминированных и гидроксильированных соединений бензольного ряда.

Для лучшего обзора красители данного ряда можно подразделить на следующие группы:

1. Дифенилметановые красители (аурамин, пиронин).

2. Трифенилметановые красители:

а) диаминотрифенилметановые красители (группа малахитового зеленого);

б) триаминотрифенилметановые красители (группа фуксина);

в) диокси- и триокситрифенилметановые красители (группа аурина);

г) производные трифенилкарбинолкарбоновой кислоты (группа фталеинов и родаминов).

Если касаться истории развития этой группы красителей, то следует упомянуть, что они относятся к старейшим красителям из каменноугольной смолы; в 1859 г. Верген получил технически первого представителя этого ряда — фуксин. В 1862 г. был просульфирован анилиновый синий (Никольсон); в 1878 г. О. Фишером открыт малахитовый зеленый; в 1888 г. (Германом) — патентованный голубой; в 1906 г. Концетти получил трифенилметановые красители, красящие с последующим хроми-

¹ Эти красители правильнее называть триарилметановыми, как это часто встречается в патентах, поскольку в их состав могут входить и нафталиновые остатки. Но приведенное название уже укоренилось.

рованием. Исторические сведения даны более детально при описании отдельных красителей.

Соотношение между цветностью и строением требует подробного описания при рассмотрении отдельных классов красителей.

Значение ди- и трифенилметановых красителей основано на их красивых и чистых тонах и большой красящей способности. Поскольку эти красители основные, то они применяются для окраски хлопка по танинной протраве¹, а в виде сульфосоединений — для окраски шерсти. Далее, фталены применяются преимущественно при крашении шелка для получения ярких окрасок, для печати шерстяных тканей, для лаковых красок и для окраски бумаги.

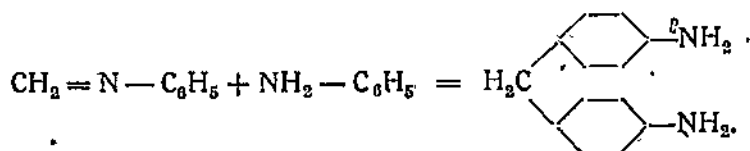
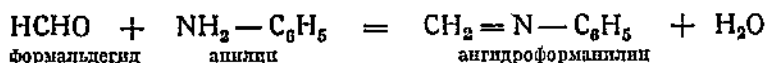
Всем этим красителям присуща малая прочность к свету и мойке. Так как первые искусственные красители, поступившие в продажу, принадлежали именно к этому классу, то этим объясняется плохая репутация, незаслуженно установившаяся за «анилиновыми красителями», как непрочными.

В настоящее время трифенилметановые красители уступили место более ценным классам красителей. Некоторое улучшение качества этих красителей достигнуто благодаря открытию трифенилметановых красителей с последующим хромированием.

Кроме того удалось соединить основные и кислые трифенилметановые красители в комплексные соли с фосфорновольфрамовой и молибденовой кислотами (фаналевые красители I. G.). Такие соли отличаются большой прочностью к свету и яркостью оттенка и находят применение для всех нужд лакокрасочной промышленности.

Дифенилметановые красители

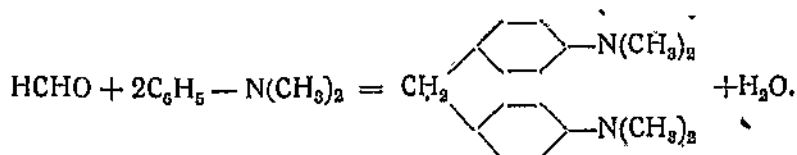
От дифенилметана ведет начало лишь небольшое количество красителей, имеющих техническое значение. Для получения производных дифенилметана применяют следующие методы:



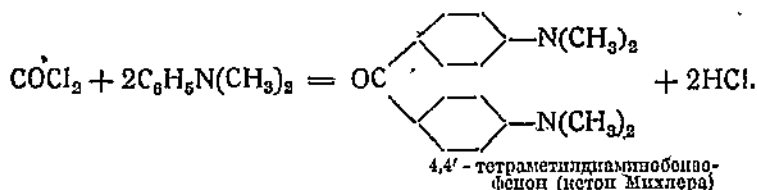
Вместо формальдегида может также применяться и дешевый метиленхлорид.

¹ О способе крашения трифенилметановыми красителями как кубовыми ср.: Wieland, Ber. 52, 880 (1910). Герм. пат. 308298; F. 13; 340.

Применяя третичные основания, сразу получают (с перегруппировкой) производные дифенилметана, например:

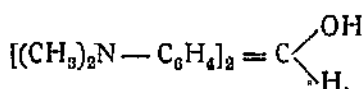


Далее, при действии фосгена на диметиланилин получается так называемый кетон Михлера:

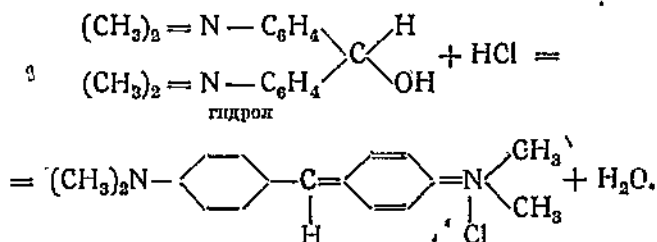


Алкилирование остатка амина двумя метильными остатками препятствует вхождению формальдегида или остатка фосгена в аминогруппу. Замещение ядра происходит в *p*-положении к аминогруппе. Кетон Михлера бесцветен и представляет ценный промежуточный продукт для производства красителей.

При восстановлении он переходит в тетраметилдиаминобензгидрол

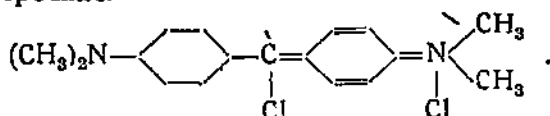


При действии кислот на это последнее соединение образуются темносиние соли, цвет которых может быть объяснен допущением хиноидных связей или явлений галохромии. Обсуждение всех теорий, предложенных до настоящего времени для объяснения этого факта, последует при описании трифенилметановых красителей



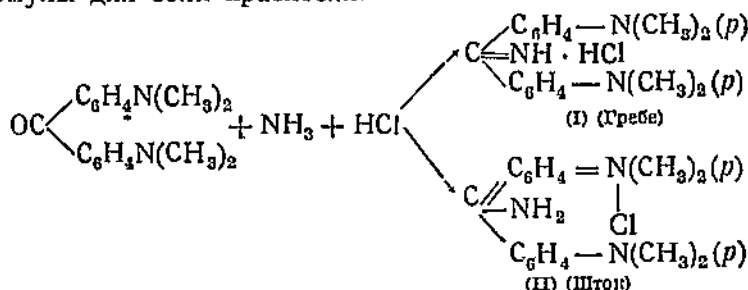
Все формулы, приведенные в этой книге, даны с применением хиноидной связи, так как она все еще лучше других выражает процессы. Избыток кислоты устраняет окраску.

Если нагреть кетон Михлера с пятихлористым фосфором, то получается голубой хлорид, которому опять следует приписать хиноидное строение:



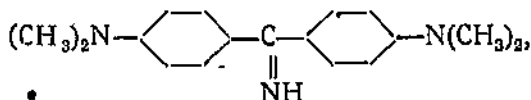
Аурамин был одновременно получен Г. Каро и А. Керном при нагревании кетона Михлера с хлористым аммонием. По другому методу¹, открытому позже, на тетраметилдиаминодифенилметан действуют серой и аммиаком в присутствии поваренной соли и нашатыря.

Реакцию можно представить себе протекающей так, что кислород у углерода метана в кетоне Михлера замещается аминной или иминогруппой, вследствие чего представляются возможными 2 формулы для соли красителя:



Аммонийное основание бесцветно; при солеобразовании получают соль желтого цвета. Выбор между двумя приведенными выше формулами может быть сделан на основании нижеследующих соображений.

Все *p*-хиноидные производные дифенилметана — голубого или фиолетового цвета. Бросается в глаза тот факт, что аураминхлоргидрат желтого цвета, что не вяжется с *p*-хиноидной формулой (II). Так как основанию может быть дано только следующее строение



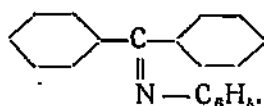
то формула (II) может быть принята только в том случае, если при солеобразовании происходит перегруппировка.

Формула (I) находит подтверждение в сходстве аурамина с желтыми солями других бензофенониминов, у которых пере-

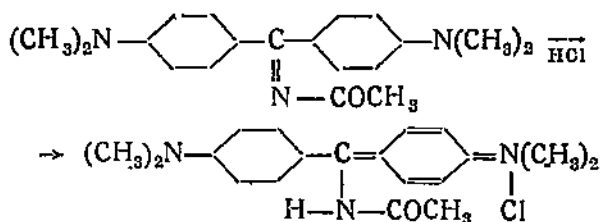
¹ Изобретателем этого ныне единственно применяемого метода является Т. Зандмейер, см. Hagenbach, Helv. 6, 160 (1923).

При этом сначала образуется тиокетон $[(CH_3)_2N-C_6H_4]_2=CS$, который легко реагирует с аммиаком.

группировка вследствие отсутствия аминогрупп в бензольном ядре невозможна. Так например бензофенонфенилимин имеет строение



С другой стороны иминогруппа — очень слабый хромофор, что было обнаружено при открытии простейшего хинондиимина, вследствие чего Вильштеттер¹ сомневается в правильности формулы Гребе. Были и другие несоответствия, касающиеся главным образом электропроводности, пока Земперу² не удалось рассеять сомнения в этом вопросе открытием того факта, что ацилированные аураминовые основания, например:



сами по себе желтого цвета, но переводятся при действии кислоты в темнофиолетовые или синевато-зеленые соли красителей, которые по своей окраске и абсорбции, по неустойчивости и способности давать при избытке кислоты оранжево-желтые двукислотные соли, полностью соответствуют хиноидному строению дифенилметановых красителей. Эти темноокрашенные соли ацилаурамина во всех отношениях отличаются от солей аураминового основания. Найдено было также объяснение и несоответствию в электропроводности. Таким образом совершенно отпадает хиноидное строение аурамина. Новейшие исследования Ф. Штрауса³ не внесли сюда каких-либо изменений. Он пробовал объяснить желтый цвет аурамина как цвет второго порядка и таким образом придать другое значение открытиям Земпера. С другой стороны, Гранмужен⁴, сделав сравнение абсорбции аурамина с близко стоящими соединениями, снова подтвердил взгляды Земпера, не найдя присущих желтому цвету второго порядка абсорбционных полос в красной или инфракрасной части спектра.

Солянокислая соль аурамина — ценный основной краситель для протравленного хлопка; находит применение также в краше-

¹ Willstätter, Pfannenstiel, Ber. 37, 4606 (1904).

² Semper, Ann. 381, 294 (1911).

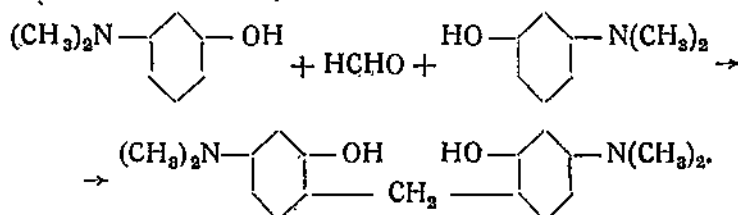
³ Straus, Zeime, Ber. 46, 2287 (1913).

⁴ Grandmoulin, Favre-Ambroise, Ber. 47, 2127 (1914); там же приводится сводка литературы.

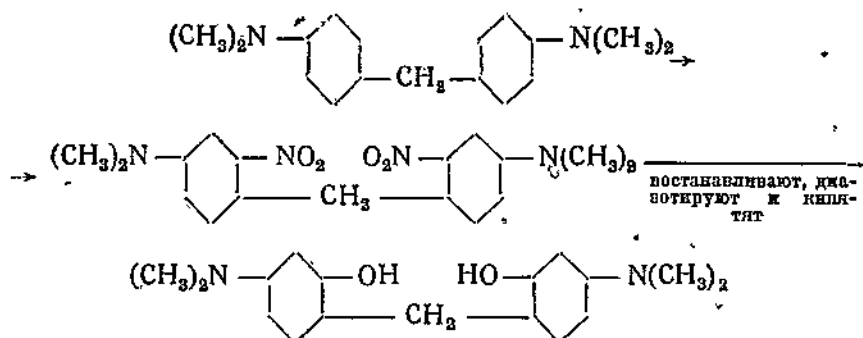
нии бумаги и кожи. Однако он обладает только незначительной прочностью, так как при кипячении в воде отщепляется имино-группа. Он находит применение для лечебных целей как для людей, так и животных, под названием пиоктанинум ауреум (puocstaninum aureum¹). Аурамин G [B] является красителем из монометил-*o*-толуидина.

Пиронин. Если в производных дифенилметана ввести в оба бензольных ядра гидроксильные группы в *o*, *o'*-положения к углероду метана, то возможно замыкание кольца с отщеплением воды.

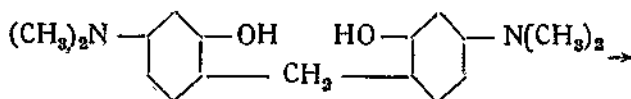
Действием формальдегида на диметил-*m*-аминофенол удается получить диоксисоединение:



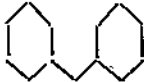
То же соединение можно получить из тетраметилдиаминодифенилметана нитрованием, восстановлением, диазотированием и кипячением с водой:



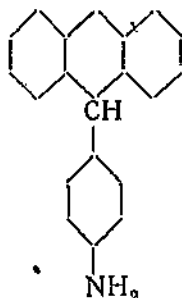
При обработке концентрированной серной кислотой это диоксисоединение переходит в ксантеновое производное, дающее при окислении в солянокислом растворе краситель, для которого возможны, как и при фталеиновых красителях (см. ниже), две формулы: *p*-хиноидная и *o*-хиноидная:



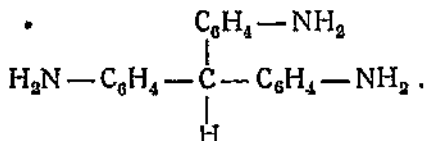
¹ E. Merck, Wissenschaftliche Abhandlungen, № 37, Anilinfarben in der Therapie.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
109	3 св. (в формуле)		

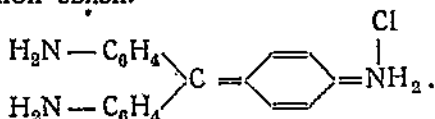
чтобы по крайней мере хоть одна аминогруппа стояла в *p*-положении к углероду метана;



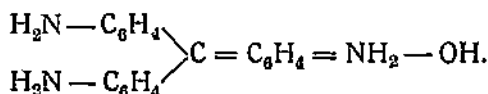
Если процесс образования красителя изучить более подробно, например на простом случае вступления по одной аминогруппе в *p*-положение в каждое из трех бензольных ядер, то оказывается, что сначала образуется бесцветное соединение — паралейк-анилин:



При окислении в присутствии кислоты (например соляной) получают соли красителя; этот процесс можно объяснить допущением хиноидной связи:

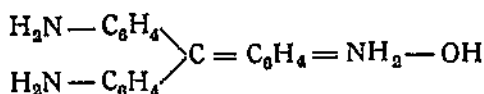


На вопрос, какое основание отвечает этому красителю, наиболее правдоподобным ответом будет допущение, что основание построено следующим образом:

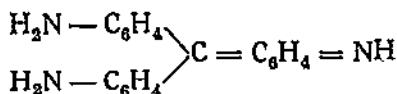


Действительно, согласно открытию Гомодка обработкой соли красителя раствором едкого натра на холоду можно получить красный, растворимый в эфире осадок, который при действии углекислоты переходит в углекислую окрашенную соль. Если же нагреть щелочной раствор красителя в течение короткого времени, то получают более трудно растворимый в эфире и дающий бесцветный раствор осадок, который при действии углекислоты не может быть переведен обратно в окрашенную соль. Для объяснения этого явления надо предположить, что от основания красителя отщепляется вода с превращением основа-

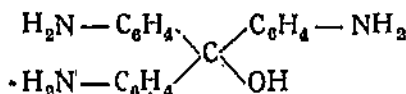
ния в иминооснование, из которого при присоединении воды получается бесцветное устойчивое карбинольное основание, например:



дипотетическое аммонийное основание, устойчивое только в растворе

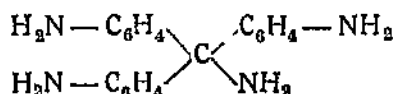


иминооснование, полученное различными путями в кристаллической форме

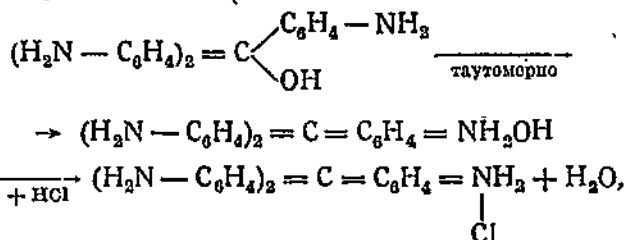


карбинольное основание, устойчивая форма, снова превращающаяся при окислении в краситель

При обработке красителей концентрированным аммиаком получают соответствующее карбинольному основанию бесцветное aminoоснование, у которого гидроксильная группа замещена аминогруппой:



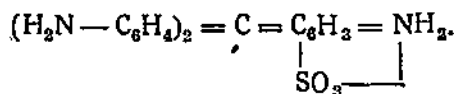
На основании сказанного образование красителя можно представить в следующем виде:



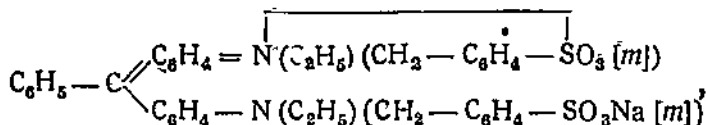
следовательно всегда с отщеплением воды.

Таким образом трифенилметановые красители можно рассматривать как хиноидные соединения.

Таким же образом можно рассматривать и кислые трифенилметановые красители, т. е. такие, у которых имеются сульфогруппы. Моносульфокислоту например можно изобразить следующей формулой:

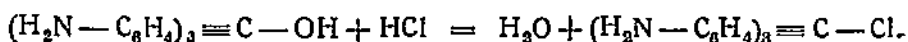


Спектрографические исследования¹ показывают, что например Гвинея зеленый В [А] представляет собою зеленую моносодиевую соль следующего соединения:



в то время как динатриевая соль бесцветна. Но против такого представления был высказан ряд возражений². Именно, *p*-роза-нилиин может присоединить помимо одной еще 3 молекулы соляной кислоты.

Поэтому Розенштилъ предложил следующее изображение хода образования красителя:



Остальные 3 молекулы соляной кислоты могут соединиться с тремя свободными аминогруппами. Однако его попытка объяснения хода процесса потерпела неудачу после того, как Э. Фишер получил гидроцианрозанилиин $\text{NC} - \text{C} \equiv (\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_3$ — бесцветное, нерастворимое в воде и стойкое в щелочах соединение³.

Вопрос о строении получил новое освещение на основании следующих наблюдений. Трифенилметан является химическим соединением, обладающим свойствами, отличными от сходных с ним углеводородов. Четвертая связь атома углерода метана насыщается только атомами и остатками простого строения. Замещение водорода трифенилметана гидроксильной группой ведет к образованию карбинола, обладающего такими замечательными свойствами, которые не могут быть объяснены формулой



Стойкость этого спирта по отношению к металлам настолько велика, что для получения алкоголята натрия необходимо нагреть его с натрием до 185°. Далее следует отметить способность его легко восстанавливаться, а также невозможность превращения его в эфиры посредством действия хлористого метила или уксусного ангидрида. Наконец соответствующий спирту трифенилметилхлорид разлагается медленно холодной и быстро — горячей водой.

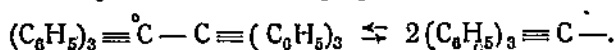
Самым удивительным является однако то, что отщепление галонда из трифенилметилхлорида действием металла ведет к образованию трифенилметила $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \equiv \text{C} -$, первого соедине-

¹ Wales, *Am. Soc.* 46, 2124 (1924). Приведенная там формула неправильна в смысле положения сульфогруппы.

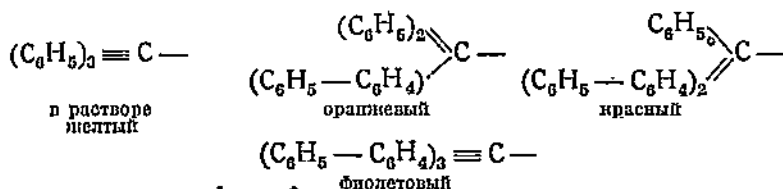
² R. Nietzke в „*Chemie der organischen Farbstoffe*“ (1 изд., 1888 г.) первый в ясной форме высказался за хиноидное строение трифенилметановых красителей.

³ См. также: Petrenko-Kritschenko, *Ber.* 66, 1049, 1771 (1933) и Hantzsch, Burgow, *Ber.* 66, 1435 (1933).

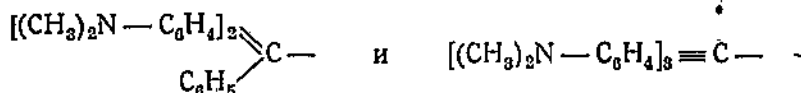
ния с одной свободной валентностью у углерода (Гомберг, 1900 г.). Твердое соединение бесцветно, а раствор имеет желтый цвет, так что допускают, что в растворах существует равновесие между гексафенилэтаном и трифенилметилом



При вступлении дальнейших фенильных групп в трифенилметил наблюдаются общие основные законы углубления цветности, как указывает следующее сопоставление:



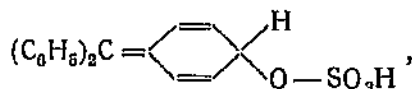
Наоборот, Г. Виланду¹ удалось показать, что свободные радикалы основных трифенилметановых красителей



или совсем бесцветны или только слегка окрашены в темные цвета, как и сам трифенилметил,—случай, противоречащий закономерности соотношения между цветностью и строением.

Для объяснения зависимости между строением и цветом заслуживает внимания тот факт, что бесцветный трифенилметилхлорид с избытком концентрированной серной кислоты образует желтый раствор, из которого можно выделить при разбавлении водой трифенилкарбинол. Следовательно трифенилметилхлорид с избытком серной кислоты ведет себя как соль галоидоводородной кислоты, и поэтому следовало бы приписать карбинолу основные свойства.

Но в этом случае нельзя объяснить окраски на основании развитых выше представлений, если только не предположить перехода в своего рода хиноидную структуру, например



которой вообще тоже не присуща цветность. Вследствие этого приходится отказаться от данного предположения.

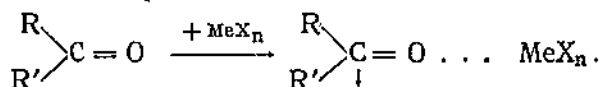
Керман приписал основные свойства углероду, а Байер назвал такие явления цветности галохромией. Под этим названием он понимает тот факт, что бесцветные или слабоокрашенные

¹ Wieland, Popper, Seefried, Ber., 55, 1816 (1922).

вещества могут соединяться с кислотами, давая окрашенные соли без наличия хромофорной группы, как например хиноидной.

Байер и Виллигер объяснили эти странные превращения, вводя понятие особой „карбониевой“ валентности углерода $(C_6H_5)_3C\sim$, чтобы отличать обычную неионизируемую валентность от валентности, подобной валентности металлов. П. Пфейфер¹ в последние годы предпринял подробное изучение явлений галохромии.

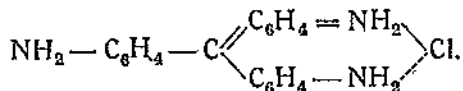
Он предполагает, что три важнейшие группы цветных органических молекулярных соединений — хингидроны, затем углеводородные, фенольные и аминовые соединения нитропроизводных и галохромные соединения кетонов, альдегидов и кислот — стоят настолько близко друг к другу, что все они могут быть рассматриваемы с общей точки зрения. Пфейфер рассматривает поэтому столь частое углубление цветности при образовании таких молекулярных соединений как изменение отношений сродства, возникающих при взаимодействии молекул. Символически он изображает этот процесс следующим образом:



Стрела выражает сумму имеющегося в наличии и прибывающего при реакции сродства.

Этим указывается, что окраска молекулярных соединений появляется вследствие одностороннего насыщения. В соответствии с вышеизложенным Пфейфер рассматривает например образование окрашенных солей трифенилметаниминовых оснований как явление совершенно нормальной галохромии.

Ганч² на основании подробного исследования хотел преобразовать понятие хиноидных формул в конъюгированно-хиноидные; по его мнению поглощение света основано на действии хиноидного комплекса и одной не дающей окраски аминогруппы, которая при „сопряжении“ с хиноидной группой образует хромофор, как например:

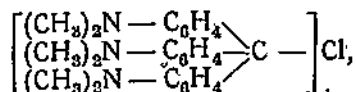


К подобным же выводам приходит и Кауфман, исходя из представления о расщеплении валентностей.

¹ Pfeiffer, Ann. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911); 404, 1 (1914); 412, 253 (1916). Straus, Blaukenhorn, Ann. 415, 232 (1918).

² Hantzsch, Ber. 52, 509 (1919).

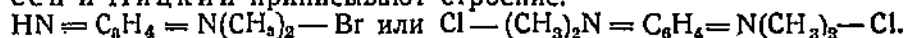
Так например он приписывает кристаллическому фиолетовому¹ формулу:



имеющую связь с формулой трифенилметила.

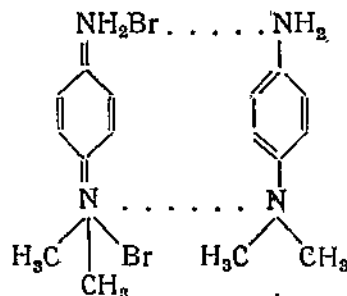
Наконец Георгиевич², признавая значение подобных взглядов, делает на основании оптических исследований заключение, что признание чисто хиноидной формулы не обосновано и что окраска соединений обусловлена ненасыщенным состоянием всей молекулы, а не только бензольного остатка, предположительно ставшего хиноидным.

Другое наблюдение, говорящее против взгляда на эти красители, как на чистые хиноиды, принадлежит Вильштеттеру и состоит в том, что простые хиноимины обычно бесцветны или, самое большее, окрашены в желтый цвет. Этот факт было трудно сопоставить с интенсивной красной или синей окраской так называемых красителей Вурстера³, которым Бернтсен и Ницкий приписывают строение:



Вильштеттер установил, что красителям Вурстера несвойственно вполне хиноидное строение.

Совместно с Пиккардом⁴ он нашел, что хиноидное производное аминодиметиланилина бесцветно, а при частичном восстановлении переходит в красный краситель. Следовательно красный краситель Вурстера должен бы быть хингидроном, что может быть выражено следующей формулой:



Kauffman, Die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, стр. 303, Stuttgart, Ferd. Enke, 1920; см. работы Ганча, считающего, что желтые соли трифенилметила отвечают такой же комплексной формуле: Ber. 54, 2569 (191). См. также: Kehrman, Ber. 55, 507 (1922); Fierz, Ber. 55, 429 (1922) и Kauffmann, Ber. 55, 1967 (1922).

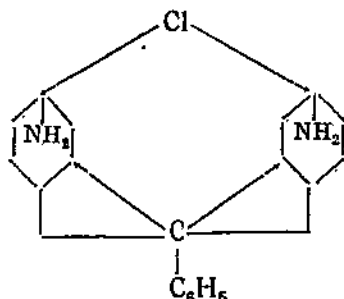
² Georgievics, Ch. Ztg. 44, 41 (1920).

³ Wurster, Sendtner, Ber. 12, 1303, (1879); Wurster, Schobig, Ber. 12, 1807 (1879), Wurster, Ber. 12, 2071 (1879); 19, 3195, 3217 (1886); Berntsen, Ann. 230, 162 (1885).

⁴ Willstätter, Piccard, Ber. 41, 1462 (1908).

Но так как цветные соли Вурстера в противоположность известным хингидронам диссоциируют не легко, то Вильштеттер предполагает, что они состоят из гомогенной сложной молекулы, но видит в них структурные отличия от хингидронов и называет состояние такой молекулы мерихиноидным или разделенным хиноидным.

Равным образом отдельные молекулы постоянно должны находиться в состоянии равновесия друг с другом. Вильштеттер идет еще дальше и полагает на основании сходства между красителями Вурстера и красителями ряда трифенилметана, что последние представляют собою раздельно-хиноидные соединения, состоящие из одной молекулы хинонимина и одной или двух молекул амина. В этом можно было бы найти объяснение желтому цвету оснований красителей. Для объяснения соединения отдельных молекул в общий комплекс Вильштеттер допускает наличие побочных валентностей, обозначенных в приведенной выше формуле в виде пунктирных линий. Таким образом, исходя из других предпосылок, он приходит к представлениям, впервые высказанным Б а й е р о м¹, который допустил разделение хиноидного состояния в молекуле трифенилметановых красителей между наличными бензольными ядрами, например:



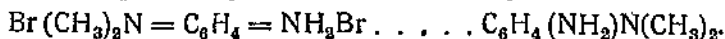
— состояние, попадающее благодаря своим колебаниям под понятие изорропезиса. Разница заключается только в том, что Байер ограничивает это состояние хиноидным ядром, в то время как Вильштеттер принимает уравнивание связей между двумя или тремя ядрами.

В. Шленк² показал, что между хингидронами и красителями Вурстера не принципиальное, а только количественное различие; ему удалось получить и хингидроны, отличающиеся по способности к диссоциации. После того как Пфейфер нашел, что как эфиры фенола, так и ароматические углеводороды, даже гексаметилбензол, дают с хинонами хингидроны (участие в связи водорода бензольного кольца этим исключается), то хингидроны из

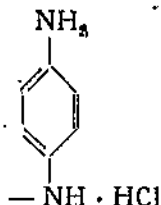
¹ Baeyer, Ann. 354, 152 (1907).

² Schlenk, Ann. 363, 324, (1908). Керман первый указал, что между красителями Вурстера и хингидронами нет принципиальной разницы, см. Ber. 41, 2340 (1908).

аминов и фенолов (бензойная часть) следует рассматривать как гидроксильные или аминопроизводные углеводородных соединений хинонов. Мерихиноидное состояние объясняется преобразованием, предложенным Шленком и Пфейфером, и формула красителей Вурстера должна быть изменена соответственно общепринятому написанию хингидронов:



Таким образом нет надобности объяснять свойства трифенилметановых красителей присутствием соединений хингидронного характера. Предположение относительно того, что ненасыщенное состояние распространяется на оба бензольных ядра (Байер) опущено в новых представлениях о мерихиноидных солях Ганча¹. Мерихиноидное соединение можно рассматривать как радикал соли с четырехвалентным азотом



Повидимому нет достаточных оснований и для включения их в класс чисто галохромных соединений. За приложимость хиноидного строения к трифенилметановым красителям высказался недавно Г. Виланд². На основании своих исследований свободных радикалов трифенилметановых красителей он считает исключенной возможность какого-либо вида насыщения радикалов при солеобразовании у углерода метана, как это предполагал Розенштилъ и ранее Байер, и что время от времени вновь выдвигается в измененной форме с точки зрения теории валентности³.

В отношении изменения молекулы для углубления или повышения цветности в ряду трифенилметановых красителей имеют значение обычные правила: введение метильных, этильных, фенильных и т. п. групп в amino- и оксигруппы, увеличение числа amino- и оксигрупп, общее увеличение молекулярного

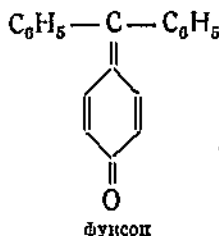
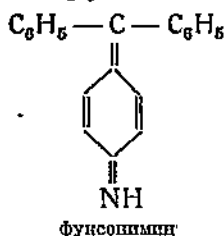
¹ Hantzsch, Ber. 49, 511 (1916); см. также: Weitz, K. Fischer, Ber. 59, 432 (1926). Weitz, Zt. Elektrochem. 34, 538 (1928). Michaelis, Am. Soc. 53, 2953 (1931). J. of biol. Chem. 92, 211 (1931). Haber, Willstätter, Ber. 64, 2852 (1931).

² Wieland, Popper, Seefried, Ber. 55, 1822 (1922). См. также: Wieland, Scheuing, Ber. 54, 2532 (1921).

³ Kehrman, Goldstein, Salis, Helv. 7, 1057 (1924). Diltthey, J. pr. Ch. (2) 109, 273 (1925). Madelung, J. pr. Ch. (2) 111, 100 (1925); 114, (1926). Kehrman, Helv. 10, 670 (1927). Wizinger, Ber. 60, 1377 (1927). Kehrman, Ber. 60, 1913 (1917); Helv. 10, 33 (1927). Madelung, Völker, J. pr. Ch. (2) 115, 24 (1927). Diltthey, Helv. 10, 868 (1927). Diltthey, Dinklage, Ber. 62, 1836 (1929).

веса, так что более подробное рассмотрение этих обстоятельств понадобится лишь в единичных случаях.

Наряду с этими исследованиями создана удобная номенклатура, исходящая от красного трифенилметанового красителя — фуксина¹. Простейшее соединение носит название фуксо-нимина или фуксона:

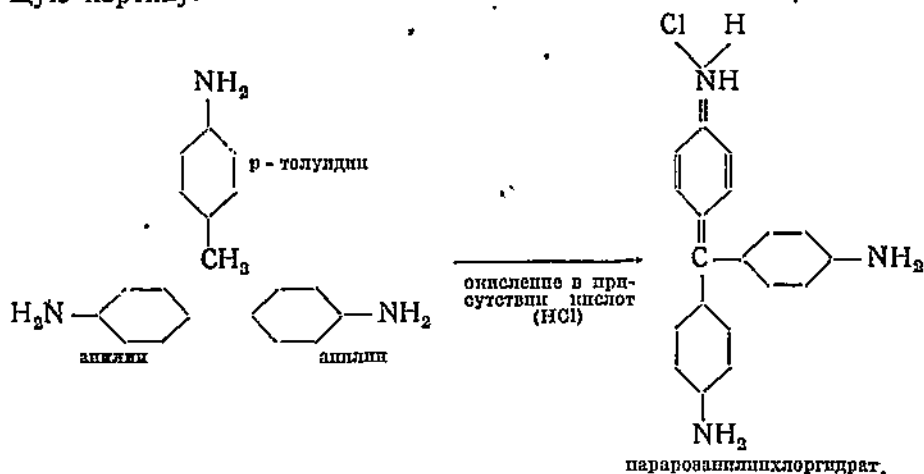


откуда получают наименования красителей, основанные на научных положениях.

Получение трифенилметановых красителей

Синтез трифенилметановых красителей может быть осуществлен:

1. Конденсацией трех бензольных остатков, один из которых должен содержать алифатическую боковую цепь, чтобы дать „метановый углерод“. Сюда относится старейший метод приготовления фуксина, представляющий в простейшем виде следующую картину:



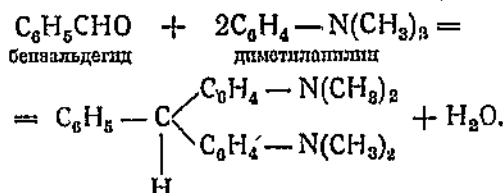
При этом как промежуточные соединения образуются *p*-аминобензиловый спирт или *p*-аминобензальдегид.

Атом метанового углерода может быть получен прибавлением таких соединений, как четыреххлористый углерод, щавелевая

¹ Baeyer, Villinger, Ber. 37, 2856 (1904).

кислота, хлорпикрин и др. Если нагреть фенолы с щавелевой кислотой или смесь фенолов вместе с фенолом, имеющим боковую цепь, то получаются окситрифенилметановые красители.

Далее, бензальдегид конденсируется с третичными основаниями, образуя лейкооснования¹ трифенилметановых красителей:

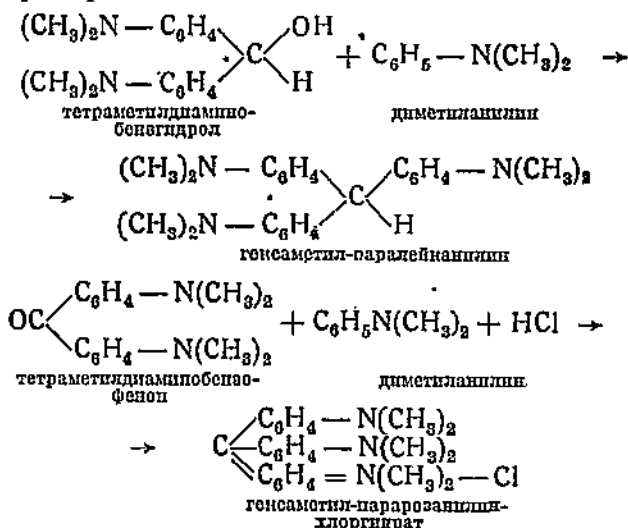


лейкооснование малахитового зеленого

Вместо бензальдегида можно применять бензотрихлорид² и замещенные бензальдегиды.

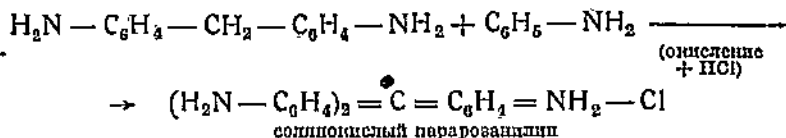
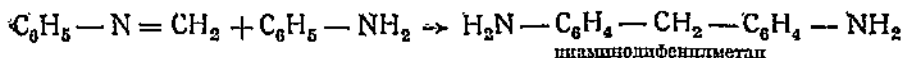
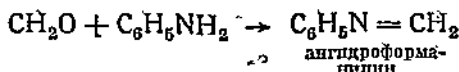
2. Конденсацией производных дифенилметана с бензольным остатком. Получение производных дифенилметана описано выше. В качестве таковых находят применение тетраметилдиаминобензофенон, соответствующий ему хлорид, бензгидролы² и даже самый углеводород. Синтез дифенил- и трифенилметана удается провести в одном процессе, как например при нагревании формальдегида с солянокислым анилином (новый метод получения фуксина в Гёхсте). Если вместо оснований взять фенолы, то получаются окситрифенилметановые красители.

Так например:

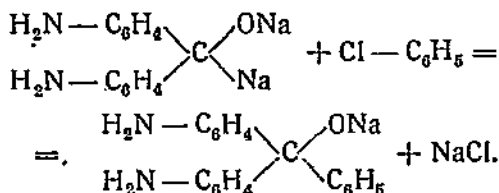


¹ Под названием лейкооснований понимают бесцветные продукты восстановления красителя (греческое *λευκός*—белый).

² Здесь может быть проведена конденсация с сульфо- и оксипроизводными нафталина (Зандмейер).



Наконец заставляют взаимодействовать щелочные соединения кетонов¹ с ароматическими галоидными соединениями:



3. Из трифенилметана красители можно получить нитрованием, восстановлением тринитросоединения и последующим окислением:



Этот синтез имеет только научное значение для выяснения строения трифенилметановых красителей. Диазотированием аминотрифенилметановых красителей и кипячением диазосоединения с водой удастся произвести превращение аминогруппы в оксигруппу.

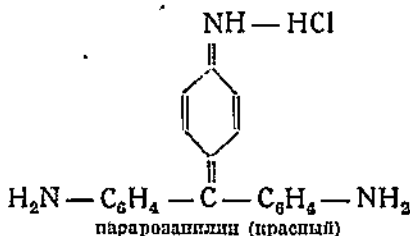
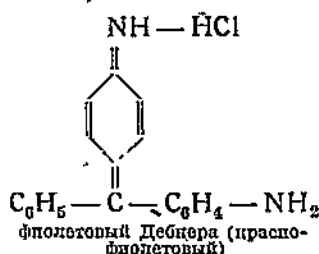
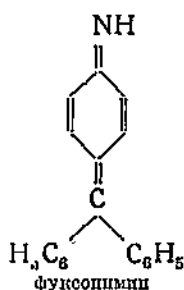
Диамино- и триаминотрифенилметановые красители

Общие отношения. Эти красители обладают основным характером и идут в продажу в виде солянокислых, иногда уксуснокислых, щавелевокислых солей, а также в виде двойных солей с хлористым цинком. На танированном хлопке они дают чистые и яркие окраски, обладающие однако незначительной светопрочностью. Прочность этих окрасок к кислотам и щелочам вообще крайне невелика. При введении сульфогрупп образуются кислые трифенилметановые красители почти такого же оттенка. Они (в виде натриевых солей) находят применение в крашении шерсти и шелка.

Относительно значения комплексных соединений с фосфорновольфрамовой и фосформолибденовой кислотами уже указывалось выше (фаналевые красители I. G.).

¹ Ródd, Linch, J. Chem. Soc. Lond. 1927, 2174. Герм. пат. 461148; F. 16, 825 и доп. пат. 508694; F. 17, 937.

Цвет и строение¹. Простейшие красители диамино- и триаминотрифенилметанового ряда — фиолетового или синевато-красного цвета. Они производятся от фуксонимина, который хотя и окрашен, но проявляет лишь в незначительной мере характер красителя:



Для получения технически ценных окрасок необходимо наличие по крайней мере двух аминогрупп; углубление цвета достигается алкилированием азотсодержащих групп.

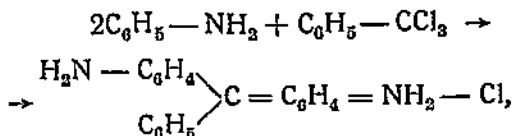
Фиолетовый Дёбнера имеет красновато-фиолетовый оттенок; введением метильных групп можно получить тона от сине-фиолетовых до зеленых. Алкилирование производных триаминотрифенилметана ведет к фиолетовому цвету, зеленый достигается ослаблением аминогруппы посредством ацетилирования или образования аммонийного соединения, наконец также путем превращения в хиолиновую группу (цвет второго порядка?).

Напротив, замещение в одном из бензольных остатков зеленого красителя в *о*-положении к углероду метана ведет к повышению цветности в сторону синего. При этом прочность красителя к щелочам улучшается вследствие затруднения перехода красителя в карбинол.

Диаминотрифенилметановые красители. Простейший краситель этого ряда, фиолетовый Дёбнера (хлорид аминифуксонимо-

¹ Аминотрифенилметановые красители дают с концентрированными минеральными кислотами несколько солей, в зависимости от числа присутствующих аминогрупп. При насыщении всех аминогрупп образуются желтые растворы солей, гидролизующихся при разбавлении водой.

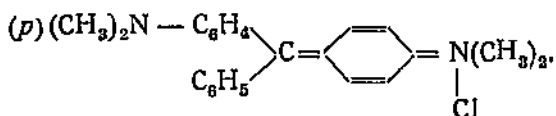
ния), может быть получен нагреванием анилина с бензотрихлоридом в присутствии нитробензола:



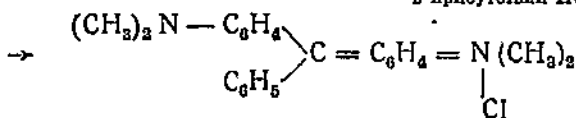
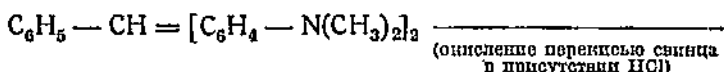
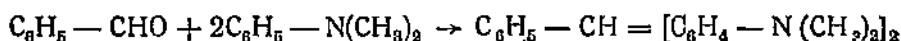
лучше — из бензальдегида и анилина.

В технике этот краситель не применяется.

Малахитовый зеленый (горькоминдальный зеленый, прочный зеленый, бензальный зеленый) представляет собой хлорид тетраметилдиаминифуксонимония, тетраметильное производное фиолетового Дёбнера:



В 1877 г. О. Фишер получил этот краситель действием хлористого цинка на бензальдегид и диметиланилин с последующим окислением образовавшегося тетраметилдиаминотрифенилметана



В начале 1878 г. Дёбнер нашел, что бензотрихлорид и диметиланилин в присутствии хлористого цинка также образуют малахитовый зеленый.

Получаемый в настоящее время по бензальдегидному способу малахитовый зеленый был первым технически применимым красителем этой группы и благодаря большой красящей силе и устойчивости к высоким температурам вытеснил этиловый и метиловый зеленый, о которых говорится ниже. Этот краситель находит большое применение для крашения и печатания хлопка и для крашения бумаги и кожи. Различные вариации возможны с применением замещенных бензальдегида¹ и других ароматических оснований.

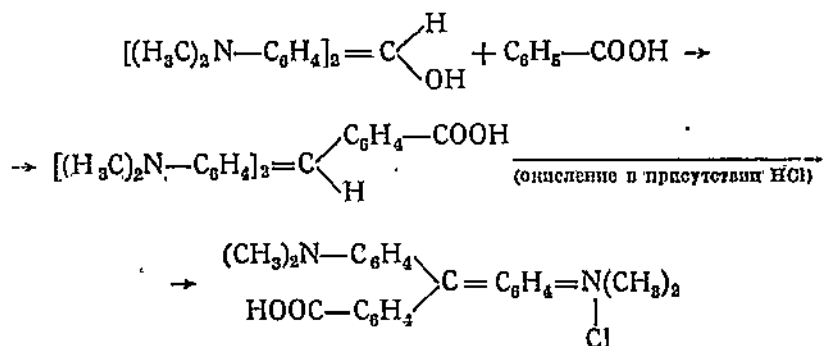
¹ Hagenbach, некролог, посвященный Sandmeyer'y, Helv. 6, 151 (1923)

Бирюзовый голубой [Ву] образуется конденсацией тетраметилдиаминобензгидрола с *p*-нитротолуолом.

Яркий зеленый (этиловый зеленый, изумрудный зеленый, малахитовый зеленый G) представляет собою тетраэтильное производное фиолетового Дёбнера. Оттенок красителя, полученного из диэтиланилина, — несколько более желтый.

Сетоглауцин О [Gu] и сетоглауцин О [Gu] получают из *o*-хлорбензальдегида, фирновый голубой [G] и Виктория зеленый 3В [В] — из 2,5-дихлорбензальдегида с соответствующими аминами, причем вступление хлора обуславливает сдвиг оттенка в сторону синего.

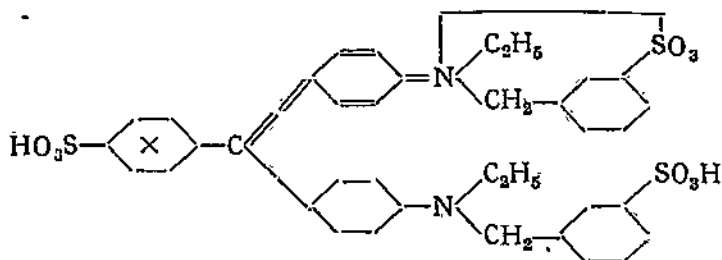
Конденсацией бензгидролов с ароматическими кислотами получают красители для печати на хлопке по хромовой протраве [Ву]; таков например хромовый зеленый, получаемый конденсацией тетраметилдиаминобензгидрола с бензойной кислотой в присутствии серной кислоты и последующим окислением:



С салициловой кислотой получают хромовый фиолетовый, с 1,2-оксинафтойной кислотой — хромовый голубой и с аминосалициловой кислотой — хромовый бордо.

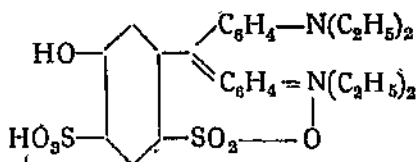
Сульфокислоты диаминотрифенилметановых красителей. Краситель Гельвеция зеленый представляет сульфокислоту малахитового зеленого и в настоящее время не применяется. Другие сульфокислоты идут в продажу под общим наименованием кислотных зеленых. Эти сульфокислоты служат для крашения шерсти и шелка, но светопрочность их не больше, чем основных красителей. При их получении в качестве составляющих берут этилбензил- или дибензиланилин или же их сульфокислоты, так как малахитовый зеленый сульфирован в бензальдегидном остатке, между тем как удовлетворительная растворимость в воде достигается только при вступлении двух сульфогрупп, из которых вторая также вступает в бензильный остаток. Зеленый световой SF [В] (кислотный зеленый GG [Ву], кислотный зеленый экстра концентрированный [С]) представляет собою трисульфокислоту красителя, получаемого конденсацией

бензальдегида с бензилэтиланилином, причем две сульфогруппы стоят в бензильных группах:



Сульфогруппу, стоящую в бензольном ядре, обозначенном крестом (также и другие группы), можно замещать на арильный остаток, например *p*-фенетидином (бриллиантиндоцианин 6В [I. G.]). Аналогичен также ночной зеленый А [t-M] из *o*-хлорбензальдегида. Недостатком всех этих сульфокислот является непрочность к щелочам.

В 1888 г. Германиу удалось преодолеть этот недостаток открытием патентованного голубого [M]. Вместо бензальдегида стали применять *m*-нитробензальдегид, с последующим превращением нитрогруппы путем восстановления, диазотирования и кипячения в оксигруппу. Затем из образовавшихся красителей получают дисульфокислоты, причем например из диэтиланилина получается патентованный голубой V:



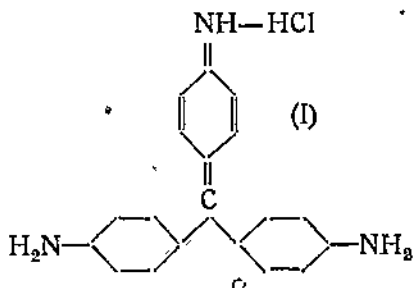
Вступление заместителя в *o*-положение к углеродному атому метана повышает цветность в сторону синего, кроме того *o*-положение одной сульфогруппы обуславливает прочность красителя к щелочам. В то время как сульфокислоты ряда кислотных зеленых обесцвечиваются от едкого натра, так как очевидно нейтральные соли не обладают хиноидным строением, а представляют собою карбинолы, этот краситель ведет себя как одноосновная кислота. Предположение о том, что между гидроксильной группой и сульфогруппой существует связь, исключается, так как в отношении прочности к щелочам гидроксил не играет никакой роли. Зандмейер¹ доказал это, получая из *o*-сульфокислоты бензальдегида красители, почти не обладавшие кислотными свойствами, но устойчивые к щелочам (эриоглауцин [Gy]). Многие говорят в пользу предположения, что между сульфогруппой и карбинольной группой образуется внутренний ангидрид.

¹ Hagenbach, некролог, посвященный Sandmeyer'y, Helv. 6, 165 (1923).

Однако Фирц¹ справедливо указывает, что то же действие оказывают хлор и метильная группа. Простейшим представителем является ксиленовый синий V S [Gu] из бензальдегид-2,4-дисульфокислоты и диэтиланилина, эриоглауцин A [Gu] представляет собою комбинацию с этилбензиланилином; нафталиновый зеленый V [M] представляет собою краситель, получаемый из бензгидрола тетраэтилдиаминодифенилметана с нафталин-2,7-дисульфокислотой; ему аналогичен шерстяной зеленый S [By].

Красители группы патентованных голубых имеют применение, как хорошо эгализирующие красители для шерсти, применение их для шелка незначительно.

Триаминотрифенилметановые красители. Простейший краситель этой группы — хлорид диаминофуксонимония (I); он является производным от основания парарозанилина, в то время как кра-



ситель производный от розанилина (главная составная часть продажного фуксина) содержит по крайней мере одну метильную группу в *o*-положении к одной аминогруппе. Таким образом обозначение „пара“ в данном случае не соответствует обозначению 1,4-производных бензола.

Получение парарозанилина производится совместным окислением 2 молекул анилина и 1 молекулы *p*-толуидина; при этом из многочисленных окислителей вначале применялась главным образом мышьяковая кислота; в настоящее время применяется нитробензол. Описание этого процесса будет дано при описании получения фуксина. Одновременно имеет значение формальдегидный способ.

Этот краситель, который впервые был выделен Розенштилем и строение которого окончательно было установлено Е. и О. Фишер², присутствует в техническом фуксине.

Дихлорпарарозанилин из *p*-аминобензальдегида и *o*-хлоранилина, получаемый сплавлением с мышьяковой кислотой, является средством против трипанозом и находит применение в ветеринарии.

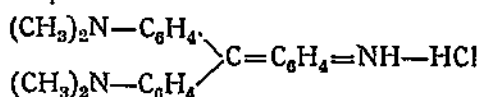
Марки метилового фиолетового: Метилированием, этилированием или бензилированием парарозанилина можно полу-

¹ Künstliche organische Farbstoffe, S. 232.

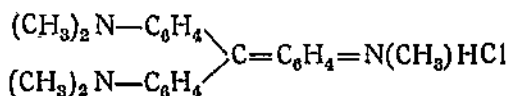
² Историческое развитие химии фуксина подробно изложено Гёшем, см.: Hös ch, Lebensbild von E. Fischer, Ber. 54, Sonderheft (1921).

чить фиолетовые, синие и зеленые красители. Получение их возможно и по старейшему методу взаимодействия красителя с галогидным алкилом. По этому способу Гофман получил фиолетовый Гофмана. Этот метод уже не имеет больше технического значения.

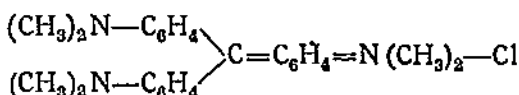
Таким образом получают смеси тетраметилированного продукта



с пентаметилированным



и с гексаметилованным



Лучше эти красители получать конденсацией, например тетраметилдиаминобензофенона или гидрола с диметиланилином.

Другой наиболее применимый метод состоит в окислении диметиланилина хлорной медью и хлорноватокислым калием в присутствии фенола и большого количества поваренной соли. При этом хлорная медь восстанавливается до хлористой и действием хлорноватокислого калия превращается снова в хлорную. Следовательно хлорноватокислый калий является источником кислорода, а хлорная медь — передатчиком. Таким образом получается нерастворимое двойное соединение хлорной меди с образовавшимся метиловым фиолетовым, которое разлагают хлорным железом с образованием хлорной меди; переходящий в раствор метиловый фиолетовый осаждается поваренной солью. Процесс превращения объясняется отщеплением метильных групп, образующих углеродный атом метана, в виде формальдегида; затем с образовавшимся метиланилином и присутствующим диметиланилином происходит образование метилового фиолетового. Поэтому фиолетовый краситель из диэтиланилина получить не удастся. Роль фенола не выяснена; возможно, что он действует только как растворитель. Чем больше в красителе метильных групп, тем он синее.

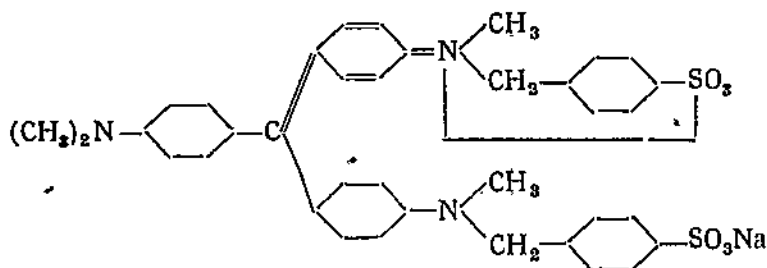
Кристаллический фиолетовый представляет собой гексаметилпроизводное, получаемое из фосгена и диметиланилина, при этом как промежуточный продукт образуется кетон Михлера.

Все красители образуют фиолетовые однокислотные соли; двухкислотные соли — зеленые, а трехкислотные — желтые.

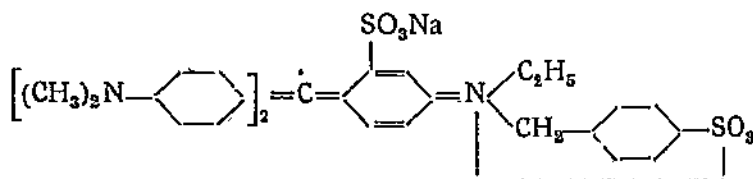
Метиловый фиолетовый находит применение в медицине в качестве антисептика (*Pioktaninum coeruleum*)¹.

Марки кислотного фиолетового. Под этим названием понимают сульфокислоты метилового фиолетового. Их можно получать либо сульфированием последнего, либо синтезом из соответствующих составляющих, содержащих сульфогруппы. Оттенки получаются, начиная от красновато-фиолетовых до глубоких синевато-фиолетовых, в зависимости от природы и числа аминогрупп в замещаемых остатках.

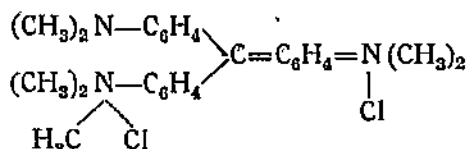
Кислотный фиолетовый 5В [Vu] (получается из метилбензиламина, по Фирцу, с последующим сульфированием и конденсацией с формальдегидом, а затем с диметиланилином):



Кислотный фиолетовый 6В [Vu] представляет собою диэтильное производное; прочный кислотный фиолетовый 10В [Vu] содержит в *o*-положении к метановому углеродному атому одну сульфогруппу, поэтому является прочным к щелочам:



Метиловый зеленый, представляет собой хлор- или иодметилат гексаметилового производного, образуется обработкой метилового фиолетового хлористым или иодистым метилом:

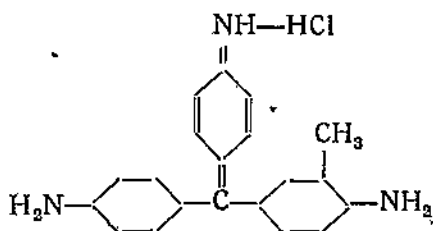


¹ E. Merck, Wissenschaftliche abhandlungen, № 37; Die anilinfarben in der Therapie, стр. 20 и след.

При нагревании примерно до 110° метиловый зеленый постепенно отщепляет хлористый или иодистый метил, переходя снова в метиловый фиолетовый. Зеленый с более желтоватым оттенком получается при замене хлористого метила бромистым этилом (этиловый зеленый).

В настоящее время эти зеленые красители (зеленые Гофмана) имеют только теоретическое значение, так как все они вытеснены более дешевыми и устойчивыми марками малахитового зеленого. Причины появления зеленого цвета у обеих групп красителей одинаковы. Если у малахитового зеленого третий бензольный остаток не содержит аминогруппы, то у красителей ряда метилового зеленого третья аминогруппа насыщением посредством галоидного метила становится неактивной в отношении оттенка красителя.

Фуксин — хлорид диаминометилфуксонимония:



При рассмотрении этого красителя представляется повод обратиться к истории фуксина, тесно связанной с историей возникновения анилиновых красителей вообще¹.

Натансон в 1856 г. при нагревании анилина с хлористым этиленом получил красный продукт; то же самое в 1858 г. при обработке анилина четыреххлористым углеродом наблюдал Гофман, довольно подробно описавший выдающийся красочный характер вещества, получающегося в виде побочного продукта.

Е. Верген преподаватель колледжа в Лионе, впервые нашел способ технического получения красного красителя, заключавшийся в нагревании продажного анилина, содержащего толуидин, с безводным хлорным оловом. Этот способ он передал шелковой красильне братьев Ренар в Лионе. 8 апреля 1859 г. был заявлен первый французский патент на краситель фуксин, названный так по сходству оттенка с цветом лепестков фуксии. Успех этого красителя был более значительным, чем фиолетового Перкина — мовеина (азиновый краситель), полученного окислением анилина двуххромовокислым калием.

¹ Caro, Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie, Ber. 25 R., 1029 (1892).

Фуксин несмотря на недостаточную прочность подкупал соблазнительной яркостью¹ и возможностью производства в большом масштабе. Было испытано применение разнообразных окислителей и гомологов анилина. Постепенно научились очищать плавы красителя.

Вместо хлорного олова начали применять азотнокислую ртуть (способ, применявшийся в Германии), а затем мышьяковую кислоту, запатентованную в качестве окислителя Г. Медллом в Англии в 1860 г. Патент был аннулирован Read Holliday и таким образом лучший метод мог быть свободно использован. Французская фабрика братьев Ренар и Франк в Лионе, превращенная позднее в Акционерное общество La Fuchsine, несмотря на первоначальные блестящие результаты, не смогла иметь продолжительного успеха из-за того, что не был принят во внимание прогресс научных знаний. В это время Жирар и де Лер в Париже открыли фенилирование фуксина (анилиновый голубой).

В сплавлении фуксина с мышьяковой кислотой ввиду ядовитости мышьяка заключалась большая опасность для потребителя, вследствие чего была нужна более совершенная очистка фуксина. Наконец Купье удалось с большим успехом применить в качестве окислителя нитробензол вместо мышьяковой кислоты.

Получение фуксина. В качестве исходных материалов применяются анилин, *o*-толуидин и *p*-толуидин в одинаковых количествах. Эта смесь оснований носит название „анилин для красного“. Окислителем ранее служила мышьяковая кислота, а в настоящее время, вероятно исключительно, — нитробензол.

По способу с применением мышьяковой кислоты смесь оснований нагревается до 190° в течение 8—10 час. с сиропообразным раствором этой кислоты. Часть смеси оснований, перегоняясь в смеси с водой, отделяется и, поскольку она содержит *p*-толуидин, может применяться для новой операции. Дистилляты, свободные от *p*-толуидина (*échappés* — отгоны), служат для получения сафранинов (см. в соответствующей главе). Сырой плавыщелачивается, после чего переводится поваренной солью в солянокислый фуксин и мышьяковистоокислый или в мышьяковоокислый натрий; затем фуксин выкристаллизовывается из воды при прибавлении соляной кислоты. При способе с применением мышьяковой кислоты получают более крупные кристаллы, чем при других способах, но зато фуксин содержит мышьяк.

Маточные растворы содержат мовеин и хризанилин (см. в соответствующей главе), получающиеся благодаря побочным реакциям, и кроме того еще ряд неизученных соединений.

¹ На всемирной выставке в Лондоне была выставлена корона (Кrone) в 1 м высоты из кристаллов ацетата розанилина, стоявшая тогда 800 фунтов стерлингов.

По нитробензольному способу анилин нагревается с соляной кислотой, железом и нитробензолом; при этом образовавшееся хлористое железо окисляется нитробензолом в хлорное и играет роль передатчика кислорода. Нитробензол повидимому окисляет метильную группу *p*-толуидина до альдегидной группы, аналогично тому, что имеет место при получении альдегидов по Зандмейеру¹ посредством сульфокислот фенилгидроксимина.

Наконец по формальдегидному способу можно получить другие гомологи парарозанилина, так например новый фуксин [М], содержащий три метильные группы в *o*-положении к аминогруппам. Он более растворим в воде, чем низшие гомологи.

Продажный, наиболее чистый фуксин² носит наименование диамантфуксина, другие, нечистые марки — наименования: серица, амаранта, грената и маррона.

Введением алкильных остатков в аминогруппы фуксина удалось получить, как и в случае парарозанилина, фиолетовые красители. Триэтилрозанилин представляет собой фиолетовый Гофмана (из фуксина и иодистого этила).

Анилиновый голубой. Введением фенильных остатков в аминогруппы фуксина получают ценный краситель — анилиновый голубой (Жиран и де Лер, 1860 г.). В зависимости от числа вступивших фенильных групп цвет красителя изменяется от фиолетового до голубого с зеленоватым оттенком.

Для получения чистого голубого розанилина должен быть по возможности однородным, так как различные гомологи фенилируются с различной скоростью и низшие гомологи подвергаются разложению, прежде чем наступит полное фенилирование высших. Наконец по еще неизвестным до сих пор причинам необходимо присутствие органических кислот, как например бензойной кислоты. Что касается применяемого для фенилирования анилина, то последний должен быть также чистым, в противном случае получают голубой с красноватым оттенком; такой анилин носит название „анилин для голубого“ или „голубое масло“. Из розанилина, состоящего главным образом из метильного производного парарозанилина, должно образоваться только дифенильное производное; из нового фуксина (тритолилфуксин) анилинового голубого получить нельзя. Этот факт оспаривается Фирцем³.

Красители, содержащие различные количества моно-, ди- и трифенилрозанилина в зависимости от количества взятого анилина, продолжительности и температуры реакции, идут в продажу под названиями: розанилиновый голубой, спир-

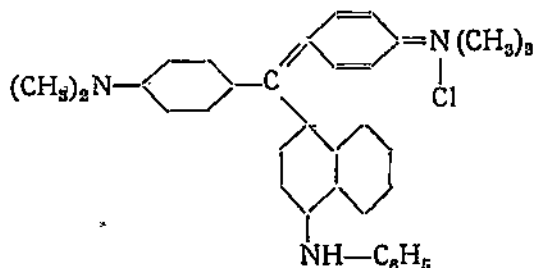
¹ Hagenbach, некролог, посвященный Sandmeyer'у, *Helv.* 6, 155 (1923).

² Известная реакция обесцвечивания фуксина сернистой кислотой и применения его в качестве реактива на альдегиды была разъяснена Виландом; см.: Wieland, Scheuing, *Ber.* 54, 2527 (1921).

³ Künstliche organische Farbstoffe, стр. 262.

товбй голубой, лионский голубой и т. д. Эти красители нерастворимы в воде и служат для подкрашивания спиртовых лаков, для изготовления штейпельных красок и красок для лейт пишущих машинок. Конденсацией можно получать таким же образом красители с нафталиновыми группами, таковы марки Виктория голубого, например:

Виктория голубой В [В] из кетона Михлера и фенол-1-нафтиламина:



затем ночной голубой [В] (этилированное производное).

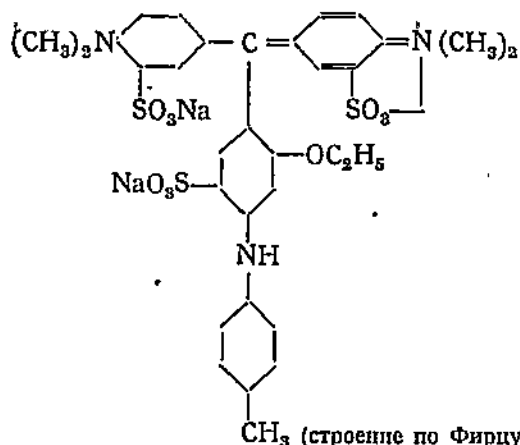
Эти красители еще настоль легко растворимы, что они находят применение в крашении шелка и бумаги.

Сульфокислоты фуксина и анилинового голубого. Сульфокислота фуксина, кислый фуксин или фуксин S, у которого сульфогруппа находится в *m*-положении к метановому атому углерода, имеет тот же оттенок, что и фуксин, и обладает, как этого и нужно ожидать, прочностью к щелочам.

У анилинового голубого образование сульфокислоты происходит легче, чем у фуксина, поэтому достаточно действия концентрированной серной кислоты. Отсюда можно заключить, что сульфирование происходит в фенольных остатках аминогруппы. В зависимости от продолжительности обработки образуются моно-, ди-, три- и тетрасульфокислоты. Моносульфокислота в форме натриевой соли идет в продажу под названием щелочного голубого.

Ди- и трисульфокислоты в виде натриевых солей идут в продажу под названиями: флотский голубой, водяной голубой, голубой для хлопка и т. д. В зависимости от числа сульфогрупп свойства этих красителей различны. Продукты, содержащие меньшее число сульфогрупп, находят применение для крашения шелка, с большим содержанием сульфогрупп—применяются для крашения хлопка по сурьмяной протраве. Сульфокислоты анилинового голубого имеют историческое значение, так как анилиновый голубой—первый краситель, подвергнутый сульфированию для достижения растворимости его в воде (Никольсон, 1862 г.).

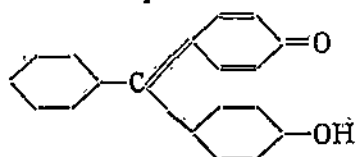
Конденсацией кетона Михлера с *p*-толил-*m*-этоксифенилендиамин и последующим сульфированием получается кислотный фиолетовый 6BN:



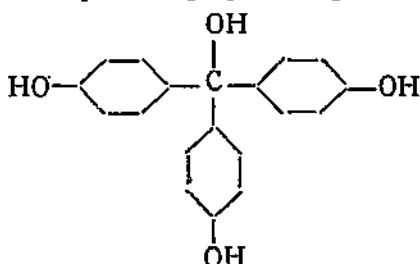
Альдегидный зеленый, старейший зеленый краситель, образуется обработкой розанилина альдегидом и концентрированной серной кислотой, а затем дальнейшим воздействием гипосульфита. Строение этого красителя не выяснено ². До открытия иодного зеленого он находил большое применение как основной краситель.

Диокси- и триокситрифенилметановые красители

Замещением в красителях диамино- и триаминотрифенилметанового ряда аминогрупп на гидроксилы получают аурины или красители группы розоловой кислоты. Простейший представитель диокситрифенилметановых красителей — бензаурин



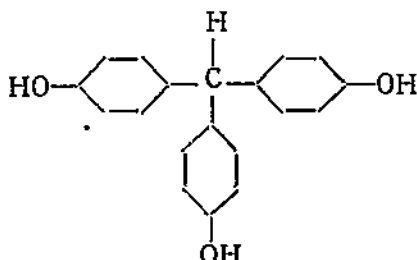
который можно произвести от диокситрифенилкарбинола. Соответствующий парарозанилину простейший краситель этого ряда можно произвести от триокситрифенилкарбинола



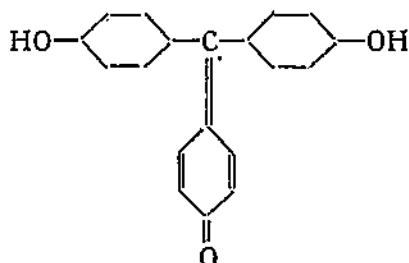
¹ Künstliche organische Farbstoffe, стр. 261.

² См.: Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe 5-е изд., стр. 172.

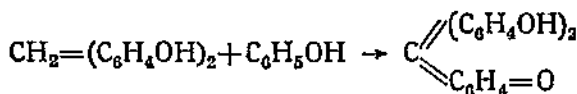
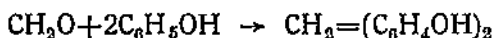
Это соединение известно только в виде триацетильного производного; лейкосоединение его



наоборот, устойчиво и переходит при окислении в краситель следующего строения:



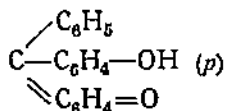
Эти красители в свободном состоянии желтого цвета, в виде солей — красного; они не имеют никакого технического значения. Их получают обработкой фенолов водоотнимающими веществами в присутствии соединения, доставляющего углеродный атом метана, или же конденсацией 1 молекулы формальдегида с 3 молекулами фенола, причем промежуточно образуются производные диоксидифенилметана:



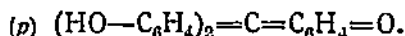
Лишь с недавнего времени эта группа вновь привлекла внимание, так как конденсацией замещенных бензальдегидов (о-окси-, хлор-, сульфо- и нитропроизводных) с оксикарбоновыми кислотами получают протравные красители, дающие при последующем хромировании на шерсти яркие и прочные к мойке окраски от красного до сине-фиолетового цвета, но с малой светлостойкостью.

Отдельные представители:

Бензаурин¹ был получен Дебнером из бензотрихлорида и фенола и имеет следующее строение:

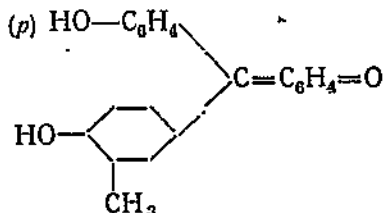


Аурин (парарозоловая кислота)



История этого красителя богата ошибками. Рунге в 1834 г. впервые наблюдал этот краситель при окислении фенола, затем позднее (1861 г.) Кольбе и Шмидт нашли способ его получения нагреванием фенола с щавелевой и серной кислотами. Каро и Ванклин (1866 г.), получившие из диазотированного розанилина розоловую кислоту (краситель, содержащий одну добавочную метильную группу), полагали, что последний идентичен с аурином. Только после долгих споров это заблуждение получило свое объяснение и благодаря работам Е. и О. Фишер краситель внесен в группу розанилина. Поэтому в более ранней литературе по данному вопросу царит изрядная путаница. Аурин ядовит.

Розоловая кислота. Этот краситель (гомолог аурина)



образуется или кипячением диазотированного розанилина или нагреванием фенола и крезол с мышьяковой и серной кислотами. Пеонин, или красный кораллин, получается при нагревании аурина с аммиаком под давлением и представляет собой трифенилметановый краситель, содержащий окси- и аминокгруппы.

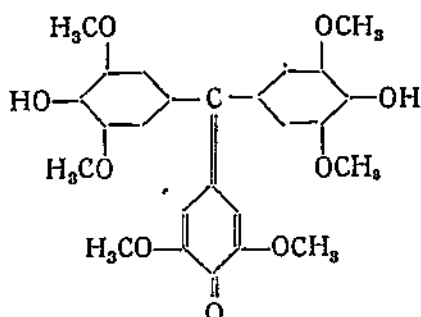
Гексаметоксиаурин идентичен с эйпиттоном Либермана² (полученным из креозота букowego дерева обработкой баритовой водой) и по всей вероятности также с питакаллем Рейхенбаха.

Этот краситель образуется взаимодействием гексахлорэтана с 2 молекулами диметилового эфира пирогаллола и 1 молекулой

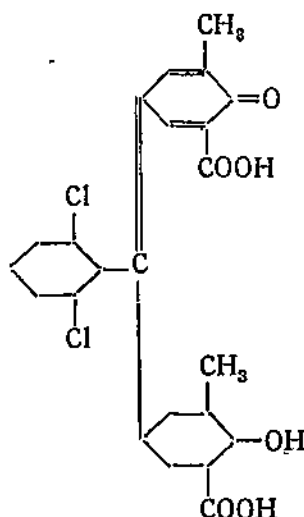
¹ О строении см.; R. Meyer, Gerloff, Ber. 56, 98 (1923).

² Liebermann, Ber. 34, 1026 (1901).

метилпирогаллолдиметилового эфира в спиртовом растворе едкого кали при 160—170°; он имеет следующее строение:

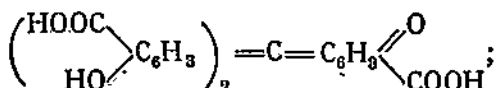


Эйпитоновая кислота в свободном состоянии желтого цвета и образует голубые соли. Технически ценные красители получают только с применением *о*-оксикарбоновых кислот как составляющих; так например эриохромазуrol В [Gy] получается из 2,6-дихлорбензальдегида и *о*-крезотиновой кислоты:



Эриохромцианин R [Gy] получается из бензальдегид-*о*-сульфо-кислоты и *о*-крезотиновой кислоты.

Трикарбоновая кислота аурин образуется конденсацией салициловой кислоты с формальдегидом и имеет следующее строение:

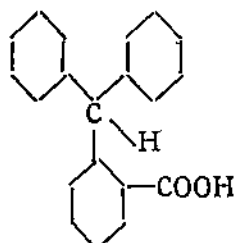


она находит ограниченное применение в качестве прочного к мылу красителя для печати (хромовый фиолетовый [Gu] или хромовый рубин [By]).

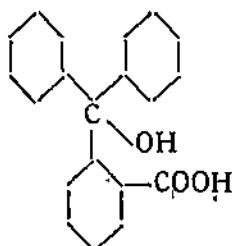
Нафтохромовый синий VN [Ciba] — краситель из 1,2-оксинафтойной кислоты и четыреххлористого углерода.

Производные трифенилкарбинолкарбоновой кислоты.

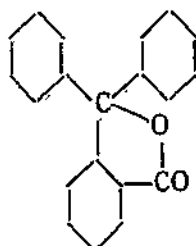
При замене в трифенилметановом бензольном кольце водородного атома, находящегося в *o*-положении к углероду метана, карбоксильной группой образуется трифенилметанкарбоновая кислота:



переходящая при окислении в трифенилкарбинолкарбоновую кислоту:

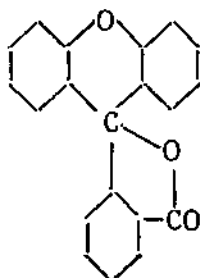


последняя в виде ангидрида (лактона) образует фталофенон, простейший фталеин:

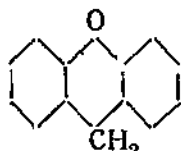


Если оба бензольные ядра, не имеющие карбоксила, связаны

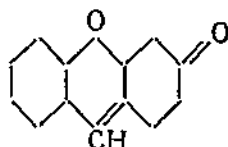
между собой кислородным атомом, то образуется флуоран — вещество, лежащее в основе фталеиновых красителей:



С другой стороны, флуоран содержит также и ксантеновое кольцо:



Посредством окисления от ксантаена можно перейти к флуоронам, простейший представитель которых

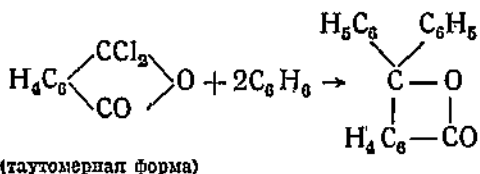


до сих пор еще неизвестен.

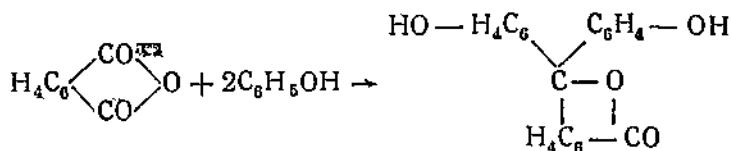
Красители, происходящие от флуорона введением в него ауксохромных групп (ацетфлуоресцеин, резорцинбензеин), технического значения не имеют, тогда как из флуорана получается ряд довольно ценных красителей. Таким образом имеется целая промежуточная группа красителей, стоящих между трифенилметановыми и ксантоновыми красителями, например эвксантон, имеющая несравненно большее значение, чем последние.

Флуоресцеин был открыт Байером в 1871 г.; Каро в 1874 г. получил технически важный эозин, Церезоле открыл в 1887 г. родамины.

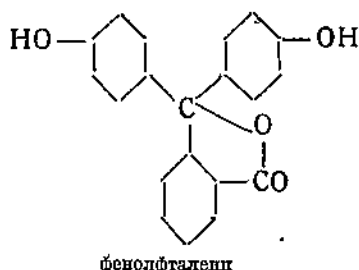
Образование фталеинов. При нагревании фталилхлорида с бензолом в присутствии хлористого алюминия образуется фталофенон:



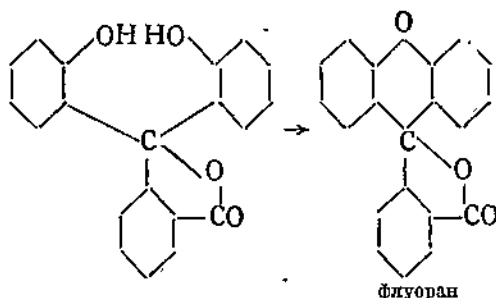
Обработкой ангидрида фталевой кислоты фенолами с прибавлением водоотнимающих веществ¹ получают оксипроизводные. В качестве простейшего можно привести фенолфталейн:



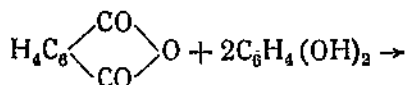
причем оказывается, что углеродный атом метана становится в *p*-положение к гидроксильным группам:



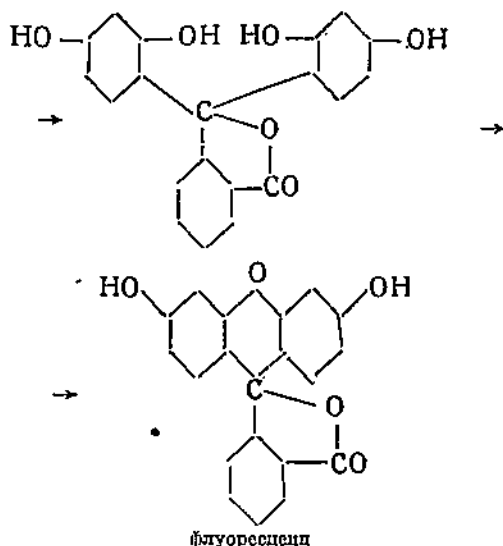
В качестве побочной реакции происходит конденсация в *o*-положении к углероду метана, приводящая с образованием ангидрида к флуорану:



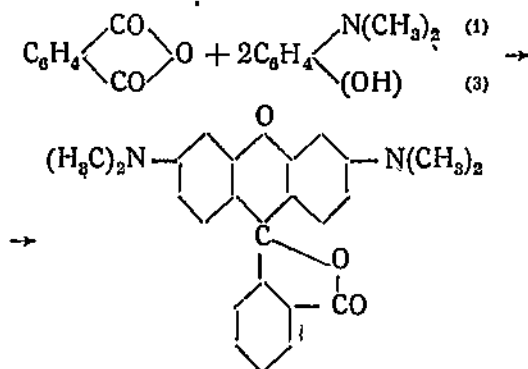
При замене фенола резорцином можно получить простейший фталейновый краситель флуоресцеин:



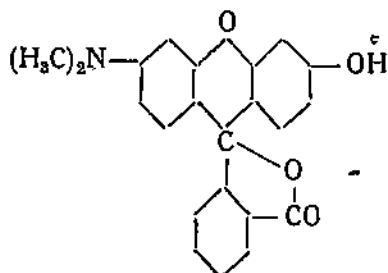
¹ Конденсацией можно получить также производные антрахинона. См. например хинизарин.



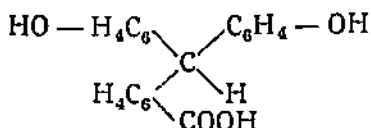
Наконец можно, как и при получении пиронина синтезом из формальдегида и диметил-*m*-аминофенола, получить азотсодержащие производные флуорана — родамины, если подействовать фталевым ангидридом например на диметил-*m*-аминофенол:



Можно наконец получить соединение такого строения:



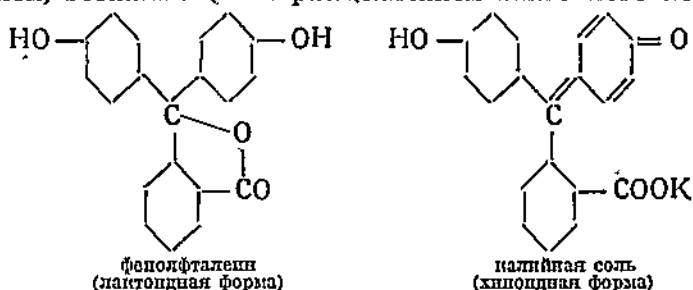
носящее название родола, из следующих составляющих: диметил-*m*-аминофенола, резорцина и фталевого ангидрида. При этом отчасти образуется родин. Восстановлением фенолфталеина получают фенофталин, диокситрифенилметанкарбовую кислоту:



Точно таким же образом из фталофенона можно получить трифенилметанкарбовую кислоту. При энергичном удалении воды из фталейнов последние переходят с отщеплением фенольного остатка в производные антрахинона. Переход фталофенона в фенолфталеин можно осуществить нитрованием, восстановлением, диазотированием и кипячением полученного диазосоединения. Наконец отщеплением от трифенилметанкарбовой кислоты карбоксильной группы можно получить трифенилметан. На основании этих превращений можно считать вполне установленной структурную формулу фталейнов. Этим исследованием мы обязаны Байеру.

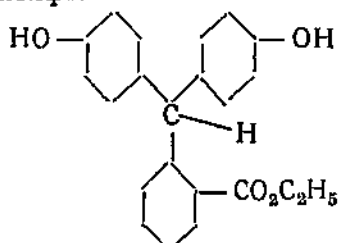
Строение фталейнов. Фталофенон и его гидроксильные производные бесцветны. Алкогольный раствор фенолфталеина бесцветен, но при прибавлении щелочи краснеет, вследствие чего фенолфталеин находит широкое применение в качестве индикатора.

Это замечательное явление можно объяснить только тем, что в цветных солях фталейнов имеются таутомерные соединения. Наиболее просто это явление можно объяснить хиноидным расположением, возникающим с расщеплением лактонного кольца:

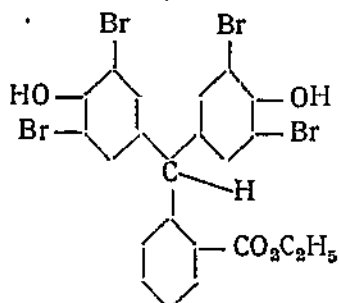


Для подтверждения этого воззрения были предприняты многочисленные исследования. Так, Фридлендер для доказательства наличия хиноидной группы хотел получить оксим действием гидроксиламина на фенолфталеиновую соль. Строение полученного соединения не соответствует повидимому оксиму. В дальнейшем этот вопрос пробовали разрешить получением эфиров и в особенности старались выяснить, может ли существовать свободный фенолфталеин в хиноидной форме, что представлялось возможным обнаружить по цвету. Фенолфталеин при обработке

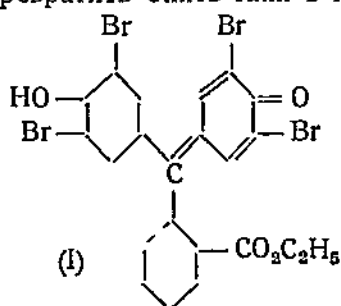
его в щелочном растворе бромистым этилом дает бесцветный диэтиловый эфир, которому согласно вышеописанному соответствует только лактонная формула. Если исходить из бесцветного этилового эфира фенолфталейна



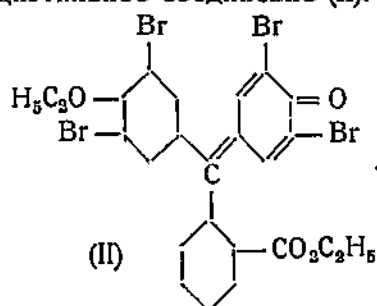
бромировать его



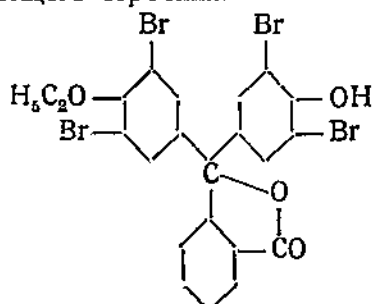
и окислить, то получается желтый эфир (I), который можно превратить опять-таки в желтое диэтильное соединение (II).



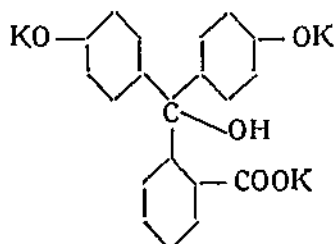
→



Омылением образуется бесцветный этиловый эфир, по всей вероятности следующего строения:

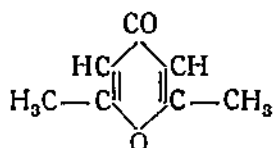


Факт образования бесцветной соли при смешивании фенолфталейна с крепкой щелочью может быть объяснен образованием трехкальевой соли следующего строения:

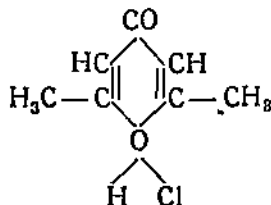


До сих пор не дали достоверных результатов исследования¹, имевшие целью установить, вступает ли при взаимодействии диазосоединений с фенолфталейном остаток азогруппы в оба ядра или только в одно, что дало бы возможность в первом случае обнаружить фенольный характер обоих ядер, а в последнем — хиноидный характер одного ядра.

Аналогичные соотношения существуют у флуоресцеина и его производных. Кислороду приписывают основные свойства; в дальнейшем это будет подробнее рассмотрено в главе о хинониминовых красителях. Так Колли и Тикле² установили у диметилпирона



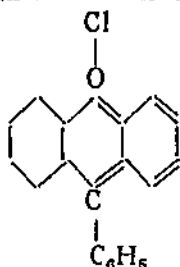
образование солей, объясняющееся только при помощи четырехвалентного кислорода; такие соли называются оксониевыми:



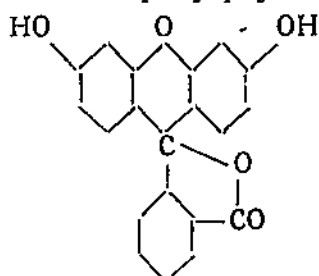
¹ Oddo, Vasallo, *Gaz. chim. Ital.* 42 II, 204 (1912); 43 II, 175 (1913); *Ber.* 47, 987 (1914); *Gaz. chim. Ital.* 44, I, 389 (1914); Schestakow, Nocken, *Ber.* 47, 331, 1902 (1914).

² Collie, Tickle, *J. chem. Soc. Lond.* 75, 710 (1899). См. также написанную Керманом главу „Оксониевые соединения“ в справочнике: Ноубел, *Die Methoden der organischen Chemie*, 3 изд., т. III, стр. 520 и след., Leipzig, Georg Thieme 1930.

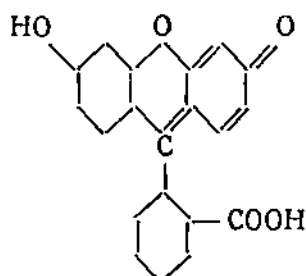
Деккер¹ наблюдал аналогичное явление у фенилксантона и рассматривал такие соли как соли ксантония:



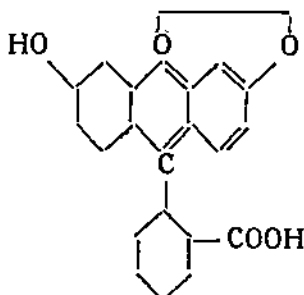
Флуоресцеин также дает солянокислую соль, а позднее Керману удалось даже получить кристаллический оксонийбикарбонат флуоресцеина и установить следующий важный факт, что для возникновения щелочеподобной природы органического соединения имеет значение главным образом не характер элементов, входящих в состав соединения, а в большей мере его молекулярное строение. Вследствие этого для флуоресцеина имеют значение три формулы строения:



(лактоидная форма)



(*p*-хиноидная форма)

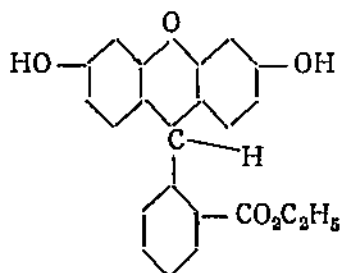


(*o*-хиноидная форма)

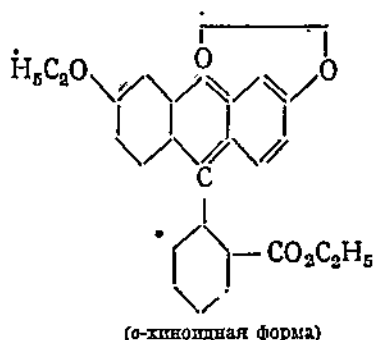
Более ранние исследования в этой области останавливались только на вопросе о том, как рассматривать строение флуоресцеина — в виде лактоидного или *p*-хиноидного. По современным воззрениям желтый цвет свободного флуоресцеина должен был бы исключать лактоидную форму строения.

¹ Bünzly, Dekker, Ber. 37, 2081 (1904).

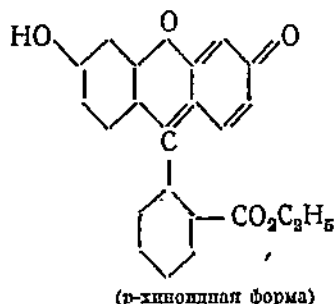
Далее Ницкий нашёл, что при этерифицировании флуоресцина¹ алкоголем и соляной кислотой образуется этильное соединение, которое, судя по его образованию, должно быть карбоксильным эфиром



При окислении этого соединения получается окрашенный эфир флуоресцеина, которому следует приписать хиноидное строение:



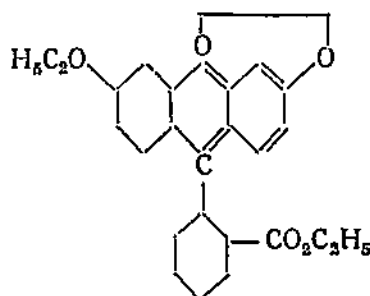
или



Дальнейшим этилированием 1 молем этилата натрия и избытком бромистого этила получают цветной диэтиловый эфир

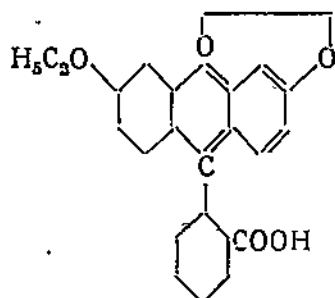
¹ Флуоресцином называется продукт восстановления флуоресцеина.

флуоресцеина, которому опять должно быть придано хиноидное строение:

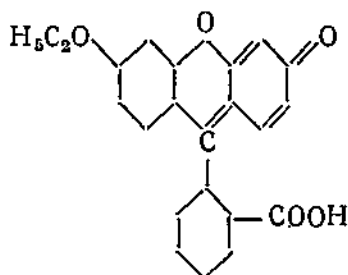


(o-хиноидная или соответственно p-хиноидная форма).

Устраняя при омылении алкил, входящий в карбоксильный остаток, получают цветной моноалкильный эфир:

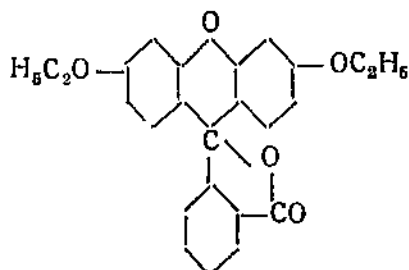


или



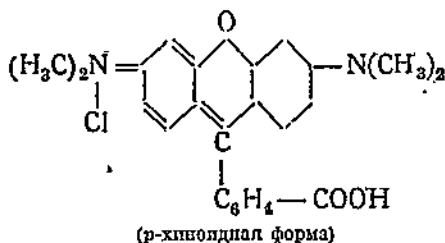
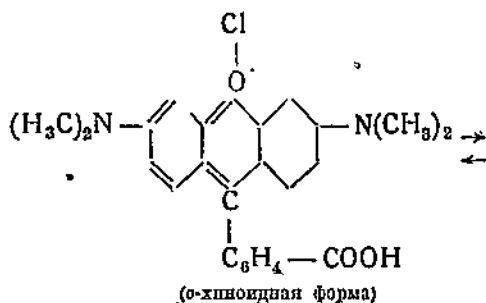
Наряду с вышеописанным цветным моноэтиловым эфиром флуоресцеина образуется в незначительном количестве бесцветный диэтиловый эфир флуоресцеина, образующийся также наряду с другими вышерассмотренными эфирами при нагревании

калийной соли с бромистым этилом и могущий иметь только лактоидное строение:



Единственная трудность заключается в том, что не удается получить бесцветный флуоресцеин, что требуется для лактоидной формулы. Орндорфу¹ в одном из исследований удалось получить флуоресцеин в двух формах, желтой и красной; первой он приписывает лактоидное, а последней хиноидное строение. Установить различие между обеими хиноидными формами при современном состоянии знания невозможно.

Родаминам конечно также можно приписывать *o*-хиноидное строение:

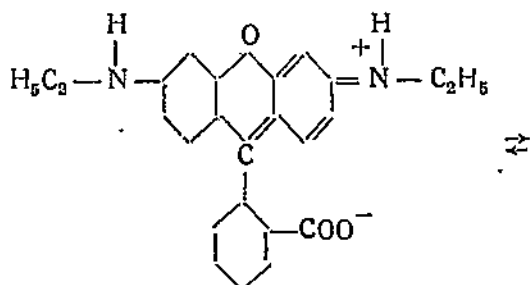


Однако к этому нет других оснований кроме желания установить чисто формальное сходство с флуоресцеином. Диэтилродамин² — красного цвета, но, при кипячении в толуоле дает бесцветный раствор, что может быть объяснено изменением по-

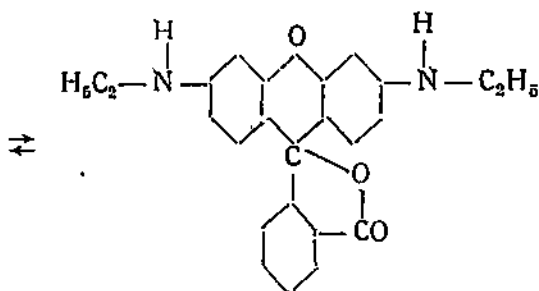
¹ Orndorff, Hemmer, Am. Soc. 49, 1272 (1927).

² Kuhn, Naturwiss, 20, 622 (1932).

глощения света при переходе полярного соединения в неполярное:



амфотерный ион, хиноид, красный



бензонд, лактон, бесцветный

Цвет и строение. Сам флуоресцеин, вследствие своей непрочности, в крашении не применяется. Флуоресцеин окрашивает ткань в желтый цвет, а в растворе показывает зеленую флуоресценцию, свойственную всем его производным. При вступлении в два бензольных ядра, соединенных с пионовым кольцом, брома, иода или хлора цвет сдвигается в сторону красного. Дальнейшим введением галоидов в остаток фталевой кислоты окраску можно немного сдвинуть в сторону синего, тогда как введение галоида только в остаток фталевой кислоты вызывает по сравнению с флуоресцеином только незначительное изменение цвета.

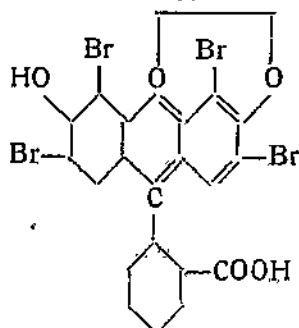
Красители находят применение в крашении шелка и в печати по шерсти, могут закрепляться посредством хромовой протравы на хлопке и применяются также в лакокрасочной и бумажной промышленности.

Основные родаминовые красители обнаруживают большую прочность и применяются в крашении хлопка, по таниновой протраве или в виде сульфокислот в крашении шерсти. Эти красители обладают красивым красным цветом с сильной флуоресценцией. Только вступление анилина, а еще сильнее вступление *p*-фенетидина в оба бензольных ядра обуславливает сдвиг оттенка в сторону синего, в то время как вступление *o*-толуидина сильно изменяет оттенок в сторону фиолетового.

Отдельные представители. Флуоресцеин, или уранин, получается при нагревании резорцина с ангидридом фталевой кислоты и представляет собою натриевую соль резорцинфталена, служащую исходным продуктом для получения многих фтаleineвых красителей. Флуоресцеин — желтый порошок, растворяющийся в щелочах с желтой окраской и прекрасной зеленой флуоресценцией, видимой при разбавлении 1:40 млн.

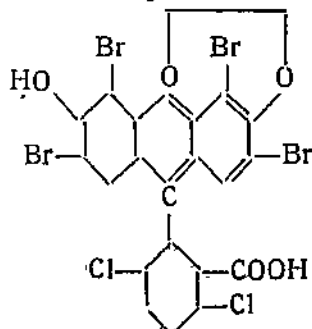
Эозины (Каро, 1873 г.) образуются бромированием флуоресцеина в водном или алкогольном растворе, причем в оба резорциновых остатка могут вступить до четырех атомов брома. Название „эозиновые красители“ происходит от греческого слова $\epsilon\omicron\varsigma$ — утренняя заря.

Строение бромированного флуоресцеина с 4 атомами брома (эозин G [B]) представляется в виде ¹:



Эозин, растворимый в спирте [B], представляет собою калиевую соль метилового эфира тетрабромфлуоресцеина, эозин S [B] — этиловый эфир, эозин BN² [B] — дибромдинитрофлуоресцеин в форме щелочной соли.

Эритрозины³ представляют собой ди- и тетраодпроизводные флуоресцеина; флоксин [C] образуется бромированием дихлорфлуоресцеина (полученного из резорцина и дихлорфталевой кислоты):



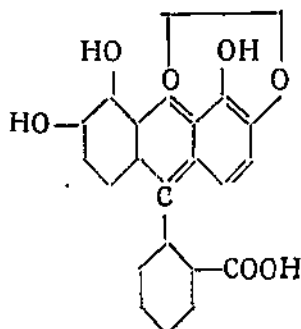
¹ *o*-Хиноидный способ изображения не имеет никаких преимуществ в сравнении с *p*-хиноидным.

² Относительно строения см.: Holmes, Meilin, Petersen, *Stain Technol.* 7., 121 (1932); Ch. Zbl. 1933 I, 2683.

³ Эти красители имеют значение как оптические ортохроматические сенсбиллизаторы.

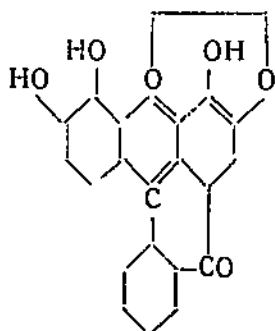
Известны также флоксины из тетрахлорфталевой кислоты. Если при получении флоксина взять вместо брома иод, то образуются красители типа бенгальского розового.

Галлеин. Взаимодействием пирогаллола с фталевым ангидридом образуется продукт конденсации, соответствующий формуле диоксифлуоресцеина:



Этот продукт получают нагреванием галловой кислоты с фталевым ангидридом; при этом галловая кислота теряет углекислоту и переходит в пирогаллол. Галлеин является протравным красителем и образует серо-фиолетовые лаки выдающейся прочности, применяемые в крашении шерсти в прочные цвета.

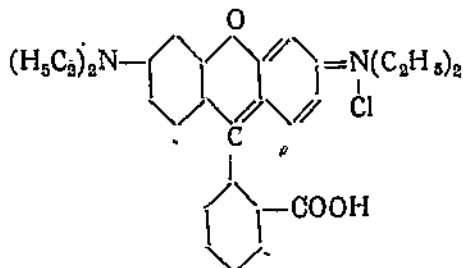
При нагревании галлеина с концентрированной серной кислотой получается церулеин:



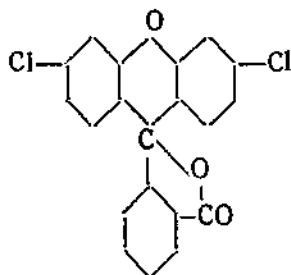
Последний образует еще триацетильное производное и бисульфитное соединения, являющиеся особенно ценными для его применения и переходящие при перегонке с цинковой пылью в фенилантрацен. Из сказанного следует, что церулеин образуется из галлеина отщеплением воды: при этом карбоксильная группа с одним бензольным ядром образует ксантоновый остаток. Этот продукт образует прочный оливково-зеленый хромовый лак и поступает в продажу в виде бисульфитного соединения — церулеина S.

Родамины

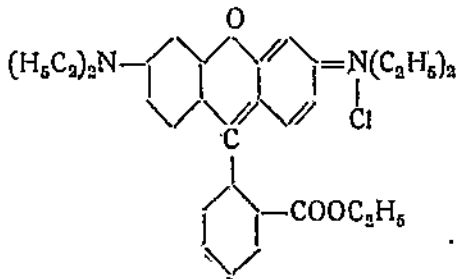
Родамин В:



можно получить из фталевого ангидрида и диэтил-*m*-аминофенола или же действием диэтиламина на флуоресцеинхлорид



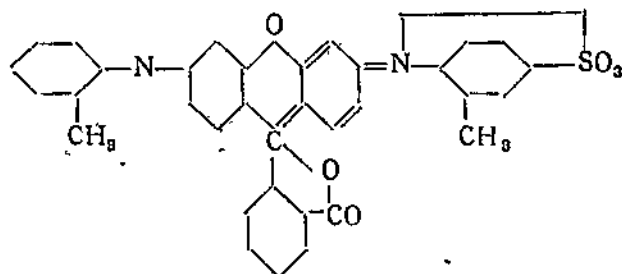
Посредством этих синтезов (флуоресцеинхлорид образуется либо из флуоресцеина и пятихлористого фосфора, либо из *m*-хлорфенола и фталевого ангидрида) можно получить большое количество родаминов, так как вместо диэтиламина можно применять другие амины. Несмотря на свою непрочность эти красители находят большое применение. Этерифицируя карбоксильные группы, получают продукты более сильной основности; таков например анизолин, или родамин 3В (этиловый эфир родамина В):



Родамин 6G [В] содержит две этильные группы (в аминогруппах) и образуется из моноэтил-*m*-аминофенола. Он является важнейшим красителем в ситцепечатании. Заменяя алкилированный *m*-аминофенол арилированным *m*-аминофенолом, получают виоламины; последние, будучи труднорастворимыми, применяются

в виде сульфокислот, а потому представляют собою красители для шерсти, так же как и сульфированные родамины, которые удается сульфировать только при определенных условиях (прочный кислотный эозин G [M]).

Виоламин R [B] получается из 3-окси-2'-метил-дифениламина и фталевого ангидрида или действием *о*-толуидина на хлорид флуоресцеина с последующим сульфированием:



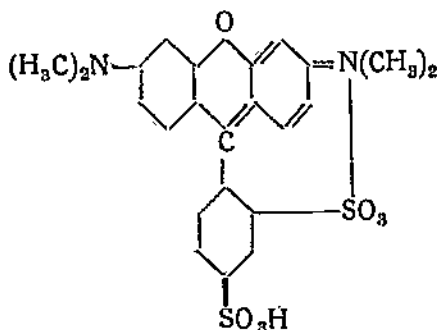
виоламин R

Виоламин из 1,2-диметил-3-аминобензола дает прекрасные красновато-алые и прочные к свету оттенки (Фирц)¹.

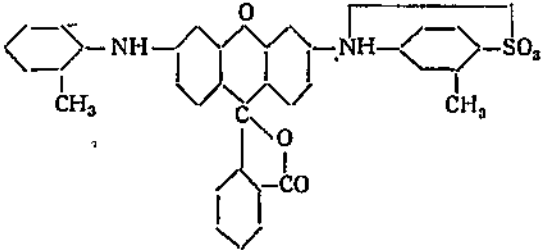
Несимметрическими аминами являются родамин 2G [B], родин 2G [Ciba] и многие другие. Они получают комбинацией различных *m*-аминофенолов с фталевым ангидридом.

Кислотный прочный голубой R [M] является производным *p*-фенетидинсульфокислоты и флуоресцеина и окрашивает шерсть в кислой ванне в синий цвет.

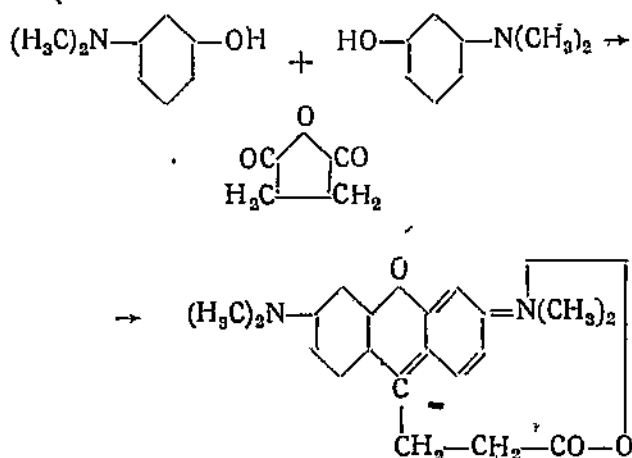
Сульфородамин В [M], образовавшийся из дисульфокислоты бензальдегида и диэтил-*m*-аминофенола, как показывает формула, не является уже фталенином:



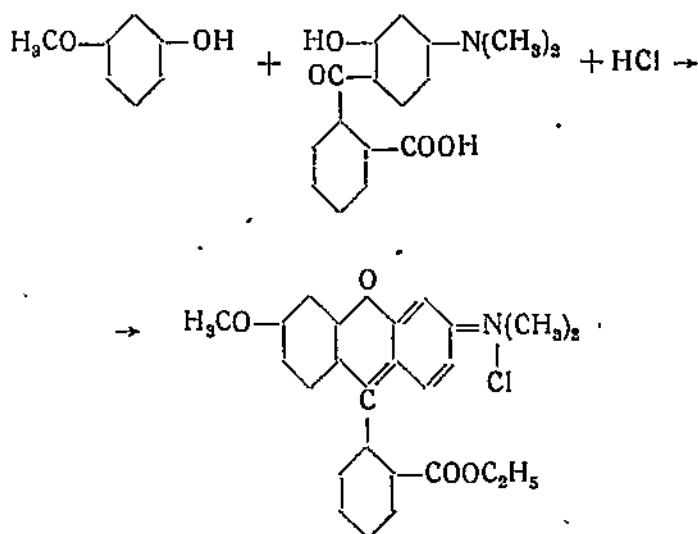
¹ Fierz, Künstliche organische Farbstoffe, стр. 277.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
150		Вместо ошибочной формулы для виоламина R должна быть следующая  The chemical structure of Violin R is a complex molecule. It features a central tricyclic system consisting of a benzene ring fused to two six-membered rings, one of which contains a carbonyl group (C=O). This central system is substituted with a 4-methylphenylamino group (NH-C6H4-CH3) on the left, a 4-methylphenylsulfonamido group (NH-C6H4-CH3-SO2-) on the right, and a 2-benzoyl-1-oxoethyl group (-C(=O)-CH2-C(=O)-C6H5) at the bottom position.	

Родамин S [By] получается из диметил-*m*-аминофенола и ангидрида янтарной кислоты:

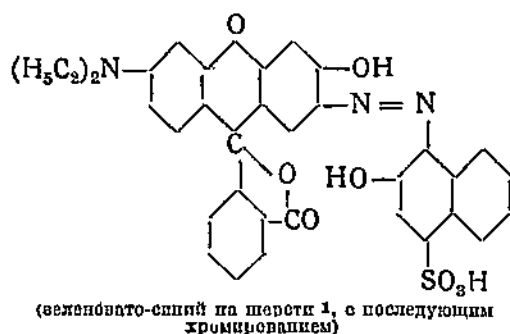


Заставляя действовать диметиламинооксибензоилбензойную кислоту на монометилрезорцин и этерифицируя продукт конденсации, получают родин 12 GM [Ciba]—родол:

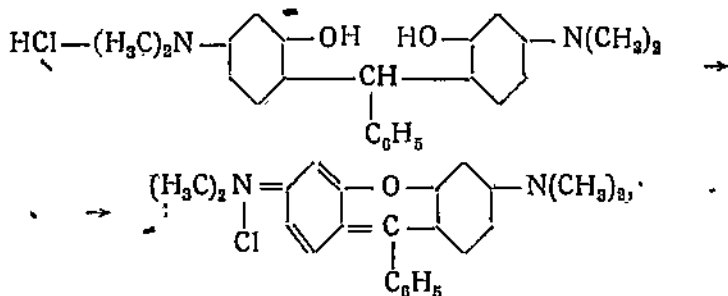


Новостью является комбинация алкилированной аминокси-

бензоилбензойной кислоты с азокрасителями из резорцина и 2-оксидиазосоединений, например:



Розамин. Действие бензотрихлорида на диметил-*m*-аминофенол дает соединение:



содержащее ксантоновое кольцо.

Соли розамина дают желтую флуоресценцию при синевато-красном оттенке.

Красители не имели значения до выпуска ксиленового красного В [S] или яркого кетонного красного В [Ciba] из бензальдегид-2,4-дисульфокислоты и диэтил-*m*-аминофенола.

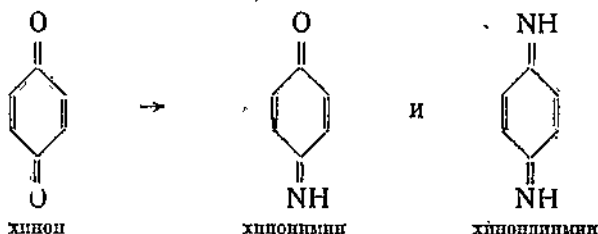
¹ Герм. пат. 514973 [Gu]; F. 17, 1023. На стр. 960 дана повидимому неправильная формула строения.

ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

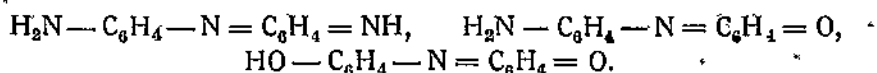
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Определение понятия

Красители этого класса происходят от хинониминов, бесцветных соединений, открытых Вильштеттером¹ и образующихся при замене в хинонах одного или обоих кислородных атомов на иминогруппу:

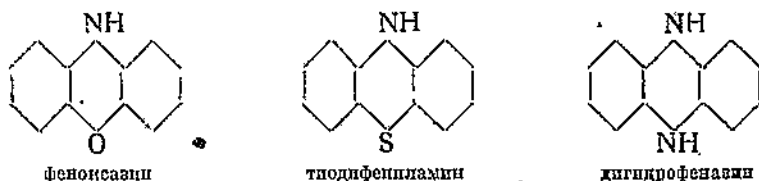


При введении в них амино- или оксизамещенных остатков образуются цветные соединения, носящие названия индаминов и индофенолов; эти соединения можно рассматривать как производные дифениламина:



Вследствие чувствительности к минеральным кислотам они непригодны для крашения.

Из таких хинониминов можно получить ряд ценных красителей, если оба бензольных ядра связать атомами кислорода, серы или азота в *o,o'*-положении к находящемуся между ядрами атому азота. Таким образом получают красители, являющиеся производными нижеприведенных веществ и называющиеся оксазиновыми, тиазиновыми и азиновыми красителями

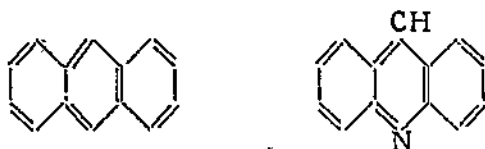


¹ Willstätter, E. Mayer, Ber. 37, 1494 (1904); Willstätter, Pfannenstiel, Ber. 37, 4605 (1904). Kehrman, Ber. 56, 2398 (1923).

Значение индаминов и индофенолов заключается в их тесной связи с красителями данного рода, а также сернистыми красителями, для получения которых индамины и индофенолы являются промежуточными продуктами. Хотя часть сернистых красителей может быть рассматриваема как тиазиновые красители, обзору сернистых красителей будет посвящена отдельная глава.

Цвет и строение

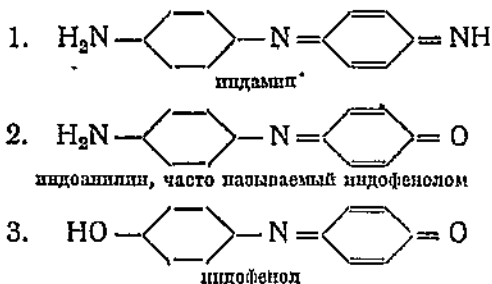
Все красители этого класса содержат группу $>C=N-$ (карбимогруппа), являющуюся более слабым хромофором, чем например $>C=O$ или $>C=C<$. Поэтому не удивителен тот факт, что простейшие соединения — иминохинон и диминохинон — бесцветны и становятся красителями только после вступления арильных остатков (имеющих amino- или оксигруппы). Полученным красителям может быть приписано только *p*-хиноидное строение. При образовании кольца с участием O, S или N получается циклическое соединение, обнаруживающее некоторую аналогию с антраценом и акридином:



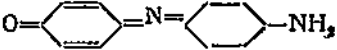
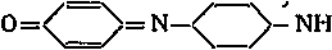
с другой стороны, строение образовавшихся красителей можно рассматривать как „парахиноидное“ или „ортохиноидное“ (предполагая в красителях наличие четырехвалентного основного кислорода и серы или пятивалентного азота).

ИНДАМИНЫ, ИНДОАНИЛИНЫ, ИНДОФЕНОЛЫ

Строение

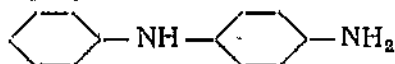


Относительно строения этих соединений можно сказать следующее: индамин при восстановлении переходит в *p,p'*-диаминодифениламин, который можно рассматривать как лейкооснование индамина.

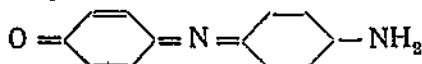
Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
155	10 св. ○	 <chem>O=C1C=CC(=C/C=N/C2=CC=CC=C2N)C=C1</chem>	 <chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2C(=O)O</chem>

Из аминов с занятым *p*-положением индамины не образуются, другие же заместители вредного влияния в этом смысле не оказывают.

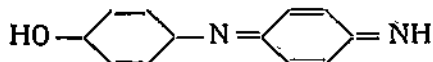
Если в производных дифениламина недостает одной аминогруппы в *p*-положении, то образование индамина не наступает, так например не образуется индамин из



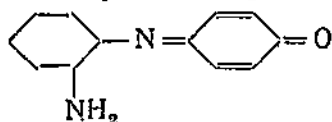
Для индоанилина, называемого также индофенолом, возможны две таутомерные формы:



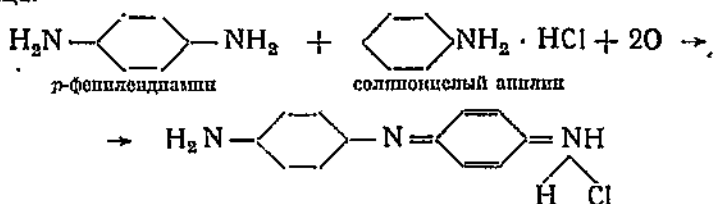
и



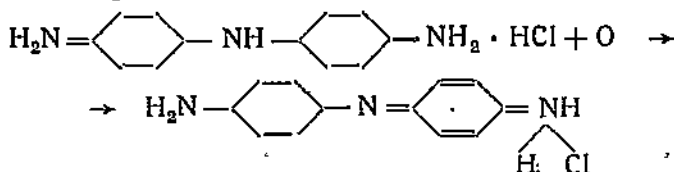
При восстановлении образуются оксиаминопроизводные дифениламина, обладающие слабым кислотным характером. В противоположность индаминам из *o*-фенилендиамин и фенола удалось получить индоанилин¹ следующего строения:



Для более подробного разъяснения способов получения необходимо отметить, что индамины образуются при окислении фенилендиаминов с моноаминами в нейтральном водном растворе. Окислителями служат двуххромовокислый калий или перекись марганца:

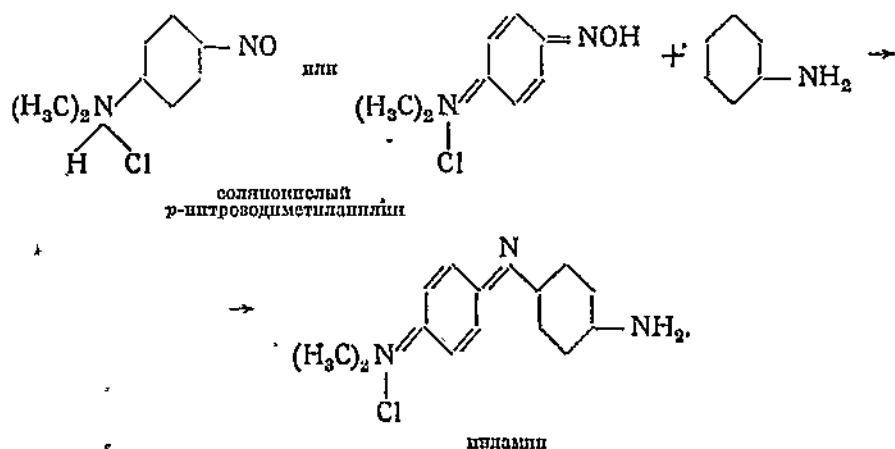


С другой стороны, в качестве исходного вещества можно взять производное дифениламина и окислять его хромпиком:

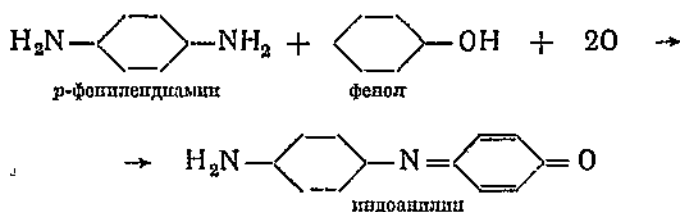


¹ Ullmann, Fukui, Ber. 41, 624 (1908).

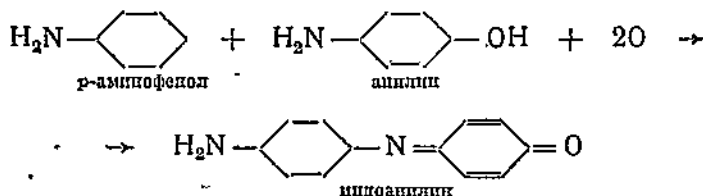
Наконец, индамины образуются при взаимодействии *p*-нитрозодиметиланилина с аминами без дальнейшего окисления. Эта реакция протекает не всегда в одном направлении:



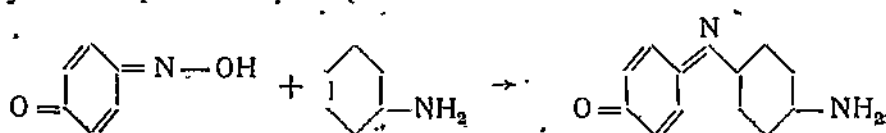
С другой стороны, индоанилин можно получить из *p*-фенилендиамина и фенола окислением в щелочном растворе:



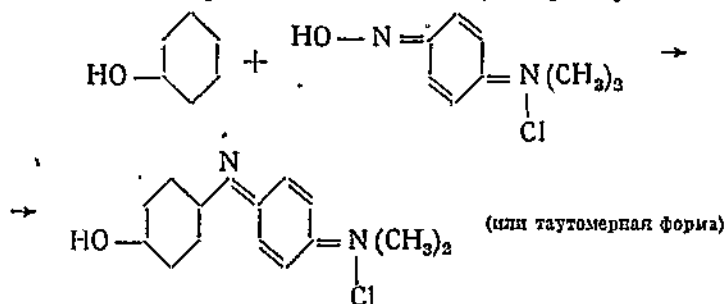
или из *p*-аминофенола и анилина:



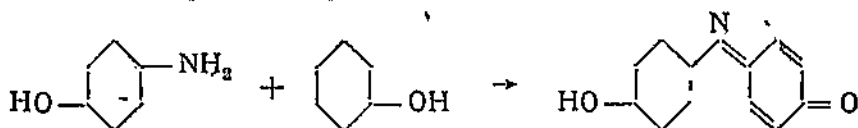
далее при взаимодействии *p*-нитрозофенолов с аминами в присутствии крепкой серной кислоты:



и наконец из *p*-нитрозодиметиланилина, например



Из *p*-аминофенола и фенола образуется индофенол:

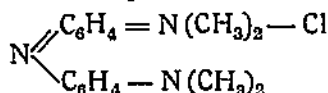


Индоанилины являются важнейшими техническими продуктами.

Эти соединения чувствительны к разбавленным кислотам (к концентрированным — менее), расщепляясь при этом на амины и хиноны; вследствие этого как красители они почти не применяются. Их оттенки — от голубого до зеленого.

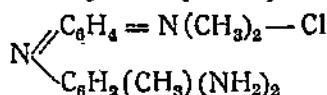
Отдельные представители.

Зеленый Биндшедлера



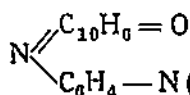
образуется из диметиланилина и диметил-*p*-фенилендиамин или же из *p*-нитрозодиметиланилина и диметиланилина.

Толуиленовый голубой (Витт)



из *p*-нитрозодиметиланилина или из соответствующего амина и *m*-толуилендиамин и наконец

α -Нафтоловый синий:



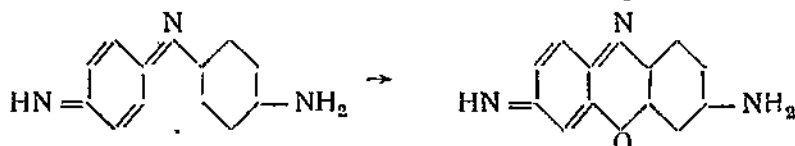
из *p*-нитрозодиметиланилина и 1-нафтола. При восстановлении он образует растворимое в щелочах лейкосоединение, легко пе-

реходящее при окислении на воздухе снова в краситель. Таким образом α -нафтоловый синий может применяться как кубовый краситель, если танированный хлопок пропитать щелочным раствором лейкосоединения и краситель „проявить“. Полученные таким образом индиговосиние окраски хотя и устойчивы к свету и мылу, но зато чувствительны к кислотам, так что применение этого красителя с удешевлением индиго прекратилось. Производное β -нафтола (индофеноловый синий) в последнее время, как и некоторые другие индофенолы, находит применение как краситель для ацетатного шелка. Ими красят из мыльной эмульсии в синие оттенки, чувствительные однако к кислотам.

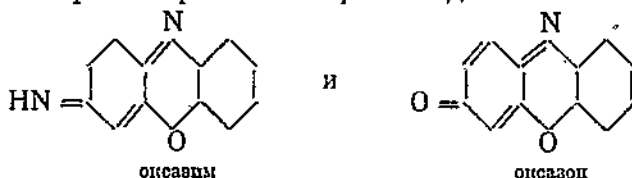
ОКСАЗИНЫ

Определение понятия

Оксазины могут быть рассматриваемы как хинонимины, у которых оба ароматических остатка сцеплены кислородным атомом:

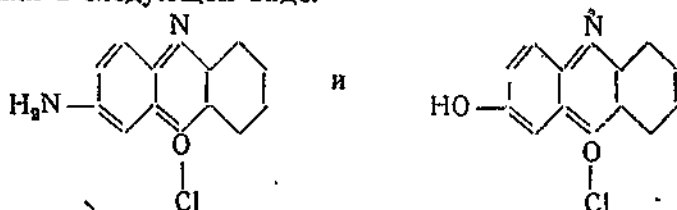


Поэтому, принимая во внимание их происхождение, эти соединения можно рассматривать как *p*-хиноидные:



и, следуя предложению Ницкого, называть их оксазинами при наличии аминогрупп, оксазонами при наличии оксигрупп.

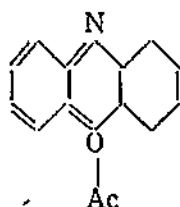
Керман¹, исходя из аналогии оксазинов с описываемыми в разделе „Азины“ азониевыми соединениями и на основании наблюдений Колли и Тикле², касающихся основного характера диметилпирона, выдвинул впервые в 1899 г. для этих соединений *o*-хиноидные формулы, представляющиеся для простейших соединений в следующем виде:



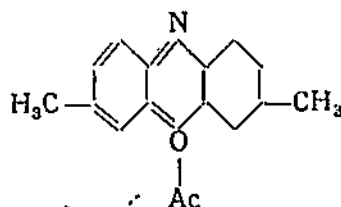
¹ Kehrman, Ann. 414, 158 (1917).

² Collie, Tickle, J. chem. Soc. Lond. 75, 710 (1899).

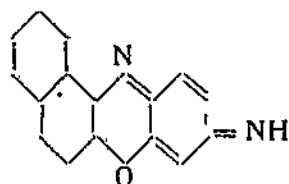
Доказательством жизнеспособности *o*-хиноидных форм вообще служат синтезы простейших соединений без основных или кислотных заместителей:



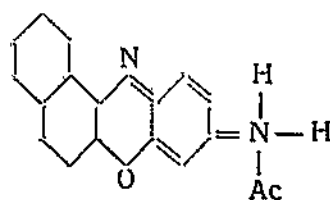
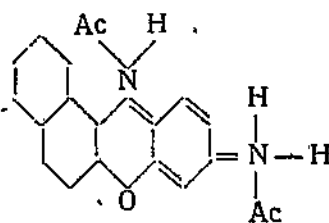
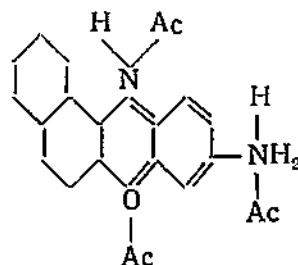
и



Все-таки в процессе дальнейших работ выяснилось, что для всех оксазинов нельзя принять одну определенную формулу и что в данном случае имеют место явления таутомерии (десмотрпии). В отдельных случаях строение может быть установлено при помощи сравнения цвета раствора соли соединения с цветом раствора соединения вполне определенной структуры¹, а также сравнительным изучением спектра поглощения, например:

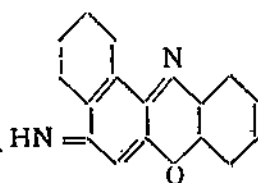


основание (оранжевого цвета)

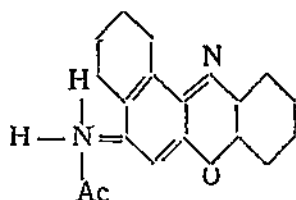
однокислотная соль
(фиолетово-красная)двухкислотная соль
(сине-зеленого цвета)трехкислотная соль
(сине-фиолетового цвета)

¹ См. также раздел „Азины“.

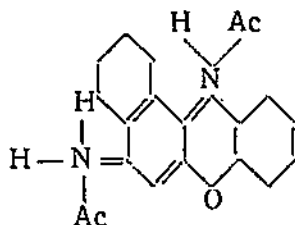
Это *p*-хиноидное 3-аминонафтофеназоксониевое основание дает таким образом три ряда солей, из которых одно- и двухкислотные соли можно рассматривать как *p*-хиноидные, а трехкислотные как *o*-хиноидные, тогда как 6-аминонафтофеназоксониевое основание образует одно- и двухкислотные *p*-хиноидные соли, а *o*-хиноидная соль не образуется совсем:



основание
(жимоно-желтого цвета)



однокислотная соль
(оранжево-желтого цвета)



двухкислотная соль
(пурпурно-красного цвета)

3-амин соответственно этому в сильнокислом растворе диазотируется (аминогруппа в формуле), между тем как 6-амин казотистой кислоте нечувствителен (в сильнокислом растворе он находится в виде иминооснования).

Изучение спектра поглощения происходит следующим образом: определяют положение абсорбционных полос у соединения сомнительного строения и сравнивают их с положением вполне известных *o*- или *p*-хиноидных соединений. В дальнейшем изложении формулы даются или *p*-хиноидные или *o*-хиноидные без подробного обсуждения в отдельных случаях их строения¹.

Цвет, строение и значение

При замыкании кольца и вступлении в кольцо кислородного атома изменения цвета в сравнении с индаминами и индофенолами не происходит. Оттенок остается синим (до фиолетового). Оксазоны в крашении не имеют значения, оксазимы могут применяться только в крашении хлопка по таниновой протраве. Оксазины же, содержащие наряду с гидроксильными и амино-

¹ См. также: K e h r m a n n, 'Theorie der chinoiden organischen Oniumsalze, Helv. 4, 527 (1921), где отвергаются попытки выражения хинонаминных красителей путем применения комплексных формул.

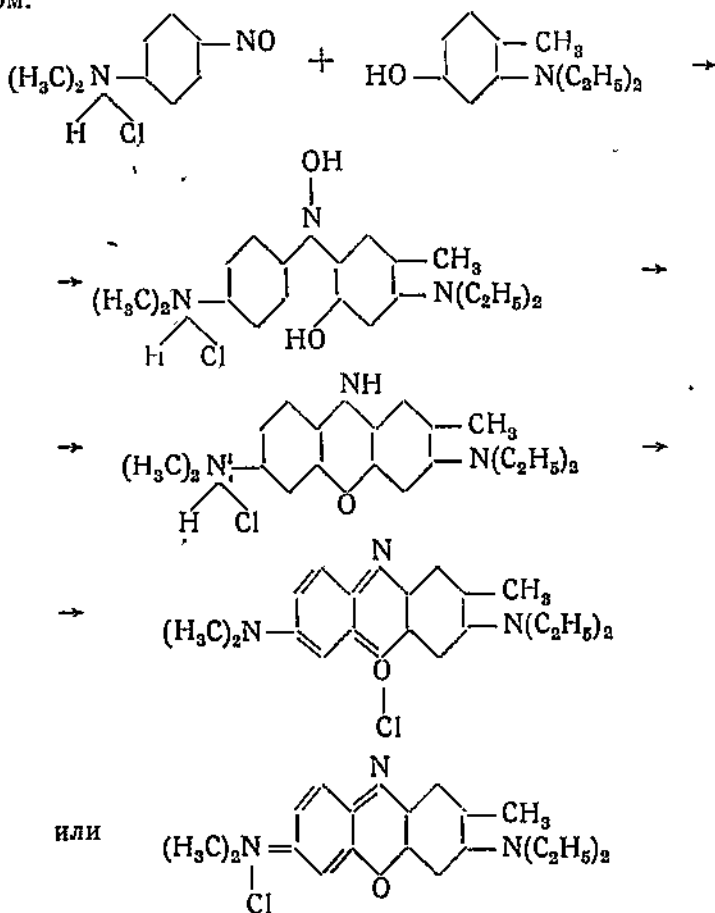
группами еще карбоксильные, имеют большое значение как „галлоцианины“ в крашении шерсти по протраве и в печати по хлопку, так как в данном случае достигается яркость основных красителей и хорошая прочность.

Получение

Получение осуществляется конденсацией подходящих составляющих в *o*-оксизамещенные индаминов и инданилинов, переводимых в лейкопроизводные оксазинов, которые затем могут быть окислены до оксазинов. Таким образом в данном случае могут быть применимы методы, приведенные при рассмотрении *p*-хинониминовых красителей.

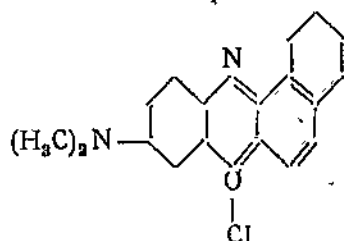
Отдельные представители

Капри голубой GON [By] образуется из солянокислого *p*-нитрозодиметиланилина диэтил-*m*-аминокрезол следующим образом:



Краситель дает светопрочную голубую окраску для шелка и хлопка, но относительно дорог.

Нафтоловый голубой R [B]—краситель, образуемый из *p*-нитрозодиметиланилина и 2-нафтола:

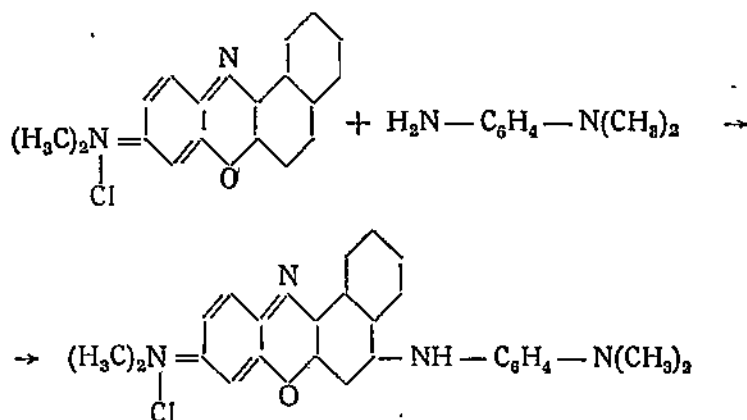


Он был открыт Мельдоля в 1879 г. в качестве первого представителя этого класса. Поэтому эти красители также называются красителями Мельдоля.

Нафтоловый голубой идет в продажу также и под другими названиями например: новый голубой [Bu], голубой для хлопка [B, Bu], прочный голубой R [A] и др. Мускарин [DH] представляет собою оксипроизводное нафтолового голубого (вместо 2-нафтола взят 2,7-диоксинафталин); он имеет более синий оттенок.

Нильский голубой A [B]—аминопроизводное нафтолового голубого, образовавшееся взаимодействием *p*-нитрозодизтил-*m*-аминофенола с 1-нафтиламином.

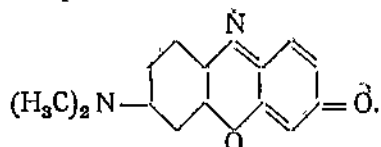
Цианаминны—красители, открытые О. Виттом; они образуются при вступлении остатка первичного или вторичного амина в оксазим с свободным *p*-положением к азоту ядра. Таким образом из нафтолового голубого образуются новый голубой В [C], голубой для хлопка В [B] или прочный голубой [B]:



новый голубой В

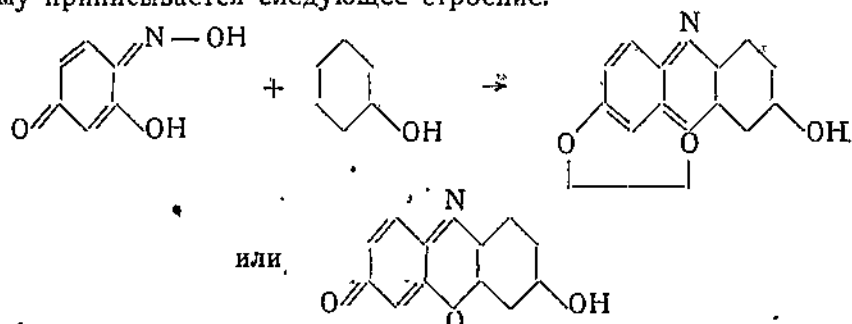
к красителям, содержащим в бензольных остатках кислород, в первую очередь принадлежит технически важный:

Нитрозоголубой MR [M], получаемый обычно на водке нанесением в печатной краске *p*-нитрозодиметиланилина, резорцина и тайнина. Краситель должен иметь поэтому следующее строение:

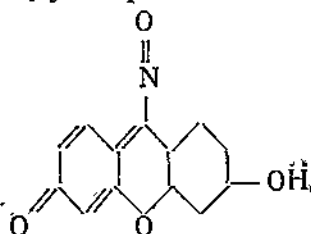


Красители, не имеющие значения в технике (резорурфин и резазурин), были получены Везельским обработкой эфирного раствора резорцина азотной кислотой, содержащей азотистую.

Резорурфин образуется кроме того из нитрозофенола и резорцина, так же как и из нитрозорезорцина и фенола, так что ему приписывается следующее строение:



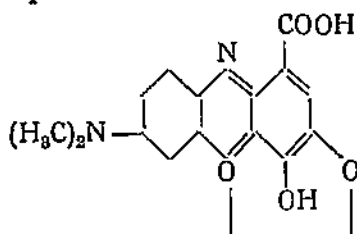
Раствор в щелочах отличается розовато-красной окраской с флуоресценцией цвета киновари. Тетрабромрезорурфин, получающийся обработкой резорурфина бромом, дает на шелке голубые окраски с красной флуоресценцией и применяется под названиями: резорциновый голубой, флуоресцирующий голубой или ирисовый голубой [B]. Резазурин (названный Везельским диазорезорцином) образуется вместе с резорурфином при взаимодействии азотной кислоты с эфирным раствором резорцина и имеет на один кислородный атом больше, чем резорурфин. Согласно Мейеру¹ строение его таково:



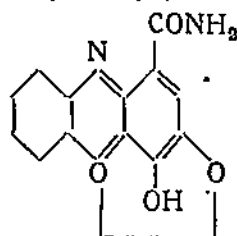
¹ K. H. Meyer, Goßlieb-Billroth, Ber. 52, 1476 (1919); K. H. Meyer, Elbers, Ber. 54, 337 (1921); см. также Kehrman, Decker, Ber. 54, 2427, 2435 (1921) и K. H. Meyer, Goßlieb-Billroth, Ber. 55, 823 (1922).

Галлоцианины имеют в технике большое значение. Они отличаются от рассмотренных до сих пор красителей содержанием вместе с амино- и гидроксильными группами карбоксильных групп; вследствие своего строения эти красители дают устойчивые фиолетовые лаки, применяющиеся в хромовом крашении шерсти и в особенности в ситцепечатании, где в большинстве случаев эти красители наносятся в виде лейкосоединений.

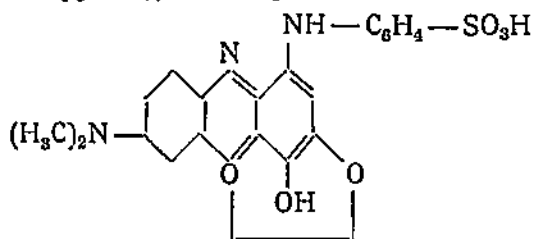
Первый краситель, открытый Кёхленом, был галлоцианин следующего строения:



Он образуется из *p*-нитрозодиметиланилина и галловой кислоты. Галламиновый голубой [By]—галлоцианин из галламида:



Лейкогалламиновый синий, имеющий преимущество благодаря хорошей растворимости, называется новым фиолетовым. Прюн [S] представляет собой метиловый эфир галлоцианина. При действии анилина на галлоцианины возможны две реакции: или получается анилиновое производное (путем замены карбоксильной группы), в которое затем вводят сульфогруппу:

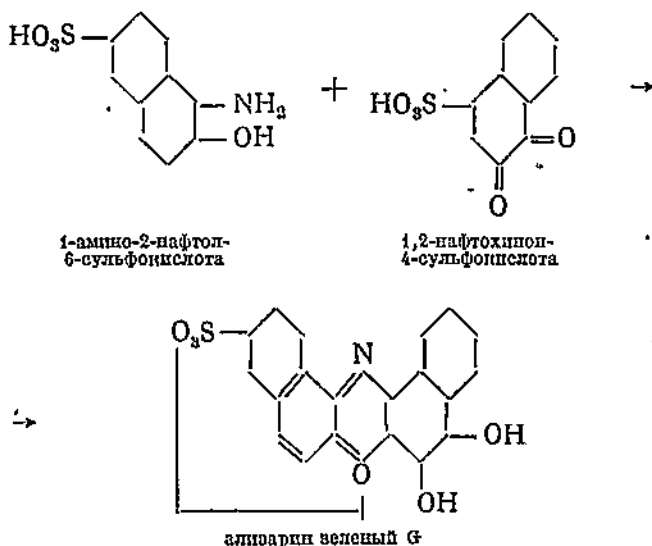


или вступление анилинового остатка направляется в другое положение в молекуле (в том случае, если карбоксильная группа не легко поддается отщеплению или если она защищена, благодаря образованию эфира (Прюн) или аминированию (галламиновый синий). К таким красителям относятся дельфиновый

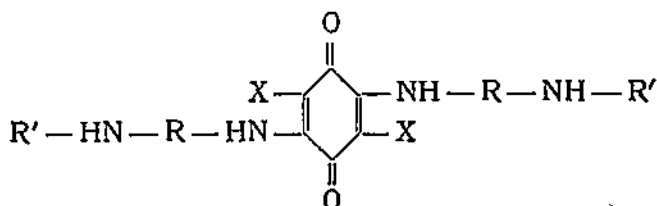
голубой В, хромазурин и др. Вместо анилина можно вводить и другие амины, а также и остаток аммиака (аминогалламинный голубой [DH]).

Восстановление сернистой кислотой ведет к образованию лейкосоединений с одновременным вступлением сульфогрупп (хромцианины, индализирины [DH]. Сульфокислоты были получены также синтетически (галлоцианин MS [DH]). Взаимодействие с фенолами протекает в соответствии с тем, легко отщепляется карбоксильная группа или нет (феноцианины [DH]).

Совершенно отличным от вышеприведенных синтезов является получение ализариновых зеленых красителей, из которых марка G образуется следующим образом:



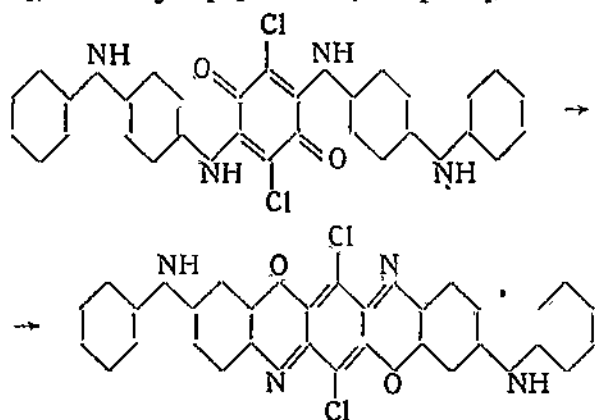
Производные бензохинона следующего строения:



где X—водород или галоген, R и R'—арильные остатки, могущие связываться в производные карбазола, дают оксазины¹, которые

¹ Герм. пат. 517194 [I. G.]; F. 17, 942. Англ. пат. 867389 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II, 3311. Герм. пат. 543634 [I. G.] = фр. пат. 703851, Ch. Zbl. 1932 I, 748.

могут подвергаться сульфированию, например:

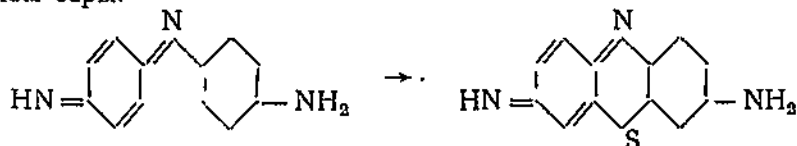


Красители находят применение для крашения всех волокон, а также в производстве лаков.

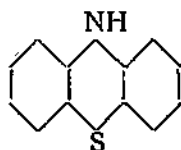
ТИАЗИНЫ

Определение понятия

Соответственно оксазинам тиазины можно рассматривать как хинонимины, у которых оба ароматических остатка сцеплены атомом серы:



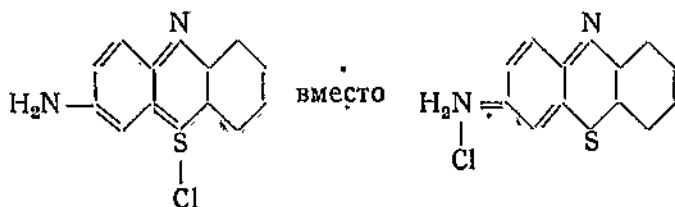
Также издесь соединения, содержащие аминогруппы, называются тиазидами, содержащие оксигруппы — тиазонами. Тиазины, которые можно рассматривать как происходящие от тиодифениламина



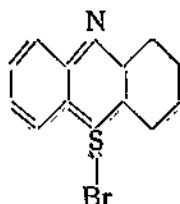
образующегося при действии серы на анилин, получают из *p*-хинониминов при одновременном присутствии растворов, содержащих сероводород или тиосульфат. Относительно строения этих соединений имеются представления, аналогичные представлениям о строении оксазинов. Также и в данном случае Керману¹ удалось установить, что эти соединения являются сильными основаниями, но способны диазотироваться; поэтому он пред-

¹ Ср. обзорную статью Апп. 414, 149 (1917).

ложил *o*-хиноидную формулу с четырехвалентной основной серой (азотиониевые соединения), например:

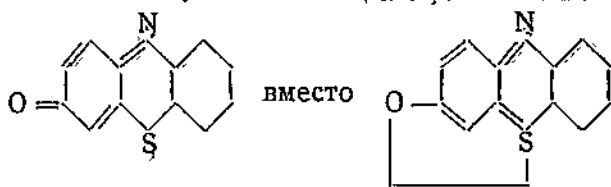


Затем ему удалось получить простейший тиазин в виде соли феназтиония:²



и на основании этого, как и у оксазинов, строение всех тиазинов можно рассматривать как *o*-хиноидное. Более точные исследования как цвета, так и спектра поглощения многокислотных солей¹ показали, что здесь имеются таутомерные равновесия между *o*- и *p*-хиноидными соединениями.

На основании этих соображений Керман предпочитает для тиазинов опять-таки скорее *p*-хиноидное расположение:

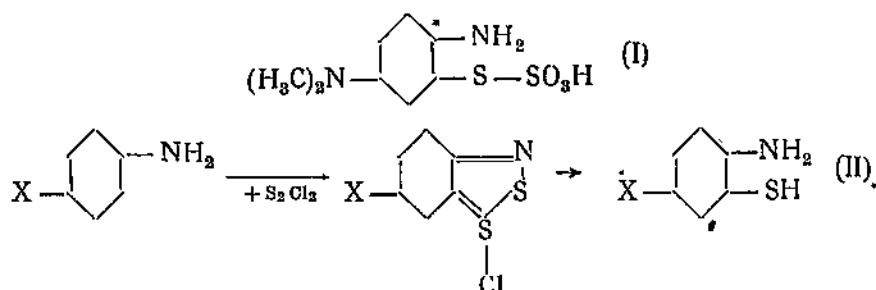


Тиазины лишь в немногих случаях имеют применение в крашении. Цвета окрасок — от голубого до зеленого. Как основные красители они применяются в крашении хлопка по танниновой протраве, обладая прочностью к кислотам. Метиленовый голубой наиболее ценный и прочный из основных красителей.

Часть сернистых красителей можно с большим основанием рассматривать как имеющие строение тиазинов; однако более целесообразным является объединить все сернистые красители в отдельную главу. Более старые способы получения сводятся к тому, что на хинонимины, образующиеся окислением, действуют тио-серной кислотой и получающиеся промежуточные соединения

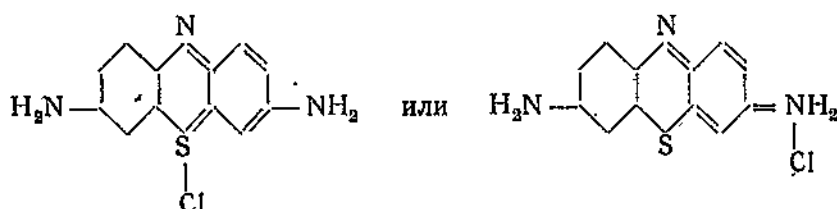
² Аналогично оксазионам, см. Pummerer, Gassner, Ber. 46, 2310 (1913). Pummerer, Eckert, Gassner, Ber. 47, 1494 (1914).

(I) переводят в тиазин; в настоящее время находит применение реакция Герца (II) (действие хлористой серы на ароматические амины), дающая удобный метод для получения *o*-аминотиофенолов:

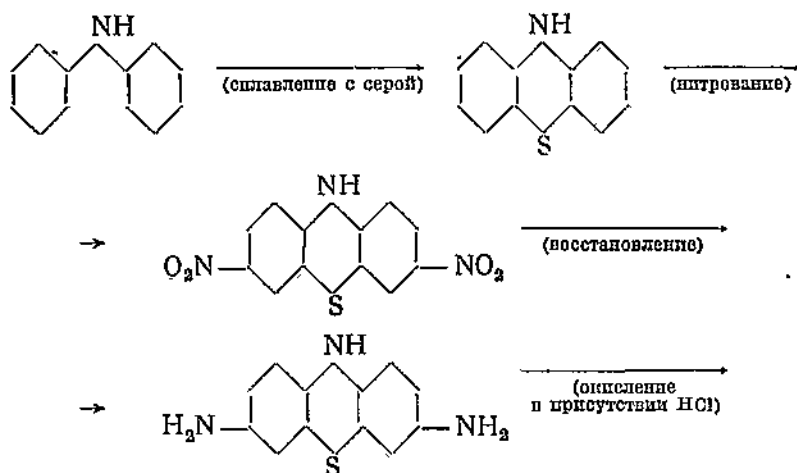


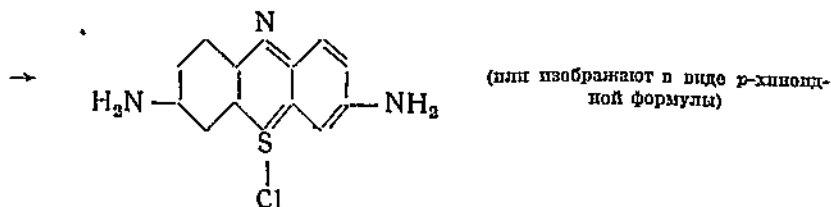
Отдельные представители

Фиолетовый Лаута (1876 г.):

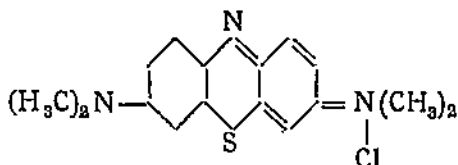


он образуется при окислении раствора солянокислого *p*-фенилендиамина хлорным железом в присутствии сероводорода. Это соединение может быть получено также из дифениламина (Бернтсен) следующими реакциями, устанавливающими его строение:



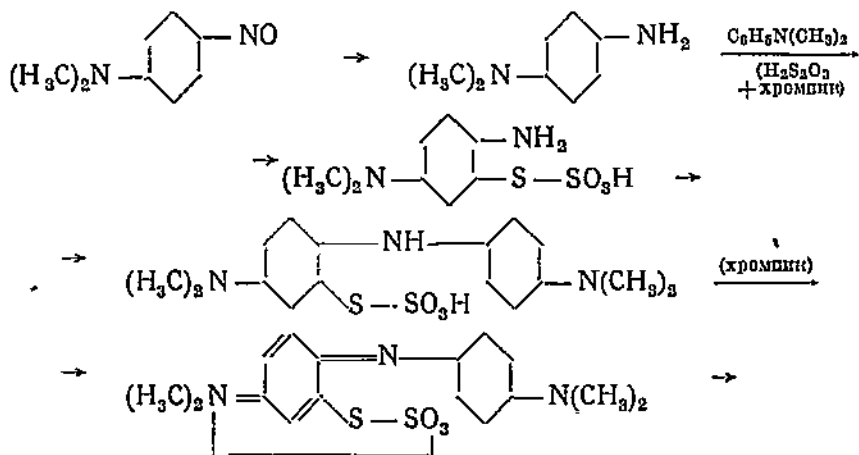


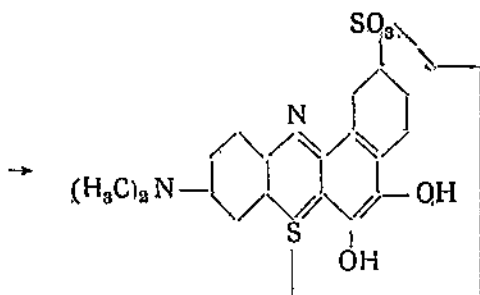
Сам фиолетовый Лаута для крашения не представляет интереса. Но его производное, метиленовый голубой



имеет большое значение. Этот краситель впервые был получен Каро в 1877 г. окислением диметил-*p*-фенилендиамина в присутствии сероводорода. Его лейкосоединение может быть получено метилированием фиолетового Лаута.

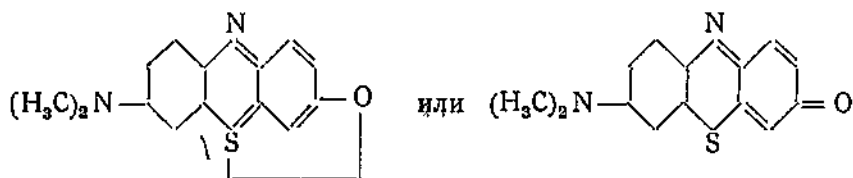
Этот способ получения в настоящее время оставлен и уступил место тиосульфатному способу, при котором исходным продуктом является *p*-нитрозодиметиланилин; последний восстанавливается в солянокислом растворе до диметил-*p*-фенилендиамина, превращаемого воздействием тиосульфата и хромпика в нейтральном растворе, содержащем хлористый цинк, в диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоту. Это соединение от прибавления хромпика и диметиланилина превращается в труднорастворимую зеленую индаминтиосульфокислоту. Наконец этот промежуточный продукт нагревается с раствором хлористого цинка; при этом образуется метиленовый голубой с отщеплением сернистой кислоты:



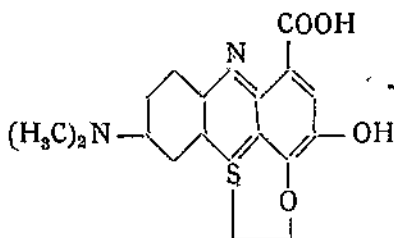


Эти прочные красители находят применение в крашении шерсти по хромовой протраве.

Метиленовый фиолетовый образуется из метиленового голубого кипячением со щелочью:

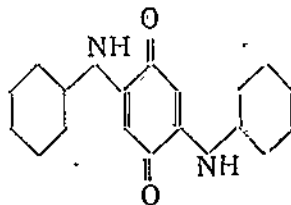


Кроме этого следовало бы упомянуть галлотинин, получающийся взаимодействием диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоты с галловой кислотой



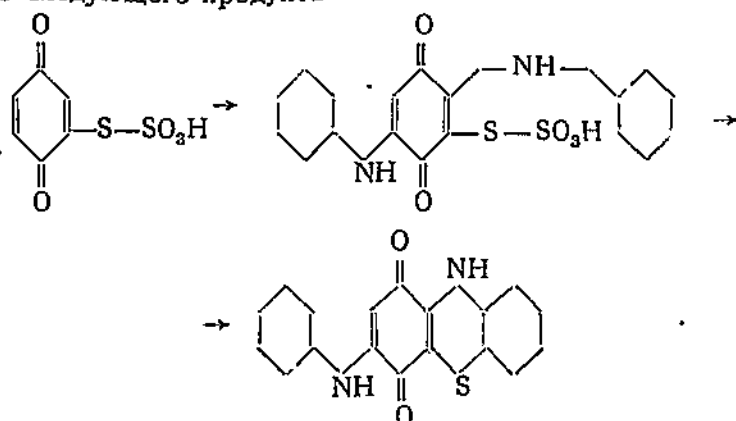
и представляющий собой шерстяной краситель по хромовой протраве.

Продукты, образующиеся взаимодействием аминов и хинонов, например в простейшем случае



дают при обработке серой ценные кубовые красители для шерсти, обладающие однако характером тиазонов (гелиндоновый желтый CG и гелиндоновый коричневый CM [M]). Так например

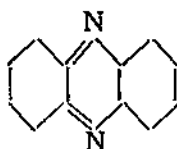
действием серы на диариламинодихлорхинон удается провести синтез следующего продукта¹:



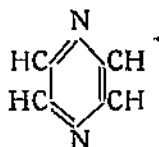
АЗИНЫ

Определение понятия

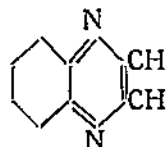
Для получения новых классов красителей из хинониминов путем замыкания в кольцо существует еще третья возможность — образование азинов², являющихся производными феназина или вернее дифеназина:



с другой стороны, родоначальником этого класса можно считать пиазин:



от которого происходят затем хиноксалин:

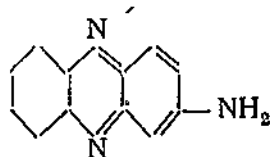


¹ Weinberg, Ber. 63A, 125 (1930). См. также герм. пат. 445270 [I. G.], F. 15, 811 о синих красителях этого же рода.

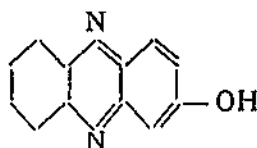
² Историю азинов см. Nöling, Некролог, посвященный Витту, Ber. 49, 1806 (1916).

и вышеупомянутый феназин. Эти простейшие азины представляют собой слабоосновные желтые соединения; их соли разлагаются уже водою; они приобретают свойства красителя только при вступлении аукохромов. Значение азиновых красителей¹ лежит в области азониевых соединений.

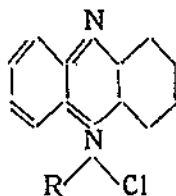
Замена одного и более водородов ядра амино- или гидроксильными группами приводит к так называемым эйродинам (аминоазины):



и эйродолам (оксиазины):

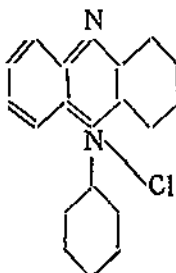


но, как было уже упомянуто, возможно также и замещение у азота. Азины, происходящие от хлористого феназония:



называются азониевыми соединениями.

Если остатком является фенильная группа, то образуются производные хлорида фенилфеназония:

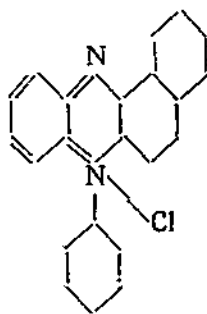


¹ Изображение формул, как *o*- или *p*-хинондных, не дает однако истинного представления о строении.

моноаминопроизводные которого называются асбфранинами; диаминопроизводные — сафранинами, аминоксипроизводные — сафранинами и монооксипроизводные — сафранонами.

Хлориды полиаминофенилфеназона называются индულიнами и нигрозилами.

От нафтофеназина происходят соответствующие хлориды нафтофеназона, как например:



(положение двойных связей
у бензольного или нафтали-
нового ядра)

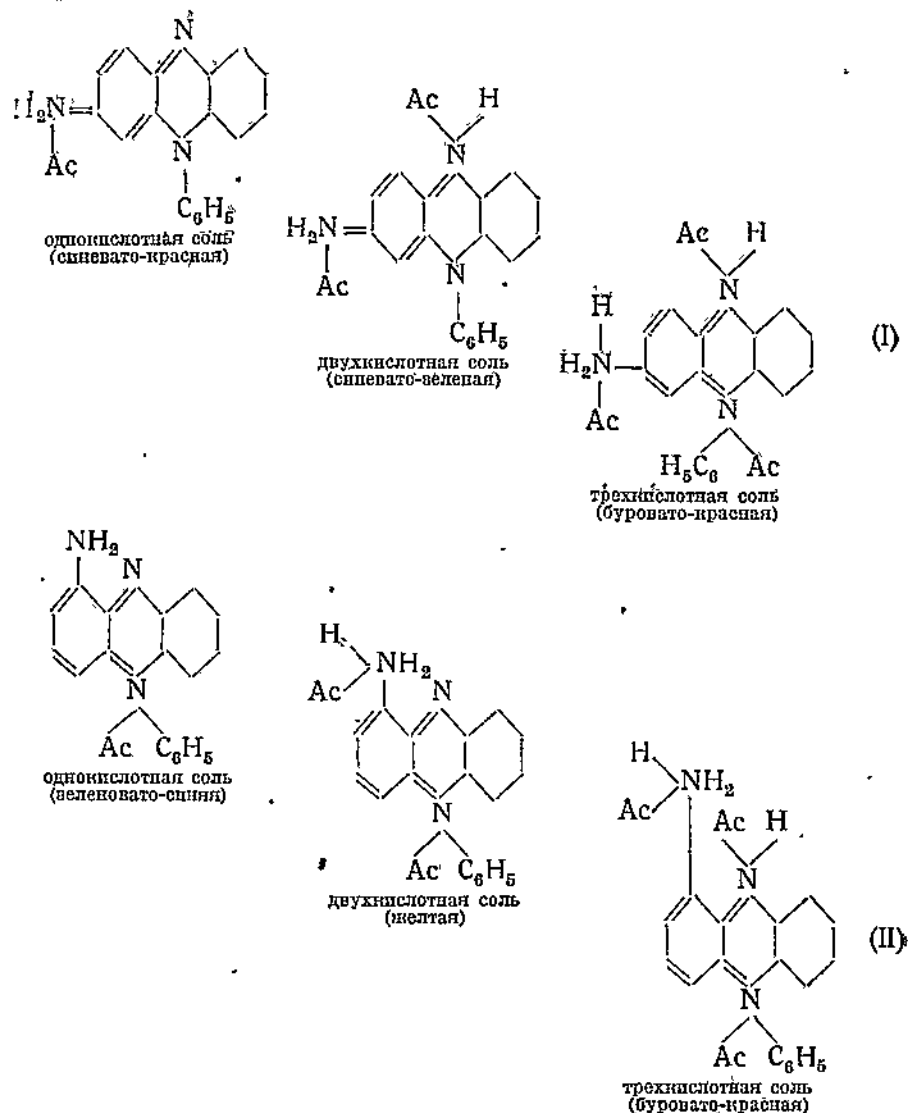
амино- или оксипроизводные которых, замещенные в бензольном ядре, носят название изорозиндулинов и изорозиндонов, между тем как замещенные в нафталиновом ядре называются розиндулинами и розиндонами. Азины представляют собой основные красители. Сульфированием их или применением составляющих, имеющих сульфогруппы, можно получать также и кислые красители.

Что касается строения азиновых красителей, то оно подчиняется тем же основным законам¹, которые были освещены в связи с оксазиновыми и тиазиновыми красителями. Химия азиновых красителей, к которым принадлежит и Мовеин, — старейший из полученных в технике красителей — явилась исходным пунктом для всего спорного вопроса об „*o*-хиноидном и *p*-хиноидном“ строении. Уже в 1890 г. О. Фишер и Е. Гейп² подняли вопрос о возможности существования таких соединений в таутомерной форме и опровергли это воззрение целым рядом исследований; в то же время Керман, отчасти поддерживаемый Ницким, защищал *o*-хиноидное расположение. Изучение зависимости между цветом и строением дало возможность притти и в данном случае к решению этого вопроса. Как показывают

¹ См. уже упомянутый труд: F. Kehrman, Über der Natur der ringförmigen Chlonoimidfarbstoffe, Ann. 414, 131 (1917).

² Ber. 23, 2787 (1890).

нижеследующие примеры, строение зависит от положения аминогруппы:



Из приведенных формул видно, что возможность *p*-хиноидного строения в случае (II) отпадает, и что цвет солей в данном случае отличается от цвета их в случае (I) исключая трехкислотную соль, которая в обоих случаях должна обладать одинаковым строением. Отсюда можно заключить, что одно- и двухкислотные соли в случае (I) имеют *p*-хиноидное строение, в то время как одно- и двухкислотные соли в случае (II) имеют *o*-хиноидное строе-

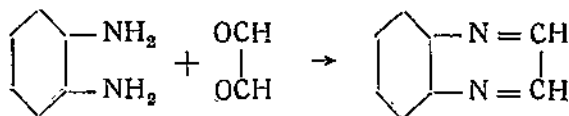
ние. Положение полос поглощения также согласуется с этим воззрением.

Более ранние исследования основывались главным образом на том, диазотируется краситель или нет, иными словами, присутствует ли в нем аминогруппа или же недиазотирующаяся иминогруппа. Если же в согласии с современными взглядами на таутомерию признать, что в данном случае имеет место состояние равновесия и что при действии азотистой кислоты в сильнокислом растворе может произойти образование трехкислотных солей, то наступление или же непоявление таких превращений не имеет большого значения для строения окрашенной соли. Отсюда возникло толкование, что азониевые красители, аминированные в *p*-положении к азоту, представляют собой соединения, которые в зависимости от внешних влияний будут иметь то или другое положение равновесия, и что между обеими формами может также существовать равновесие. Нет причин признавать исключительно *o*-хиноидную формулировку и у оснований красителей, тем более что между последними и *p*-хиноидными розанилиновыми основаниями и индами было установлено большое сходство. Поэтому изображение формул в дальнейшем изложении не должно означать предпочтения одной формы другой.

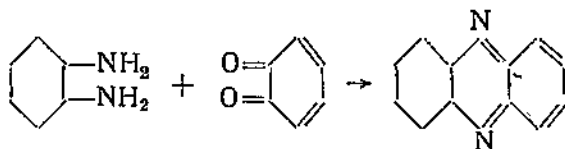
Получение азинов*

Азины получают:

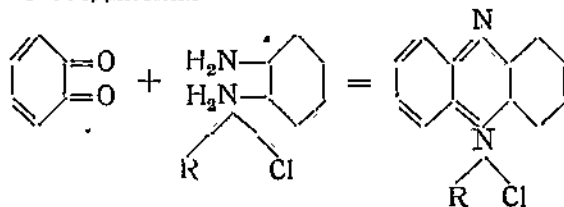
1. Взаимодействием *o*-диаминов и *o*-дикетонов; например хиноксалин получают из глиоксаля и *o*-фенилендиамина:



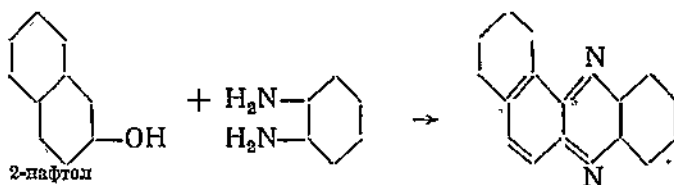
или феназин из *o*-фенилендиамина и *o*-бейзохинона:



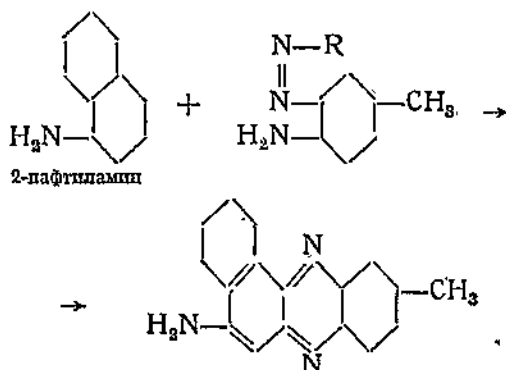
В случае диаминов, замещенных у азота, получают вместо азинов азониевые соединения:



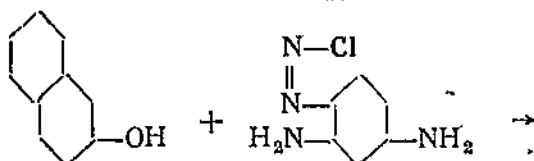
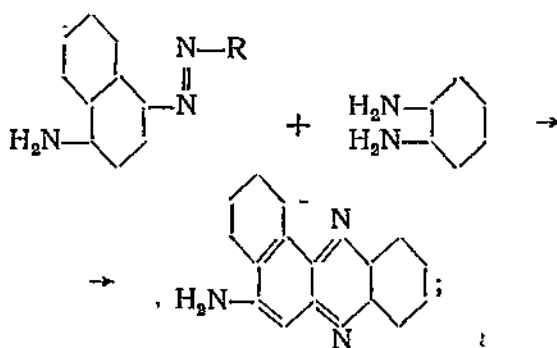
2. Совместным окислением *o*-диаминов и фенолов при занятом *p*-положении (так как в противном случае наступает образование индофенола, как например у 1-нафтола):

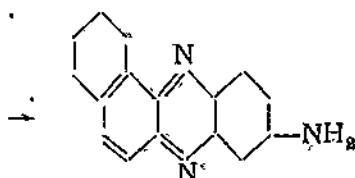


3. Совместным окислением *o*-аминоазосоединений и моноаминов (Витт):

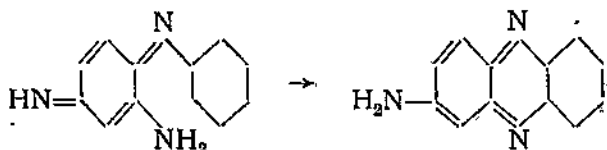


или же, из *p*-аминоазосоединений, например с *o*-фенилендиаминном, а также из диаминоазосоединений:

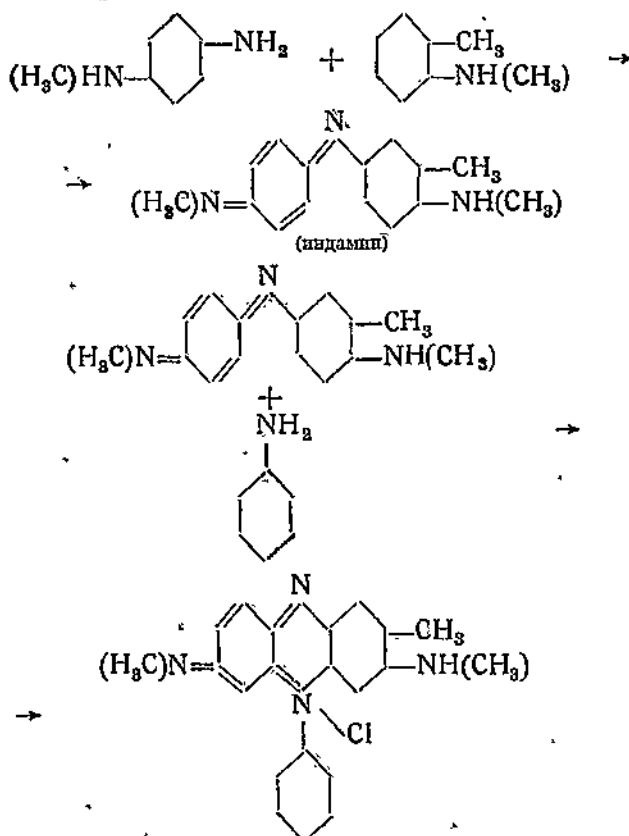




4. Из индаминов, содержащих аминогруппу в *o*-положении, так что она дает „кольцевой азот“:

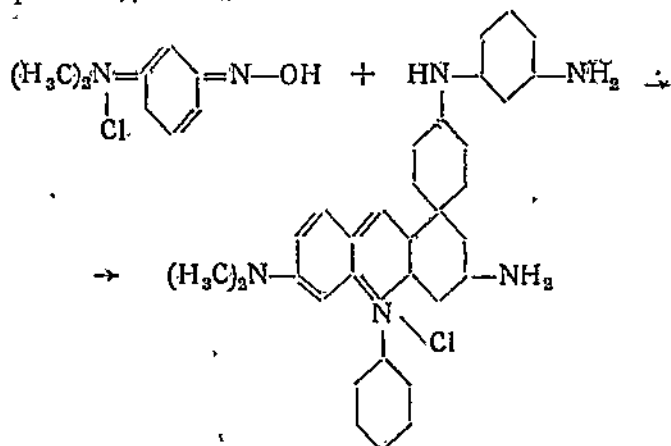


5. В технике имеет большое значение совместное окисление *p*-диамина (с одной незамещенной иминогруппой) с моноамином, имеющим свободное *p*-положение, и с любым первичным моноамином, как например:



Реакция протекает через стадию образования индаминов, которые можно получить, как таковые, и затем подвергнуть окислению с первичным амином.

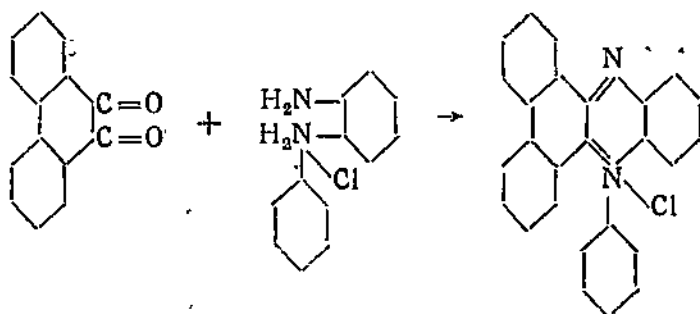
6. Окислением *p*-нитрозосоединений и *m*-диаминов, например фенил-*m*-фенилендиамина:



У слабоокрашенных азинов и азониевых соединений¹ углубление цвета наступает при вступлении аминогрупп, что не нуждается в дальнейших объяснениях. Но технически ценные красители получаются только после перевода в азониевое строение посредством арилирования азинового азота; такие красители обладают оттенками от красных до синевато-черных. Хотя они и дают чистые и яркие окраски, но они непрочны к свету, вследствие чего их применение сократилось. Они имеют еще значение главным образом, как основные красители для хлопка и бумаги.

Отдельные представители

Ранее упомянутый флавииндулин [В] образуется из фенантренина и фенил-*o*-фенилендиамина:



¹ Анализ азиновых красителей: Bass, Helv., 16, 408 (1933).

Этот краситель окрашивает танированный хлопок в желтовато-коричневый цвет.

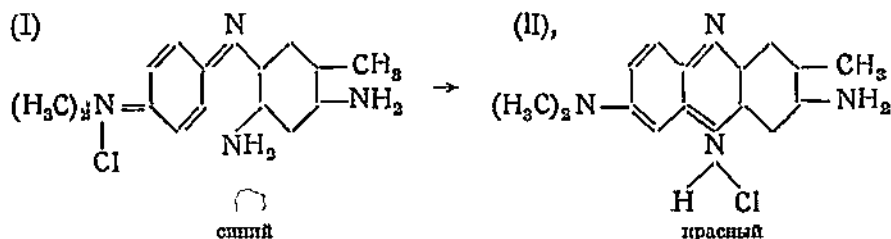
Эйродины

Эйродины открыты В и т т о м, который обозначал таким образом только моноаминофеназины. В настоящее время все моно- и диаминофеназины объединены под этим названием.

Имеют значение следующие способы получения: 1) взаимодействием *o*-хинонов с триаминами, у которых две аминогруппы находятся в соседнем положении; 2) из *o*-аминоазосоединений и моноаминов; 3) действием *p*-нитрозосоединений на *m*-диамины; 4) из аминохинонов и *o*-диаминов.

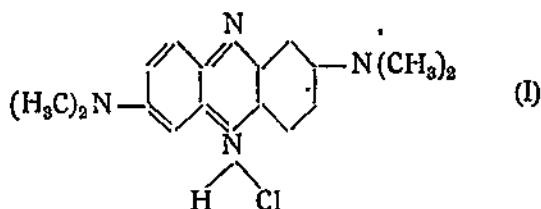
Из моноаминофеназинов ни один не получил технического значения. Среди диаминофеназинов в зависимости от расположения аминогрупп в бензольных ядрах различают симметричные и несимметричные. Вследствие слабой основности и незначительной красящей способности моноаминофеназины в технике не применяются. Основания их желтого цвета, а соли — красного.

Из диаминопроизводных необходимо упомянуть толуиленовый красный (нейтральный красный [С]). Из диметил-*p*-фенилендиамина или из *p*-нитрозодиметиланилина и *m*-толуилендиамина образуется индамин — толуиленовый голубой (I);



переходящий при нагревании с водой в азин (II). Краситель изменяет красную окраску в желтую под действием щелочей; поэтому он не находит технического применения.

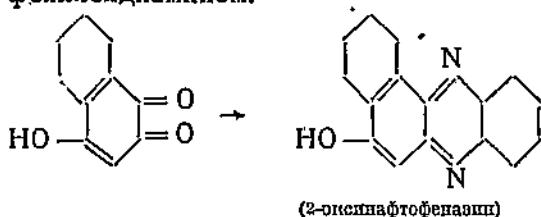
При кипячении *p*-нитрозодиметиланилина с водой или со спиртом получается метиленовый серый ND [M] тем же путем, каким образуется побочный нежелательный продукт при получении галлоцианина и галламинового голубого. Метиленовый серый



применяется в крашении хлопка и печати по рвотному камню или по уксуснокислому хрому.

Эйродолы

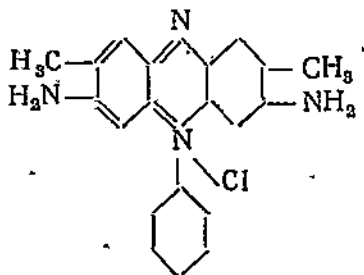
Эти соединения можно получить сплавлением сульфокислот азинов с едким кали, затем нагреванием эйродинов с концентрированной соляной кислотой и кроме того конденсацией оксинафтохинона с *o*-фенилендиамином:



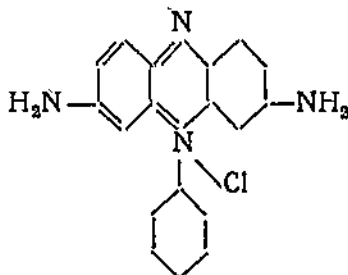
Эйродолы обладают слабо основным и кислотным характером, в технике они не имеют значения.

Сафранины

Гораздо большим значением, чем только что рассмотренные группы, обладают сафранины, основные красители, имеющие окраску от красной до фиолетовой; в настоящее время применение их уменьшилось. Для отличия от других групп под этими соединениями нужно понимать производные фенилфеназonia с сильно основным аммонийным характером. Из красителей наибольшее распространение получил сафранин Т — толусафранин следующего строения:



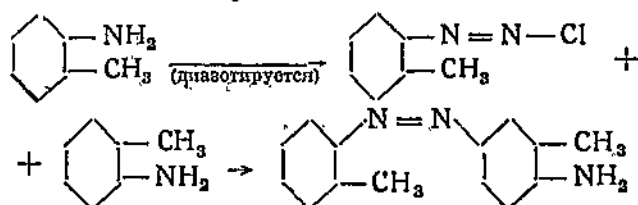
тогда как простейший феносафранин



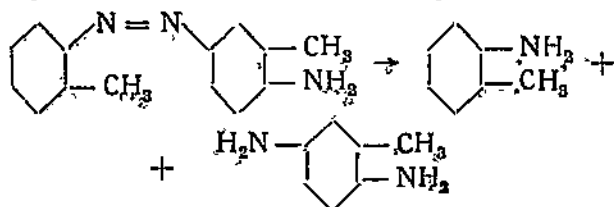
находит применение в фотографии, как десенсибилизатор.

Однокислотные соли сафранинов красного цвета; вступление в краситель метокси- или этоксигрупп изменяет оттенок окраски в сторону желтого цвета, вступление алкильных или фенильных групп — в сторону синего. Восстановлением сафранины переводятся в лейкосоединения, переходящие при окислении кислородом воздуха обратно в сафранины.

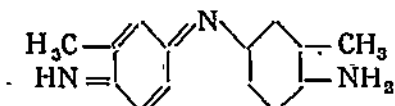
Необходимо отметить, что для получения сафранина необходимая для совместного окисления смесь из *p*-диамина и моноамина получается следующим образом: диазотированием *o*-толуидина образуется аминоазо-*o*-толуол:



Затем восстановлением железом и соляной кислотой получают 1 моль *p*-толуилендиамина и 1 моль *o*-толуидина:



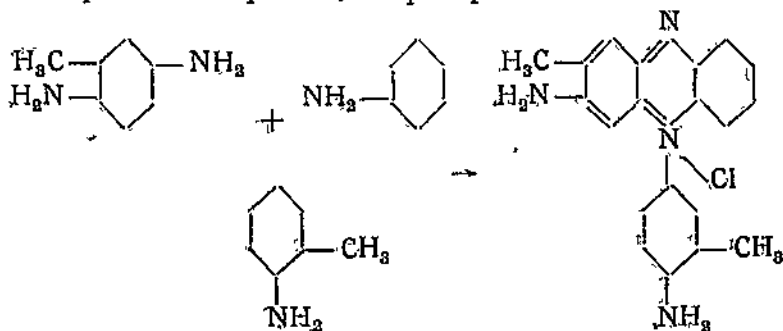
К полученной массе прибавляют 1 моль анилина, смесь нейтрализуют мелом и обрабатывают натриевым хромпиком, причем в качестве промежуточного продукта образуется индамин:



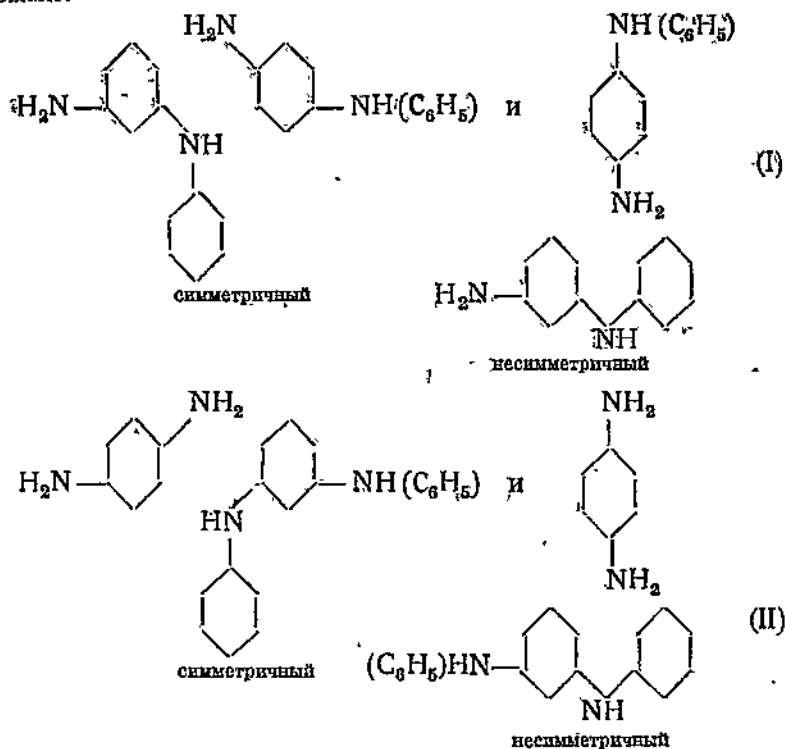
Полученную массу кипятят в течение продолжительного времени. При этом индамины переходят в сафранины, что можно определить по изменению цвета из синего или зеленого в красный.

Вместо анилина можно применить какой-нибудь другой первичный моноамин, причем *p*-положение одного из взаимодействующих аминов должно быть не занято. В качестве смеси оснований употребляется так называемое „эшаппе“ [ешарре (отгоны) фуксинового производства (*o*-толуидин и анилин)]. Ввиду наличия оснований — анилина и *o*-толуидина — возможно образование трех гомологов, т. е. трехкратно, двукратно и однократно метилированных феноксафранина; эти соединения содержатся также в техническом сафранине.

На основании этого синтеза можно с тем же правом вывести несимметрическое строение, например:



Основания для принятия симметричного строения покоятся на произведенных Никким¹ синтезах фенилированного сафранина (мовеина) из *p*-аминодифениламина и *m*-аминодифениламина (I), с одной стороны, и фенил-*m*-фенилендиамина с *p*-фенилендиаминком (II) — с другой стороны, которые могут быть идентичны только при принятии симметричной формулы и оказались как-раз таковыми:



¹ Niefzki, Ber. 29, 1442 (1896).

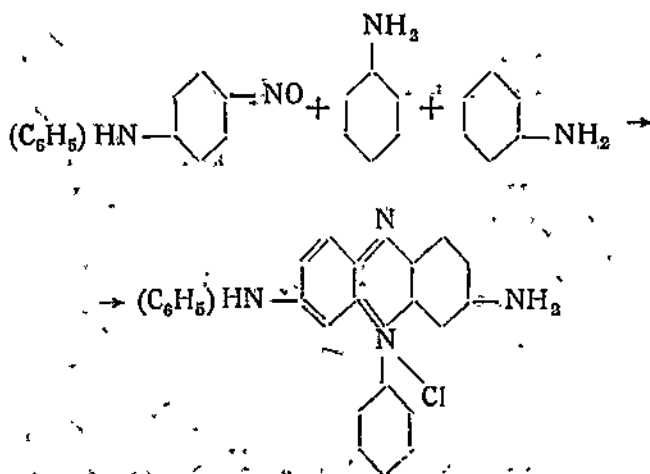
Также и исследования Гьюитта¹ приводят к такому же пониманию.

Обе аминогруппы сафранина могут быть диазотированы. Удаление первой ведет к образованию апосафранина, удаление обеих — к образованию соли фенилфеназона.

Индоиновый голубой [B, Bu] (нафтиндон BB [C], янусовый голубой [M], диазиновый голубой BR [K]) образуется диазотированием сафранина и сочетанием с 2-нафтолом. На хлопке этот краситель дает индиго-синие окраски относительно хорошей прочности.

Алкилированные сафранины. Алкилированные сафранины могут быть получены из *p*-нитрозосоединений и алкилированных фенол-*m*-фенилен-(толуилен)-диаминов или, по способу получения сафранина; при этом вместо *p*-толуиленадиамина применяют *p*-аминодиалкиланилин.

К ним принадлежат диметильные производные — метиленовый фиолетовый 3RA [M], аметистовый фиолетовый [K] (тетраэтилсафранин) и наконец родулины [B]; К этому классу принадлежит также мовеин, первый получивший применение в технике краситель, открытый Перкиным в 1856 г. при обработке нечистого анилина кислыми окислителями. Этот краситель, называемый также фиолетовым Перкина, в настоящее время имеет только исторический интерес. Согласно исследованиям Фишера и Геппа² его можно рассматривать как фенилированный сафранин; этими же исследователями был получен простейший мовеин — псевдомовеин Перкина — из *p*-нитрозодифениламина и анилина!

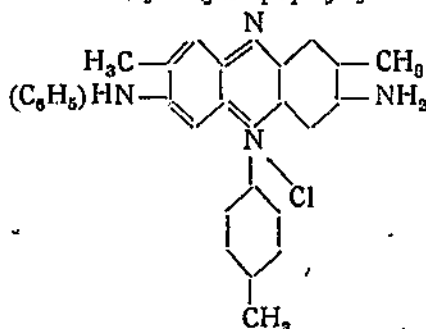


¹ Hewitt, Newman, Winmill, J. chem. Soc. Lond. 95, 577 (1909).

² O. Fischer, Hepp, Ber. 21, 2617 (1888).

Розолан [М] или метиловый гелиотроповый [М] имеет на одну метильную группу больше.

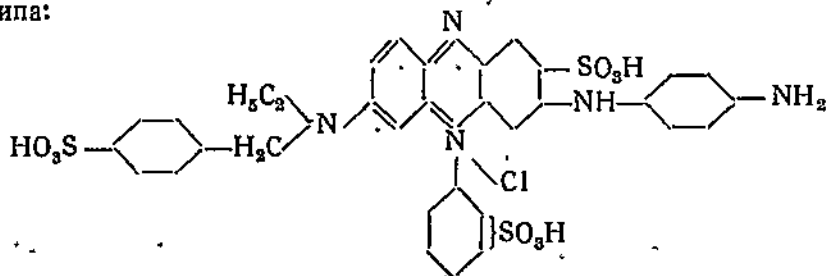
Сам мовеин имеет следующую формулу:



Индазин [С] содержит диметилированный мовеин; он окрашивает хлопок в синий цвет, прочный к щелочам.

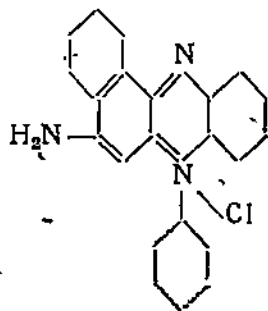
Нейтральный прочный фиолетовый В [В] является сафранином, азониевая группа которого имеет вместо фенильного остатка — алкильный.

Сульфокислоты сафраниновых красителей получают из ацетил-, *p*, *p'*-диаминодифениламинсульфокислоты, этилбензиламинсульфокислоты и анилина по методу получения сафранина и аналогичными комбинациями. Так получают красители следующего типа:



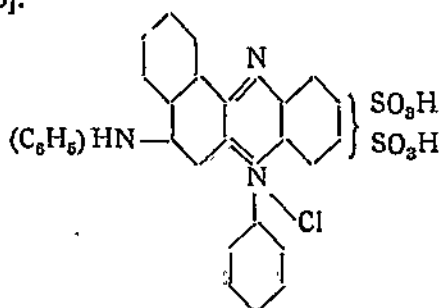
у которых в ядро можно ввести еще метильную, метоксильную группы или хлор или ввести фенильную группу в остаток амина. Они являются прочными красителями для шерсти.

Розиндулины и родственные продукты. Розиндулин получается из бензол-азо-1-нафтиламина при обработке анилином и спиртом под давлением:

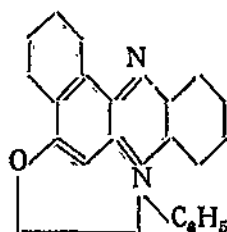


Розиндулин по своему строению представляет собой апосафранин. Индулин алый [В] представляет собою метилированное в бензольном ядре производное, находящее применение в ситцепечатании и как катализатор при вытравках.

Имеет значение дисульфокислота фенилированного продукта азокармин g [В]:

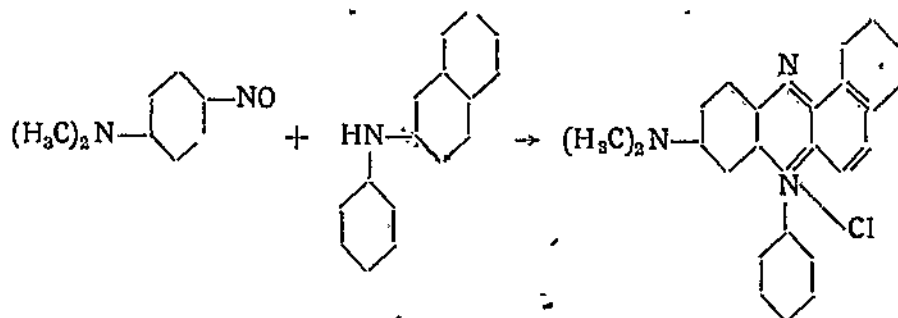


представляющая хорошо эгализирующий краситель для шерсти. При нагревании с кислотами под давлением аминогруппа розиндулина замещается гидроксильной. Очевидно здесь появляется ангидридоподобная связь между гидроксильной и азониевой группами и образуется розиндон:



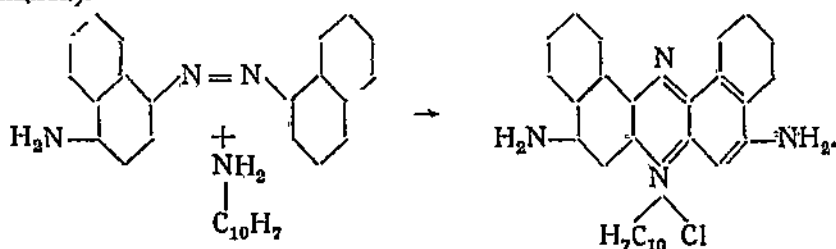
Розиндулин G[K] — сульфокислота розиндона; дает красную окраску с желтоватым оттенком.

Нейтральный голубой [С], изорозиндулин, образовавшийся из *p*-нитрозодиметиланилина и фенил-2-нафтиламина:

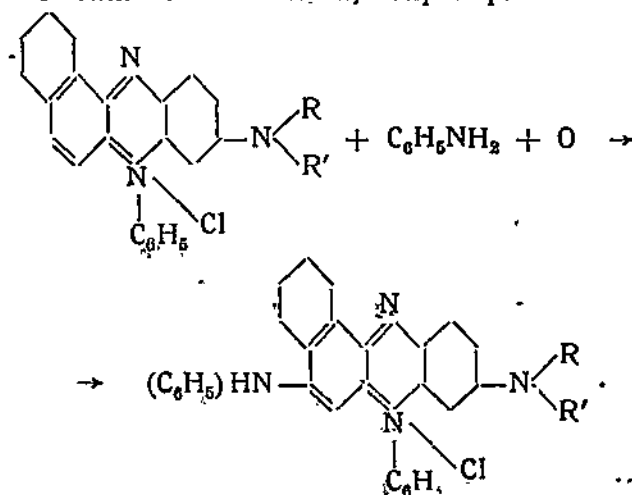


К этой группе относится также базельский голубой.

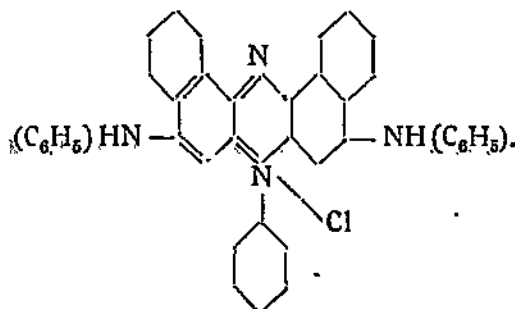
К динафтосафранинам принадлежит магдальский красный [DH]; он образуется сплавлением 1-аминоазонафталина с 1-нафтиламином и представляет собой простейший сафранин нафталинового ряда, применявшийся до открытия родамина в крашении шелка (розовый тон с желтовато-красной флуоресценцией):



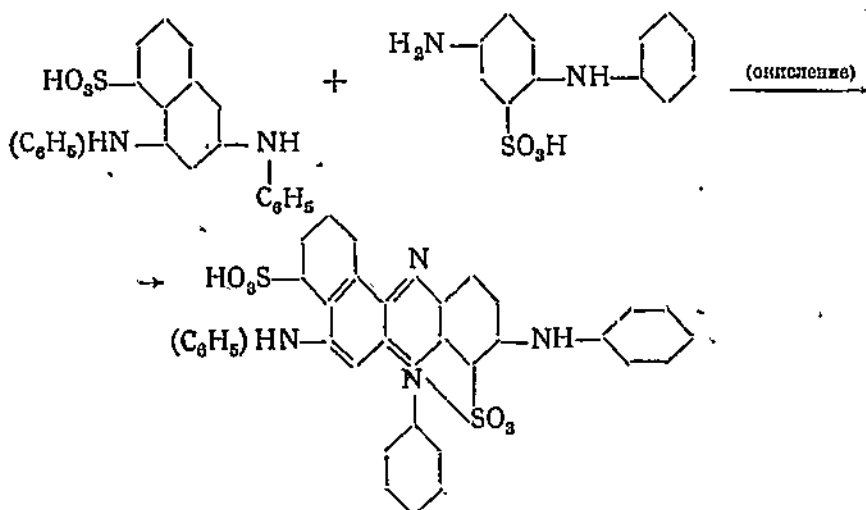
Изорозиндулины в противоположность розиндулинам реагируют с аммиаком и аминами, например:



Сульфокислоты ряда нафтосафранинов получают сульфированием соответствующих продуктов; так например прочный к валке голубой [K] является сульфированным динафтосафранином:



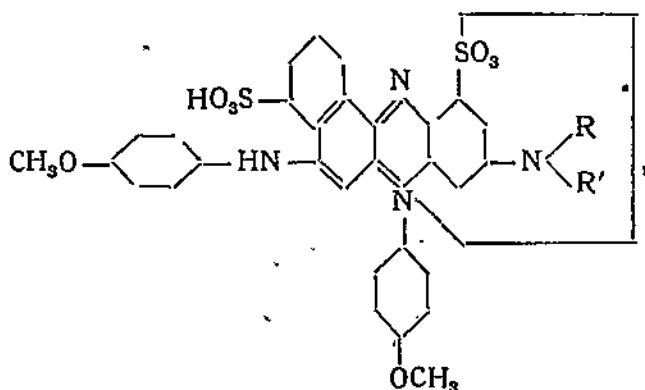
Красители ряда прочных голубых для шерсти образуются фенилированием 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты с последующим окислением образовавшейся 1,3-дифенилдиаминонафталин-8-сульфокислоты вместе с *p*-аминодифениламин-*o*-сульфокислотой аммиачной окисью меди:



прочный голубой для шерсти ВЛ [Ву]

Эти красители, как и подобные индоцианины, представляют собою очень прочные красители для шерсти и шелка.

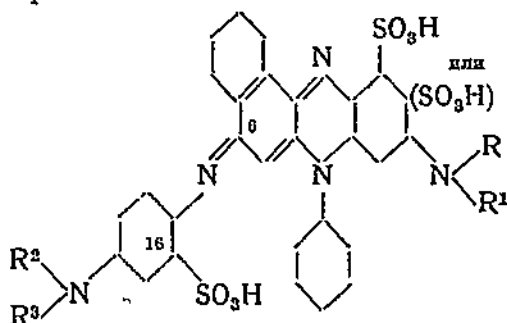
Ценными должны являться и более новые красители типа ¹:



получаемые например из 1,3-ди-(4'-метоксифениламино)-нафталин-8-сульфокислоты и *p*-аминодиметиланилин-3-сульфокислоты и дающие на шерсти зеленовато-голубые тона, очень прочные к свету.

¹ Герм. пат. 450922 [Л. О.], F. 15, 434; см. также герм. пат. 499966 [Л. О.]; F. 17, 936.

Под наименованием кислых новазоловых голубых [Gy]² представлены красители типа:

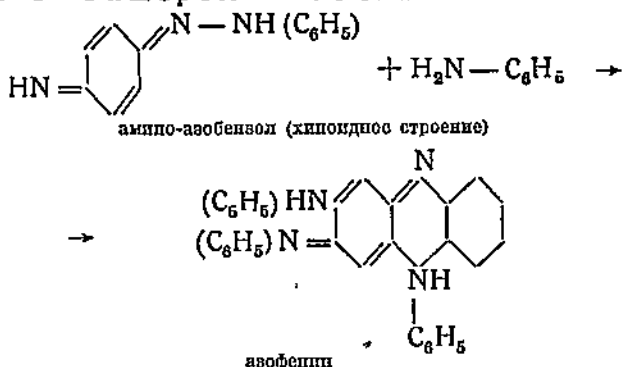


обладающие хорошей прочностью к щелочам, хорошо эгализирующие и дающие на шерсти чистые синие тона, очень прочные к свету. Они получаютс, если изорозиндулинди- или трисульфокислоту с сульфогруппами в положении 6 заставить взаимодействовать с сульфокислотами *p*-диаминов бензольного ряда, так что одна сульфогруппа попадает в положение 16.

Индулины

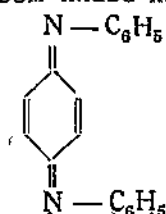
Эти красители также обладают азиновым характером и принадлежат к старейшим красителям, образование которых впервые было открыто Каро и Далем в 1863 г. Индулины образуются при так называемом индулиновом плаве, т. е. при нагревании аминоазобензола с солянокислым анилином или другими аминами.

Склонность к образованию подобных красителей настолько велика, что они образуются также и при иначе протекающих конденсациях с окислением, как например в фуксиновом плаве. В этих плавах в качестве промежуточного соединения образуется азофенин, строение которого как дианилинохинондианилида было установлено О. Фишером и Е. Геллом:

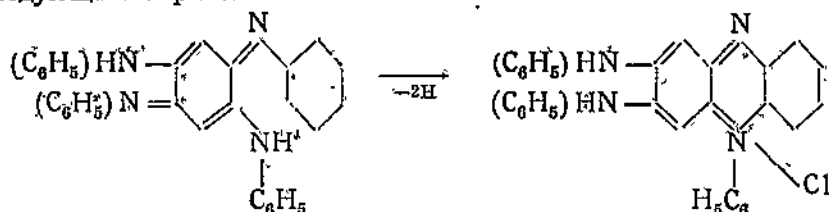


¹ Герм. пат. 465581, 504331 [Gy], F. 16, 837 и след. и доп. пат. 537989, 538905, F. 17, 932, 938.

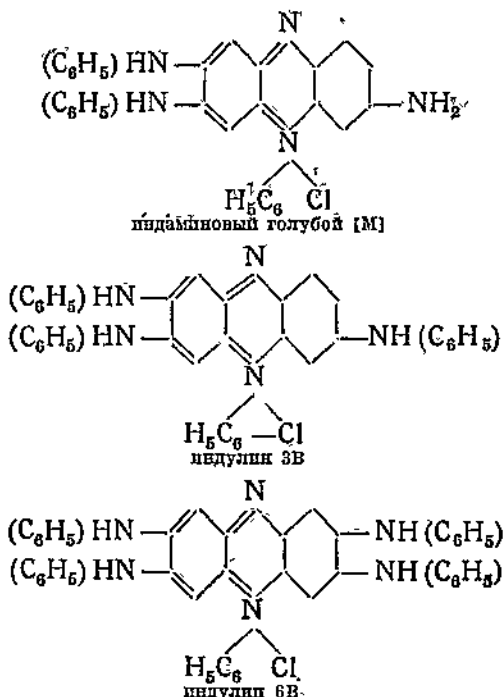
При этом в индулиновом плаве находится еще хиондиданил:



В качестве простейшего представителя следует рассматривать индулин, образующийся при нагревании ¹ азофенина с соляной кислотой; при этом отщепляется водород, и процесс протекает следующим образом:



В зависимости от состава реакционной массы и продолжительности взаимодействия в индулиновом плаве образуются:



¹ O. Fischer.. Hepp, Ber. 28, 2288 (1895).

Соли индулинов $3B$ и $6B^1$ в воде нерастворимы; продажные продукты представляют собой смеси. Основания индулинов растворимы в спирте и применяются в виде спиртовых лаков (индулин, растворимый в спирте; индулиновое основание R , BB , прочный синий, индиген, синий для печати). Растворимые в ацетине индулины идут в качестве танниновых красителей для печати, причем ацетин при запаривании способствует образованию лака красителя с таннином и затем расщепляется на глицерин и уксусную кислоту (ацетиновый синий $[B]$, ацетиндулин R $[M]$, индулин для печати).

Сульфированием получают легкорастворимые в воде красители для шерсти, но с плохой эгализирующей способностью (прочный синий). Такие красители применяются также в производстве чернил.

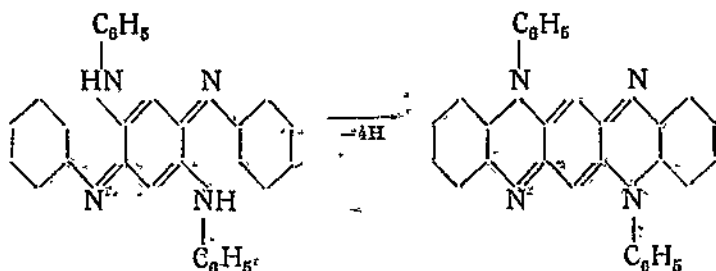
Нигрозины

Нигрозины подобно индулинам получают в одном плаве из анилина и нитробензола в присутствии соляной кислоты и хлорного железа. О строении их ничего неизвестно. Нигрозины растворимы в спирте, применяются для спиртовых лаков и главным образом для обувных кремов и для лент пишущих машинок; сульфированием могут быть превращены в красители для шерсти (анилиновый серый, стальной серый, прочный синева-черный). Последний применяется для приготовления чернил и штемпельных красок.

Флуориндины

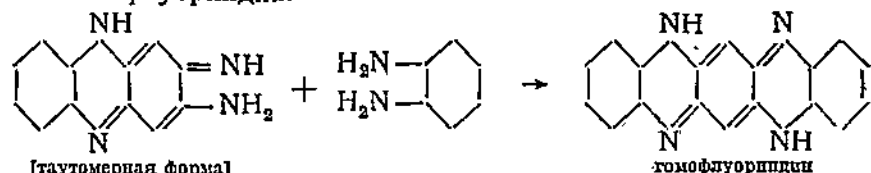
Эти красители, не имеющие вследствие трудной растворимости технического значения, были открыты Каро и Виттом; строение их выяснено Фишером и Геллом. Они образуются при нагревании азофенина и нагревании солей *o*-диаминов.

Способ образования из азофенина приводит к следующей формуле:

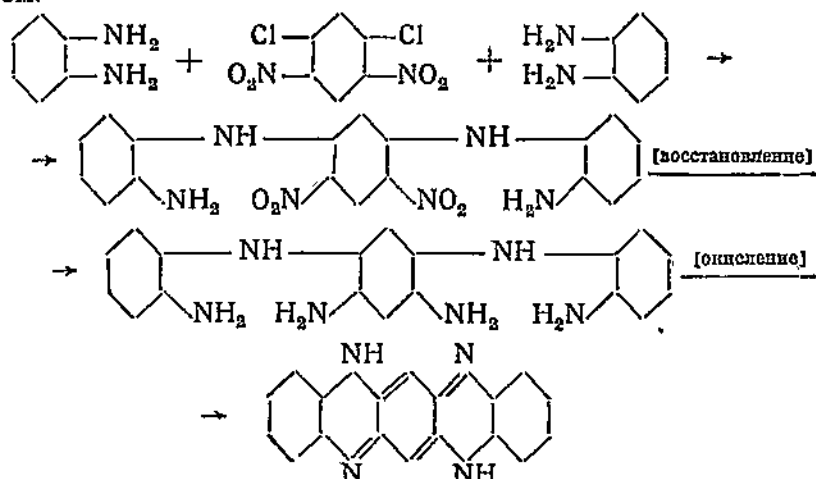


¹ Синтезы Кейлмана, Бер. 58, 2394 (1923).

Из диаминофеназина и *o*-фенилендиаминя получается простейший флуориндин:

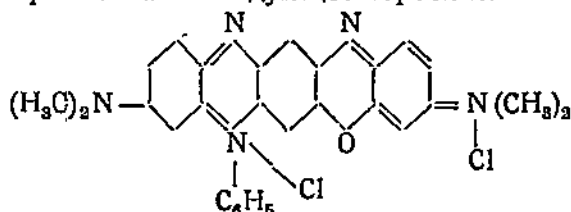


Кроме того Ницкий произвел конденсацию двух молей *o*-фенилендиаминя с 4,6-динитро-1,3-дихлорбензолом следующим образом:



Растворы флуориндинов — от оранжевого и до фиолетово-красного цвета; раствор солей — зелено-голубого; в большинстве случаев они показывают кирпичнокрасную флуоресценцию.

Прочному черному из *m*-оксидифениламина и *p* нитрозодиметиламина приписывают следующее строение:



ЧЕРНЫЙ АНИЛИН ¹

Под названием „черный анилин“ понимают краситель, получаемый окислением анилина в присутствии кислот и образуемый только непосредственно на волокне.

¹ М монография о черном анилине: Noetting u. Lehne, 2-е изд., Berlin, Julius Springer, 1934. Способы получения см.: Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 2-е изд. 1, 477 (1928), 3, 791 (1929), 5, 55 (1930).

Рунге в 1834 г. впервые наблюдал образование зеленого красителя, получавшегося при действии солянокислым анилином на ткань, пропитанную бихроматом. Однако только Лайтфут (1863 г.) смог дать первый способ для технического применения, производя окисление в присутствии растворимых солей меди. Дальнейшее усовершенствование было сделано Лаутом (1864 г.), который заменил растворимые медные соли, разъедающие стальные части печатных машин, нерастворимой сернистой медью. Гюйард и Виц (1876 г.) ввели в практику ванадиевые соли, испытанные уже Лайтфутом, а Шмидлин (1881 г.) ввел нерастворимый хромовокислый свинец. Кроме того в качестве окислителей были предложены: перекись марганца (Лаут 1869 г.), железо- и железистосинеродистые соли в присутствии хлоратов (Кордиллат, 1863 г.) и многие другие.

Значение черного анилина очень велико. Черный анилин применяется главным образом для получения дешевых красивых и прочных черных тонов при крашении хлопчатобумажных тканей, в ситцепечатании и для крашения шелковых и полшелковых изделий. Крашение производят или в красильной ванне (черное крашение) или же пропитывают волокно соответствующими веществами и окисляют на воздухе (черный окислительный). Для последней цели или развешивают пропитанное волокно в теплом воздухе или запаривают его (черный запарной).

Крашение в ванне (черное крашение) осуществляют, внося волокно в раствор анилиновой соли и бихромата и производя окисление при нагревании или на холоду. При холодном окислении краситель слабее действует на волокно, но оттенки получаются не такими красивыми, как требуется от окислительного черного, и окраски менее прочны к трению. Описанный способ применяется при крашении пряжи.

Черный окислительный получают, пропитывая волокно в растворе, содержащем анилиновую соль, медный купорос, хлорат натрия, хлористый аммоний и уксуснокислый алюминий; лишнюю жидкость отжимают, окисление ведут в камере при 30—35°. Вместо длительного окисления на вешалах при низкой температуре можно вести окисление, запаривая товар при повышенной температуре (черный запарной). Затем проявляют черный цвет, хромируя товар в красильной ванне. Эти способы крашения применяются для окраски пряжи и кускового товара. Сходные методы применяются и при печатании черным анилином, где смесь наносится для окисления вместе с загусткой на ткань, которая затем развешивается или же запаривается для проявления. Полученные таким образом окраски прочны к трению, но несколько сильнее ослабляют волокна, и получение их несколько дороже, чем однованным крашением.

Недостатком всех перечисленных способов является склонность красителя к „позеленению“, т. е. к появлению зеленоватого отлива, к чему особенно склонны выкраски, полученные окислительным путем. Этот недостаток устраняют обработкой

после крашения, заключающейся в том, что окрашенную ткань подвергают вторичному окислению с добавкой анилиновой соли. Совершенно не зеленеющий черный цвет дает *p*-аминодифениламин (основание дифенилового черного I [M]). Это основание вследствие дорогой цены применяется только для лучших сортов хлопчатобумажных товаров.

Что касается прочности, то необходимо заметить, что черный анилин непрочен к хлору и глажению, прочность же к трению, как уже указывалось, зависит от применяемого способа. Получаемый оттенок очень красив, но совершенно избежать ослабления ткани при всех способах получения не удастся, так как образующийся краситель связывает кислоту в меньшем количестве, чем исходный анилин.

Применяя другие основания, можно получить и коричневые тона (парамин [B]). По рецепту Прюдома ткань пропитывают анилиновой солью, железистосинеродистым калием и хлоратом натрия, затем печатают резерв и краситель, после чего ткань подвергают наконец в специальных аппаратах окислению.

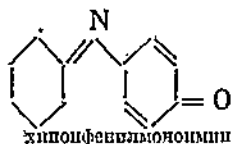
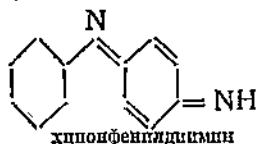
Для крашения мехов имеют значение урсолы [A], фуреины [Ciba] и фуксамины [B], для приготовления которых идут *p*-фенилендиамин, аминифенол и т. д., применяемые с различными окислителями. Раствор основания наносится на мех и окисляется затем хромовой кислотой, перекисью водорода, солями меди и т. п.

Из сказанного ясно, что разгадать строение черного анилина — задача трудная. Действительно, разрешением этой проблемы был занят целый ряд исследователей¹.

Испытание идентичности получаемых соединений представляет значительные трудности, потому что соединения эти, отличаясь высоким молекулярным весом, трудно растворимы или совсем нерастворимы, а также и потому, что черный анилин обладает аморфным строением.

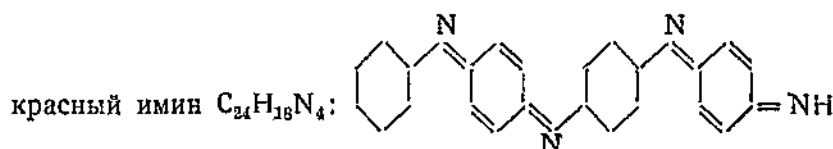
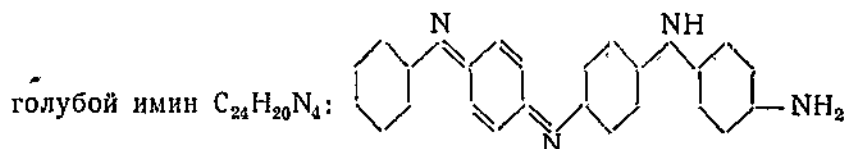
Знанием строения черного анилина мы обязаны Р. Вильштеттеру, его превосходным исследованиям хинонов. Такого же внимания заслуживают исследования А. Грина.

Исследования Вильштеттера основаны на наблюдениях Каро, который нашел, что умеренное окисление анилина в холодном щелочном растворе ведет к образованию хиноидного производного *p*-аминодифениламина. Полученный продукт (желтого цвета) переходит при подкислении кислотами в нерастворимый краситель зеленого цвета, прежде называвшийся эмеральдином, — краситель, обуславливающий позеленение черного анилина. Вильштеттер доказал, что хиноидное производное Каро представляет смесь из:

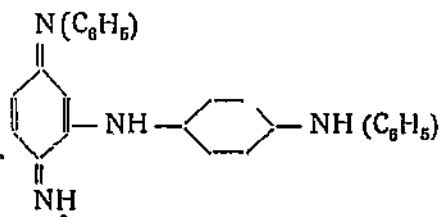


¹ Nfetzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 1908.

Он изучил методы приготовления его в чистом виде. Хинонфенилдинимин полимеризуется в темнозеленое, сходное с эмеральдином вещество, которое он назвал также эмеральдином и которое получается также из *p*-аминодифениламина в кислом растворе действием перекиси водорода. Этот эмеральдин¹ синего цвета и отвечает формуле $C_{24}H_{20}N_4$. Данное основание окисляется в растворе бензола в хинонимин красного цвета, обладающий составом $C_{24}H_{18}N_4$. Для обоих этих соединений Вильштеттер дает индаминовые формулы:



Он отвергает формулы анилинохинонного типа, например:



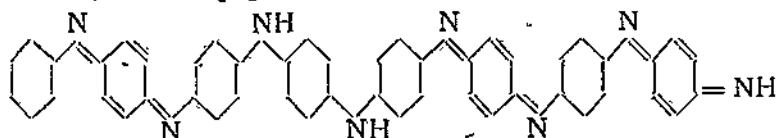
вследствие неудачи попыток превратить индамины в азины.

Красный имин полимеризуется при всевозможных условиях. Получаемые при этом вещества Вильштеттер называет черным полимеризованным. Они вообще неоднородны, но отличаются в зависимости от способа приготовления как по составу, так и по свойствам.

Полученный при нагревании в трубке с водой черный полимеризованный отвечает составу $(C_8H_{4,5}N)_x$ и сходен с черным анилином. Этот черный полимеризованный должен состоять по крайней мере из 2 молекул ряда $C_{24}H_{18}N_4$. Гидролиз со слабой серной кислотой доказывает, что действительно он состоит из 2 молекул, причем восьмая часть азота выделяется в виде аммиака.

¹ Название „эмеральдин“ применялось раньше к другим соединениям, которые не являются тождественным эмеральдину Вильштеттера. Но Вильштеттер удержал это название. При пользовании литературой нужно иметь это в виду.

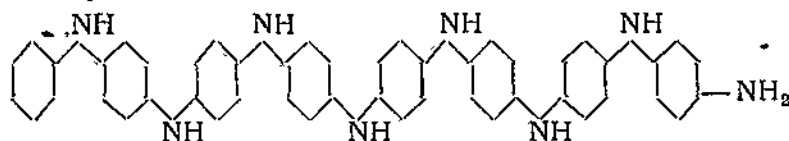
Таким образом для черного полимеризованного можно было считать вероятной формулу $C_{48}H_{36}N_8$:



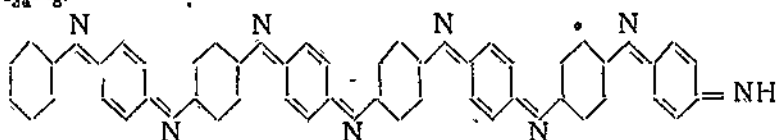
Повидимому данное вещество содержит на 2 атома водорода меньше (см. ниже). Индаминовое строение подтверждается в отличие от анилинохинонного окислением данного вещества до *p*-бензохинона. Окисление протекает с выходом 95% и таким образом определяет число связанных в *p*-положении остатков анилина.

Наряду с постепенным построением индаминов Вильштеттер исследовал окисление самого анилина до черного анилина и сделал из сопоставления полученных двумя путями соединений нижеследующие выводы.

Как лейкооснование продуктов окисления можно рассматривать следующее соединение:



В результате окисления постепенно получают соединения с все возрастающим числом хиноидных связей. Повидимому стадия, отвечающая составу $C_{48}H_{36}N_8$ (см. выше) не соответствует черному полимеризованному; ему отвечает следующая стадия, $C_{48}H_{24}N_8$:



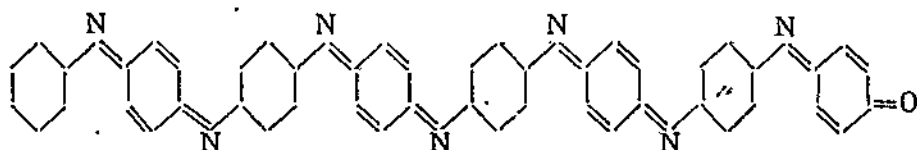
Обе эти стадии отличаются следующим:

	Основание	Соли	Раствор в H_2SO_4
Тройной хиноид $C_{48}H_{36}N_8$	темносинее	зеленые	красновато-фиолетовый
Четверной хиноид $C_{48}H_{24}N_8$	черное с синим оттенком	темнозеленые	фиолетовый с более синим оттенком

Переход зеленеющего черного к незеленеющему Вильштеттер объясняет гидролизом стоящей на конце иминогруппы. Он производил гидролиз черного полимеризованного кипячением с разбавленной кислотой или нагреванием в трубке до 200° , или же применением окисляющих веществ:

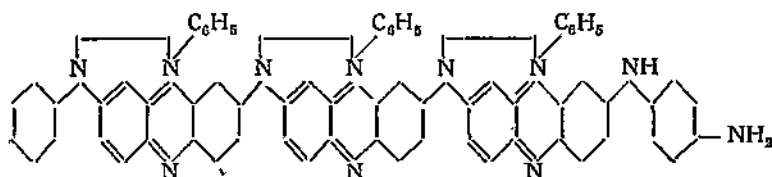
	Основание	Соли	Раствор в H_2SO_4
Гидролизированный и четверной хиноид $C_{48}H_{32}ON_7$	матово-черное	матово-черные	фиолетовый с более синим оттенком

Тогда формула черного, получаемого при однованном крашении перекислением (überg oxydieren) сильным окислителями в бане, имела бы вид:

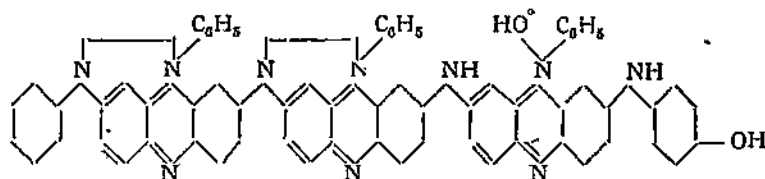


Против толкования Вильштеттера ¹, приписывающего черному анилину индаминовое строение, был выставлен ряд возражений, которые основывались на том, что Вильштеттер изучил черные анилиновые, полученные окислением на холоду, а не при нагревании, как это имеет место на практике с окислительным черным. Кроме того указывают на бросающиеся в глаза явления, что индамины отличаются неустойчивостью и чувствительностью к действию кислот, тогда как черный анилин весьма устойчив.

Грин пришел поэтому к выводу, что технический черный анилин отличается от продуктов Вильштеттера тем, что в нем имеются еще остатки анилина. Он доказывает это утверждение обработкой препаратов черного анилина Вильштеттера анилином или другим первичными аминами, причем на 1 моль основания можно израсходовать 3 моля анилина. Далее он подверг полученные вещества окислению по методу Вильштеттера до бензохинона и получил совпадающие результаты. На основании этих исследований Грин дает новые азиновые формулы для технически получаемого черного анилина:

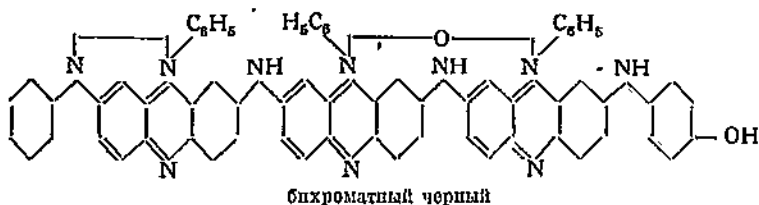


хлоратный черный анилин



¹ Литература: Willstätter, Moore, Ber. 40, 2665 (1907). Willstätter, Dorigi, Ber. 42, 2147, 4118 (1909). Willstätter, Kubli, Ber. 42, 4185 (1909). Willstätter, Cramer, Ber. 43, 2976 (1910); 44, 2162 (1911); Green, Woodhead, J. chem. Soc. Lond. 97, 2388 (1910). Ber. 45, 1955 (1912). Green, Wolff, Ber. 44, 2576 (1911), 46, 39 (1913). Green, Johnson, Ber. 46, 3769 (1913).

или



На основании различных свойств крашений черным анилином, полученных по различным методам, Гранужен выводит заключение, что продукты, образовавшиеся на волокне, представляют собою смеси различных ступеней окисления или конденсации. С другой стороны, в этом процессе наблюдается старая картина образования мовеиноподобных красителей,

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

ОБЩИЕ ВЕДЕНИЯ

Сернистыми называются красители, получающиеся при действии серы или сернистого натрия или же обоих реагентов сразу, (реже действием других сернистых соединений) на самые разнообразные органические соединения.

К этому классу не относятся такие красители, которые, как например тиазиновые или тиюиндигоидные, содержат серу в молекуле в связанном состоянии, не обладая химическими и красящими свойствами сернистых красителей. Напротив, примулиновые красители целесообразно рассматривать одновременно с сернистыми, потому что сам примулин близок по своему строению к желтым и коричневым сернистым красителям, хотя область применения примулиновых красителей в основном отличается от области применения сернистых красителей. При нагревании с сернистым натрием (а также с другими восстановителями, например с гидросульфитом) сернистые красители, восстанавливаясь в лейкосоединения, переходят в раствор. Лейкосоединения их обладают сродством к растительным волокнам; окисляясь кислородом воздуха они переходят на волокне снова в краситель.

Получение

Сернистые красители образуются при нагревании органических веществ до высокой температуры (100—200°) с сернистым натрием или серой или же со смесью обоих, т. е. с полисульфидами натрия. Для получения определенного оттенка красителя большое значение имеет температура, длительность реакции, прибавление воды, нагревание под давлением. Замена воды спиртом¹ часто приводит к другим продуктам (см. гидроновый синий); в виде прибавок находят применение глицерин и нафтолы. Прибавка медных солей при получении красителей из индофенолов изменяет цвет в сторону зеленого, а при получении из азинов — в сторону красного. В то время как названные методы большей частью находят применение для получения тонов от голубых до черных, для получения тонов от желтых до коричневых обычно применяется сплавление с одной серой при 200—300°, после чего красители переводятся в растворимую форму нагреванием с сернистым натрием.

Плав после окончания образования красителя выливается в воду; краситель выделяется либо продувкой воздухом, либо осаж-

¹ Сернистый плав в растворе циклогексана, герм. пат. 502071 [I. G.] F. 17, 1431

дением солями или кислотами. Для печатания, при котором приходится остерегаться потемнения медных валов вследствие присутствия сернистого натрия или серы, необходимо производить специальную очистку красителя.

В единичных случаях применяют и другие средства осернения, например хлористую серу.

Свойства

Сернистые красители за немногими исключениями получают только в аморфном состоянии. Они нерастворимы в воде, кислотах и большею частью в щелочах. Растворяются при восстановлении в сернистом натрии. Непротравленный хлопок они красят так же, как субстантивные красители. Они обладают хорошей прочностью к мытью, а большею частью также и к свету, но прочность к хлору незначительна, исключая некоторые новые продукты, такие как гидроновый голубой и индокарбоновый. Очень часто наблюдается повреждение волокна, которое очевидно основано на образовании серной кислоты вследствие окисления при хранении товара.

Оттенки, с одной стороны, идут от желтого к коричневому, с другой стороны — от фиолетового к синему, черному и зеленому, так что отсутствует только чистый красный тон.

Исторический обзор

Круассан и Бретоньер первые поставили производство сернистых красителей в 1873 г. Они сплавляли всевозможные органические вещества, например опилки и другие отбросы, с сернистыми щелочами и серой и выпускали полученный краситель в продажу под названием „кашу Лавалья“. При помощи этих красителей очень дешево получали на непротравленном хлопке прочные коричневые и серые окраски с последующей обработкой их бихроматом. В 1887 г. Грин открыл примулин, получаемый нагреванием *p*-толуидина с серой до высокой температуры. Эту реакцию изучали раньше Мерц и Вейт, а также Даль и К⁰.

В 1893 г. Видадь¹ снова начал работать с красителями типа „кашу Лавалья“, сплавляя с серой и сернистыми щелочами чистые бензольные и нафталиновые производные.

В качестве исходных продуктов он применял окси-, amino- и аминокислосоединения бензольного и нафталинового ряда, а главным образом аминифенол и динитрофенол. Он впервые применил для сплавления производные дифениламина². Таким путем он смог получить коричневые, желто-коричневые и буровато-черные окраски на непротравленном хлопке, которые однако требовали последующей обработки бихроматом.

¹ Julius u. Kunz, Некролог, посвященный Р. Боню, Ber. 56 A, II, 22 (1923).

² Герм. пат. 99039 (Vidal), F. 5, 439.

В 1897 г. из динитрооксидифениламина был получен ценный черный краситель — иммедиаль черный (Калишер [С]), который получался при окислении на волокне синего красителя (иммедиаль синий [С]). За ним в 1899 г. последовал важнейший краситель сернистый черный Т из 2,4-динитрофенола (Прибс и Кальт-вассер).

Благодаря наступившей после этого усиленной разработке данной области в течение года было подвергнуто сплавлению с серой много технически доступных органических веществ. В 1900 г. удалось получить чистоголубой краситель, иммедиаль чистоголубой (Герц, [С]) из индофенола.

Красноватые красители были получены осернением азинов, но получить оттенки краснее бордовых не удалось. В 1903 г., обрабатывая серой *m*-диамины, получили чисто желтые (иммедиаль желтый, Вейнберг [С]) и зеленые красители (тиональ зеленый, Бёнигер). Сплавлением карбазолхинониминов в 1908 г. был получен прочный гидроновый синий (Гааз и Герц), а в 1926 г. — прочные к хлору марки индокарбонового черного [I. G.].

Строение

Имея в виду способ получения сернистых красителей, именно крайне энергичное воздействие полисульфидов на самые различные органические соединения, и учитывая физические свойства сернистых красителей, нельзя установить вполне экспериментально обоснованные формулы даже для отдельных классов, не говоря уже об определенных формулах для каждого красителя. Наиболее вероятным казалось бы допущение, что при сернистой плавке в ядро вступают одна или несколько сульфгидрильных групп (SH). Но наличие этой группы без сильного хромофора недостаточно для того, чтобы объяснить устойчивость и сильные красящие свойства образовавшихся соединений.

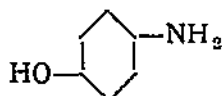
Нужно допустить, что в молекуле красителя сера связана несколько иначе: влияние имеющихся SH-групп (присутствие их вероятно вследствие способности красителей алкилироваться) сказывается в переходе в нерастворимые дисульфиды с группой $-S-S-$ ¹, чем в достаточной мере объясняется способность красителей восстанавливаться сернистым натрием и окисляться кислородом воздуха.

В результате исследований можно, кажется, считать в известной мере достоверным, что желтые (до коричневых) сернистые красители имеют тиазоловую структуру, а голубые, черные и зеленые — тиазиновую. Поэтому вопрос о строении можно рассматривать для обоих классов отдельно.

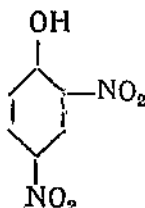
Доказательства в пользу того, что синие и черные красители имеют тиазиновую структуру, таковы.

¹ Относительно определения этих групп см. Berglasoni, Helv. 15, 287 (1932). Jones, Reid, Am. Soc. 54, 4398.

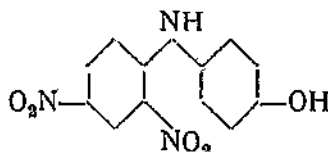
Эти красители образуются из таких соединений, как например *p*-аминофенол:



затем — 2,4-динитрофенол



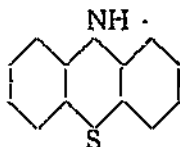
и наконец из 2,4-динитро-4'-оксидифениламина



или из соответствующих индоаминов.

Весьма вероятно предположение, что нитро- и аминофенолы при сплавлении с серой в первой стадии реакции конденсируются в производные дифениламина, так что если производные дифениламина и не являются исходными продуктами, все же они получают в качестве промежуточных соединений (Видаль).

Так как амины, как и фенолы, замещаются серой в *o*-положении, то очень вероятно, что из производных дифениламина образуются производные тиодифениламина (т. е. с тиазиновым кольцом):

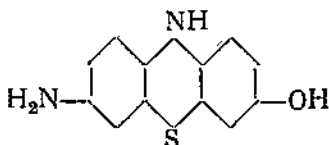


В зависимости от метода работы и длительности процесса плавки образующиеся тиазиновые кольца могут соединяться в более крупные молекулы, причем введение сульфгидрильной группы в ядро сообщало бы этим соединениям свойства сернистых красителей.

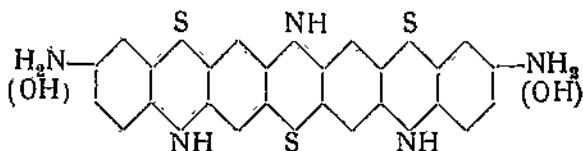
Эта идея впервые была высказана Видалем¹. Ему удалось получить при обработке серой таких соединений, как *p*-аминофе-

¹ Герм. пат. 99039 (Vidal), F. 5, 439.

нол и *p*-фенилендиамин, вещество такого строения:



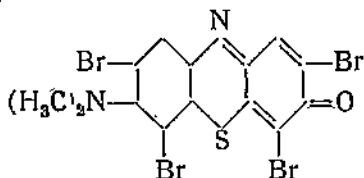
Так как такие соединения при дальнейшем присоединении эры дают черные сернистые красители, то Видаль делает заключение, что в этих случаях образуются тетрафентритиазины



Это предположение в такой форме в настоящее время не является состоятельным. Но остается существенным, что он уже предполагал тиазиновую структуру.

Образование черного сернистого красителя по Грину и Мейенбергу¹ из *p*-аминофенола и *m*-фенилендиамина с применением хроматов и тиосульфата (клайтон черный) также указывает на справедливость тиазиновой формулы.

Принятие тиазиновой структуры находит подтверждение в опытах Гнема и Кауфлера², при которых был получен имедиаль чисто голубой, образующийся по герм. пат. 134947 сплавлением 4-диметиламино-4'-оксидифениламина или индамина с серой и сернистым натрием; он был подвергнут бромированию, причем было получено кристаллическое соединение, соответствующее формуле:



Дальнейшим доказательством в пользу тиазиновой формулы может служить также и синтез синих сернистых красителей по А. Бернтсену, Юлиусу и Мюнху³; для этих красителей подходит только тиазиновая структура.

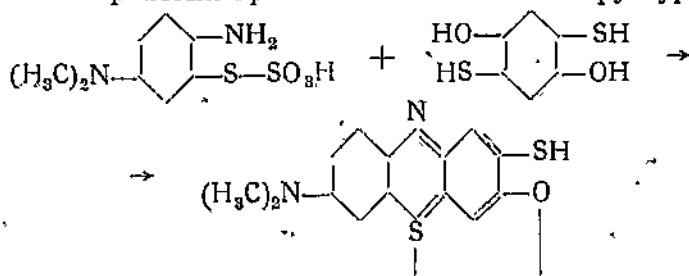
Взяв исходными продуктами тиосульфокислоту диметил-*p*-фенилендиамина и гидрохинон, содержащий сульфгидрильные группы

¹ Герм. пат. 120560 [Clayton Aniline C^o], F. 6, 765. Герм. пат. 106030 [Clayton Aniline C^o], F. 5, 469.

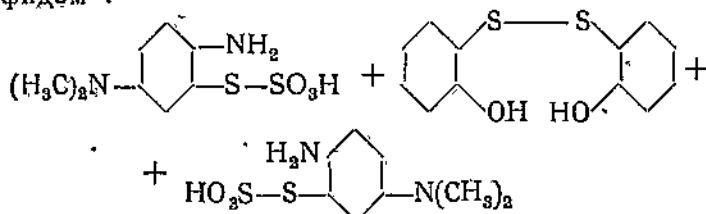
² Gnehm, Kauffler, Ber. 37, 2617, 3032 (1904); 39, 1016 (1906).

³ Bernthsen, Julius, Münch, Zt. ang. Ch. 21, 2068 (1908); Ch. Ztg. 32, 956, 1203 (1908). Герм. пат. 167012, 178940, 179225 [B], F. 8, 752 и след.

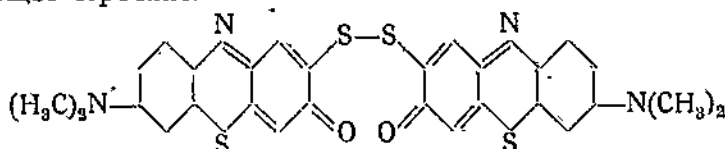
названные исследователи получили конденсацией обоих соединений синий сернистый краситель с тиазиновой структурой:



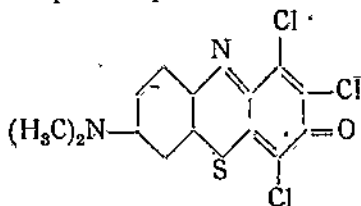
Данные этой работы дают возможность воспользоваться более старыми синтетами сернистых красителей, проделанными Мейенбергом и Леви, для более глубокого понимания строения этих красителей. Эти исследователи подвергали окислению диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоту с диоксидифенилдисульфидом¹:



таким образом для этих красителей является возможным принять следующее строение:



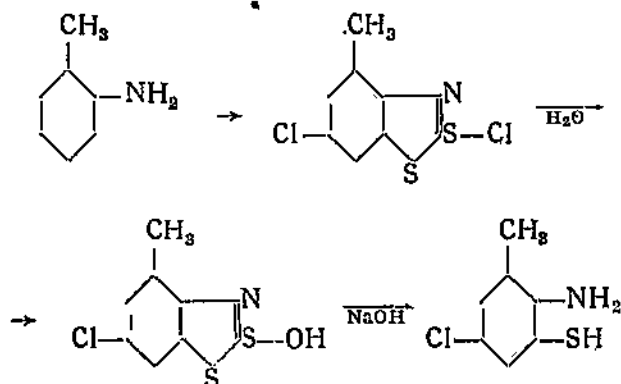
Бинц и Рет² подвергли реакцию Бернтсена, Юлиуса и Мюнха более детальному обследованию и для этого избрали краситель герм. пат. 167012 (сернистый синий). Они смогли получить из тетрагидрохлорохинона и диметил-*p*-фенилендиаминтиосульфокислоты трихлорметилфиолетовый следующего строения:



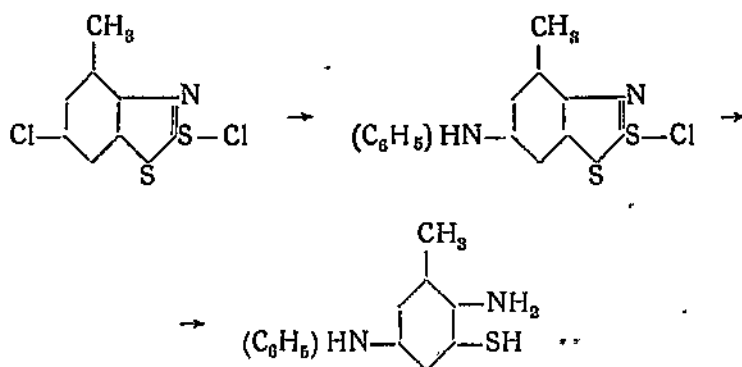
¹ Meyenberg u. Lévy, Rev. gén. mat. col. 6, 212 (1902); герм. пат. 140964 [Clayton Aniline Co], F. 7, 522.

² Binz, Rath, Ber. 58, 309 (1925).

у которого атомы хлора не поддаются полному замещению на серу. Дальнейший успех в этом направлении был достигнут работами Герца¹. Он нашел², что при действии хлористой серы на ароматические амины, имеющие по крайней мере одно незамещенное *o*-положение, получается новое соединение, которое легко переходит в *o*-аминотиофенол; при этом одновременно при незамещенном *p*-положении к аминогруппе в фенильное ядро вступает атом хлора, например:



Кроме того он смог доказать, что при обработке такого 2,1-фенилтиазиониохлорида ароматическими аминами хлор может замещаться на остаток амина³:



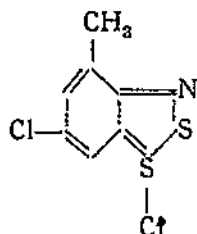
Эта реакция становится понятной, если предположить, что арилтиазиониевое соединение имеет *o*-хиноидное строение,

¹ Weinberg, обзорная статья „Neuere Forschungen auf dem Gebiete der schwefelhaltigen Farbstoffe“, Ber 63 A, 120 и след. (1930).

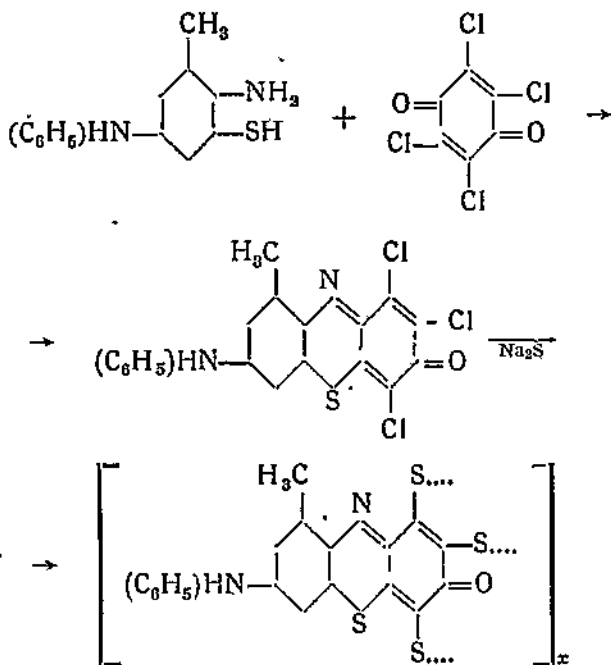
² Герм. пат. 360690 [C], F. 14, 908. Герм. пат. 387348 [C], F. 14, 918.

³ Герм. пат. 487849 [C], F. 16, 465. Герм. пат. 491224 [C], F. 16, 470.

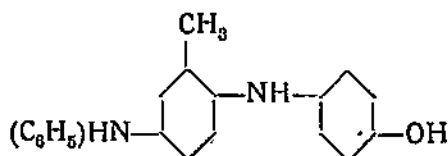
делающее подвижным атом хлора:



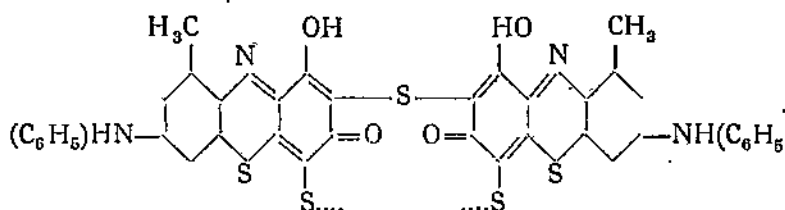
Таким образом *o*-аминотиофенол в форме промежуточного ариламинового производного явился ценным исходным продуктом для синтетических работ. Из полученного таким путем аминотиофенола взаимодействием с хлоранилом и последующей обработкой полученного продукта сернистым натрием удалось синтезировать краситель с формулой $(C_{10}H_{11}ON_2S_4)_x$:



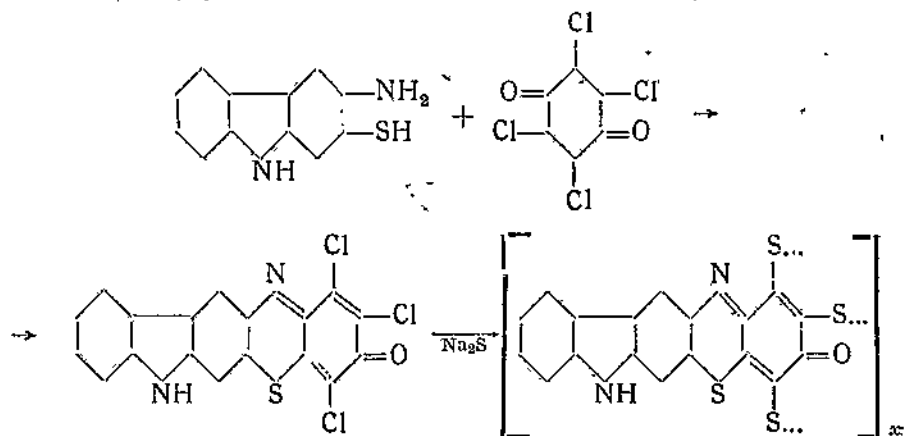
Этот краситель по всем своим свойствам оказался одинаковым с продуктом осернения анилооксидифенилтолиламина:



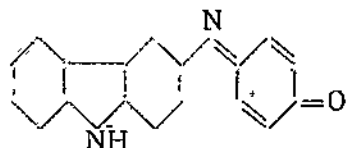
Бернаскони¹ при повторении синтеза пришел к нескольким результатам. Он дает формулу $C_{38}H_{24}O_4N_4S_5$ и следующее строение:



следовательно, краситель получается с большим содержанием кислорода. Подобные же соотношения имеют место и у гидронового синего R, который также был синтезирован Герцем²:



Полученный синтетическим путем краситель вполне идентичен с красителем, получаемым осернением продукта конденсации карбазола с *p*-нитрозофенолом:



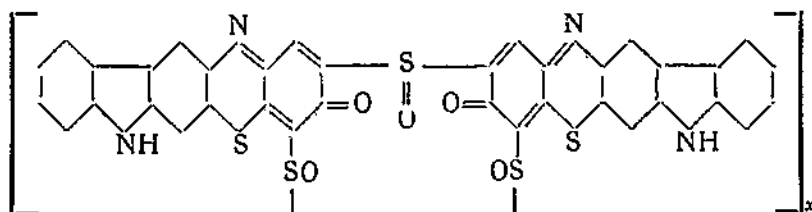
Для очищенного препарата гидронового голубого R, полученного из продажного продукта, Бернаскони³ также дает фор-

¹ Bernasconi, Helv. 15, 287 (1932). Там приводятся также данные о других продажных красителях. См. также: Keller, Fierz-David, Helv. 61, 585 (1933).

² Weinberg, Ber. 63 A, 420 (1930).

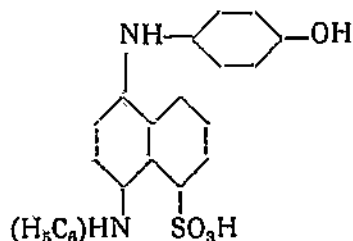
³ Bernasconi, Helv. 15, 287 (1932).

мулу с большим содержанием кислорода:

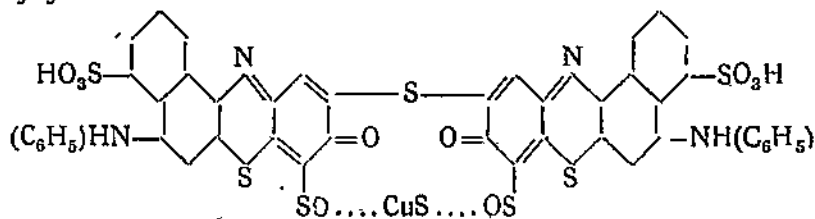


Во всяком случае тиазиновое строение как основной принцип после этих новых исследований как-будто не вызывает более сомнений. Что касается строения черных сернистых красителей, то Фирц-Давид¹ об этом в последнее время говорит менее определенно.

Прибавление медных солей к полисульфидному плаву приводит почти у всех голубых сернистых красителей к изменению цветности в сторону зеленого; образующееся соединение рассматривается как комплексное соединение с медью. Однако и применение нафтолиновых производных, например 1-анилино-4-*p*-оксифениламинафталин-8-сульфо кислоты



тоже вызывает изменение цветности от голубого в сторону зеленого. С медью получают чистые зеленые красители. Фирц-Давид² дает для пирогенового зеленого G [Ciba] следующую формулу:

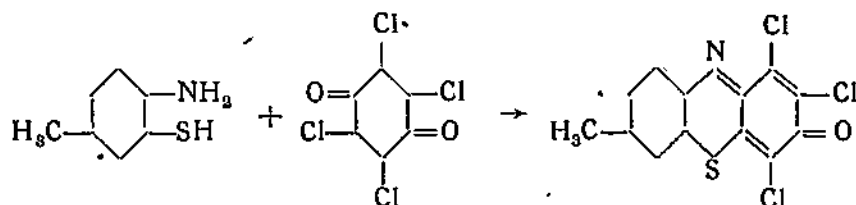


Краситель растворим в щелочах, медь входит в комплекс и связана очень прочно.

¹ Fierz-David, Naturwiss. 20 945 (1932).

² I. c.

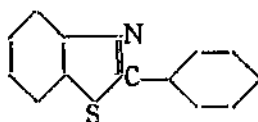
Интересно то обстоятельство, что продукт взаимодействия 1 моля хлоранила с 1 молем *o*-аминотиофенола, например



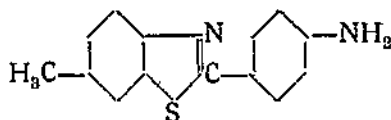
при осернении дает сернистые красители, красящие в цвета от красно-фиолетовых до красновато-коричневых¹; необходимо принять поэтому во внимание, что изменение оттенка в сторону синего и, может быть, черного приписывается вступлению гидроксильных групп и аминогрупп². В этом же направлении действует также и увеличение молекулы.

Строение желтых примулиновых красителей, о которых уже было упомянуто ввиду их вероятной близости к желтым сернистым красителям, в основном было разъяснено работами Гаттермана и Якобсона.

Уже Гофманом из производного бензола с боковой цепью, а именно из бензанилида, был получен фенилбензтиазол:



При действии серы на *p*-толуидин в присутствии окиси свинца при 140° получается тиотолуидин $S[C_6H_4(CH_3)(NH_2)]_2$ (Мерц и Вейт); без прибавления окиси свинца и при более высокой температуре получается дегидротолуидин:

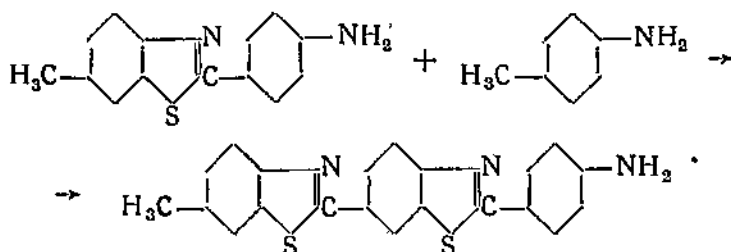


Метилированием из этого уже светложелтого продукта можно получить основные красители (тиофлавин Т). Если же вести нагревание в присутствии большего количества серы до более высокой температуры и более продолжительно, то образуется примулиновое основание (Грин), которое может получиться кон-

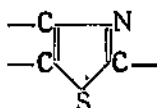
¹ Герм. пат. 399909 [C], F. 14, 1018.

² См также: Jones jr., Reid, Am. Soc. 54, 4393 (1932).

денсацией¹ 1 моля дегидротиотолуидина еще с 1 молем *p*-толуидина по следующему уравнению:



Структура² подтверждается строением основания, получаемого из дегидротиотолуидина устранением аминогруппы, и результатами расщепления. Поэтому тиазоловое кольцо можно рассматривать как хромофор примулиновых красителей:



С другой стороны, для получения желтых сернистых красителей применяются следующие исходные продукты: *m*-толуилендиамин или ацилированные *m*-диамины, наконец карбамидные или тиокарбамидные производные этих же аминов. Все эти соединения отличаются тем, что имеют или боковую цепь, например:



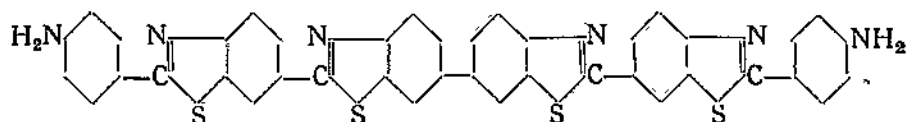
или же аминогруппа содержит алифатический остаток, между тем как при плавке *m*-фенилендиамина получается оливково-зеленый краситель, не представляющий особой ценности.

Таким образом указанные выше продукты склонны к образованию тиазолового кольца. В пользу подобной структуры примулиновых и желтых сернистых красителей говорит и высокая температура, необходимая для образования как тех, так и других, а также близость оттенков цвета и незначительная светопрочность.

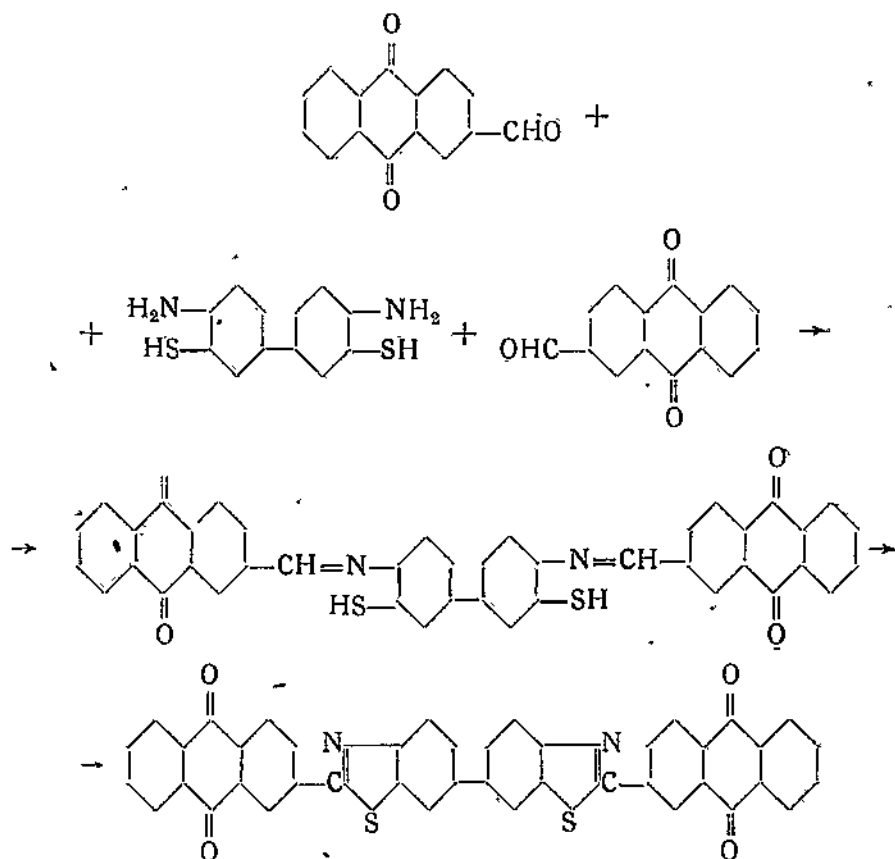
¹ Техническое основание примулина не является одпородным соединением. Оно содержит еще тior-толуидин и дегидротиотолуидин, не содержа никаких более высоко конденсированных продуктов (Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, стр. 81).

² Gattermann, Ber. 22, 422 (1889). Pflitzinger, Gattermann, Ber. 22, 1063 (1889). Jacobson, Ber. 22, 330 (1889).

Дальнейшими доказательствами являются исследования относительно действия серы¹ на бензидин и дегидротиотолуидин; при этом образуется соединение такого строения:



которое становится растворимым в растворе сернистого натрия благодаря дальнейшему вступлению —S—S— групп (иммедиаль-желтый G [C])². Кроме того это же доказывает и строение индан-трен желтого GF [I. G.]³ — продукта осернения, получаемого из 2-метилантрахинона и бензидина¹:

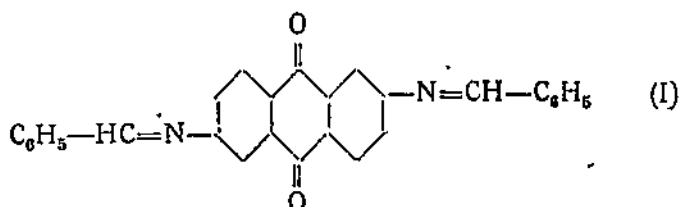


¹ Weinberg, Ber. 63 A. 118 (1930).

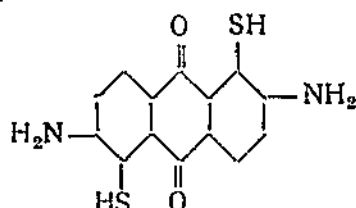
² Fierz-David, Naturwiss. 20, 945 (1932), там же приводится формула.

³ Герм. пат. 379615 [C], F. 14, 837. Герм. пат. 433086 [I. G.], F. 16, 1359.

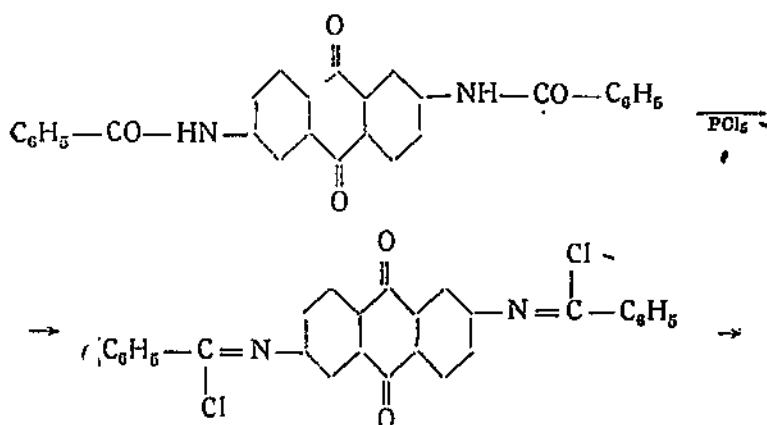
Другим примером синтетических исследований, объясняющих строение осерненных продуктов, является алголевый желтый GCN [I. G.]; осернение продукта, получаемого из 2,6-диаминоан-



трахинона¹ и бензальдегида (I), дает в результате тот же краситель, который получается при обработке соединения, имеющего следующее строение:



бензальдегидом² и концентрированной серной кислотой (как конденсирующим средством); этот же краситель получается при взаимодействии 2,6-диаминоантрахинона с бензотрихлоридом и серой³. Строение видно из следующего синтеза⁴:

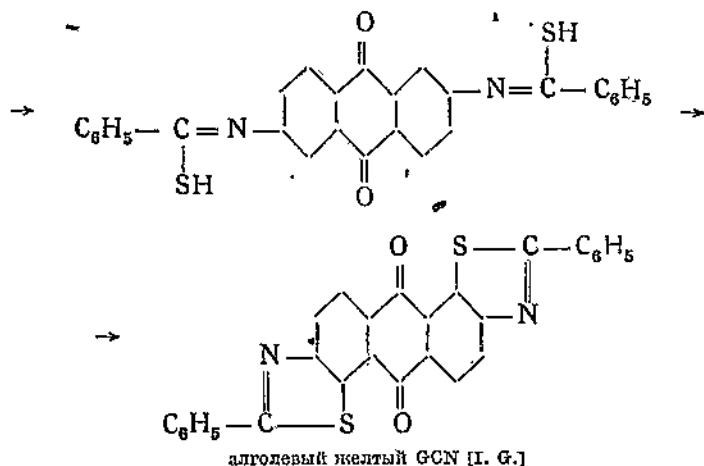


¹ Герм. пат. 232711 [A], F. 10, 731.

² Герм. пат. 280905 [B] F. 11, 637.

Герм. пат. 264943 [B], F. 11, 635 и доп. пат. 267523 [B], F. 11, 636

⁴ Герм. пат. 492447 [I. G.] F. 16, 1356.



Из всех этих исследований повидимому можно вывести заключение, что у желтых (до коричневых) сернистых красителей имеется тиазоловое кольцо с сульфгидрильными группами. По всей вероятности, красители в процессе плава с серой присутствуют в виде полисульфидов, переходящих при обработке сернистыми щелочами в дисульфиды или растворимые меркаптаны (см. методы получения).

Значение красителей

Дешевизна и прочность сернистых красителей завоевали им к началу XX столетия большое значение. С введением в практику более прочных субстантивных азокрасителей и отличающихся исключительной прочностью кубовых красителей, а также крашения по нафтолу AS применение сернистых красителей уменьшилось.

Отдельные представители

Отдельные фирмы дают красителям следующие торговые названия: ауроналовые [t-M]; эклипсовые [Gu]; иммедиальные (непосредственные) [C]; катигеновые [By]; криогеновые [B]; пирогазовые [Ciba]; пироловые [L], сернистые [A]; тиогеновые [M]; тионовые [K]; тионаловые [S]; тиофеноловые [Ciba]; тиоксиновые [Gr-E]; универсальные [I. G.]. Фирмой I. G. принято название иммедиалякрасители (непосредственные).

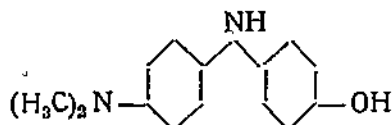
Красители от желтого до коричневого цвета

Непосредственный желтый D [C] получается из толуиленамина. При более высокой температуре из него получается непосредственный оранжевый N [C].

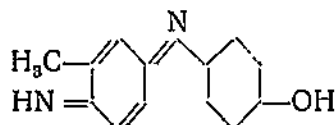
Эклипс желтый [Gu] образуется из диформил-*m*-толуилена-диамина, криогеновый желтый [B] — из *m*-толуилендитиомочевины, пирогазовый желтый¹ M [Ciba] — из аминометилбензимидазола. Сернистый желтый G [A] — из ацет-*o*-толуидина и бензидина, эклипс коричневый R, G, B [Gu] — из *m*-толуилендиаминоксида. Сернистый коринфский R [A] — из динитроксилсульфокислоты. Непосредственный коричневый B, BR [C] — из 2,4-динитро-5-оксидифениламина, криогеновый коричневый A [B] — из 1,8-динитронафталина.

Синие и черные красители

Непосредственный чистоголубой [C] образуется при нагревании 4-диметиламино-4'-оксидифениламина с сернистыми щелочами и серой в присутствии растворителя



Непосредственные индоны [C] образуются сплавлением продукта окисления *p*-аминофенола с *o*-толуидином:



Сернистый индиго B [A] — из 4,4'-диоксидифениламина, сернистый синий L [B] — из 4-окси-3-хлор-2',4'-динитродифениламина. Пирогазовый индиго GK, GW, 5G [Ciba] — из 4-анилидо-4'-оксидифениламина.

Отличается по своим красильным свойствам упоминавшийся выше гидроновый синий R и гидроновый синий G [C], получаемый из *N*-этилированного производного карбазола. Эти красители образуются при продолжительном осернении в спиртовом растворе полисульфидами, богатыми серой, продукта конденсации карбазола (или его алкилпроизводных) с *p*-нитрозофенолом.

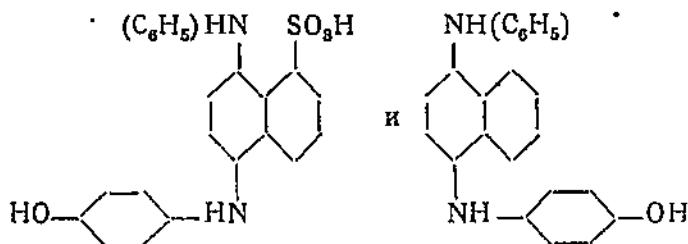
При такой обработке понижается способность красителя растворяться в сернистом натрии и поэтому выкраски производятся с гидросульфитом. Гидроновый синий отличается выдающейся прочностью даже по отношению к хлору.

Продукт осернения антрацена² хлористой серой содержит 6 атомов серы и 4 атома хлора; он может быть получен также из 1,3,9,10-тетрахлорантрацена, но не из 2,3,9,10-тетрахлорантрацена. При обработке его сернистым натрием все атомы хлора

¹ Перечисление следующих красителей взято из: Ullmann, „Enzyklopädie der technischen Chemie, 2-е изд., 9, 281.

² Герм. пат. 247416 [C], F. 17, 734. Герм. пат. 396401 [C], F. 14, 889. Weinberg, Ber. 63A, 129 (1930).

замещаются, лейкосоединение из гидросульфитного куба тянется на волокно с синим цветом, в то время как сам краситель — красновато-коричневый; после алкилирования лейкотропом О (бензилфенилдиметиламмонийхлорид) получается краситель синего цвета (индάνтрен темноголубой GBE [I. G.]). Кроме азота краситель содержит еще кислород. Относительно получения зеленых красителей¹ из соединений типа:



как с прибавками солей меди, так и без таковых, уже говорилось. Из первого соединения, в первую очередь, получается тионалевым зеленый [S].

Черный Видала получается из *p*-аминофенола и других соединений, непосредственный черный [C] — из 2,4-динитро-4'-оксидифениламина; при обработке перекисью водорода он переходит в синий краситель (даже на волокне). Более дешево получают черные марки из 2,4-динитрофенола; таковы — сернистый черный Т [A], катигеновый черный [Bu], тиогеновый черный [M], непосредственный черный N [C], тиофенольный черный [Ciba].

Сернистый черный является наиболее употребительным черным красителем, который производится в очень больших количествах из 2,4-динитрофенола.

Если сплавление на гидроновый синий вести в присутствии медных солей, то получаются очень прочные к свету черные марки, растворимые в сернистом натрии (индокарбоновый S, SF [I. G.]). Прочные к хлору марки индокарбоновый Cl и SN [I. G.] также являются производными карбазола²

Красные и фиолетовые сернистые красители

Красноватые сернистые красители, получаемые обработкой серой азиков, содержащих гидроксильные группы (например сафранинов), дают блеклые тона, например непосредственный бордовый G [C] из 3-окси-6-аминофеназина и тиогеновый пурпуровый [M].

¹ Первый зеленый краситель „Verde italiano“ был получен Лепети (Lepetit) в 1895 г. сернистым плавом *p*-нитрофенола в присутствии медных солей.

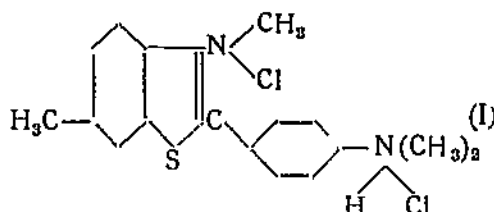
² Герм. пат. 422168 [Bu], F. 15, 802 и доп. пат. 431221 [Bu], F. 15, 804. Герм. пат. 432177 [K], F. 15, 811 и доп. пат. 450864 [K], F. 15, 810.

В настоящее время из бинафтилендиоксида с хлористой серой, а также из бинафтола¹ получают красновато-коричневые красители, дающие красные тона при алкилировании на волокне.

ТИОФЛАВИНЫ И ПРИМУЛИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Тиофлавины. Если в аминогруппу дегидротиотолуидина ввести алкил -(действием галоидоалкила или спирта с соляной кислотой), то получается основной краситель, имеющий характер аммониевого или тиониевого соединения.

Полученный таким образом тиофлавин Т [С]² (I) применяется



в ситцепечатании. Тиофлавин S' представляет собой метилированную дегидротиотолуидинсульфокислоту; он окрашивает хлопок без протравы. Хлораминовый желтый получается окислением сульфокислоты дегидротиотолуидина солями хлорноватистой кислоты и является азосоединением; он представляет собою субстантивный желтый краситель для хлопка, прочный к хлору и свету.

Примулиновый желтый. Примулиновый желтый является сульфокислотой примулинового основания; непротравленный хлопок он окрашивает в желтый цвет, но для крашения не применяется вследствие малой прочности. При обработке белильной известью на волокне он дает прочную желтую окраску (хлораминовый желтый С [Ву]). Значение этого красителя основано на обуславливаемой аминогруппой способности диазотироваться, а затем сочетаться, что приводит например к образованию примулинового красного (примулин → 2-нафтол) прочного к стирке, хотя малоустойчивого к действию света, и др.

Примулин, так же как и дегидротиотолуидин и другие тиазольные основания, имеет значение для получения азокрасителей для непосредственного крашения. Это видно из следующей сводки: примулин → салициловая кислота = ориоловый желтый [Су] или желтый для хлопка R [В];

примулин → ацетоуксусный эфир = дианиловый желтый 3G [М];

¹ Из бинафтилендиоксида: герм. пат. 477698 [I. G.], F. 16, 1562 и доп. пат. 478351 [I. G.], F. 16, 1561. Герм. пат. 48908; [I. G.], F. 16, 1562 и доп. пат. 542499 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 I, 1836. Из бинафтола: герм. пат. 510484 и 519229 [I. G.], F. 17, 1492.

² О строении его см.: Weinberg, Ber. 63 A, 118 (1930).

дегидротиотолуидин $\rightarrow$ 1-нафтол-3,8-дисульфокислота = эрика 2 GN [A];

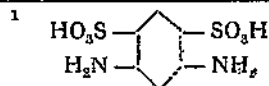
дегидротиотолуидин $\rightarrow$ 2-нафтиламин-3,6-дисульфокислота = семговый красный [A];

дегидротиотолуидин $\rightarrow$ 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислота = яркий геранин [Bu];

примулин $\rightarrow$ *m*-фенилендиаминдисульфокислота¹ = оранжевый для хлопка G [B];

дегидротио-*m*-ксилидин $\rightarrow$ 1-нафтол-3,8-дисульфокислота = эрика Z экстра [A]. Это красивейший и ценнейший продукт.

С другой стороны, дегидротиотолуидин может быть применен в качестве азосоставляющей: так, при сочетании сульфокислоты дегидротиотолуидина с диазосоединением из нее образуется тиазоловый желтый [Bu], который однако неустойчив к действию света. Щелочами он окрашивается в красный цвет (тиазоловая бумажка).



ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ¹ (ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ)

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Цианиновые красители получили свое название от цианина—красителя, открытого Вильямсом² в 1856 г. при обработке щелочью сульфата хинолина, полученного из каменноугольной смолы. В настоящее время под наименованием цианиновых красителей разумеют такие, у которых два основных остатка связаны полиметиновой цепью. Эти красители имеют значение в области сенсibilизаторов (см. общую часть).

Исторические сведения

Вышеназванный цианин Вильямса в течение короткого времени продавался как краситель; в 1875 г. Фогелем была открыта сенсibilизирующая способность цианина. Дальнейшим успехом в этом направлении было наблюдение Мица и Франка³, что красители, полученные из иодистого хинолинэтила и иодистого хинальдинэтила и их гомологов, делают бромосеребряные эмульсии чувствительными к лучам от желтого до оранжево-красного цветов, что до того времени было не всегда достижимым (при применении смесей красителей). Мы обязаны Кёнигу [М] открытием первичного сенсibilизатора, нашедшего практическое применение для области спектра от желтого до оранжевого (изоцианин), и Гомолке [М] открытием первого красного сенсibilизатора (пинацианол). Кенигом была выполнена чрезвычайно ценная работа, в которой химия цианиновых красителей была разработана с общих точек зрения; в то же время такие исследователи, как О. Фишер, Деккер, Фонгерихтен, а в последнее время Милльс, Гамер, Розенгауер, Шейбе и Кун, участвовали в разрешении трудного вопроса о строении и механизме реакции. Первые технические успехи были сделаны фирмой Фарбверке в Гехсте, затем акционерным обществом производства красителей в Берлине [А]; во время мировой войны эта область усиленно разрабатывалась фирмой Кодак и К^о в Рочестере и фирмой Ильффорд в Ильфорде.

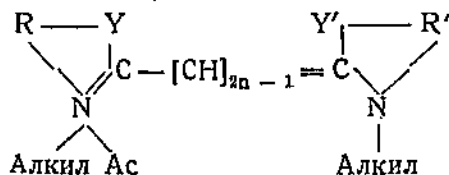
¹ См. обзор: Schloff u. Sachs в справочнике: Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie 3, 1. Halle, 1932.

² J. pr. Ch. 69, 355 (1856).

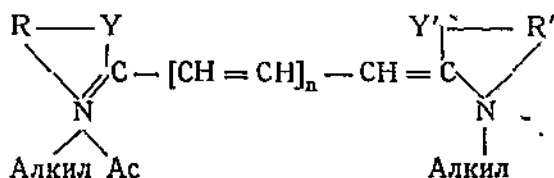
³ Герм. пат. 142926, Chem. Ind. № 3 (1903).

Строение цианиновых красителей

Для этих красителей можно дать общую формулу, которую можно написать или в виде

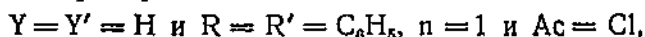


или в более распространенной форме

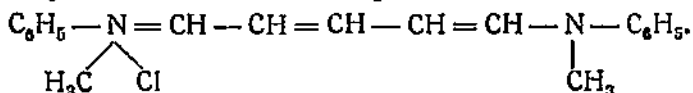


Y и Y' могут и не быть связанными с R и R', и в этом случае у них будет по лишнему водороду или они могут быть связаны посредством $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ и $-\text{Se}-$. R и R' обозначают C или ароматический остаток, который может быть присоединяем, n — числа, начиная от 0, Ас — остаток кислоты.

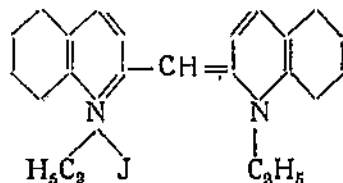
В дальнейшем мы будем придерживаться последней общей формулы. Например, если



то мы получим так называемый краситель Цинке:



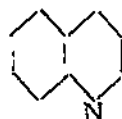
Если $\text{Y} = \text{Y}' = -\text{CH}=\text{CH}-$ и $\text{R} = \text{R}' =$ бензольному остатку, $n = 0$ и $\text{Ас} = \text{J}$, то получим „псевдоцианин“:



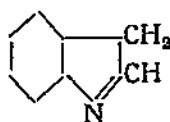
Для Y и Y' имеют значение гетероциклические основания:



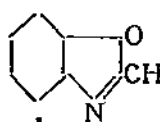
пиридин



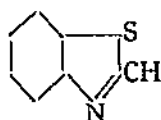
хинолин



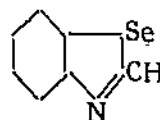
индолин



бензоксазол

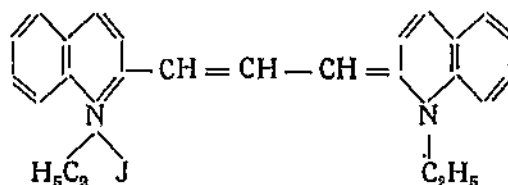


бензотпазол

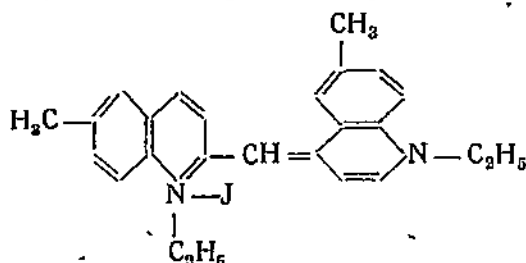


бензселеназол

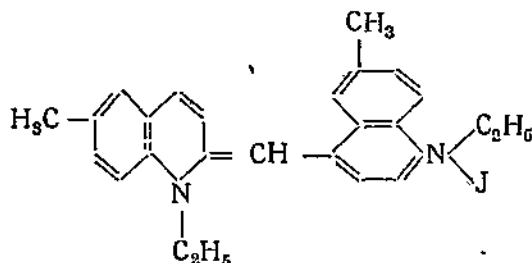
Общей для всех красителей является конъюгация двойных связей (стрептостатические цепи), например:



Кроме того наблюдается, что при увеличении значения n полосы поглощения претерпевают смещение (приблизительно на $85 \text{ m}\mu$). К'ёниг¹ первый дал правильное понимание характера полиметиновых красителей и поставил вопрос о том, являются ли например нижеприводимые красители различными:

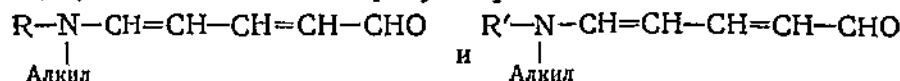


II

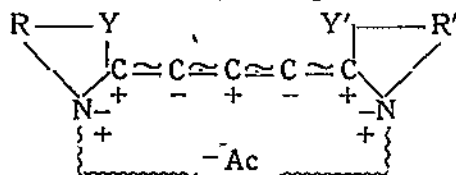


¹ W. König, Ber. 55, 3293 (1922). Из представлений о полиметиновых красителях создалась общая теория красителей, см.: W. König, J. pr. Ch. (2), 112, 1 (1926).

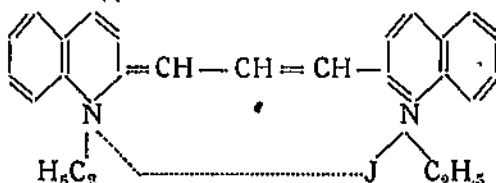
Этот вопрос не был случаен, так как также и расщепление красителя Цинке (при котором получается альдегид, так называемый альдегид Цинке) при неодинаковых R и R' дает не один, а оба возможных продукта распада:



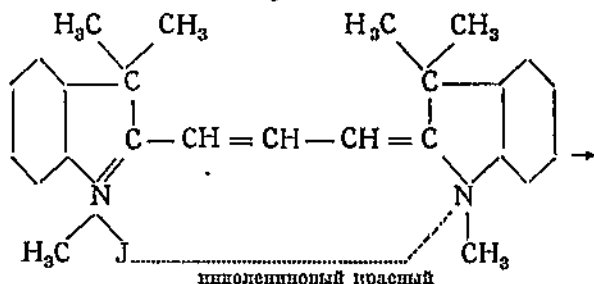
Отсюда он вывел заключение¹, что формула красителя не дает вполне исчерпывающего представления о его строении и должна быть изменена в том смысле, что в молекуле необходимо предположить наличие меняющихся гетерополярных связей:



Такое понимание строения применяется и Кун², исследовавшим подобные же случаи. Поэтому в дальнейшем формулы даны в нижеприводимом виде:



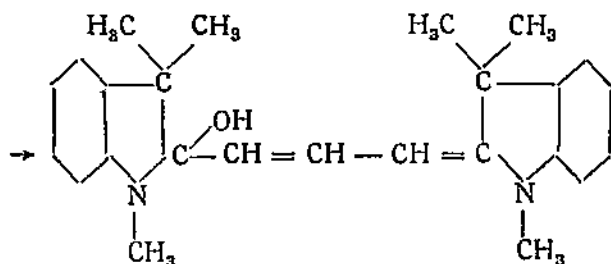
учитывающем вышеизложенные факты; ни одна из обеих частей молекулы не имеет преимущества перед другой в отношении связи с остатком кислоты. Кроме того оказалось, что в данном случае имеет место формальная аналогия с химией трифенилметановых красителей. Как и там, при действии сильных щелочей из окрашенных солей получают псевдооснования³:



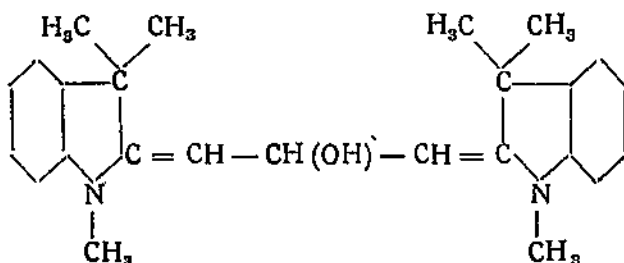
¹ W. König, Treichel, J. pr. Ch. (2), 102, 63 (1921). W. König, Zt. ang. Ch 41, 615 (1928).

² Kuhn, Winterstein, Balser, Ber. 63, 3176 (1930). Kuhn, Winterstein, Ber. 65, 1737 (1932).

³ W. König, Ber. 57, 685 (1924).

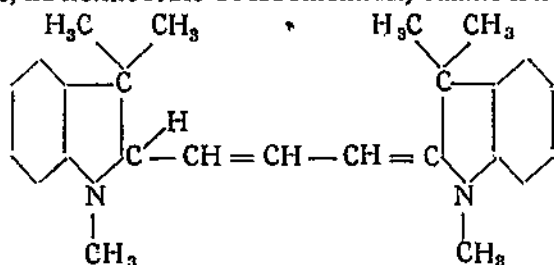


или



соответствующие карбинольным основаниям трифенилметановых красителей.

Кун¹ удалось получить с применением нового метода восстановления (цинковая пыль и ледяная уксусная кислота в пиридине, не полностью обезвоженном) также и лейкооснования:



В то время как псевдооснование при прибавлении кислоты снова образует индолининовый красный, этого не происходит с лейкооснованием, следовательно и в этом наблюдается полная аналогия с трифенилметановым рядом.

При рассмотрении красителей их можно разделить на несколько групп.

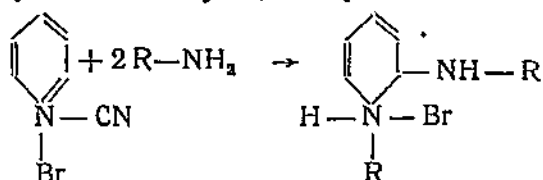
1. Группа красителей с открытой цепью: $Y=Y'=H$

Подобные соединения получают по Кён и гу² при действии амина на продукт присоединения бромистого циана к пиридину.

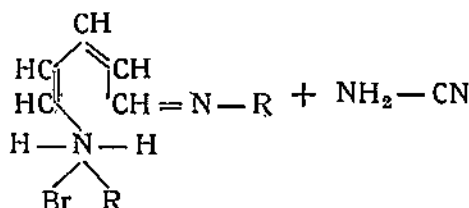
¹ Kuhn, Winterstein, Ber. 65, 1737 (1932).

² W. König, J. pr. Ch. (2) 69, 105 (1904); 70, 19 (1904). Герм. пат. 155782, F. 7. 330.

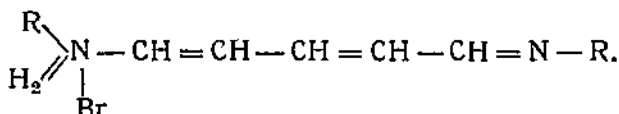
Реакция протекает следующим образом:



или

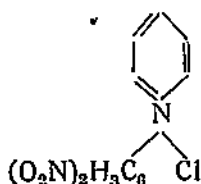


Само собой понятно, что здесь образуется полиметиновый краситель

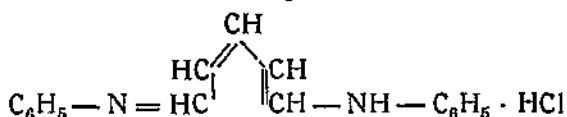


Например краситель из монометиланилина, пиридина и бромистого циана окрашивает шерсть в золотисто-желтый цвет.

Одновременно Цинке¹ было найдено, что продукт присоединения 2,4-динитрохлорбензола к пиридину



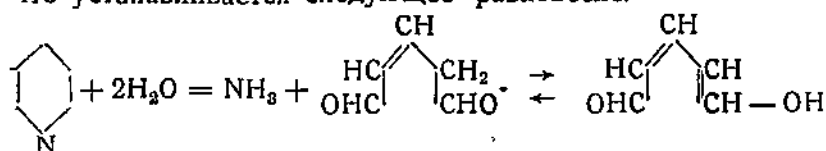
переходит в производное глутакондиальдегида, ибо при действии анилина на такой продукт присоединения получается солянокислая² соль глутакондиальдегиддианила с отщеплением кольцевого азота в виде динитроанилина:



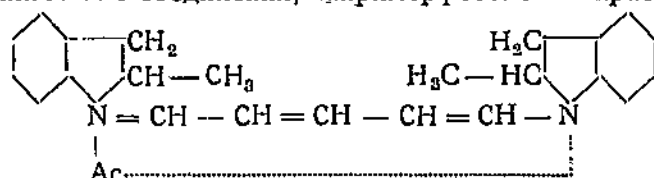
¹ Zinke, Ann. 330, 361 (1904). Расщепление при взаимодействии с этиловым эфиром хлорсульфоновой кислоты: Baumgarten, Ber. 57, 1622 (1924), там же приведена литература.

² О трудности выделения и улучшения методики получением перхлората см. W. König, Regner, Ber. 63, 2823 (1930).

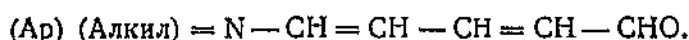
С другой стороны, с водной щелочью получается раствор, в котором можно предполагать наличие глютакондальдегида, так что устанавливается следующее равновесие:



Эти красители с открытой цепью не являются ценными, потому что при повышении температуры они переходят снова в соли N-арилпиридиния¹. Несколько лучшими являются красители, получаемые в том случае, если в качестве оснований применять гетероциклические соединения, например розоловый красный [By]



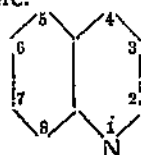
и розоловый алый [By]. Но и они имеют тот недостаток, что при действии щелочей претерпевают расщепление на альдегид Цинке²:



Напротив, сам по себе метод синтеза полиметиновых красителей с $n = 3$ является важным.

2. Хинолиновые красители (хиноцианины)

Цифровое обозначение:



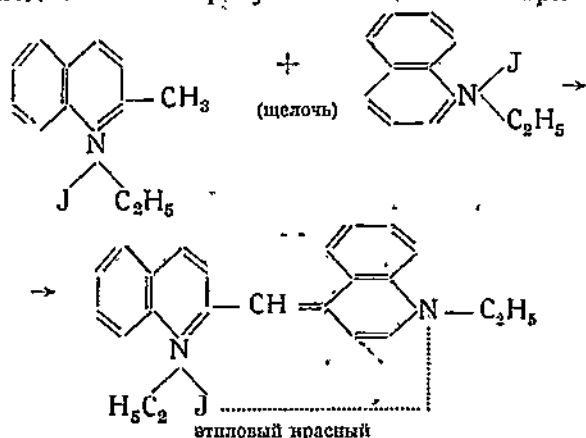
Можно различать нижеследующие группы среди хиноцианинов в зависимости от того, находятся ли метиновые цепи в обоих хинолиновых остатках в положениях 2,2'-, 2,4'-, или 4,4'-. Эта возможность напоминает сцепление двух половинок молекулы у класса индигоидных красителей, как например у индиго и индирубина

¹ Ismailski, Ch. Zbl. 1923 III, 1357.

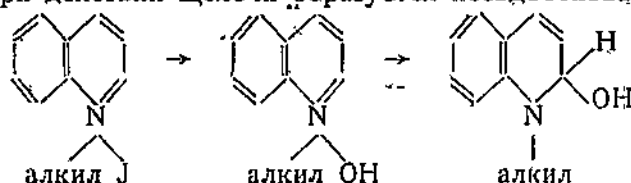
² Оксипроизводные альдегида Цинке можно получать из фурфурола действием оснований. Реакция, открытая Steinhilber [Ann. 74, 282 (1850) и 156, 199 (1870)], была объяснена следующими исследователями: Zincke, Mülhausen, Ber. 38, 3824 (1905); Dieckmann, Beck, Ber. 38, 4122 (1905); W. König, J. pr. Ch. (2) 72, 555 (1905) и O. Fischer, Baling, Aldinger, J. pr. Ch. (2) 100, 105 (1920).

Число метиновых групп	Красители имеют наименование при сцеплении в положениях:		
	2,2'—	2,4'—	4,4'—
$n = 0$	псевдоцианины	изоцианины	цианины
$n = 1$	карбоцианины	дицианины	криптоцианины

Если мы начнем рассмотрение с красителей, имеющих $n = 0$, то в качестве методов получения мы должны принять во внимание для псевдоцианинов реакцию 2-иодхинолингалогеналкилата с хинаялингалогеналкилатом, для изоцианинов — обработку хинолингалогеналкилата и хинаялингалогеналкилата щелочью и для цианинов — обработку хинолингалогеналкилата и лепидингалогеналкилата щелочью. Метод получения¹ псевдоцианина ясен без дальнейших пояснений. Получение обеих других групп происходит при действии α - или γ -замещенных хинолинидоалкилатов на хинолинидоалкилат в присутствии щелочи например:



Строение красителя было установлено исследованиями Деккера², Мите³, Фонгерихтена⁴ и Кауфмана⁵; при этом был выяснен механизм реакции, а именно изалкилхинолинидида при действии щелочи образуется псевдооснование:



¹ Scheibe, Ber. 54, 786 (1921) и Hamer, J. chem. Soc. Lond. 1928, 206.

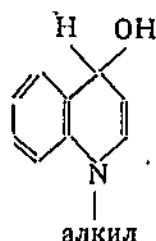
² Decker, Ber. 24, 690 (1891).

³ Mieth, Book, Ber. 37, 2821 (1904).

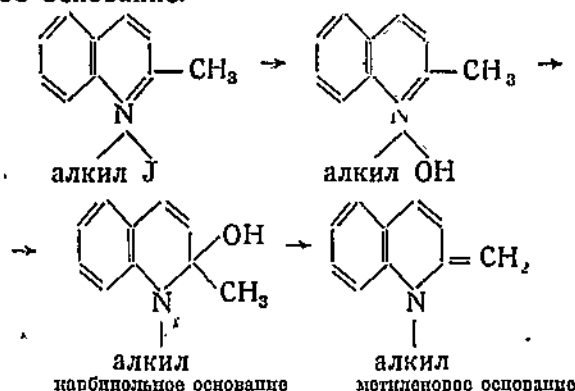
⁴ Vongerichten, Höfchen, Ber. 41, 3054 (1908).

⁵ Kaufmann, Vonderwahl, Ber. 45, 1404 (1912), 15.

или

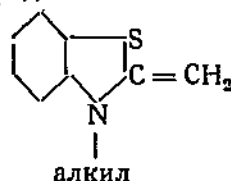


С другой стороны, метильное производное хинолина¹ переходит в метиленовое основание:

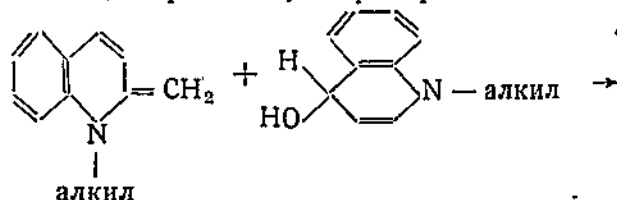


Такое течение реакции образования метиленового основания было подтверждено работами Милльса¹ и доказано Розенгауером², выделившим N-метил- α -хинолинметид.

Одновременно были получены в чистой форме и метиленовые основания тиазолового ряда³:



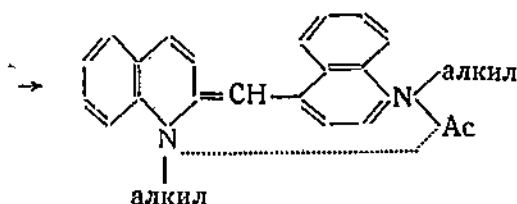
Конденсация, как это оказалось для красителей с $n=1$, протекает с одновременной дегидратацией, например:



¹ Mills, Smith, J. chem. Soc. Lond. 121, 2724 (1922). Mills, Raper, J. chem. Soc. Lond. 127, 2466 (1925).

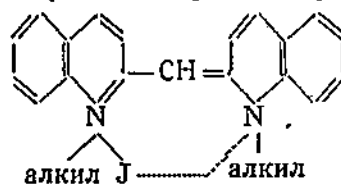
² Rosenhauer, Ber. 59, 2356 (1926).

³ König, Ber. 61, 2065 (1928).



Отдельные красители:

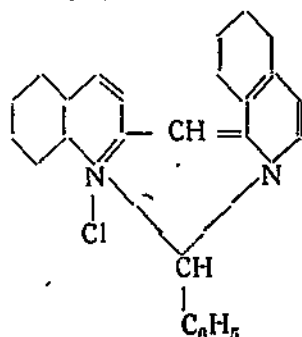
а) псевдоцианины (см. нижеприведенную формулу)



представляют собою красные красители, которые сенсibiliзируют в голубой части спектра. Строение продажных продуктов неизвестно.

Дополнение

Изохинолиновый красный и хинолиновый красный ¹. Е. Якобсен ² получил (1882 г.) действием бензотрихлорида на каменноугольную смолу в присутствии хлористого цинка красный краситель (изохинолиновый красный), который был затем ближе исследован Гофманом ³. Только работы Фонгерихтена ⁴ выяснили, что краситель образуется конденсацией изохинолина, находящегося в каменноугольной смоле, с хинальдином, и что его формула должна быть следующей:



Гофман заметил, что из хинолина с хинальдином образуется подобный же краситель (хинолиновый красный). Строе-

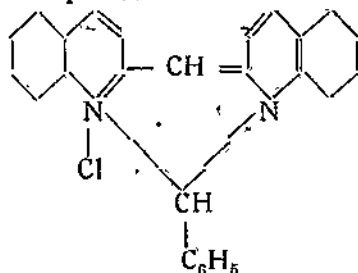
¹ Строгого отличия в названиях обоих красителей в первоначальных работах не делалось.

² Jacobsen, Ber. 15, 2646 (1882).

³ Hofmann, Ber. 20, 4 (1887).

⁴ Von gerichten, Krantz, Ber. 43, 128 (1910). Von gerichten, Hofmann, Ber. 45, 3446 (1912).

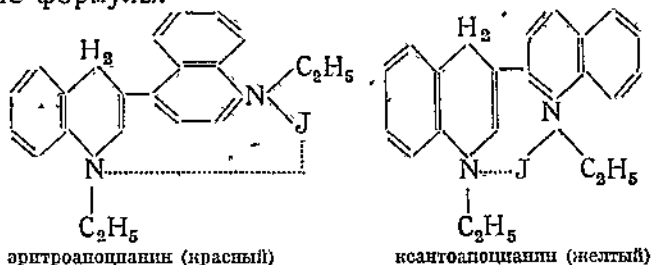
ние его в настоящее время можно считать твердо установленным при помощи синтеза через дихинонил-2-метан (Г. Шейбе)¹:



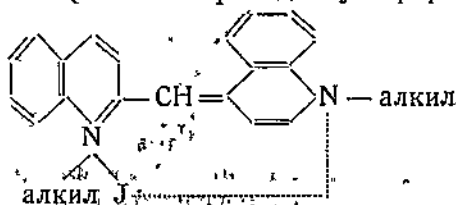
Таким образом, краситель является циклическим псевдоцианином.

Изохинолиновый красный окрашивает шерсть и шелк в сильно флуоресцирующий, яркий, но непрочный красный цвет и служит сенсibilизатором для зеленовато-желтого цвета.

Апонины Образование цианиновых красителей первоначально наблюдалось при применении загрязненного хинолина (содержащего лепадин и хинальдин). При более поздних исследованиях оказалось, что и из чистого галогеналкилата хинолина при действии щелочи получают желтые и красные красители, способные сенсibilизировать, но не обладающие практической ценностью. Согласно новым исследованиям² для них принимают следующие формулы:



б) Изоцианины (см. нижеприведенную формулу) — это крас-

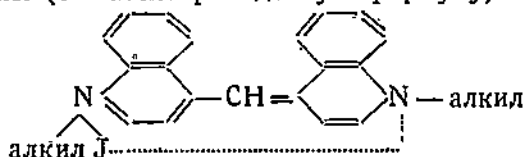


¹ Scheibe, Rosner, Ber. 53, 2664 (1920). Scheibe, Ber. 54, 786 (1921); 56, 137 (1923). Scheibe, W. Fischer, Ber. 59, 502 (1926). Герм. пат. 154448 [M], F. 7, 326.

² Герм. пат. 154448 [M], F. 7, 326. Kaufmann, Strübing, Ber. 44, 690 (1911). Decker, Kaufmann, J. pr. Ch. (2) 84, 239 (1911). W. König, Ber. 55, 3293 (1922). Mills, Ordish, J. chem. Soc. Lond. 1928, 84.

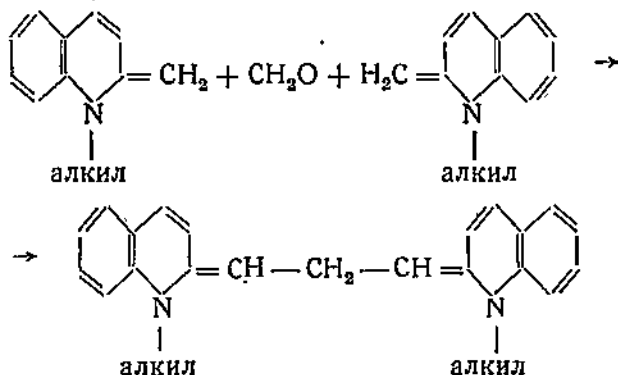
ные красители, сенсibiliзирующие в области желтого и оранжевого цвета. Сюда относятся: пинавердол (6-метил-1,1'-диметилизоцианиниодид) [I. G.], ортохром (6-метил-1,1'-диэтилизозианиниодид) [I. G.], пинахром фиолетовый (6,6'-тетраметил-диамино-1,1'-диэтилизозианиниодид) [I. G.], пинахром (6,6'-диэтокси-1,1'-диэтилизозианиниодид) [I. G.]. Это — сенсibiliзаторы, имеющие большое значение.

в) Цианины (см. нижеприведенную формулу) — это



синие красители, сенсibiliзирующие в области желтого и красного цветов: сюда относятся хинолиновый синий (1,1'-диамилцианиниодид) [I. G.], этилцианин — диэтильное производное [I. G.] и этилцианин Т (6,6'-диметил-1,1'-диэтилцианиниодид) [I. G.]. Цианины вуалируют пластинки.

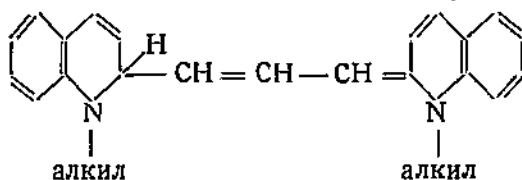
Главнейшими методами получения для красителей с $n = 1$ являются следующие: для карбоцианинов — конденсаций двух хинаяльдингалогеналкилатов с добавкой формальдегида или с применением эфира ортомуравьиной кислоты (наиболее важный метод) или наконец с применением дифенилформамидина. Метод получения дицианинов основан на применении 1 моля лепидингалогеналкилата и 1 моля хинаяльдингалогеналкилата с прибавлением вышеозначенных веществ. Метод получения криптоцианинов основан на конденсации 2 молей лепидингалогеналкилатов с теми же веществами. Строение соединений было окончательно установлено Милльсом и Гамером¹. Течение реакции по Кёнигу² следующее:



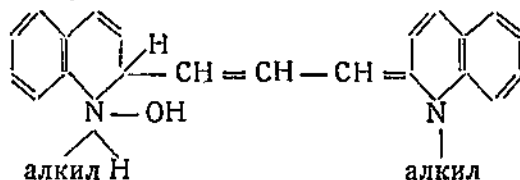
¹ Mills, Hamer, J. chem. Soc. Lond. 117, 1550 (1920).

² W. König, Treichel, J. pr. Ch. (2) 102, 71 (1921). W. König, Ber. 55, 3293 (1922); там же приводятся дальнейшие ссылки на литературу и обсуждаются вопросы, относящиеся к номенклатуре.

Полученное соединение таутомерно со следующим:

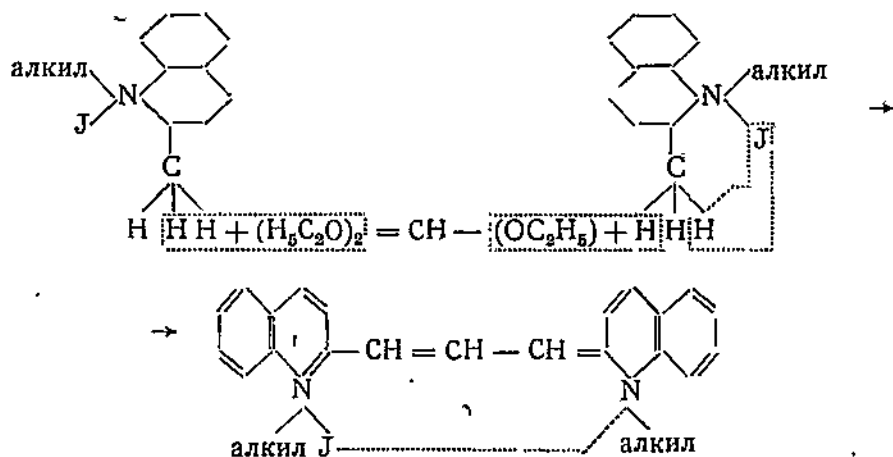


Это соединение как циклический амин с сильной аминогруппой вступает с водой в равновесие, при котором образуется дигидрохинолиновое производное



При избытке метиленового основания оно дегидрируется; дегидрированное основание образует соль красителя.

Весьма важным методом получения с применением эфира ортомуравьиной кислоты (метод можно сильно варьировать) является следующий:



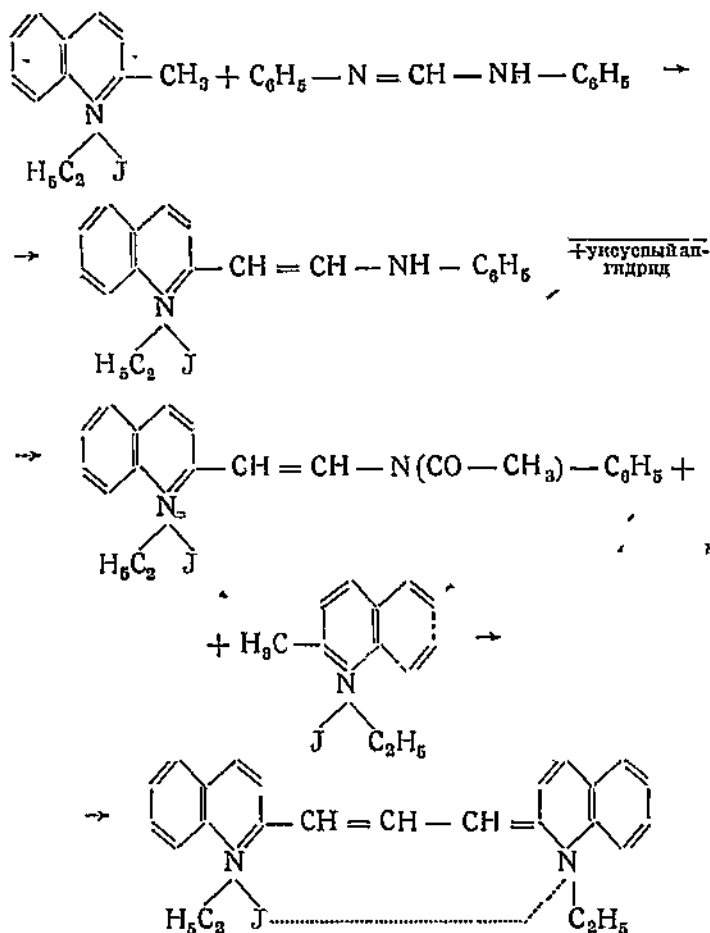
Механизм реакции ¹ сходен с механизмом конденсации с формальдегидом.

Наконец подобные же красители можно синтезировать конденсацией с дифенилформамидином ²; при этом предполагают

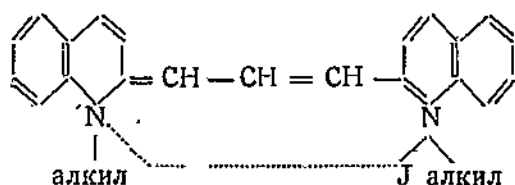
¹ W. König, Ber. 55, 9293 (1922).

² Авст. пат. 344409 [I. C. I.], Ch. Zbl. 1931, I, 3297.—Ogata, Ch. Zbl. 1932, II, 711.

следующий ход реакции:

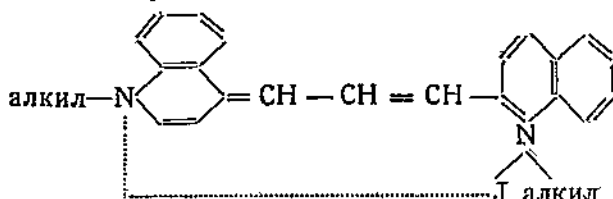


г) Карбоцианины (см нижеприведенную формулу) — это



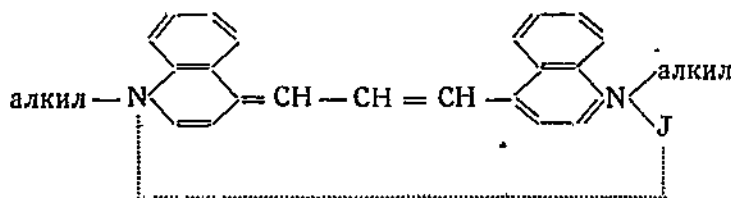
красные и синие красители, сенсibilизирующие в области оранжевого и красного цвета. Сюда относятся: пинацианол (1,1'-диэтилкарбоцианинхлорид [I. G.], пинахромсиний (6,6'-диэтоксидиэтилкарбоцианиниодид) [I. G.] и пинацианол синий (1,1'-диэтил-β-нафтокарбоцианиниодид) [I. G.]

д) Дицианины (см. нижеприведенную формулу) — это

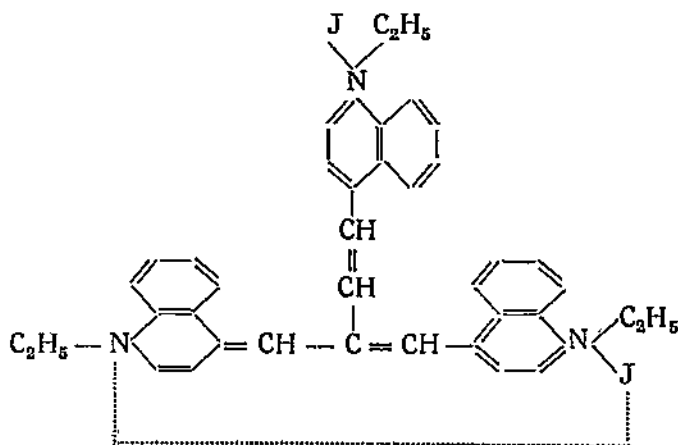


синие красители, сенсibiliзирующие в еще более красной части спектра, чем карбоцианины. Сюда относятся: дицианин (2,6,4',6'-тетраметил-1,1'-диэтилдицианиниидид) [I. G.], дицианин А (2,4-диметил-6,6'-диэтокси-1,1'-диэтилдицианиниидид).

е) Кристоцианины являются красителями, сенсibiliзирующими в красной и инфракрасной части спектра. Кристоцианин [Kodak] имеет формулу [алкил = C_2H_5]:



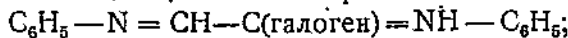
Руброцианин [I. G.] идентичен с ним. Аллоцианин [I. G.] идентичен с новым цианином [Kodak]; он имеет максимум при $8300 \text{ \AA}$ и следующее строение ¹:



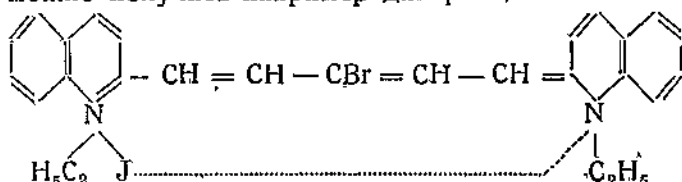
¹ Angerer, Wissenschaftliche Photographie, стр. 53. Veröff. Lpz. d. wissenschaft. Zentrallab. d. Photogr. Abt. AGFA, т. I, стр. 67, Leipzig: S. Hitzel, 1930. Brooker, Hamer, Mees, Phot. Ind. 31, 1064 (1933); там вышеприведенная формула указана как вероятная.

В инфракрасной части он сенсibiliзирует еще дальше, чем криптоцианин.

Методом получения красителей с $p=2$ является; например, реакция ¹ с α -галогидо- β -анилиноакролеинанилом

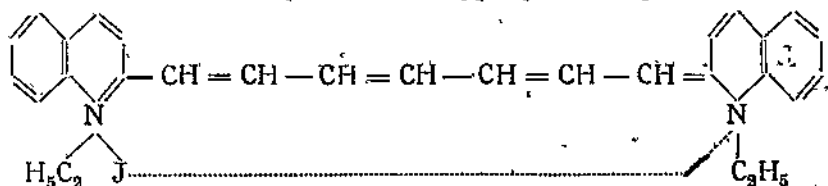


при этом можно получить например дикарбоцианин:

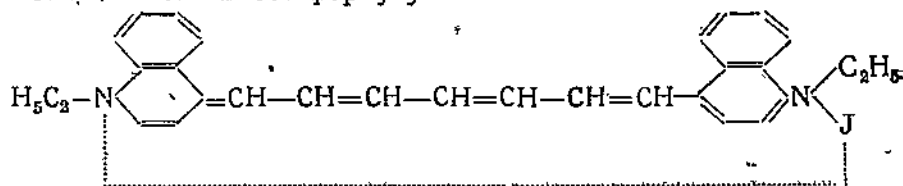


У этого красителя максимум поглощения лежит около $920 \text{ \AA}$, т. е. сенсibiliзирующая способность смещается в сторону красного на $1030 \text{ \AA}$ в сравнении с красителями с $p=1$.

Красители с $p=3$ (трикарбоцианины) получают например из глютакондиальдегиданилида с хинальдиниодэтилатом ² и являются сенсibiliзаторами для инфракрасных лучей например:



Ксенацианин ³ имеет формулу:



и максимум при $9400 \text{ \AA}$.

Необходимо заметить, что пиридиновые красители ⁴ до сего времени не имеют значения, так же как и красители из производных акридина и аценафтпиридина ⁵, и наконец красители из хиназолина ⁶.

¹ Beattie, Heilbron, Irving, J. chem. Soc. Lond. 1932, 260; см также W. König, Ber. 55, 3293 (1922).

² Герм. пат. 354826 [Ilford Ltd.], Ch. Zbl. 1932, 1, 330. Fischer, Hamer, J. chem. Soc. Lond. 1933, 189.

³ Brooker, Hamer, Mees, Phot. Ind. 31, 149, 1102 (1933). Fuchs, Ch. Ztg. 57, 853 (1933). Dieterle, Dürr, Zeh, Z. wiss. Phot. 32, 145, 19 (1933).

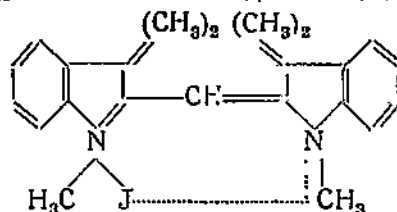
⁴ Rosenhauer, Barlet, Ber. 62, 2724 (1929). Hamer, Kelly, J. chem. Soc. Lond. 1931, 777.

⁵ Hamer, J. chem. Soc. Lond. 1930, 995.

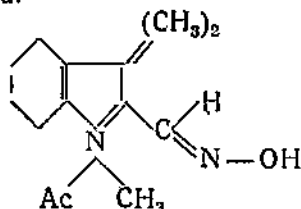
⁶ Hamer, Heilbron, Reade, Walls, J. chem. Soc. Lond. 1932, 251.

3. Индолеениновые красители.

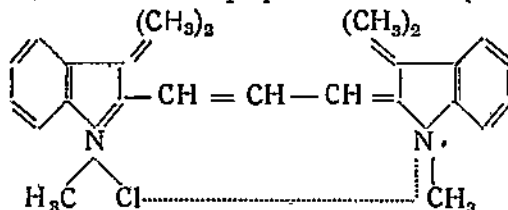
Красителем с $n = 0$ является индолеениновый желтый ¹



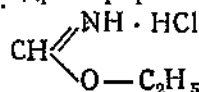
получаемый из метиленового основания триметилениндолеенин-метилата с азотистой кислотой; при этом как промежуточный продукт можно изолировать соль 1,3,3-триметил-2-формоксимииндолеенина:



Ближайшим высшим гомологом с $n = 1$ является индолеениновый красный, 1,3,3,1',3',3'-гексаметилендокарбоцианиниодид, который идет в продажу под названием астрафлюксина FF, а хлорпроизводное — как астрафиолетовый В [I. G.]



дающий на хлопке яркий красный оттенок подобно трифенилметановым красителям. Для получения этих красителей находят применение также хлоргидрат форминоэтилового эфира ²:



Наконец описаны также такие же красители ³ с $n = 2$ и $n = 3$, дающие зеленовато-голубые тона. Значение этой группы красителей лежит таким образом не в области оптической сенсбилизации, а основано на их красящих свойствах.

¹ W. König, Ber. 57, 685 (1924). Герм. пат. 459616, F. 16, 864. Kuhn, Winterstein, Balser, Ber. 63, 3176 (1930).

² Швейц. пат. 138593 [Ciba], Ch. Zbl. 1930, II, 1615. Англ. пат. 834706 [Ciba], Ch. Zbl. 1931, II, 1200.

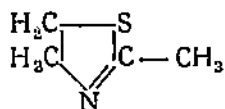
³ Англ. пат. 853889 [I. C. I.], Ch. Zbl. 1931, II, 3669. Герм. пат. 499967 [I. G.], Ch. Zbl. 1930, II, 2061; напротив, в фр. пат. 789818 [I. G.] (Ch. Zbl. 1933,

Пирроловые красители отличаются от индолениновых точно так же, как пиридиновые красители, как низшие гомологи отличаются от хинолиновых.

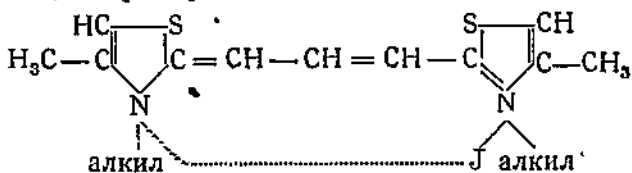
Эти красители, имея впрочем циклический характер связи, находятся в красящих веществах крови и листьев, о чем подробнее будет сказано во втором томе. Пирроловые красители имеют значение также и для фотохимии.

4. Тиазоловые красители

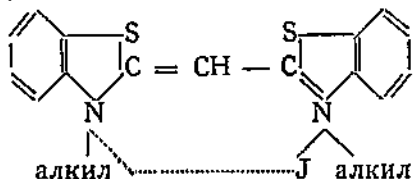
Красители этой группы получают из соединений ряда тиазола¹, тиазолинов



и бензтиазолов, например:

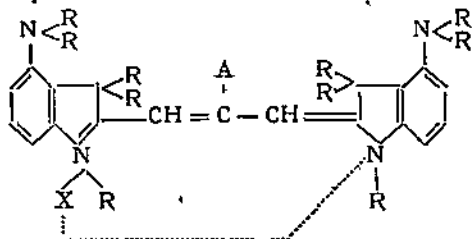


5



Для случая $n=0$ они могут быть получены из тиоизоцианинов и тиоцианинов, отчасти с применением реакции индоленина желтого с азотистой кислотой и в последнее время — посредством

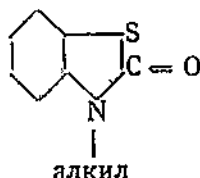
1, 3035) краситель строения:



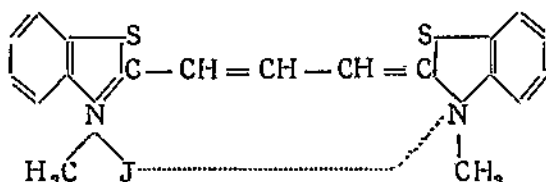
красный сенсibilизатор. Фр. пат. 742930 [I. G.] говорит об антраценовых производных и т. д. Ch. Zbl. 1933, I, 4092.

¹ Fischer, Hamer, J. chem. Soc. Lond. 1930, 2502. Фр. пат. 718471 (Kodak-Patné), Ch. Zbl. 1932, I, 2415. Am. nat. 1846302 [Eastman Kodak C^o], Ch. Zbl. 1932, I, 2802.

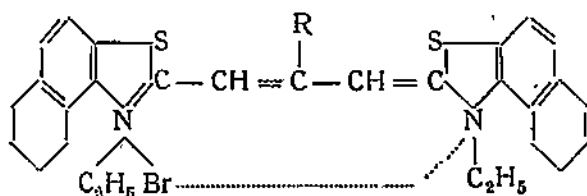
удивительной реакции¹ при действии метилмагнийиодида на тиазолон:



При $n=1$ должны получаться тиокарбодианины, к которым относится и тиазолпурпур:



Ценные сенсibilизаторы были получены из производных нафтогтиазола²; например при $n=1$ с ортоэфирами карбоновых кислот получают красители следующего строения:



где R = алкилу, арилу или аралкилу более чем с 1 атомом углерода. Эти красители вызывают цветовую чувствительность между 5 200 и 6 900 Å.

Для случая $n=2$ красители получаются из бензтиазола с β -этоксиметилакролеинацетатом³. В литературе имеются примеры⁴ также и для случая $n=3$.

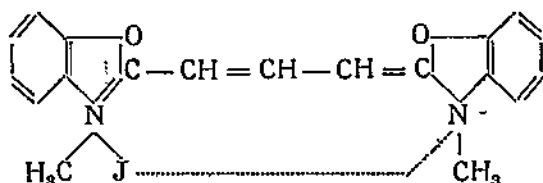
¹ König, Kleist, Götz, Ber. 64, 1664 (1931).

² Фр. пат. 689246 [Kodak-Pathé], Ch. Zbl. 1930, II, 3891. Фр. пат. 712995 [Kodak-Pathé], Ch. Zbl. 1932, I, 172. Sedlaczek, Phot. Ind. 30, 413 (1932). Англ. пат. 369236 [Ilford Ltd.], Ch. Zbl. 1932, II, 1375, (синтез с помощью карбоновых кислот). Англ. пат. 380140, 378870 [Kodak], см. также фр. пат. 729097/99, Ch. Zbl. 1933, I, 1722 и след. + фр. пат. 713047 [Kodak], Ch. Zbl. 1933, I, 2207. Фр. пат. 73812. [I. G.], Ch. Zbl. 1933, I, 2207. Фр. пат. 740533 [I. G.], Ch. Zbl. 1933, I, 3035. Фр. пат. 734200 [I. G.], Ch. Zbl. 1933, I, 868.

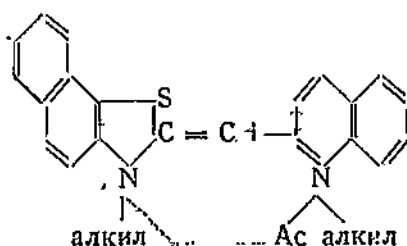
³ Англ. пат. 394537 [I. G.], Ch. Zbl. 1933, II, 2089.

⁴ Англ. пат. 351155 [Ilford Ltd.], Ch. Zbl. 1931, II, 2791, Fischer, Hamer, J. chem. Soc. Lond. 1933, 189.

Упомянем еще об оксазоловом желтом, как представителе оксазоловых красителей:

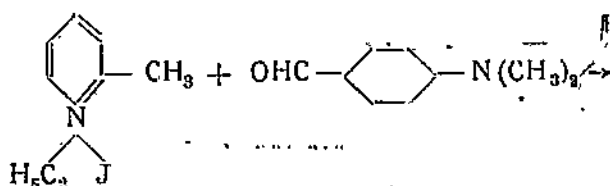


Среди них в настоящее время также открыты сенсibilизаторы, например 2,2'-диалкилоксакарбоцианинхлорид¹. Кроме того были получены селеназоловые² красители. Конечно можно получать в любом количестве красители также и смешанного строения³, например следующий:



5. Стириловые красители

Эти красители получаются взаимодействием например 2- или 4-метилзамещенного пиридинового производного (или любого другого гетероциклического соединения) с *o*- или *p*-диметиламинобензальдегидом⁴, например:

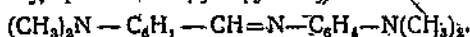


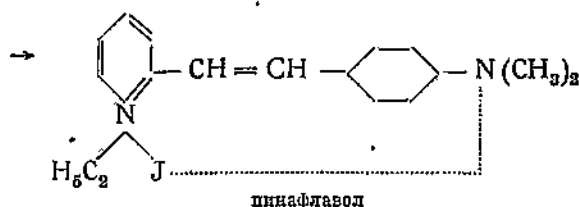
¹ Герм. пат. заявка, 44209 [Ilford Ltd.].

² Фр. пат. 741572 [Kodak-Pathé], Ch. Zbl. 1933, II, 3806; Англ. пат. 392410 [Kodak], Ch. Zbl. 1933, II, 1933. Фр. пат. 42245 [I. G.], доп. к пат. 730966, Ch. Zbl. 1933, II, 1960. Фр. пат. 42256 [I. G.], доп. к пат. 784200, Ch. Zbl. 1933, II, 1960.

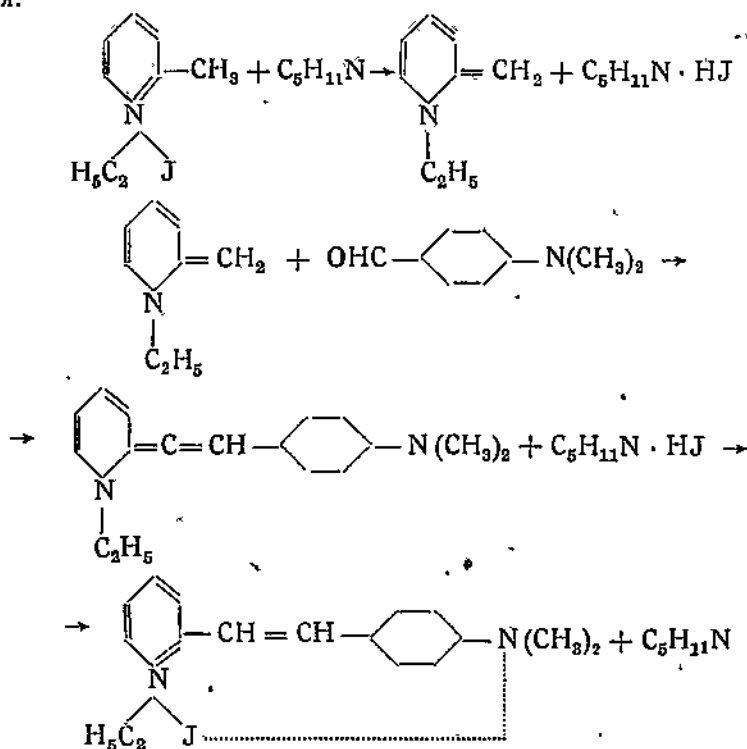
³ Фр. пат. 713486 [Kodak-Pathé], Ch. Zbl. 1932-I, 172; Англ. пат. 370388 [Ilford Ltd.], Ch. Zbl. 1932, II, 1528. Англ. пат. 855693 [I. C. I.], Ch. Zbl. 1931, II, 3273 (там же приведены основные синие красители для танированного хлопка). Фр. пат. 729617, 729634 [I. G.], Ch. Zbl. 1932, II, 1874/5. Англ. пат. 385920 [Kodak], Ch. Zbl. 1933, I, 2459.

⁴ Конденсация *p*-диметиламинобензальдегида с *p*-аминодиметиланилином приводит к азометиновому красителю — рубифуксину:

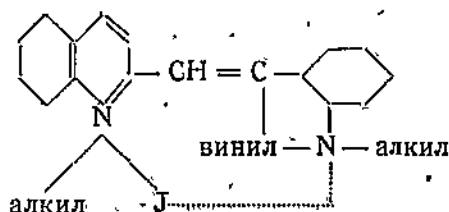




при этом необходимо присутствие пиперидина. Механизм реакции можно объяснить также с помощью метиленового основания:



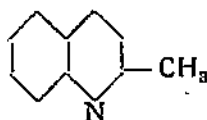
Красители, полученные таким образом, очень немногим отличаются от группы изоцианинов, а именно: у них другое положение азота в молекуле, и у изоцианина за счет винильной группы происходит замыкание кольца;



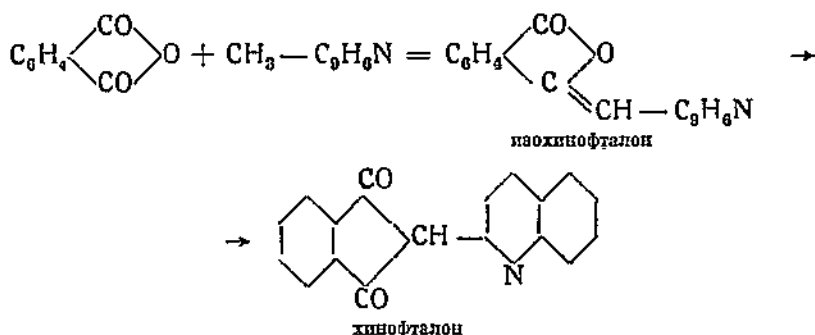
Пинафлаво́л является первым зеленым сенсбилизатором. Пантохром (Люмьер) представляет собою продукт конденсации *p*-диметиламинобензальдегида с 6-диметиламинохинолинидиометилатом. Введение нитрогруппы в положение 3 бензольного ядра вместо диметиламинной группы, стоявшей в положении 4, приводит к пинакриптолу, десенсибилизатору. Пинакриптоловый желтый [I. G.] представляет собою 6-этоксипроизводное (замещенное в хинолидиновом ядре). Замечается, что красители, находящиеся в настоящее время в продаже, часто заменяются родственными им продуктами.

ДОПОЛНЕНИЕ. ХИНОЛИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ КРАШЕНИЯ

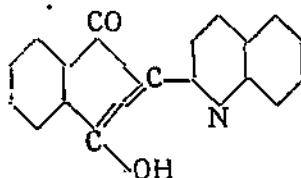
Хинолиновый желтый. При действии фталевого ангидрида на хинолидин



в присутствии хлористого цинка образуется хинофталон, Эйбнер нашел, что реакция идет в две стадии:



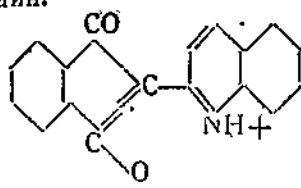
По Куну¹ такое соединение, как хинофталон, должно быть бесцветным, и он, отбрасывая приведенное предположение, приписывает ему энольное строение:



потому что при метилировании получается продукт, у которого нельзя обнаружить метоксигрупп. Отсюда он предполагает, что

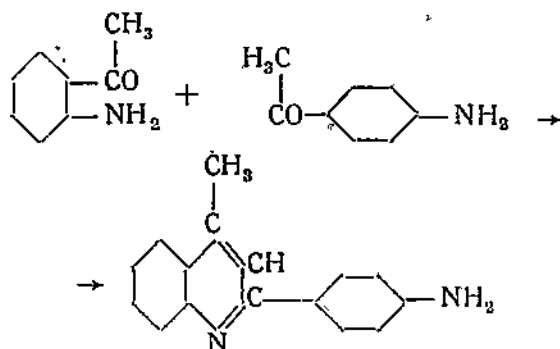
¹ Kuhn, Naturwiss. 20, 618 (1932).

метильные группы стоят у азота, и он рассматривает хинолиновый желтый как бетаин:

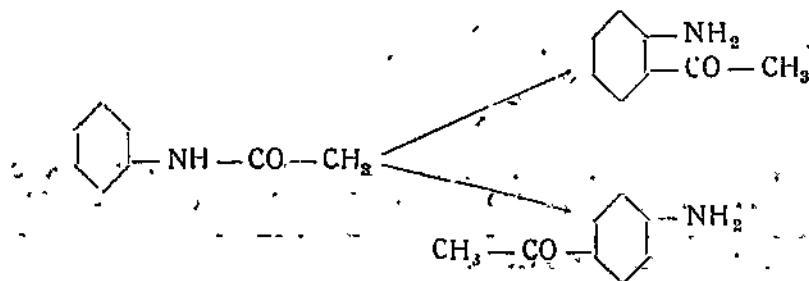


Обработкой дымящей серной кислотой хинофталон переводится в сульфокислоту (смесь моно- и дисульфокислот), которая окрашивает шерсть в исключительно красивый, но не светопроочный, зеленовато-желтый цвет (хинолиновый желтый, растворимый в воде). Хинолиновый желтый, растворимый в спирте, представляет собой растворимое в спирте основание. Хинолиновый желтый КТ [Бу] является прочнейшим к свету производным 6-хлорхинолина.

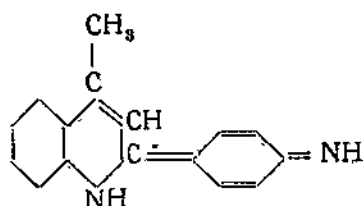
Флаванилин. Этот краситель образуется при нагревании ацетанилида с хлористым цинком до 250—270°. Его сульфокислота дает на шерсти зеленовато-желтую окраску. Строение доказывается произведенной О. Фишером конденсацией *о*- и *р*-аминоацетофенона в флаванилин:



Поэтому следует предположить, что ацетанилид при действии цинка переходит в оба эти основания:



Формула не объясняет возникновения цветности у соединения и может быть ее целесообразнее изменить на следующую:



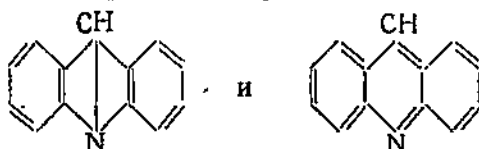
Флаванилин S является сульфокислотой. Краситель не имеет технического значения.

АКРИДИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Строение

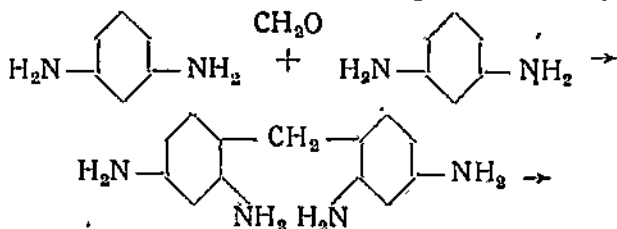
Акридиновые производные более интенсивно окрашены в желтый цвет, чем хинолиновые, вследствие включения еще одного бензольного ядра. Поэтому как красители они имеют большое значение.

Для объяснения строения¹ акридинов имеются две формулы:



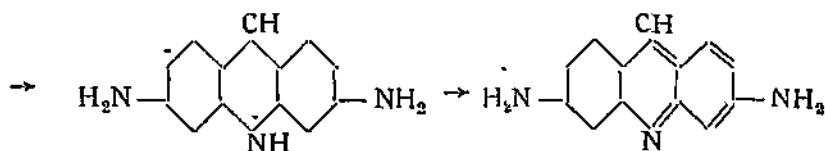
Невозможно сделать абсолютно верного выбора между „мостиковой“ связью и *о*-хиноидной связью. Все же вследствие сходства с антраценом и феназинами следует принять во внимание *о*-хиноидную формулу, тем более что здесь возможно, как и у антрацена, присоединение металла к двойной связи. Интересно отметить сильную флуоресценцию всех акридиновых производных. Сам акридин, составная часть каменноугольной смолы, не применяется для получения красителей. Интерес представляют только аминсоединения².

Акридиновые производные получают главным образом конденсацией альдегидов с 2 молекулами *m*-диамина в присутствии минеральных кислот. При этом альдегидный остаток входит в *p*-положение к одной и в *о*-положение к другой аминогруппе. Полученные таким образом производные дифенилметана отщепляют при нагревании аммиак и переходят в дигидроакридины, которые окислением могут быть переведены в красители, например:



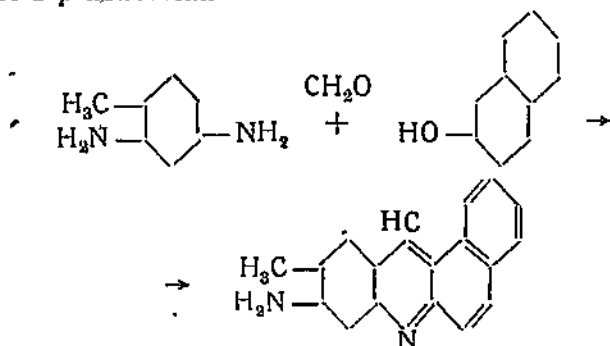
¹ О строении акридиновых красителей см.; К е г т а п п, Апп. 414, 181 (1917), где отдается предпочтение *о*-хиноидной формуле.

² Сюда относятся красители, производные от акридона, которые одновременно являются производными антрахинона.



При применении бензальдегида получаются фенилакридины.

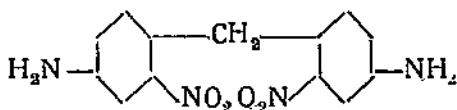
Моноаминоакридины образуются при действии альдегидов на такие смеси, как *m*-диамины и 2-нафтол или на амины, замещенные в *p*-положении:



Основные акридиновые красители имеют значение в красочной промышленности для крашения кожи. Неудобством является их плохая растворимость в воде; с этим неудобством борются переводом их в тетрааммониевые основания или же алкилированием аминогрупп (яркий фосфин [G], аурососфин [A], корифосфин [By]).

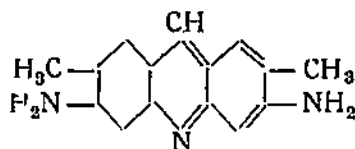
Отдельные представители

3,6-Диаминоакридин получается восстановлением следующего соединения:

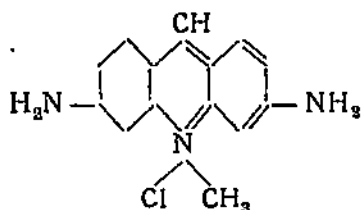


с последующим нагреванием или из *m*-фенилендиамина, глицерина и щавелевой кислоты при нагревании с хлористым цинком. Он нестойк к щелочам, но уже обладает слабым действием на трипанозомы.

Акридиновый желтый [L] образуется действием формальдегида или муравьиной кислоты на *m*-толуилендиамин:

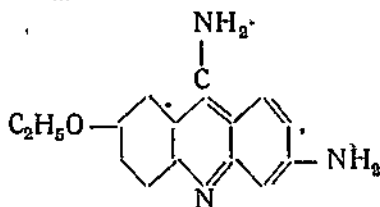


Ауразин [By] представляет собою муравьинокислую соль акридинового желтого (употребляется вместо аурамина); трипфлавин представляет хлорид 3,6-диамино-10-метилакридиния (антисептическое средство и лекарство против сонной болезни):

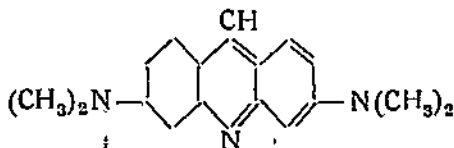


Благодаря алкилированию азота действие сильно повышается по сравнению с 3,6-диаминоакридином.

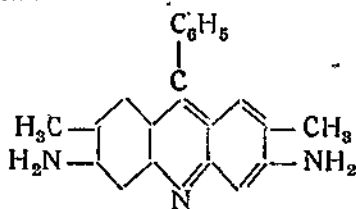
Следующий краситель, служащий также в качестве лекарства, — 2-этоксиг-6,9-диаминоакридин [M]. В продажу он поступает под названием риванола:



Акридиновый оранжевый NO [L] или эйхризин 3R [B] или родулиновый оранжевый N [By] получается из *m*-аминодиметиланилина:

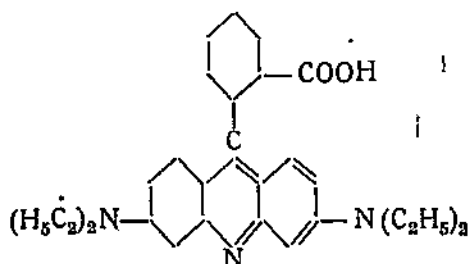


Он обладает незначительной светопрочностью, как и бензофлавин, который получается из *m*-толуилендиамин конденсацией с бензальдегидом:

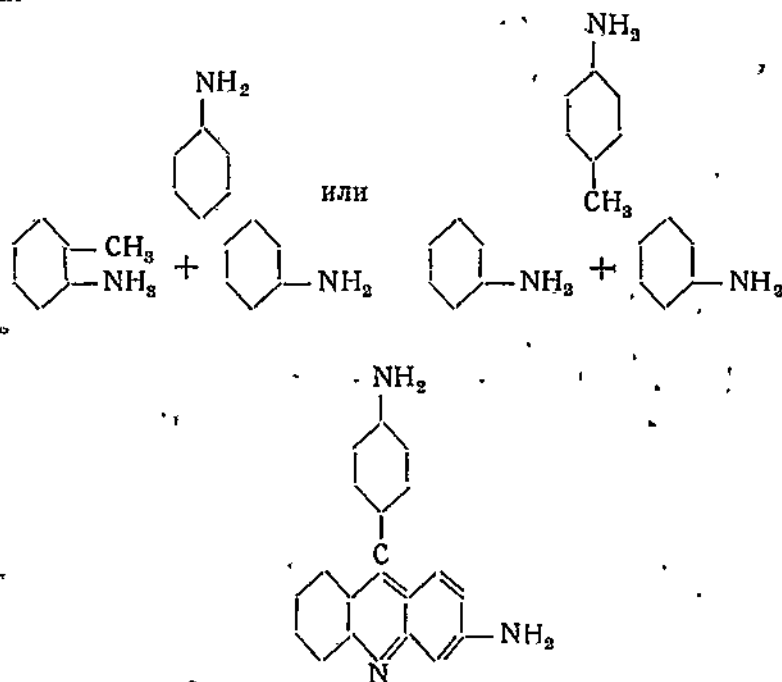


Подобное строение имеет и акридиновый оранжевый R [L].

Если вместо бензальдегида применить фталевый ангидрид, то получается флавеозин, строением подобный родамину:

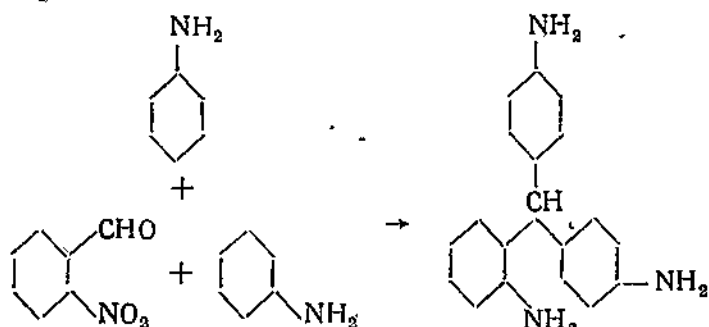


Хразинилин, канелль OF [B], витолиновый желтый 5G или фосфин — самый старый акридиновый краситель, образующийся в качестве побочного продукта при получении фуксина. Он выделяется из маточного раствора в виде нитрата. Для получения фуксина применяются *о*-толуидин, *р*-толуидин и анилин. *о*-Толуидин или *р*-толуидин конденсируются с двумя молекулами анилина в хризанилин при участии аминогруппы:

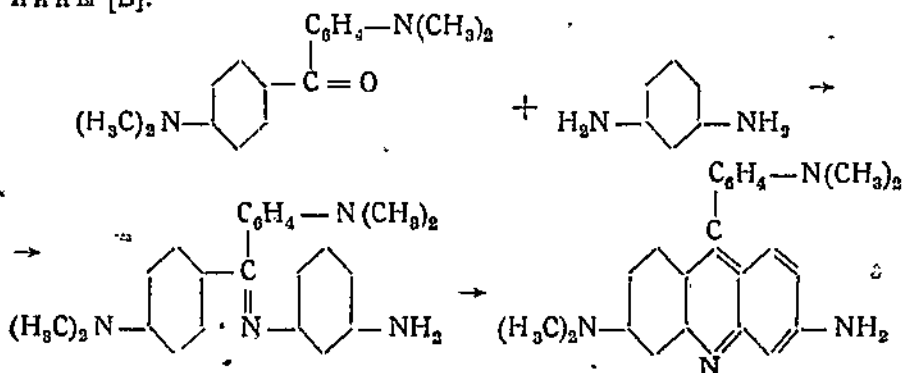


То обстоятельство, что в данном процессе *о*-толуидин образует метановый углерод, вытекает из синтеза посредством *о*-нитробензальдегида и анилина, причем получается 2-нитро-4',4''-

диаминотрифенилметан, который восстановлением переводится в 2,4',4"-триаминотрифенилметан, а последний можно превратить в хризанилин:



Вероятно при плавке на фуксин вторая не образующая метанового углерода молекула толuidина участвует в реакции вместо одной из молекул анилина, вследствие чего получается смесь оснований гомологов. Оттенок красителя оранжево-желтый. Если тетраалкилированный диаминобензофенон сплавлять с солянокислым *m*-фенилендиамин и хлористым цинком, то получают (через *m*-аминофенилаурмин) так называемые реонины [B]:

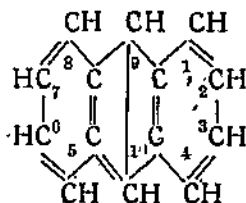


АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

ОБЩИЙ ОБЗОР

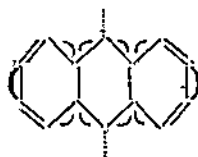
Антрацен и антрахинон

Антрацен $C_{14}H_{10}$ является углеводородом, производными которого являются все антрахиноновые красители. Способы образования производных и реакции замещения привели первоначально к такой формуле антрацена:



Положения 1-4-5-8 называются α -положениями, положения 2-3-6-7 — β -положениями; положения 9-10 называются мезо- (*ms*) или реже γ -положениями. Распределение двойных связей приводит к двум бензольным ядрам и к вышеуказанной внутренней связи в среднем ядре, которая однако не дает ясного выражения большой реакционной способности *ms*-положений.

Представления Тиеле¹ о частичных валентностях дают возможность допустить в *ms*-положениях остаточную валентность и изображать формулу антрацена без внутренней связи в центральном ядре:

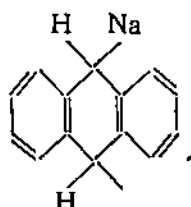


В. Шленк² кроме того показал, что в отсутствии воздуха антрацен в эфирном растворе может присоединять металличе-

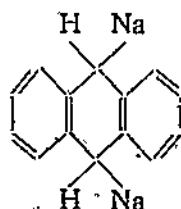
¹ Thiéle, Ann. 306, 141 (1899).

² Schlenk, Appenrodt, Michael, Thal, Ber. 47, 473 (1914).

ский натрий, давая вероятно сначала промежуточное соединение



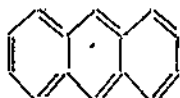
и далее образуя соединение



Так как подобная осторожная обработка едва ли в состоянии разрушить внутреннюю связь в среднем ядре, то это наблюдение объясняется или теорией Тиле или говорит в пользу формулы антрацена с одним хиноидным ядром (Армстронг)¹:



или же в пользу формулы с однообразной системой из семи сопряженных двойных связей:



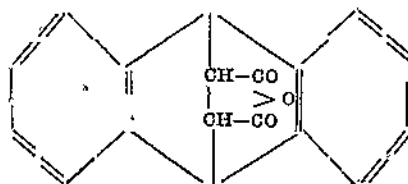
В пользу первой формулы высказывается Шолль², за последнюю на основании спектрально-химических исследований, стоит Ауверс³.

¹ Armstrong, Proc. chem. Soc. Lond. 6, 101 (1890).

² Scholl, Ber., 41, 2312 (1908).

³ Auwers, Ber. 53, 941 (1920). Auwers, Krollpfeiffer, Ann. 430, 254 (1923). см. Kehrman, Ber. 27, 3349. Hinsberg, Ann. 319, 282 (1911). Ber. 38, 2800 (1905). — K. H. Meyer, Ann. 379, 37 (1911). K. H. Meyer, Sander, Ann. 396, 133 (1913).

Дальнейшее доказательство присутствия двух пар конъюгированных двойных связей было дано Дильсом и Альдером¹ исследованиями способности присоединения антрацена например к ангидриду малеиновой кислоты:

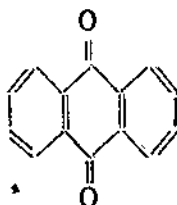


Кляр² на основании тщательного изучения считает, что среди различных форм состояния антрацена имеет место и предложенная Дильсом. Таким образом повидимому не представляется возможным объяснить все свойства антрацена одной единственной формулой³.

Антрацен получается из высококипящей фракции каменноугольной смолы. Фракцию, кипящую от 200 до 400°, подвергают сильному прессованию и полученный отпрессованный продукт обрабатывают растворителями, например пиридином, ацетоном и др., для извлечения примесей (карбазола и фенантрена) или удаляют примеси переводом их в другие соединения, которые легче отделяются от антрацена; например карбазол можно отделить в виде калиевой соли.

Очищенный таким образом антрацен представляет по крайней мере 80—90%-ный продукт и как таковой находит применение для производства антрахинона.

Антрахинон. Антрацен легко поддается окислению. Главнейшим соединением, полученным в результате окисления, является антрахинон



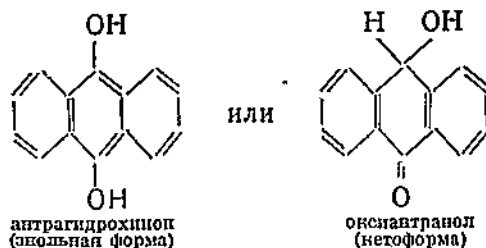
у которого 2 атома водорода в *ms*-положении замещаются каждым 1 атомом кислорода. Промежуточные ступени, которые могут получиться при окислении антрацена до антрахинона, почти все

¹ Diels, Alder, Ann. 486, 191 (1931). Ber. 64, 2116 (1931).

² Clar, John, Ber. 63, 2967 (1930). Clar, Ber. 64, 1676, 2194 (1931).

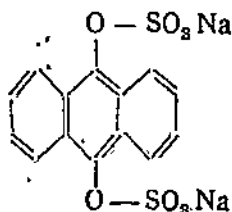
³ См. также взгляд Вильштеттера на формулу нафталина: Willstätter, King, Ber. 46, 527 (1913). Willstätter, Seitz, Ber. 56, 1407 (1923).

известны. Из них для химии красителей имеет значение антрагидрохинон¹



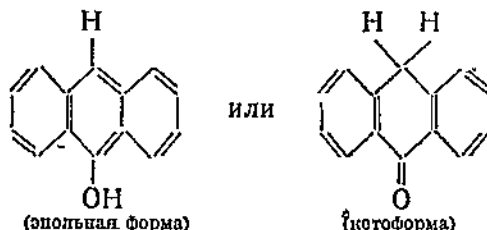
который получается из антрахинона восстановлением его цинковой пылью в присутствии щелочи или проще с гидросульфитом и щелочью. Соединения такого же строения получают при восстановлении антрахиноновых кубовых красителей.

Кроме того представляется возможным получать соли эфиров таких соединений, например с серной кислотой (индигозоли); эти соли находят широкое применение в крашении и печати². Производное, получаемое из самого антрагидрохинона, имеет следующую формулу:



и образуется восстановлением антрахинона в растворе пиридина металлами (Cu или Zn) в присутствии хлорсульфоновой кислоты³ и последующим превращением пиридиновой соли в натриевую.

Антранол



и его производные получают из антрахинона и продуктов его замещения при восстановлении оловом и соляной кислотой, металлическими порошками и серной кислотой или каталитическим путем.

¹ О продуктах восстановления антрахинона см. например. К. Н. Меуер, Апп. 379, 37 (1910).

² Подробнее относительно индигозолей см. в главе „Индигонные красители“.

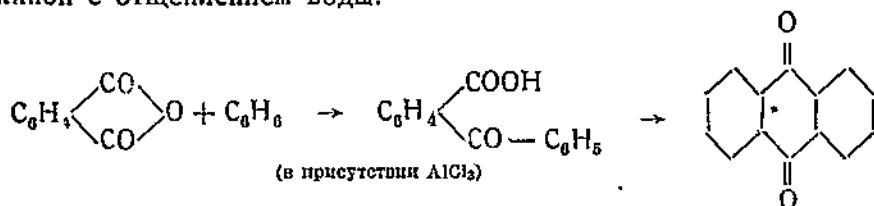
³ Герм. пат. 473471 [I. G.], F. 16, 1200.

Антранол является важным, но едва ли выделяемым промежуточным продуктом при получении бензантрона и может найти применение для получения кубовых красителей¹.

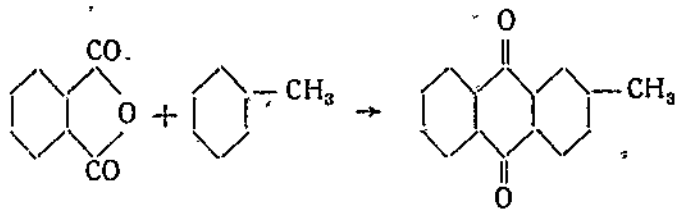
Антрахинон по своему образованию из антрацена характеризуется как дикетон. Впервые он был получен Лорано² в 1840 г. при обработке антрацена азотной кислотой. В настоящее время общепринятым методом получения антрахинона является метод, разработанный Фриче, а также Греббе и Либерманом, состоящий в окислении антрацена хромпиком и разбавленной серной кислотой. Хромовая кислота может быть регенерирована из образовавшегося хромсульфата электролитически; можно также хромсульфат продавать кожевенным фабрикам. Антрахинон очищается перекристаллизацией или перегонкой с водяным паром.

Воль³ в 1916 г. доказал, что окисление антрацена в антрахинон можно вести кислородом воздуха каталитически с помощью окиси ванадия. Выход составляет около 81% теории³. Часть антрахинона производится в настоящее время по этому способу.

Из фталевого ангидрида и бензола синтетически можно получить *о*-бензоилбензойную кислоту, превращающуюся в антрахинон с отщеплением воды:



Этот способ получил техническое значение в Америке, где было сделано наблюдение, что смола, из которой удалено антраценовое масло, мало пригодна для асфальтирования улиц. Техническое осуществление способ смог получить с падением цены на фталевый ангидрид, который начали получать каталитическим окислением нафталина (см. индиго). Кроме того этот способ нашел применение для получения β -метилантрахинона:

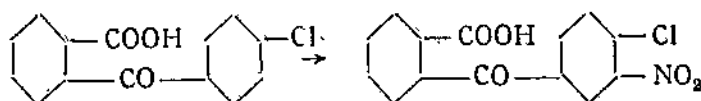


¹ Например алголевыи синий 3 GN из 1-оксннтравола, герм. пат. 242053 [M], F. 10, 532 и краситель из антрона и глиоксала, герм. пат. 453768 [I. G], F. 16, 1288.

² Герм. пат. 347610 и доп. пат. 349089, F. 14, 836 и сл. См. также ампат. 1417367 (C. o. p. o. v. e. r. a. G. i. b. b. s.), Ch. Zbl. 1923 II, 1029.

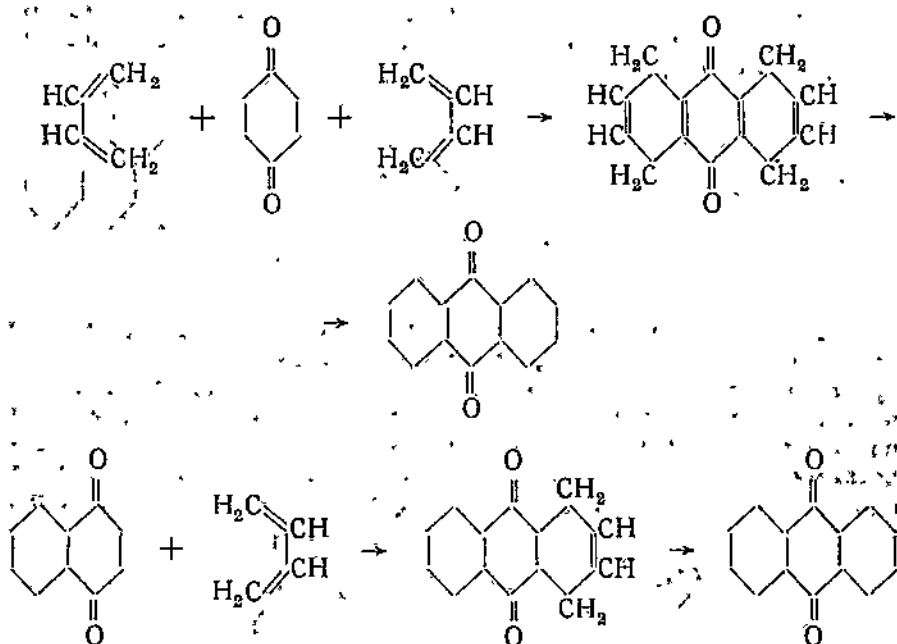
³ Senseman a. Nelson, Ind. a. Eng. Ch. 15, 521 (1923).

хинизарина и антрагаллола. При этом способе нашли применение также замещенные (например хлорпроизводные) фталевой кислоты. Ввиду того что в бензоилбензойную кислоту можно легко ввести различные заместители, например



то получение большого количества простых соединений антрахинона таким более удобным путем становится осуществимым.

Другим общим методом¹, не получившим пока еще технического значения, является присоединение бутадиена и его гомологов к бензо- или нафтохинону и переход через гидрированные продукты к антрахинону и его производным:

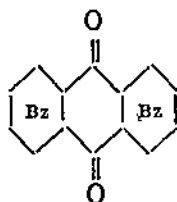


Производные антрахинона

Замещение в антрахиноне может быть осуществлено самыми различными способами. Устойчивость его ядер обуславливается наличием двух сильно отрицательных групп, которые значи-

¹ Diels u. Alder, Ann. 460, 98 (1928); Ber. 62, 2337 (1929). Герм. пат. 494433, 496393 [I. G.], F. 16, 1201 и сл., а также мн. др.

тельно повышают стойкость антраценового ядра. На основании законов замещения следует, что в антрахиноне



имеются два бензольных ядра, в каждом из которых по два соседних атома водорода замещены двумя одинаковыми отрицательными группами — карбонильными остатками. Эти две карбонильные группы могут направлять новые заместители как в α -, так и β -положение, подобно тому как фталевая кислота при нитровании и сульфировании дает смесь из 3- и 4-производных.

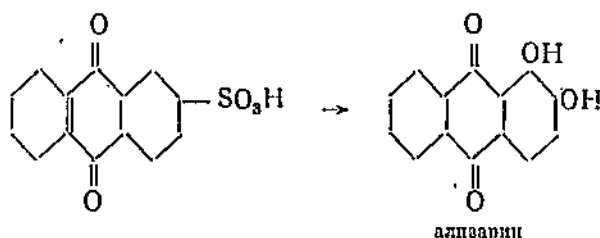
Предпочтение того или иного положения зависит поэтому от условий проведения реакций. Нитрогруппа вступает сначала в α -положение, сульфогруппа — предпочтительно в β -положение. Присутствие при сульфировании незначительного количества сульфата ртути¹ приводит однако к α -производным,

Кислотные заместители в α -положении проявляют в общем большую подвижность, вызываемую стоящей в o -положении к ним карбонильной группой. Легко происходит замена их аминок группой, алкилированной аминок группой, алкоксигруппой, а также хлором и бромом. У β -производных такое замещение проходит труднее, частью совсем не проходит или идет только под давлением. Возможность замещения обусловлена здесь карбонильной группой, стоящей в p -положении к заместителю в β -положении, так что здесь мы имеем случай, сходный с подвижностью хлора в o - и p -хлорнитробензоле.

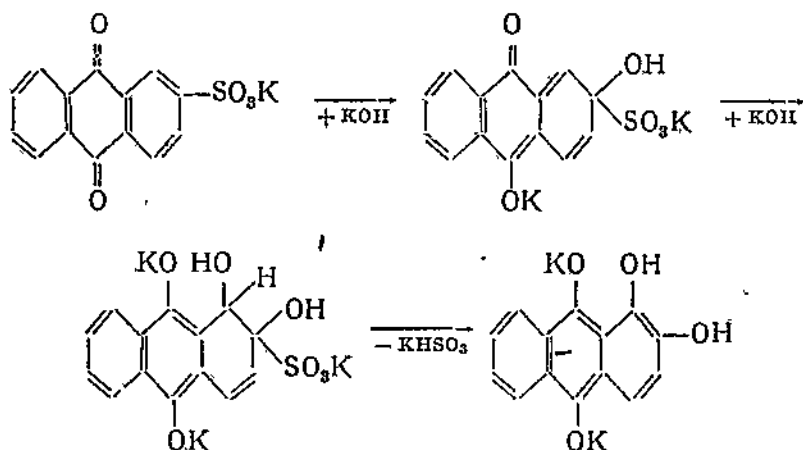
В основном вся химия полупродуктов антрахинонового ряда основана на сульфировании в α - или β -положения, в особенности потому что нитрование с образованием одного α -нитроантрахинона происходит лишь с трудом, а непосредственное хлорирование антрахинона и его производных за исключением отдельных случаев легко осуществляется только для аминопроводных. Введение галоида основано на наблюдении, что антрахиносulьфо-кислоты при обработке хлоратом натрия и соляной кислотой переходят в хлорантрахиноны с отщеплением сульфогруппы.

¹ О сульфировании в присутствии сульфата ртути см. герм. пат. 149801, F. 7, 194, — Iljinski, Ber. 36, 4194 (1903). Schmidt, Ber. 37, 66 (1904). Dün- schmann, Ber. 37, 331 (1904). Шмидт обнаружил каталитическое действие ртути благодаря ненормальностям в процессе производства ал. зарина (получение антрахинон-2-сульфокислоты), получавшимся при применении ртутьсодержащей серной кислоты из черного испанского колчедана. Относительно истории открытия см. также: Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, стр. 294, Leipzig 1929.

У производных бензола сульфогруппа легко замещается на гидроксильную при сплавлении со щелочью; в антрахиноновом ряду эта реакция не имеет такого общего применения. Гладко проходит замещение сульфогруппы на гидроксильную при нагревании под давлением с известковым молоком или с гидратом окиси бария. При сплавлении антрахинон-1-сульфоокислоты с едким кали наблюдается довольно далеко идущее расщепление молекулы с образованием бензойной кислоты и ее производных при очень незначительном выходе оксиантрахинонов. У антрахинон-2-сульфоокислоты при замещении сульфогруппы гидроксилом одновременно идут другие реакции; так, у сульфокислот со свободным соседним α -положением наряду с замещением сульфогруппы гидроксилом происходит вступление еще одного гидроксила в это α -положение например:



Для этой реакции, имеющей важное значение в технике, можно предположить следующее течение¹:



За такой ход реакции говорит то обстоятельство, что в отсутствии окислителей в плаве образуется лейкоализарин, и то, что в

¹ См. также: Schwenk, Ch. Ztg. 52, 45, 62 (1928).

условиях щелочного плава, при котором антрахинон-2-сульфокислота переходит в ализарин, не удалось установить, что 2-оксиантрахинон переходит в ализарин (неопубликованное наблюдение Р. Шмидта). Подобные же соотношения наблюдаются и для антрахинон-2,6-дисульфокислоты, где реакция идет с образованием 1,2,6-триоксиантрахинона. Интересно то обстоятельство, что 1-окси-3,7-дисульфокислота в присутствии воздуха с 35%-ным раствором едкого натра при 105° дает ализарин-3,7-дисульфокислоту, в отсутствии воздуха эквивалентные количества последней и лейкосоединение 1-оксиантрахинон-3,7-дисульфокислоты (неопубликованное наблюдение Р. Шмидта). В оксиантрахиноны, имеющие гидроксильные группы в положении-1, представляется возможным вводить дальнейшие гидроксильные группы посредством нагревания с дымящей серной кислотой (Бон, 1888, Р. Шмидт, 1889)¹ или окислением перекисью марганца и серной кислотой (Лаланд)².

Бон пришел к таким наблюдениям, исследуя продукты воздействия серной кислоты на ализарин синий (см. ниже), а Шмидт, изучая действие серной кислоты на ализарин. Вводить гидроксильные группы можно также действием серной кислоты при 180—250° с применением ртути или селена в качестве катализаторов³.

Относительно течения реакции Бона-Шмидта нужно заметить, что в качестве конечного продукта гидроксилирования получается 1,2,4,5,6,8-гексаоксиантрахинон. При этом представляется возможным установить и промежуточные стадии, потому что реакция протекает постепенно, переходя от одной ступени к другой. Следующие примеры показывают ход реакции (см. сл. стр.).

Механизм реакции изучили Шмидт с Штейном и Бамбергер⁴. Они предполагают образование псевдоформ⁵ 1-ок-

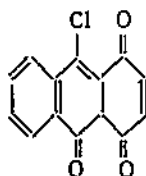
¹ См. также: Graebe, Ber. 23, 3739 (1890). Graebe, Philips, Ann. 276, 21 (1893). Schmidt, Gattermann, J. pr. Ch. (2) 44, 103 (1891).

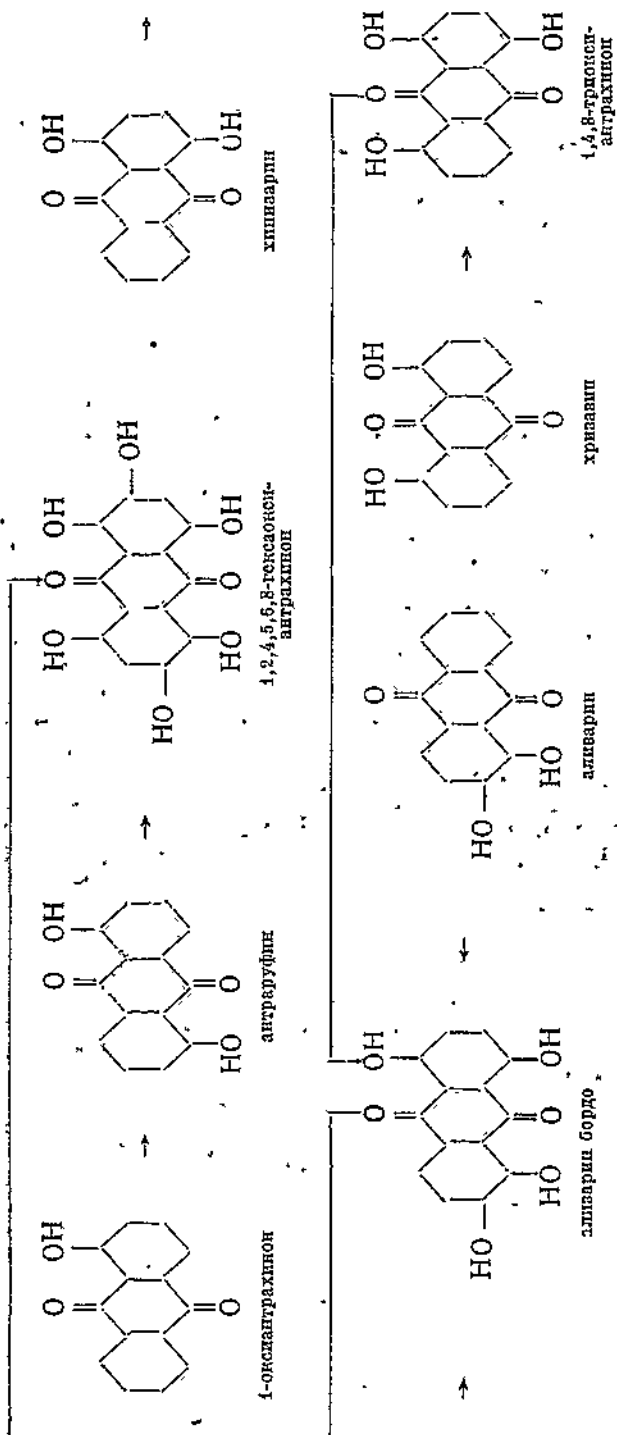
² De Lalande, C. r. Acad. Sci. Paris 79, 669 (1874).

³ R. E. Schmidt, Z. ang. Ch. 41, 44 (1928).

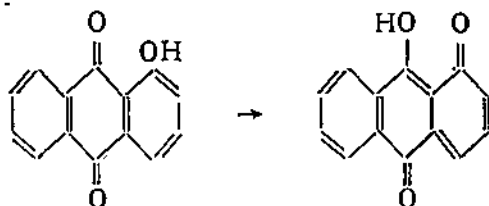
⁴ R. E. Schmidt, доклад: „О механизме гидроксилирования антрахиноновых производных высокопроцентной дымящей серной кислотой“. Химическое общество в Фрейбурге, Брауншвейг, 8/VII 1929 г.

⁵ Существование таких псевдоформ подтверждается тем, что взаимодействие псевдоформы хинизарина с анизолом приводит к тем же соединениям, как и такое же взаимодействие тионилхлорида с хинизарином. По Грину (J. Chem. Soc. Lond. 1926, 1428) им приписывается следующее строение:

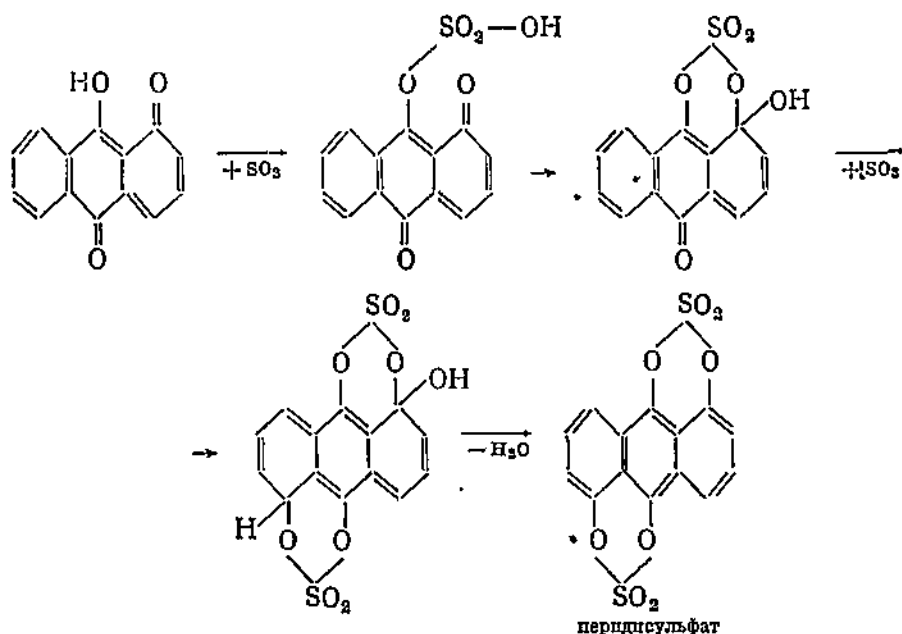




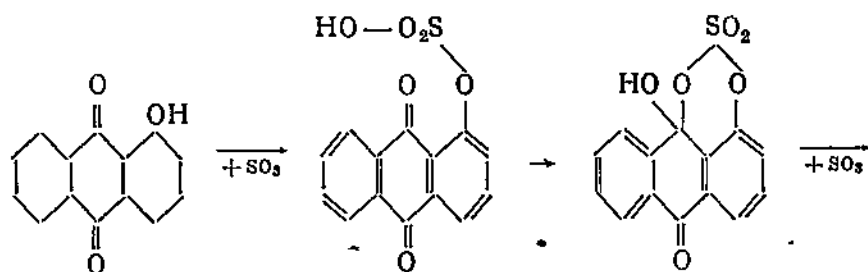
сиантрахинона, устойчивых только в олеуме, например:



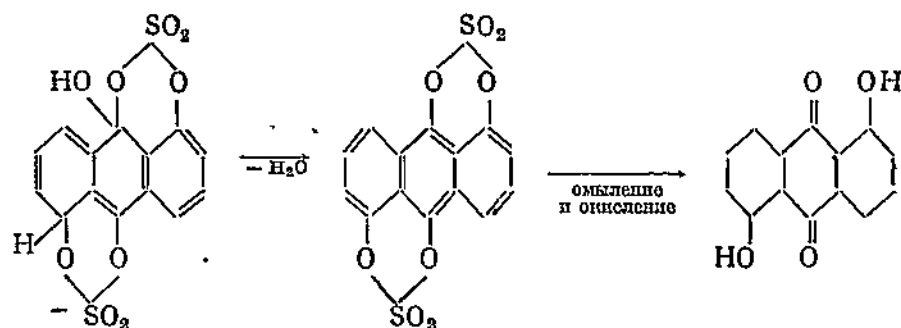
Из псевдоформ образуются так называемые перидисульфаты лейко соединений, которые можно выделить. Возможно, что здесь имеет место следующая реакция:



Образование таких соединений по Цану¹ можно представить себе также следующим образом:

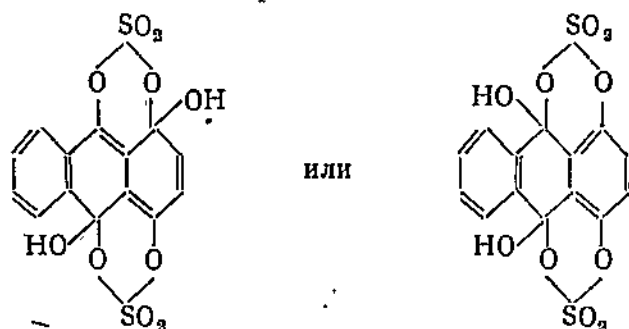


¹ Неопубликованная попытка объяснения реакции.

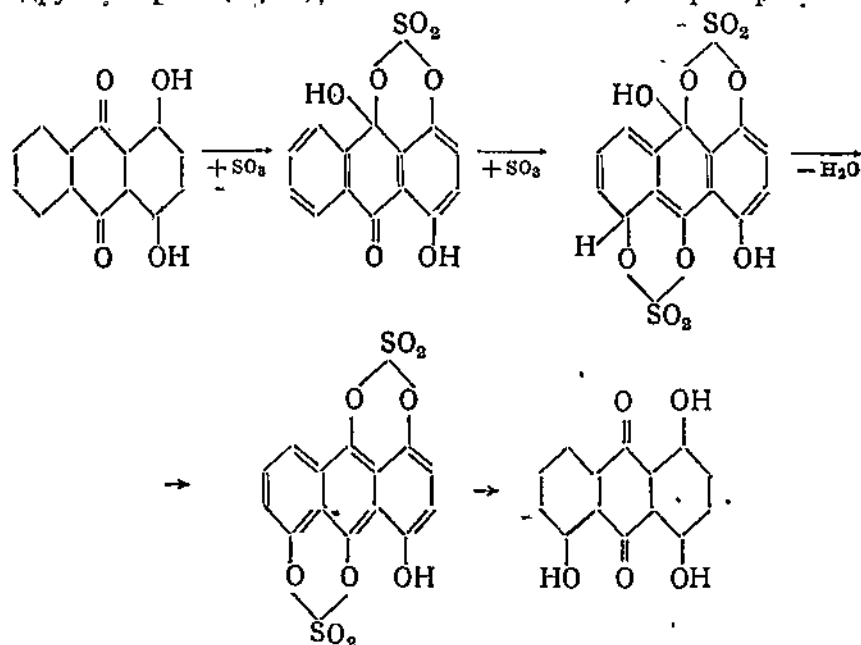


Омылением сульфата с последующим окислением из 1-оксиптрахинона получают антрауруфин.

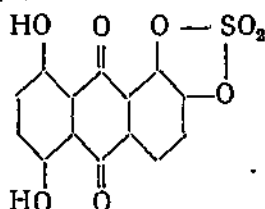
Таким образом для получения хинизарина представляются две возможности: одна—образование соединений



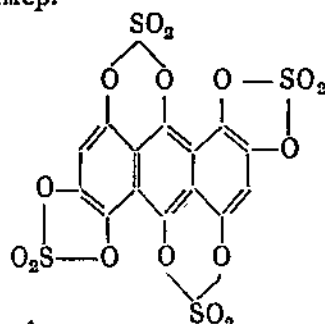
и другая — реакция, подобная вышеописанной, например:



В олеуме образуются комплексные соединения перисульфатов с окисоединениями, изолированные Шмидтом, почему реакция гидроксирования протекает с различной скоростью. Кроме того наблюдается образование эфиров серной кислоты, например для ализарина бордо:

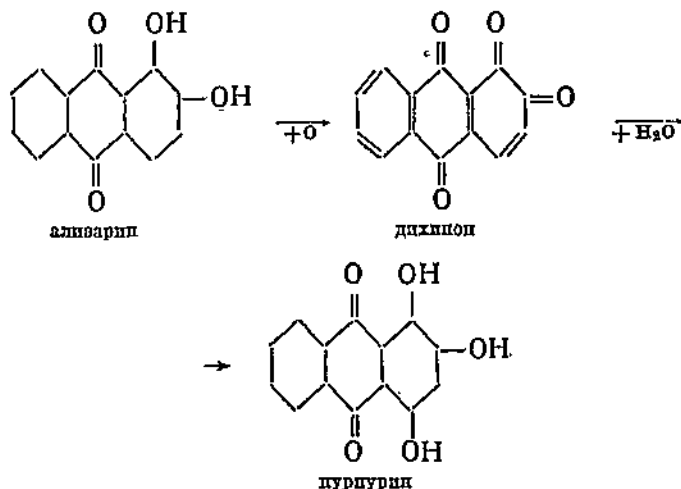


а также образование сернокислых эфиров перидисульфатов лейкосоединений, например:

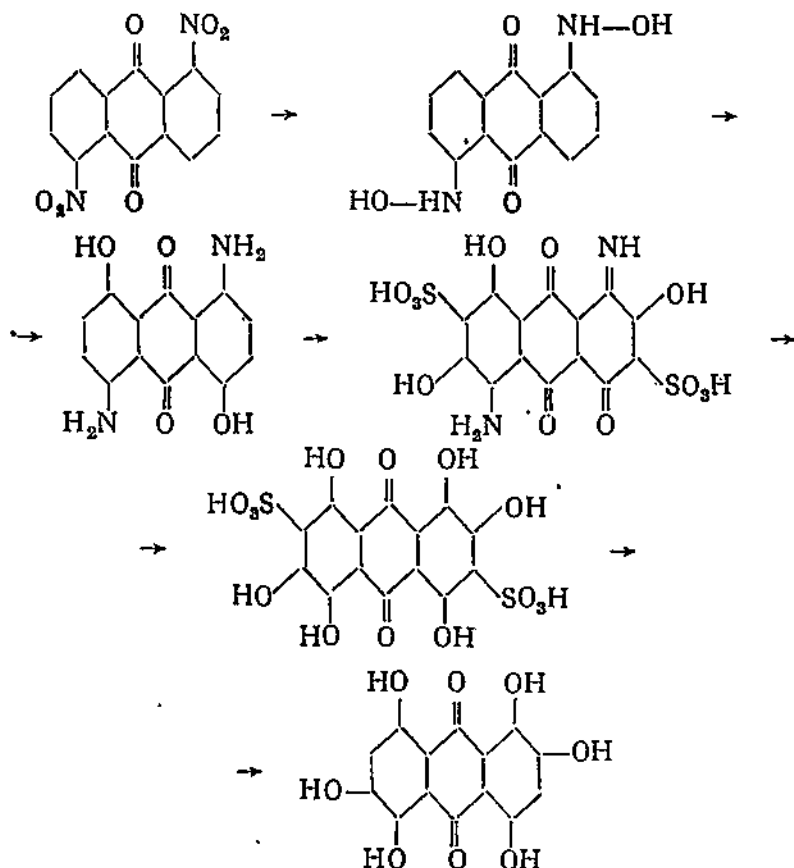


Таким образом комбинацией таких реакций в конце концов достигается последняя стадия процесса—образование гексаоксиантрахинона.

Гидроксирование с применением серной кислоты и перекиси марганца протекает по реакции Тиле-Винтера, например:



Динитроантрахиноны при нагревании с олеумом, лучше с прибавлением серы (образуется полутороакись серы S_2O_3), превращаются в полиоксиантрахиноны (Бон, Р. Шмидт). В качестве первого продукта такого воздействия из 1,5-динитроантрахинона например получают 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон, который образуется перегруппировкой получающегося вначале производного гидроксилamina¹. Дальнейшие ступени воздействия должны мыслиться, как гидроксילирование, сульфирование и окисление; при этом в качестве промежуточных продуктов образуются хинонимины. В конце концов получается 1,2,4,5,6,8-гексаоксиантрахинон:

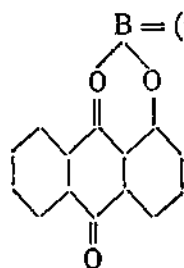


Превращение динитроантрахинона в гексаоксиантрахинон удается также и с концентрированной серной кислотой (вместо олеума) при условии прибавления к ней борной кислоты. Введение применения борной кислоты при реакциях в химии антра-

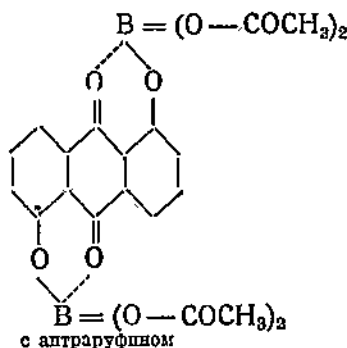
¹ R. E. Schmidt, Gattermann, Ber. 29, 2934 (1896). Ср.: Julius, Kunz, некролог, посвященный Бону, Ber. 56 A, 20, 21 (1923).

хинона является заслугой Р. Шмидта¹. Прибавление борной кислоты полезно как мера защиты от окисления, так как при этом образуются борные эфиры; последние задерживают дальнейшее окисление и делают реакцию более медленной, так что становится возможным даже выделение промежуточных продуктов. Кроме того борная кислота играет роль вспомогательного средства при реакциях конденсации например фталевого ангидрида с фенолом и серной кислотой как конденсирующим средством. Прибавление борной кислоты часто улучшает выхода. Очень ценно прибавление борной кислоты при реакциях замещения гидроксильных групп, стоящих в α -положениях, на аминокгруппы, причем течение реакции сильно облегчается. Наконец прибавление борной кислоты в некоторых случаях направляет вступающие нитро- или сульфогруппы в иное положение по сравнению с тем, которое они заняли бы в отсутствии борной кислоты.

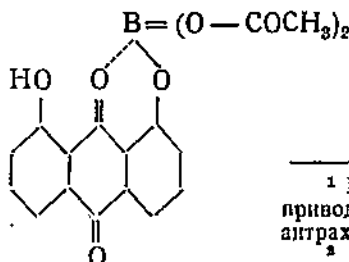
Позднее Димрот² изолировал борный эфир оксиантрахинона. Действием уксусноборного ангидрида $B(OCOCH_3)_3$ на 1-оксиантрахиноны получают борноуксусный эфир $R-O-B(OCOCH_3)_2$, который может переходить в метаборный эфир $R-O-B=O$. 2-Оксиантрахиноны не вступают в реакцию с борной кислотой. Вероятно причиной такого различия является влияние добавочной валентности. Это предположение подтверждается тем фактом, что антраруфин (1,5-диоксиантрахинон) присоединяет 2 молекулы борноуксусного эфира, в то время как хризазин (1,8-диоксиантрахинон) — только одну:



с 1-оксиантрахиноном



с антраруфином



с хризазином

¹ Dimroth, Faust, Ber. 54, 3020 (1921). Там же приводится обзор реакций с борной кислотой в химии антрахинона.

² Dimroth, Faust, Ber. 54, 3020 (1921). Dimroth, Ann. 446, 97 (1925).

Зависимость между цветом и строением у простых производных антрахинона (Р. Шмидт)¹

Цвет производных антрахинона зависит: 1) от природы заместителя, 2) от его положения, 3) от числа и взаимного расположения заместителей.

Заместители по их действию, повышающему цветность, можно расположить в следующий ряд:

H, Cl, Br, NO₂, OH, SH, NH₂, NHCH₃, NHC₆H₅.

Так в частности:

антрахинон — почти бесцветен,
1-хлорантрахинон — совсем слабожелтый,
1-бромантрахинон — слабожелтый,
1-нитроантрахинон — слабожелтый,
1-оксиантрахинон — желтый,
1-меркаптоантрахинон — оранжево-желтый,
1-аминоантрахинон — кирпично-красный,
1-метиламиноантрахинон — желтовато-красный,
1-фениламиноантрахинон — красный.

Этерификация гидроксильной группы и ацелирование² аминогруппы делают окраску более светлой.

α -Производные окрашены в более глубокий цвет, чем β -производные:

1-оксиантрахинон — красновато-желтый,
2-оксиантрахинон — зеленовато-желтый,
1-аминоантрахинон — кирпично-красный,
2-аминоантрахинон — оранжево-красный.

Незначительное углубление цветности вызывается вступлением β -заместителей в разные ядра по отношению друг к другу, более сильное углубление вызывается вступлением α -заместителей в разные ядра, наибольшее при $\alpha\alpha$ -положении заместителей в p -положении друг к другу:

2, 6-диаминоантрахинон — желтый,
1, 5-диаминоантрахинон — красный,
1, 4-диаминоантрахинон — фиолетовый,
1, 5-ди(фениламино)антрахинон — фиолетовый,
1, 4-ди(фениламино)антрахинон — зеленый.

Классификация красителей

По своему применению в крашении антрахиноновые красители делятся на 3 большие группы. В первую входят оксиантрахиноновые красители. Они являются производными 1, 2-диоксиантрахинона (ализарина) и дают на волокне, протравленном

¹ R. E. Schmidt, Bull. Soc. chim. (4), 151 (1914); Zt. ang. Ch. 41, 41, 80 (1928).

² При условии, что кислотный остаток не имеет сильных ауксохромных групп.

металлическими солями, окраски, цвет которых изменяется в зависимости от примененной протравы. Во вторую группу входят сульфокислоты окси-, amino- и оксиаминоантрахинонов, которые находят применение в качестве кислых и хромируемых красителей для шерсти. Наконец к третьей группе относятся такие антрахиноновые красители, которые находят применение в качестве кубовых красителей. Они охватывают большое число различных соединений, от простейших производных антрахинона до сложно построенных высоко конденсированных циклических соединений.

Такое деление не только правильно отражает технологические особенности, но вместе с тем соответствует ходу исторического развития химии антрахиноновых красителей.

Группа оксиантрахиноновых красителей, которая раньше имела громадное значение, в настоящее время в значительной мере потеряла таковое вследствие неудобств при применении (продолжительное кипячение суспензии красителя с протравленной хромом шерстью). В соответствии с этим кислые антрахиноновые красители для шерсти получили большое значение. Здесь легкость крашения связана с получением интенсивных выкрасок, которые в отдельных случаях приближаются к выкраскам трифенилметановыми красителями. Наконец кубовые красители — особенно наиболее прочные представители их, известные под названием индантироновых красителей — играют большую роль в современном крашении и печатании хлопка в прочные цвета; при этом иногда удается получать марки все более легко применяемой формы (супрафиксмарки [I. G.]).

Оксиантрахиноны, аминоксиантрахиноны и их сульфокислоты кроме того имеют значение для получения алюминиевых лаков, которые находят применение в качестве клеевых красок, благодаря своему красивому оттенку и большой прочности к свету.

ОКСИАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

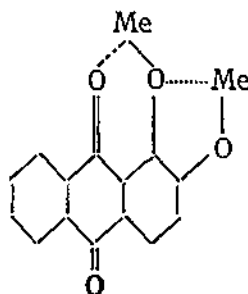
Строение

Члены этой группы и стоящий во главе ее старейший представитель — ализарин — характеризуются, если речь идет о красителях, имеющих техническое значение в качестве протравных красителей, наличием по крайней мере двух гидроксильных групп стоящих в положении 1 и 2. Либерман и Костанецкий¹ установили так называемое „правило протравности“, приписывающее характер протравных красителей вообще только тем оксиантрахинонам, которые обладают двумя гидроксильными группами, стоящими в ализариновом ядре в 1-2 положении. После ограничений, сделанных самим Костанецким, именно что и другие группы сообщают способность к протравному крашению; А. Вернеру (см. введение) удалось разрешить эту задачу в том

¹ Liebermann, Kostanecki, Ann. 240, 245 (1887).

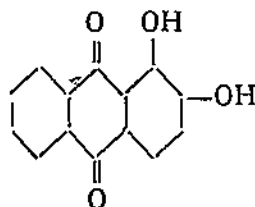
смысле, что протравные красители вообще обладают таким строением, при котором солеобразующая группа и группа, способная к образованию координационной связи с металлическим атомом, должны стоять в таком положении, чтоб оказалось возможным образование внутренней комплексной соли. Этим не оспаривается значение положения 1-2. Дальнейшие исследования принадлежат Пфейферу¹, который исследовал действие безводного четыреххлористого олова на ряд *o*-оксикетон и *o*-оксихинонов. Отсюда следует, что для образования комплексной соли решающее значение имеет гидроксильная группа, стоящая в *o*-положении к карбонильным группам, в то время как для образования нормальных солей преобладающее значение имеет гидроксильная группа, стоящая в *m*-положении.

Для ализаринового лака может иметь место такая например формула:

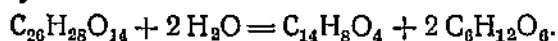


Диоксиантрахиноны

Ализарин (1, 2-диоксантахинон) обязан своим особенным значением для промышленности различным обстоятельствам. Это соединение



является ни чем иным как основным красящим веществом, находящимся в корнях марены, растения из семейства Rubiaceae, известного с древнейшего времени. Неразмолотый корень носил название „ализари“ или „лизари“; он содержит ализарин в форме глюкозида (см. том II), рубиэритриновой кислоты $C_{26}H_{28}O_{14}$ наряду с другим оксиантрахиноном — пурпурином. Рубиэритриновая кислота под действием кислот или энзимов распадается на ализарин и глюкозу:



¹ Pfeiffer, Ann. 398, 137 (1913).

Марена культивировалась главным образом во Франции и в Эльзасе и добыча ее до 1868 г. составляла 50 млн. кг корня с содержанием ализарина от 1 до 1½%¹.

В 1868 г. Греббе и Либберману удалось доказать с помощью открытого Байером метода восстановления цинковой пылью, что углеводород антрацен является основой красящего вещества марены. Из антрацена они получили антрахинон, а из него дибромпроизводное, которое при кипячении с почти безводным едким кали дало ализарин. Тожество с природным красителем² удалось легко установить, и таким образом был осуществлен первый синтез природного красителя.

Хотя этот метод и мог быть запатентован — первым был взят американский патент — 18 ноября 1868 г. — все же техническое получение ализарина было еще очень несовершенно. Совместно с Баденской анилиновой и содовой фабрикой, в особенности с Г. Каро³, изыскания продолжались. Греббе и Либберман пытались сульфировать антрахинон, но это им не удалось, так как они нагревали реакционную смесь до недостаточно высокой температуры. Каро первым подметил, что нужно нагревать свыше 200° для получения сульфокислоты, из которой при сплавлении с едким кали получается ализарин.

Патент на этот способ был заявлен в Англии 25 июня 1869 г.; одним днем позднее английский исследователь Перкин заявил патент на ту же самую реакцию. По соглашению заявителей патенты были признаны общей собственностью обоих патентовладельцев. Прусский патент нельзя было получить, „потому что в способе сульфирования отсутствовала новизна“⁴. Тогда считали, что таким путем получают антрахинондисульфокислоты, которые при обработке щелочами переходят в ализарин. На самом же деле получалась смесь β-моно-, 2,6- и 2,7-дисульфокислот, причем моносulfокислота переходила в ализарин, 1,2-диоксиантрахинон, а из дисульфокислот получались два триоксиантрахинона (флавопурпурин и изопурпурин). В 1871 г. это обстоятельство стало известно фабрикантам ализарина; в 1876 г. оно было опубликовано Перкин⁵. В 1873 г. Кох ввел сульфирование олеумом на заводе братьев Гессерт в Эльберфельде, что дало возможность вести эту реакцию при более низкой температуре. В этом случае моносulfокислота получается с лучшим выходом. Процесс получения ализарина из суль-

¹ В России начало культуры марены относится к первым годам XIX столетия. Центром этой культуры был район гор. Куба, вблизи Дербента. В 70-х годах на Кавказе культивировалась марена уже в значительных размерах. *Прим. перев.*

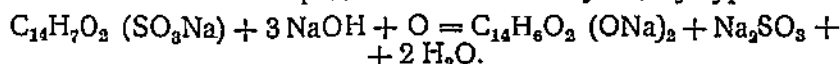
² Graebe, Liebermann, Ber. 2, 14 (1869).

³ Bernthsen, Жизнеописание Каро, Ber. 45, 1987 (1912).

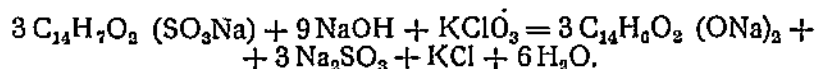
⁴ Несколько отличный метод получения описан Байером: Bayer, Gesamte Werke, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1905, стр. XVII. См. также Bernthsen, Ber. 45, 1987 (1912).

⁵ Perkin, Ber. 9, 281 (1876).

фокислоты мог быть также улучшен, так как оказалось необходимым введение кислорода согласно следующему уравнению:



Кох ввел добавку хлорноватокислого калия в плав с едким натром и самый плав стал вести под давлением, а старый способ сплавления в печах на противнях при доступе воздуха был оставлен¹:



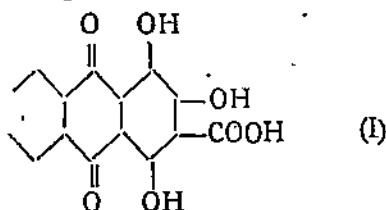
В настоящее время в качестве окислителя применяют натриевую селитру.

Ализарин идет в продажу в виде 20%-ной пасты. Однако ради экономии на фрахте половина ализарина идет в порошке. Применение 20%-ной пасты обеспечивает равномерное мелкозернистое состояние ализарина, которое требуется для получения ровной окраски на протравленном товаре в ситцепечатании, поскольку ализарин-краситель в воде почти нерастворим.

По данным Брунка в 1871 г. было изготовлено уже 15 тыс. кг, в 1872 г. — около 50 тыс. кг, в 1873 г. — 100 тыс. кг, в 1877 г. — 750 тыс. кг, в 1884 г. — 1350 тыс. кг, в 1902 г. — 2 млн. кг (100%-ного продукта). С тех пор выработка достигала 2800 тыс. кг, но в настоящее время сильно упала.

В 1870 г. цена за 1 кг в пересчете на 100%-ный продукт составляла 200 марок, в 1873 г. — 120 марок, а в 1878 г. она упала до 23 марок. В 1881 г. цена достигла предела приемлемой для того времени рентабельности. В 1913 г. цена ализарина опять поднялась с 5,25 до 6 марок, благодаря заключению ализариновой конвенции.

Получение естественного красителя из марены благодаря синтетической фабрикацией ализарина сошло на-нет. Теперь область применения естественного красителя ограничивается лишь производством крапплаков для живописи. Применение крапплака в этом случае и в некоторых других объясняется наличием в марене пурпурин-3-карбоновой кислоты (псевдопурпурина) (I), которая изменяет оттенок красителя, делая его более ценным и еще более прочным к свету²:



¹ См. вышеприведенное описание процесса.

² Синтетически получается окислением ализаринкарбоновой кислоты (1,2,3-) и хинизаринкарбоновой кислоты (1, 4, 3-): герм. пат. 260765 [By], F. 11, 591 и герм. пат. 272301 [By], F. 11, 592.

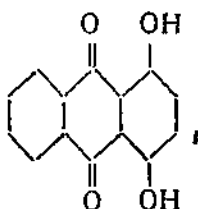
Получение ализарина возможно и непосредственно из антрахинона — сплавлением с едким натром в присутствии окислителей¹, а также при одновременном прибавлении как окислителей, так и восстановителей².

Из металлических лаков в крашении имеют значение красный алюминиевый лак, фиолетовый железный и коричнево-фиолетовый хромовый. Наибольшее применение имеет алюминиевый лак, причем образуются яркие красные оттенки. Процесс окраски в так называемый кумачевый цвет производится в присутствии масляных протрав, которые раньше состояли из прогоркшего (содержащего жирные кислоты) оливкового масла, а в настоящее время — из сульфированного касторового масла.

То обстоятельство, что при крашении необходимо участие содержащей известь (жесткой) воды, привело к представлению, что при этом имеет место образование смешанного алюминиево-кальциевого лака; для такого представления имеются данные в упомянутых выше работах Пфейфера.

Различают так называемый старый способ крашения, выработанный опытом, древний и очень длительный, дававший недостижимые в настоящих условиях и по красоте и по прочности окраски, и новый способ, разработанный на химической основе, ведущий быстрее к цели, но не дающий такой прочности и яркости окрасок, как старый.

1,4-Диоксиантрахинон (хинизарин)



имеет значение как полупродукт для получения ализаринцианинзеленого и ализаринризола (см. кислые красители для шерсти), а также для других производных 1,4-диаминоантрахинона (красители для ацетатного шелка и лаковые красители).

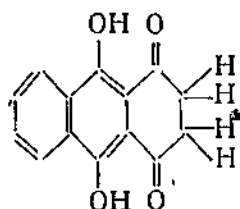
Он получается из гидрохинона или *p*-хлорфенола и фталевого ангидрида или из антрахинона с олеумом, нитритом и борной кислотой.

Окисление хинизарина приводит к пурпуруну.

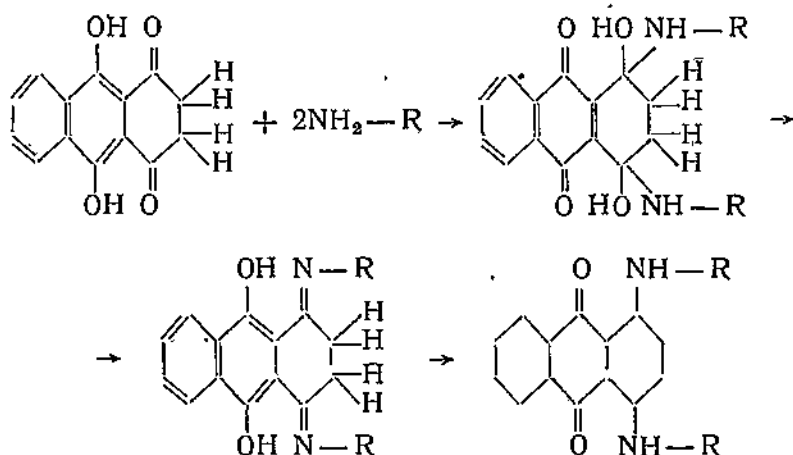
¹ Герм. пат. 186 526 [В], F. 8, 237.

² Герм. пат. 241806, 245987, 249368, 251238 [Ву], F. 10, 594/5; 11, 586. Герм. пат. 287270 [В], F. 12, 421.

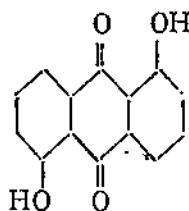
Продукт восстановления хинизарина по Цану и Охвату¹ имеет следующую формулу:



которая хорошо объясняет, почему у такого восстановленного продукта легко удается замещать обе оксигруппы на аминогруппы:



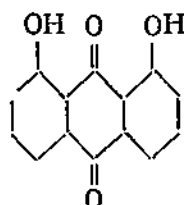
1,5-Диоксиантрахинон, антраруфин,



получается из антрахинон-1,5-дисульфокислоты обработкой известковым молоком под давлением; является исходным продуктом для ализаринсафирола.

¹ Zahn, Ochwatt, App. 462, 78 (1928).

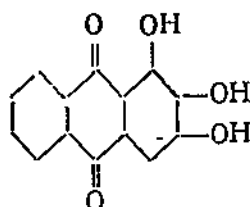
1,8-Диоксиантрахинон, или хризазин,



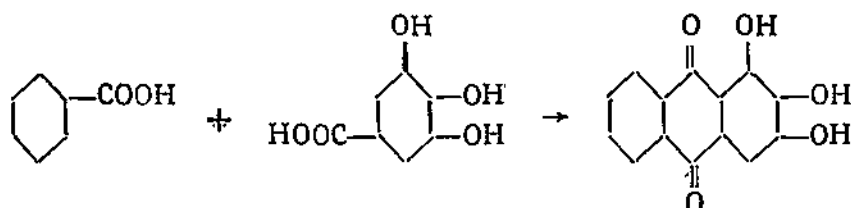
получается таким же образом из антрахинон 1,8-дисульфокислоты.

Триоксиантрахиноны

1,2,3-Триоксиантрахинон, или антрагаллол (антраценовый коричневый или ализариновый коричневый),



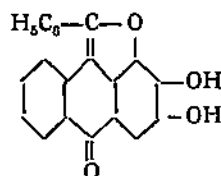
Антрагаллол получается синтетически (Зейберлих)¹ нагреванием бензойной и галловой кислот² с концентрированной серной кислотой:



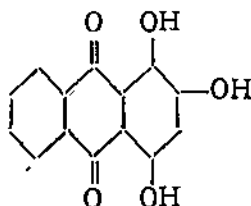
Он дает по хромовой протраве ценные коричневые оттенки выдающейся прочности.

¹ Seiberlich, Ber. 10, 38 (1877).

² При конденсации бензойна с галловой кислотой получается бензоинный желтый (Бон), которому Гребе приписывает [Ber. 31, 2975 (1888)] следующее строение:

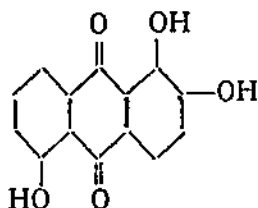


1,2,4-Триоксиантрахинон, или пурпурин,



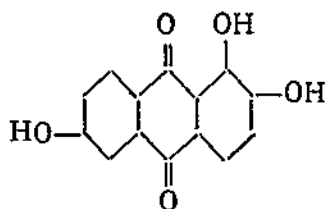
• Пурпурин находится в корнях марены вместе с ализарином. Технически он получается окислением ализарина перекисью марганца и серной кислотой. Он окрашивает хлопок по алюминиевой протраве в ало-красный цвет и имеет ограниченное применение вследствие малой прочности. Продажные марки: пурпурин [В], ализарин № 6 [М], ализаринпурпурин [Ву].

1,2,5-Триоксиантрахинон

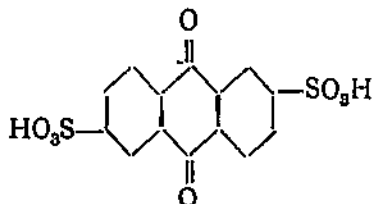


получается из антраруфина сплавлением с едким кали и кроме того действием дымящей серной кислоты на ализарин в присутствии борной кислоты. Идет в продажу под названием яркий ализарин бордо R [Ву].

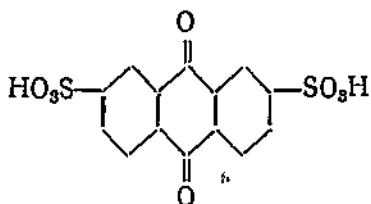
1,2,6-Триоксиантрахинон, или флавопурпурин,



Соответствующая ему сульфокислота (2,6-дисульфокислота) получается сульфированием антрахинона при повышенной температуре в смеси с 2,7-дисульфокислотой:



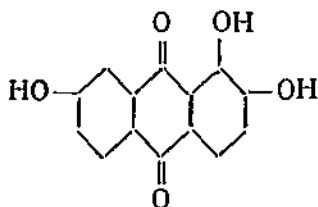
и



2,6- и 2,7-дисульфокислоты разделяют друг от друга, пользуясь различной растворимостью их солей.

Сплавлением 2,6-дисульфокислоты с едким натром и хлорноватокислым натрием получают флавопурпурин.

1,2,7-Триоксиантрахинон, или антрапурпурин,



получается из 2,7-дисульфокислоты сплавлением с едким натром и хлорноватокислым калием.

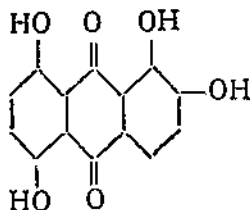
Оба названные триоксиантрахинона в начале производства ализарина всегда сопутствовали ализарину, так как в те времена вследствие неизученности процесса сульфирования получали смесь сульфокислот. В настоящее время их получают в чистом состоянии. Чистый ализарин имеет синеватый оттенок, смесь его с триоксиантрахинонами — желтоватый.

Синеватые марки ализарина (чистый ализарин): ализарин VI [B], ализарин № 1 [M], ализарин I экстра [By].

Чистый флавопурпурин имеет следующие коммерческие наименования: ализарин GI или RG [B], ализарин SDG [M], ализарин XG [By]; чистый антрапурпурин: ализарин GD [B], RX [M], RF [By].

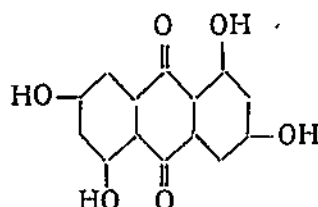
Тетраоксиантрахиноны

1,2,5,8-Тетраоксиантрахинон, или хинализарин,



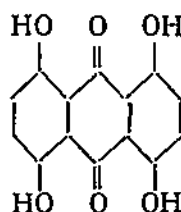
получается из ализарина обработкой его дымящей серной кислотой. Его алюминиевый лак бордово-красного цвета. Он идет в продажу под названием ализарин бордо В [Ву]. По хромовой протраве дает темные фиолетово-синие окраски.

1,3,5,7-Тетраоксиантрахинон, или антрахризон,

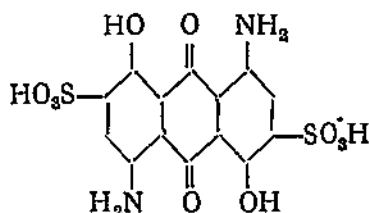


является исходным продуктом для кислотного ализаринового синего. Его можно получить синтетически из 3,5-диоксибензойной кислоты.

1,4,5,8-Тетраоксиантрахинон



может быть получен из 4,8-диаминоантраруфина окислением перекисью марганца и концентрированной серной кислотой (при этом получают хинонимины, которые подвергаются омылению) или из хинониминов, а также и из ализарина сафирила В

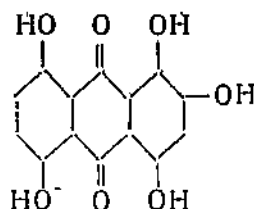


обработкой едким натром и гидросульфитом¹; при этом получается лейкосоединение. Он является исходным продуктом для изготовления красителей для шерсти и ацетатного шелка.

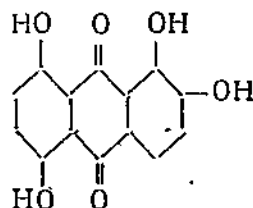
¹ Герм. пат. 436 526 [I. G.], F. 15, 661.

Пентаоксиантрахиноны

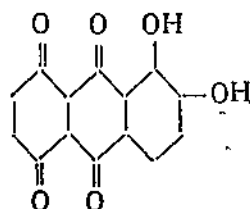
1, 2, 4, 5, 8-Пентаоксиантрахинон



получается окислением растворенного в серной кислоте хинализарина



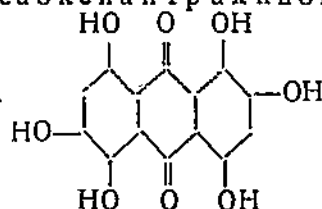
перекисью марганца. При окислении перекисью марганца наблюдается образование антрадихинов:



Эти дихиноны реагируют с аммиаком и легко дают с фенолами и карбоновыми кислотами фенолов продукты конденсации, которые способны также реагировать с аммиаком; очевидно при этом часть гидроксильных групп замещается остатком аммиака. Эти продукты идут в продажу под названием ализаринцианинов RR, WRB, G экстра, GS [By].

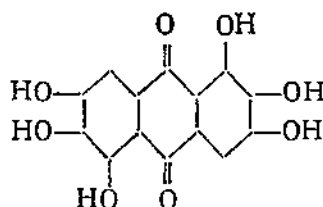
Гексаоксиантрахиноны

1, 2, 4, 5, 6, 8-Гексаоксиантрахинон



получается из ализарина бордо окислением или из 1,5-динитроантрахинона вышеописанным путем. Он является главной составной частью продажной марки ализаринцианина R, R экстра, WRR [By] и антраценового синего WR [B], которые кроме того содержат небольшие количества 1,2,4,5,8-пентаоксиантрахинона и 1,2,4,5,7,8-гексаоксиантрахинона. Различные марки лишь незначительно отличаются чистотой и яркостью оттенков.

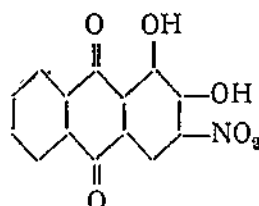
1,2,3,5,6,7-Гексаоксиантрахинон, или руфигалловая кислота



получается нагреванием галловой кислоты с концентрированной серной кислотой, а также как побочный продукт при получении антрагаллола из галловой кислоты. Он является малоценным красителем, так же как и октооксиантрахинон.

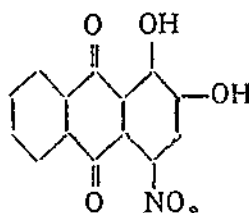
Оксиантрахиноны, содержащие азот

β-Нитроализарин



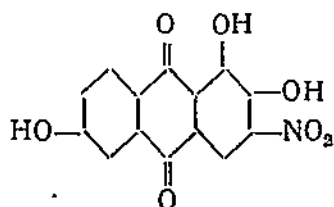
Этот продукт получается при действии азотной кислоты на ализарин, суспендированный в нитробензоле или в ледяной уксусной кислоте. Он дает по алюминиевой протр ве оранжевую окраску, по железной — красновато-фиолетовую. Торговое наименование его — а л и з а р и н о р а н ж е в ы й. При восстановлении он дает β-аминоализарин (ализариновый каштановый [B]).

α-Нитроализарин

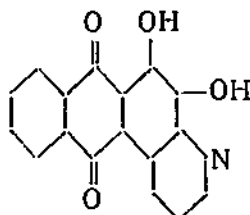


образуется при нитровании метильного, диацетильного, бензоильного или мышьяковокислого производных ализарина. Получаемый из него α -аминоантрахинон идет в продажу под наименованием ализаринового гранатового R [M].

β -Нитрофлавопурпурин идет в продажу под наименованием ализаринового оранжевого G [M]:



Ализариновый синий [B] [M], ализаринхинолин



Колорист Прюдомм (1877 г.), выделяя красители из печатных красок, содержащих глицерин, ализарин и нитроализарин, действием серной кислоты, заметил, что при этом образуются синие красители, обладающие протравной способностью и слабосновными свойствами.

Краситель окрашивал протравленное волокно в нечисто синий цвет. Г. Брунк¹ (BASF) разрешил задачу, и в короткое время получил чистый ализариновый синий, между тем как Гребё², занявшийся научной обработкой этого вопроса, выяснил состав и строение нового красителя.

Оказалось, что глицерин со своими тремя углеродами дает вместе с азотом нитро- или аминогруппы пиридиновое кольцо, как это видно из вышеприведенной формулы. Таким образом ализарин синий является диоксиантрахинонхинолином.

Эта реакция явилась предтечей для синтеза хинолина по Скраупу³ и синтеза бензантрона. В настоящее время ализариновый синий получают из β нитроализарина или β -аминоализарина нагреванием с глицерином и с серной кислотой.

Широкое применение ализаринового синего затруднялось плохой растворимостью его в воде. Брунк обошел это затрудне-

¹ Brunck, Ber. 11, 522 (1878). Glaser, некролог, посвященный Брунку, Ber. 46, 367 (1913).

² Graëbe, Ber. 11, 1646 (1878); 12, 1416 (1879), Ann. 201, 338 (1880).

³ Skraup, Monatsch. Chem. 1, 316 (1880).

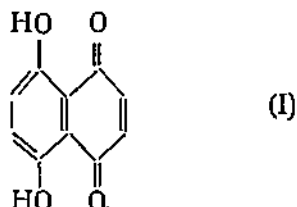
ние переводом красителя в растворимое бисульфитное соединение, которое было выпущено в продажу под названием ализаринового синего S и SW [B].

Ализариновый синий XA [B] представляет собою растворимую натриевую соль. Соответствующее производное β -нитрофлавопурпурина носит название ализаринового черного P [M], бисульфитное соединение которого называется ализариновым черным S [M].

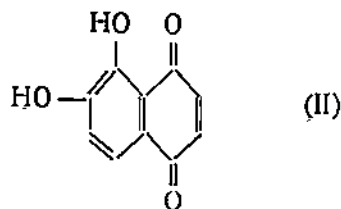
Процессы, идущие при действии серной кислоты на ализариновый синий (Р. Бон), явились импульсом к развитию в химии получения полиоксантахинонов реакцией Бона-Шмидта. Из ализарина синего получают три ценных красителя, которые образуются приведенным на стр. 277 путем¹.

Дополнение

Нафтазарин (Руссен, 1861 г.) был расшифрован Димротом², как 5,8-диокси-1,4-нафтохинон



в то время как до этого он считался аналогом ализарина, 5,6-диокси-1,4-нафтохиноном



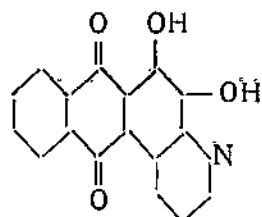
Последнее соединение также было получено Димротом³; по своим красящим свойствам оно оказалось близким к нафтазарину. Строение нафтазарина было выяснено путем изучения реакции образования борного эфира. Нафтазарин в состоянии давать на основании вышесказанного диэфир, соединение (II) — только моноэфир.

Нафтазарин образуется из 1,5-динитронафталина, который получается вместе с 60% 1,8-динитронафталина при нитровании наф-

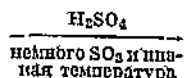
¹ Julius u. Kunz, Некролог посвященный Бону, Ber. 56A, 17 (1923).

² Dimroth, Ruck, Ann. 446, 123 (1925)

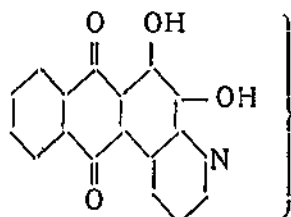
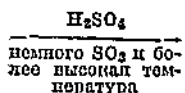
³ Dimroth, Roos, Ann. 456, 177 (1927).



ализариновый синий



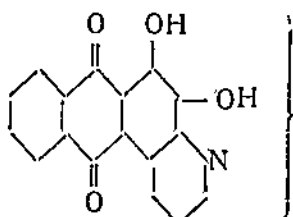
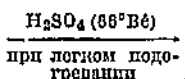
ализариновый синий — серная кислота (эфир серной кислоты, легко распадающийся на ализариновый синий и кислоту)

SO₃H

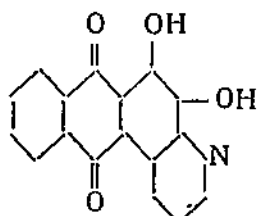
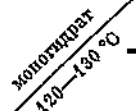
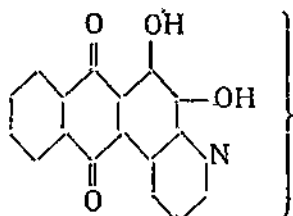
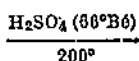
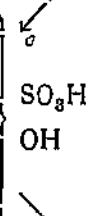
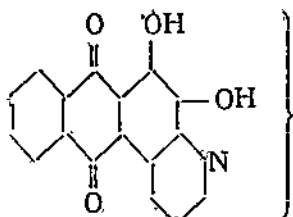
сульфонислота ализаринового синего

SO₃
в избытке

промежуточный продукт (эфир сульфокислоты, не распадающийся на ализариновый синий и кислоту)

OH
SO₃H

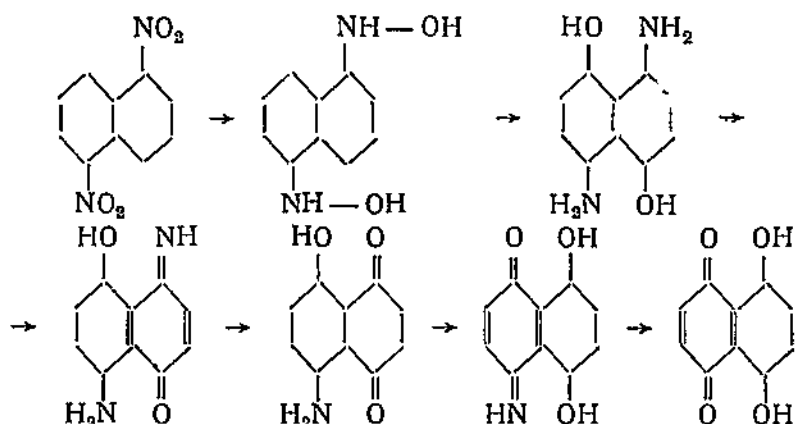
ализариновый синевато-зеленый

ализариновый зеленый¹ (изомерный с ализариновым синевато-зеленым)OH
OH
OHализариновый индиго-синий¹SO₃H
SO₃H
OH

сульфонислота ализаринового зеленого

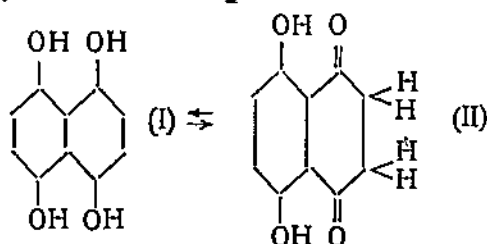
¹ Шмидт, применив реакцию Скрауна к нитроализарину бордо В (1, 2, 5, 8-тетраоксинитроантрахинон), получил продукт, идентичный с ализариновым индиго-синим; см. J. рг. Ch. (2) 43, 241 (1891) (2) 44, 109 (1891).

талиина. Процесс получения нафтазарина состоит в нагревании динитронафталина с дымящей серной кислотой и серой (Р. Бон и О. Балли). При этом 1,5-динитронафталин испытывает следующие превращения:



Также протекает реакция и для 1,8-динитронафталина.

По исследованиям Цана и Охвата¹ возможны два продукта реакции:



Продукт (II) получается при восстановлении хлористым оловом или синтетически из ангидрида янтарной кислоты и гидрохинона с помощью хлористого алюминия как конденсационного средства; продукт (I) получается при восстановлении цинковой пылью или гидросульфитом и щелочью.

Заслугой Р. Бона является признание значения черного крашения шерсти по хромовой протраве; только введение в практику черных хромируемых азокрасителей вытеснило нафтазарин. Последний шел в продажу под наименованием ализаринового черного WX экстра и яркого ализаринового черного [B]; для хлопчатобумажных тканей было выпущено растворимое в воде бисульфитное соединение под названием ализариновый черный S [B].

Галлацетофенон (ализариновый желтый С [B]) является 1,2,3-триокси-4-ацетофеноном $\text{CH}_3\text{—CO—C}_6\text{H}_3\text{—(OH)}_3$, по-

¹ Zahn, Ochwatt, Ann. 462, 72 (1928).

лучаемым из пирогаллола обработкой уксусной кислотой в присутствии хлористого цинка. Он дает по алюминиевой протраве хотя и не светопрочный, но довольно устойчивый желтый цвет.

Триоксибензофенон (ализариновый желтый А [В]), получается действием бензотрихлорида на пирогаллол в присутствии хлористого цинка.

Оба красителя были вытеснены как протравными желтыми, так и кубовыми.

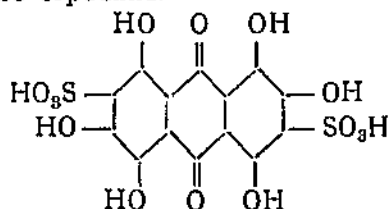
КИСЛЫЕ ШЕРСТЯНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Сульфокислоты оксиантрахинонов

Кислые шерстяные красители, получаемые из антрахинона содержат сульфогруппы. При вступлении сульфогруппы в оксиантрахиноны оттенок цвета немного углубляется в сторону синего и зеленого и на предварительно протравленном волокне получают окраску, сходную с той, которую дает несulfированный краситель. В некоторых случаях однако на непротравленном шерстяном волокне получают окраски, которые при последующем хромировании дают резкое изменение оттенка (например антраценовый синий: из красного становится синим).

В качестве простейших представителей этого ряда следует упомянуть натриевые соли 3-сульфокислот ализарина, флавопурпурина, которые идут в продажу под наименованием ализарина S [By], ализарина красного IWS [M], ализарина SS (из флавопурпурина) и ализарина SSS (из изопурпурина).

Кроме того сюда же можно отнести вышеупомянутый антраценовый синий SWX [B], кислотный ализариновый синий BB [M], который получается из антрахризона сульфированием, нитрованием, восстановлением и замещением получаемых при этом аминогрупп гидроксильными группами посредством кипячения со щелочами; он получается также действием дымящей серной кислоты и серы на динитроантрахинон. Красителю приписывают следующее строение:



Наконец сюда же относятся сульфокислоты оксиантрахинонолинов, о которых уже упоминалось.

Сульфокислоты антрахинона с аминогруппой

Особняком от вышерассмотренных красителей стоят такие кислые красители для шерсти, которые содержат аминогруппы или замещенные аминогруппы; при этом оксигруппы могут при-

существовать или отсутствовать. Эти красители дают удивительно чистые, светопрочные и яркие окраски, преимущественно синие (и до зеленых), в зависимости от числа присутствующих аминогрупп.

Цвет и строение. Для отношений между цветом и строением этих красителей, естественно, имеет значение место вступления аминогрупп и характер заместителей.

Применение находят почти исключительно производные с заместителями в α -положениях (1,4), (1,5), (1,8), (1,4,5,8); при этом получаемые красители имеют следующие оттенки:

1,4-производные	— фиолетовые до зеленых,
1,5-	— фиолетовые,
1,8-	— красные,
1,4,5,8-	— синие до зеленых.

Заместители, расположенные в следующем порядке: Cl, Br, NO₂, OH, SH, NH₂, NHCH₃, NHC₆H₅, повышают цветность от желтого к синему. При одновременном присутствии гидроксильных групп краситель часто отличается непрочностью к щелочам, если при крашении гидроксилы не связываются протравами в лаках. Но последующее хромирование возможно также и при отсутствии оксигрупп; при этом оттенок окраски не меняется, но прочность улучшается. Сульфогруппы вводятся большей частью или в β -положение, или в остаток арила; в последнем случае при обработке красителя хлористым оловом сульфогруппа отщепляется вместе с амином.

Метод получения этих красителей состоит в нитровании сульфированных в β -положении производных антрахинона и в последующем восстановлении нитрогрупп в аминогруппы. Другие ценные методы получения основаны на использовании реакционной способности стоящих в α -положении галоидов, нитро-, сульфо- и оксигрупп, которые замещаются на аминогруппы или остаток амина (замена гидроксильной группы аминогруппой идет в присутствии борной кислоты). Заместители, стоящие в β -положении, в этом случае или совсем не обмениваются или обмениваются только под давлением, так что сульфогруппы, стоящие в β -положении, можно например легко сохранить.

Большое значение имеют красители из 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты, получаемые замещением брома на остаток амина (красители класса ализарин-сафирила А или ализарина непосредственного синего А). Исходный продукт получается сульфированием 1-аминоантрахинона¹ и последующим бромированием сульфокислоты. Имеет значение также 1-окси-4-бромантрахинон-2-сульфокислота².

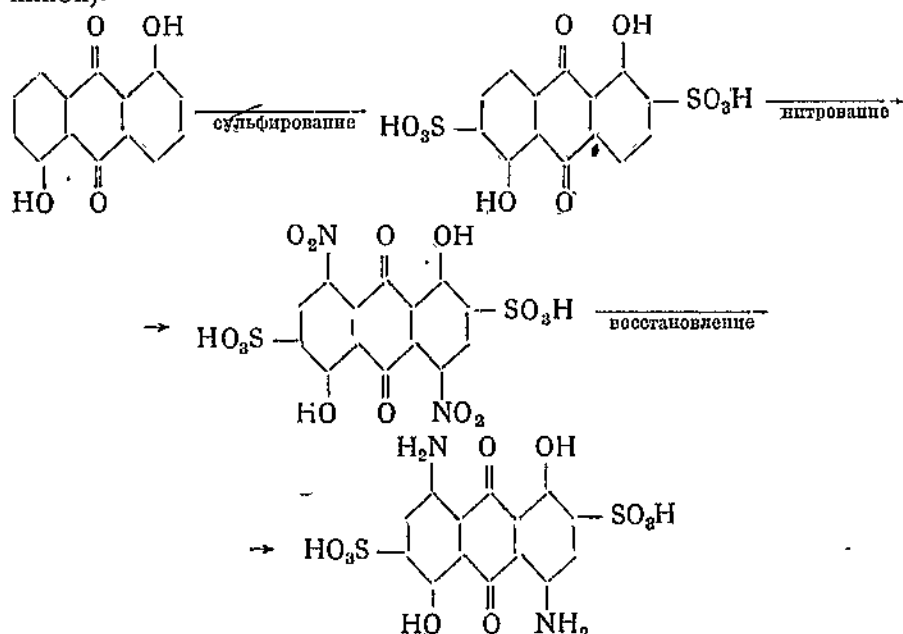
¹ Герм. пат. 268395 [В], F. 11, 555. Герм. пат. 484997 [I. G.], F. 16, 1248. Герм. пат. 489460 [I. G. I.], F. 16, 1249.

² Герм. пат. 518214 [I. G.], F. 17, 1165.

Отдельные представители

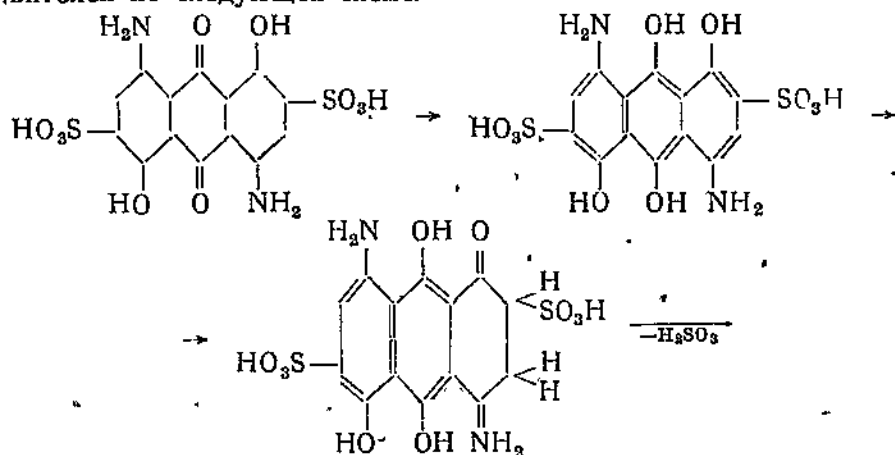
Первым из красителей этой группы был получен ализарин сафирол В [Ву]; он представляет собою дисульфокислоту диаминодиоксиантрахинона.

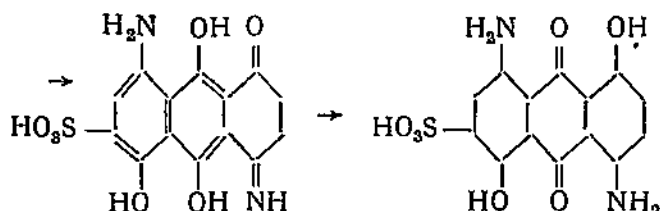
Исходным продуктом является антраруфин (1,5-диоксиантрахинон):



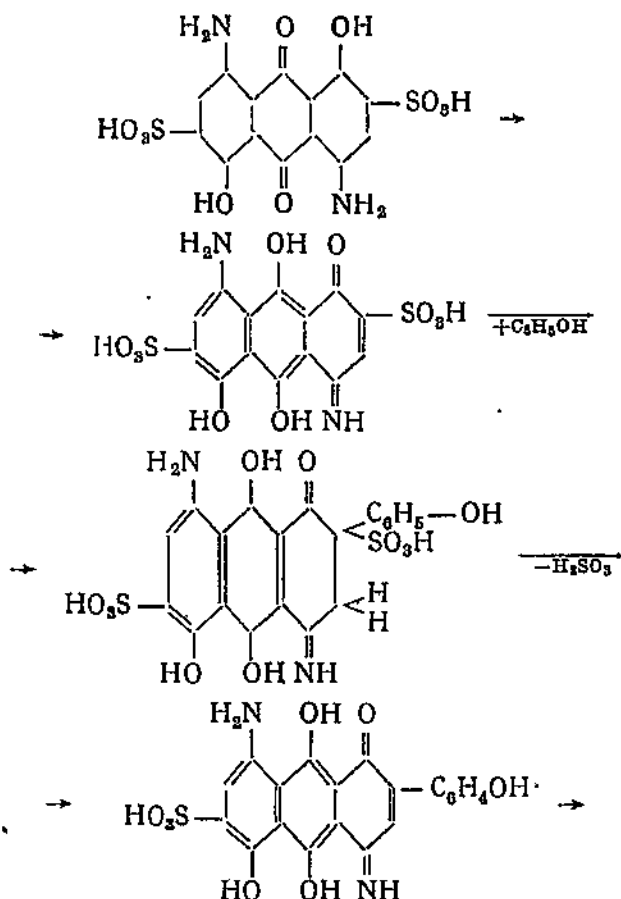
Дисульфокислота красителя оказалась непрочной к поту, в то время как при отщеплении одной сульфогруппы получается прочный к поту краситель (ализарин сафирол SE).

Отщепление сульфогруппы производится действием восстановителей по следующей схеме:





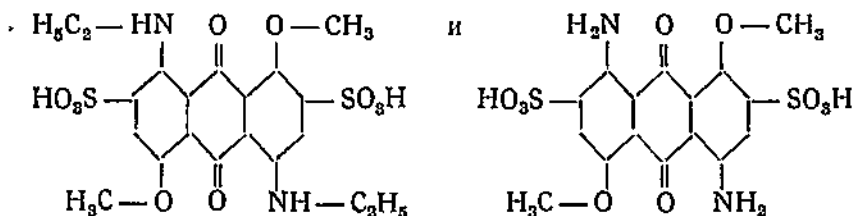
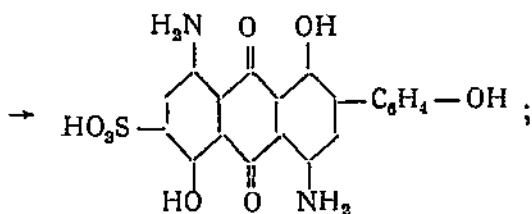
Образование хинонимид обнаруживается по появлению темно-синей окраски при прибавлении концентрированной серной кислоты и борной кислоты (раствор ализарина сафирола в серной кислоте имеет желтую окраску). Аминогруппы¹ можно метилировать формальдегидом; кроме того сафирол В в растворе серной кислоты в присутствии борной кислоты присоединяет фенол²:



¹ Герм. пат. 448585 [I. G.], F. 15, 670.

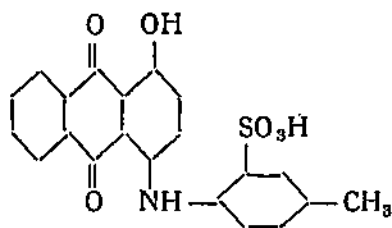
² Герм. пат. 445269 [I. G.], F. 15, 671. Герм. пат. 446563 [I. G.], F. 15, 673.

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
282	4 стр. (в формуле)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{—OH}$

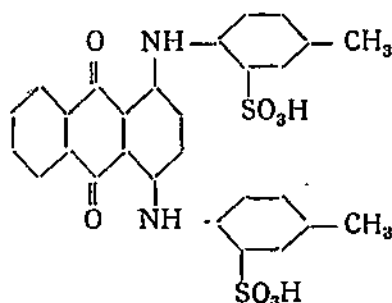


активации непосредственный сигнал ЭВ [М]

Ализарин черно-синий В [Ву] получается замещением оксигрупп в пурпурине на остатки анилина с последующим сульфированием:

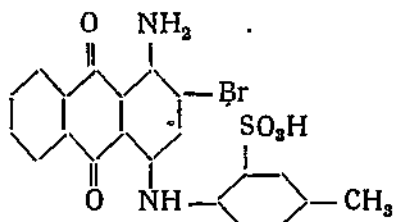


алызырын покезон R [By]

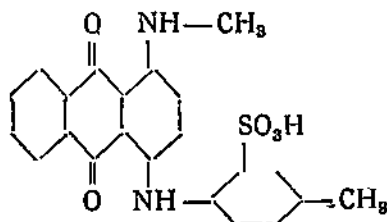


аливарий цыганский G экстрa [By]

Замещение гидроксильных групп в хинизарине на остатки аминов протекает легко в случае применения восстановленной формы хинизарина ¹ (см. хинизарин):

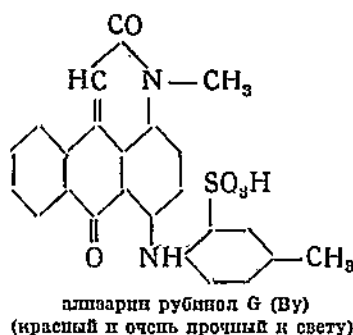
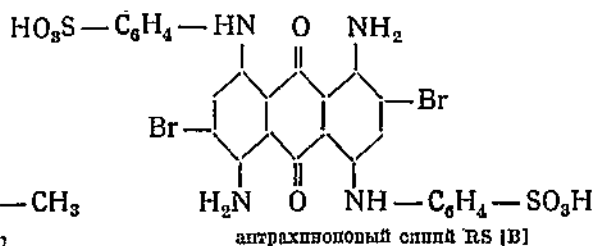
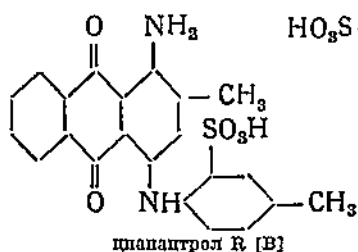


алпаворне чисто голубой В [Ву]

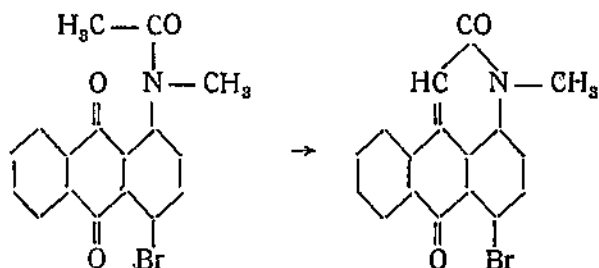


адиаридрол В [Ву]

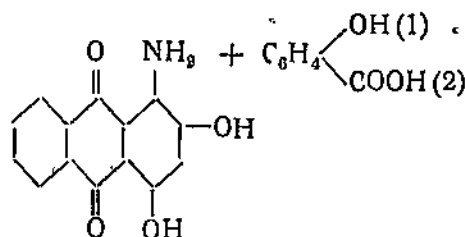
¹ Zahn, Ochwat, Ann. 462, 78 (1928).

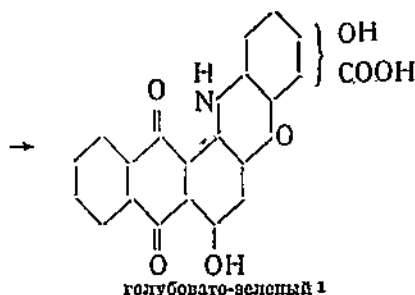


Антрапиридоны, применяемые для последнего красителя в качестве исходных продуктов, получают из ацетил-1-метил-аминоантрахинона, например:

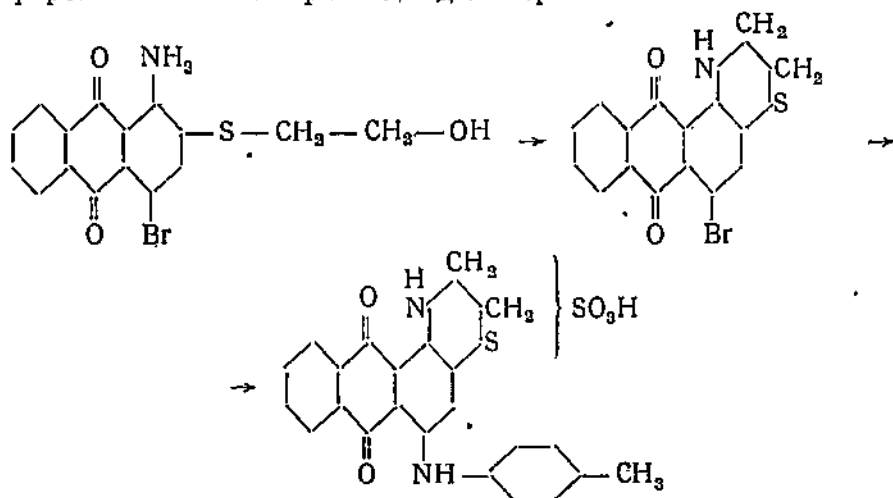


Протравные красители, содержащие еще одно оксазиновое ядро, получают следующим образом:





Соответствующие замещенные тиоморфолина дают при сульфировании зеленые красители для шерсти²:



Наконец упомянем еще об очень прочных к свету красителях, например об ализарин световом сером 2BL.

Желтые очень прочные шерстяные красители получают при взаимодействии amino-, галоидо-, сульфо-, или сульфаминонафталиновых³ кислот, например 4-сульфаминонафталин-1,8-дикарбоновой кислоты⁴ с аммиаком или амином, например с *o*-фенилендиамином; кроме того например нитронафталин-1,8-дикарбоновая кислота конденсируется с амином и продукт конденсации восстанавливается такими восстановителями, при которых одновременно имеет вступление сульфогруппы (сульфиты).

Для крашения ацетатного шелка антрахиноновые соединения, содержащие аминогруппы, применяются в мелко раз-

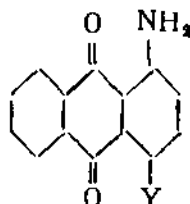
¹ Герм. пат. 427969 [I. G.], F. 15, 675.

² Герм. пат. 455839 [I. G.], F. 16, 1233. Герм. пат. 462799 [I. G.], F. 16, 1313. Герм. пат. 466894 [I. G.], F. 16, 1314.

³ Герм. пат. 494446 [I. G.], F. 16, 850 и доп. пат. 499968 [I. G.], F. 17, 948 и герм. пат. 531291, Ch. Zbl. 1931 II, 3274.

⁴ Герм. пат. 502570 [I. G.], F. 17, 949. Герм. пат. 554586 [I. G.]. Англ. пат. 354818, Ch. Zbl. 1931 II, 3163.

дробленном состоянии ¹. Они извлекаются ацетатным шелком, будучи взмучены в воде. Из большого числа предлагаемых продуктов упомянем: кислородные эфиры и тиозфиры антрахинонового ряда ², продукты воздействия этилендиамина на оксиантрахиноны ³, оксэтиламиноантрахиноны ⁴, антрахиноновые соединения формулы ⁵:



(где Y = ариламино- или замещенной ариламиногруппе), 1-амино-2-алкокси-4-аминоантрахиноны ⁶, 1,4-диамино-5,8-диоксиантрахинон ⁷, 1-окси-4,5,8-триаминоантрахинон ⁸ и подобные ему соединения, 1-амино-4-гексагидроанилидоантрахинон-2-сульфокислота. ⁹ Часть красителей для ацетатного шелка, находящихся в продаже, относится к этим соединениям (в первую очередь, оранжево-красные, фиолетовые, синие и голубовато-зеленые).

КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ АНТРАХИНОНОВОГО РЯДА

Определение понятия

Кубовыми, как уже указывалось во введении, называются такие красители, которые представляют собою нерастворимые в воде цветные соединения, способные переходить при действии восстановителей в растворимые в щелочном растворе продукты восстановления. Последние обладают сродством к волокну и при воздействии кислорода воздуха переводятся снова в нерастворимые, прочно удерживаемые на волокне красители. Не все соединения антрахинона обладают сродством к волокну.

Нерастворимость—особенно в воде и щелочах—обуславливает хорошую прочность кубовых красителей к стирке. Они обладают большей частью очень хорошей прочностью к свету и другими хорошими прочностями. Всем производным антрахинона присуща

¹ Англ. пат. 211720 [British Dyestuffs Corporation], Ch. Zbl. 1924 II, 2500.

² Герм. пат. 514952 [I. G.], F. 17, 1510.

³ Герм. пат. 478048 [I. G.], F. 16, 1238.

⁴ Герм. пат. 499965 [I. G.], F. 17, 1183.

⁵ Герм. пат. 487941 [I. G.], F. 16, 1635. — Герм. пат. 501920 [Ciba], F. 17, 1190.

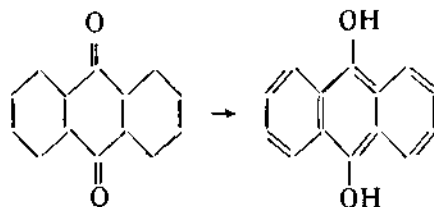
⁶ Герм. пат. 485275 [I. G.], F. 16, 1245 — Кроме того герм. пат. 479235 [I. G.], F. 16, 1613 Герм. пат. 511320 [I. C. I.], F. 17, 1191. — Герм. пат. 521382 [I. C. I.], F. 17, 1192.

⁷ Герм. пат. 531103 и доп. пат. 533497 [I. G.].

⁸ Англ. пат. 353932 [Ciba], Ch. Zbl. 1931, II, 3161.

⁹ Герм. пат. 486896 [I. G.], F. 16, 1634.

способность переходить в растворимые в щелочах соединения, причем наблюдается переход СО-групп в С(ОН)-группы, следовательно образуются производные антрагидрохинона:



Тот факт, что продукт восстановления красителя приобретает при некоторых условиях более глубокую окраску, чем исходные красители, будет разобран особо при описании флавантрена.

Насколько сложны процессы, протекающие при кубовом крашении, видно из исследования Р. Шолля¹, согласно которому в кубе пирантрона (см. ниже) на холоду образуется коллоидальное абсорбционное соединение невосстановленного красителя с восстановленным щелочным соединением.

Перевод кубовых красителей в продукты восстановления производится исключительно гидросульфитом. Для каждого красителя необходим подбор и поддержание определенных условий восстановления, так как в противном случае восстановление может пойти слишком далеко, что может повести к потере красителя.

Применение и прочность

Применение антрахиноновых кубовых красителей ограничивается почти исключительно хлопком и вискозным шелком, так как эти красители должны применяться в большинстве случаев в сильно щелочном, и потому разъедающе действующем на животные волокна кубе и так как эти красители в виде продуктов восстановления, имеют гораздо меньшее сродство к животным волокнам. Возможно также их применение как красителей для лаков (живопись, книгопечатание, литография и т. д.).

Прочность многих антрахиноновых кубовых красителей к стирке и свету часто вызывает изумление, так что успехи в области прочного крашения за последнее время отчасти основаны на внедрении в практику этих красителей.

Раньше эти красители выпускались в продажу тремя немецкими фабриками под наименованием алголевых [Vu], индантиреновых [B] и гелиндоновых [M] красителей. После объединения всех немецких фабрик в одно целое [I. G.] было установлено следующее правило для наименования: красители, наиболее прочные к мытью, свету и погоде, называются общим наименованием индантиреновых красителей; при этом

¹ Scholl, Ber. 44, 1312, 1418 (1911).

в ассортимент индантронов должны были быть включены и красители, не имеющие никакого отношения в смысле строения к самому индантрону как химическому соединению. Решающее значение при этом имела единственно колористическая точка зрения. Под названием алголевых красителей разумеют теперь красители, у которых та или иная прочность меньше, чем у класса индантронов. Под наименованием гелиндантроновых красителей выпускаются красители, предназначенные для крашения шерсти. Кубовые красители Общества химической промышленности в Базеле [Ciba] называются *цибаноновыми* (антрахиноновые) красителями и *цибакрасителями* (индигоидные).

Так как, с одной стороны, в ассортимент все время водятся новые красители, а с другой, превзойденные в отношении своих свойств — вычеркиваются из списка, то в дальнейшем внимание будет больше уделяться изложению химии красителей, чем перечислению торговых марок.

Антрахиноновые кубовые красители разделяются на несколько классов, между которыми возможны промежуточные подклассы. Точно также представляется возможным с одной и той же молекулой производить различные вариации, комбинируя таким образом свойства нескольких классов, например получая ацильные производные бензантронового ряда. В большинстве случаев галогенированием соответствующего основного типа удастся достигнуть изменений в оттенке и в прочности.

Ациламиноантрахиноны

Основным методом получения красителей этого класса является ацилирование одной или нескольких аминогрупп, стоящих большей частью в α -положениях у аминокантроинов. Для ацилирования можно применять многоосновные жирные кислоты (например янтарную, адипиновую), ароматические кислоты (так, важнейшей комбинацией является комбинация с остатком бензойной кислоты или с ее производными, например метоксибензойной кислотой¹), наконец высокомолекулярные кислоты (например антрахинонкарбоновые кислоты, пиазолантронкарбоновые кислоты, кислоты индигоидных красителей). Дальнейшее изменение окраски у взятых аминокантроинов становится возможным благодаря введению заместителей, например гидроксильных групп; впоследствии можно вводить остатки спиртов. Принцип² образования ациламиноантрахинонов используется и в других классах кубовых антрахиноновых красителей с целью углубления окраски.

В то время как куб аминокантроинов почти не обладает сродством к хлопчатобумажному волокну и дает окраски совсем слабого оттенка, выкраски некоторыми ациламиноантрахинонами весьма интенсивны и обладают оттенками от желтого до фио-

¹ Герм. пат. 436536 [I. G.], F. 15, 683. Герм. пат. 432579 [I. G.], F. 15, 684.

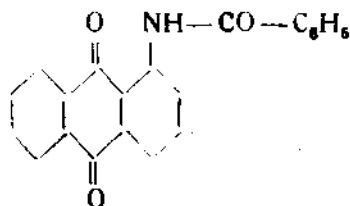
² Герм. пат. 461451 [I. G.], F. 16, 1336.

летнего. Субстантивность обуславливается группой $\text{CO}-\text{NH}-$, о ценных свойствах которой уже упоминалось при нафтоле AS.

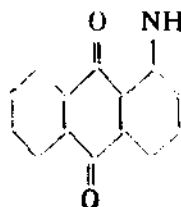
Получение красителей осуществляется путем обработки аминов хлорангидридами кислот в растворе пиридина или нитробензола. Можно получить красители также и взаимодействием галоидоантрахинонов, например с бензамидом в присутствии солей меди.

Недостатком этих красителей является то обстоятельство, что в щелочных растворах при повышенной температуре может наступать омыление и отщепление ацильной группы, потому нужно соблюдать осторожность в отношении температуры при получении куба.

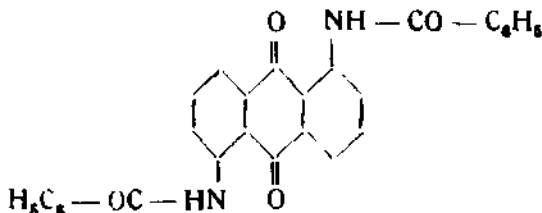
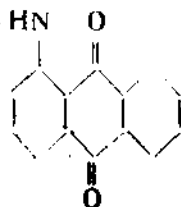
Из отдельных красителей упомянем:



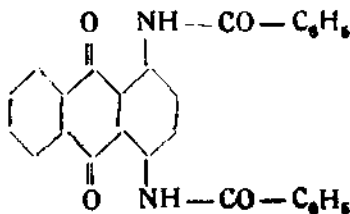
алюловый желтый WU (Wu) (из бензоилхлорида и 1-аминоантрахинона)



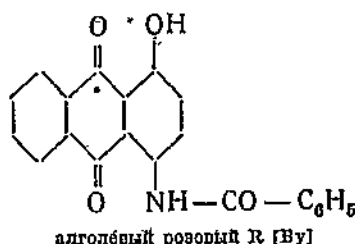
алюловый желтый 3GK (I. G.) (из пикриновой кислоты и 1-аминоантрахинона)



изидантен желтый 3GK (I. G.)

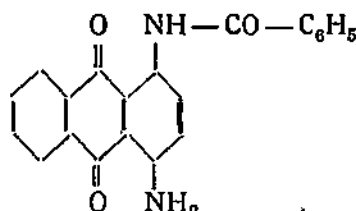


изидантен красный 3GK (I. G.)

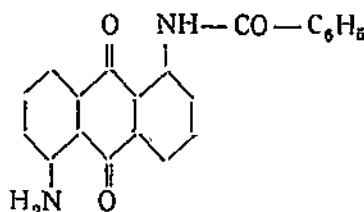


Метилированием оксигруппы алголевого розового R получается алголевый алый G [By].

Индантроновый яркий фиолетовый также относится к этому классу; марки BVK и RK содержат еще окси- и метоксигруппы. Упомянем еще 1-бензоиламино-4-аминоантрахинон¹:

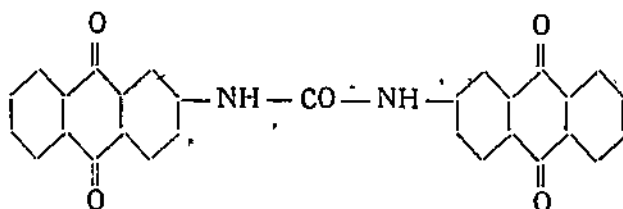


и 1-бензоиламино-5-аминоантрахинон



являющиеся важными полупродуктами при синтезе антримидов (см. ниже).

Из фосгена и 2-аминоантрахинона получается гелиндоновый 3GN [M]:

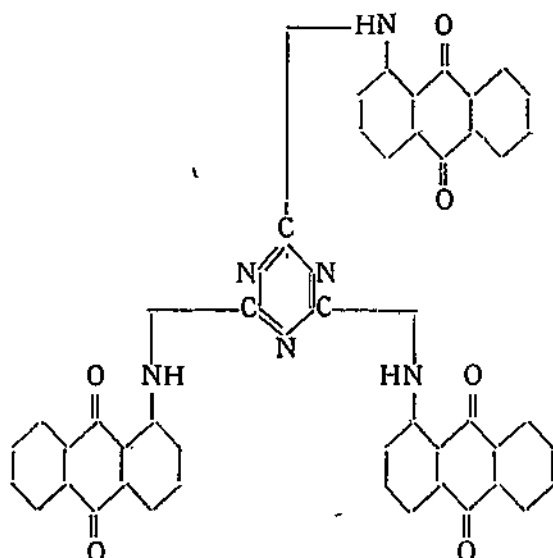


Ряд красителей получается взаимодействием цианурхлорида²

¹ Герм. пат. 462058 [L. G.], F. 16, -1263.

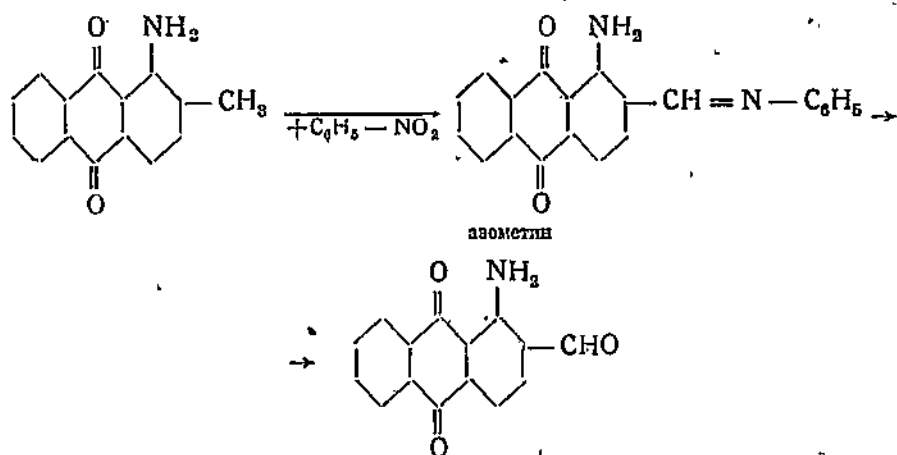
² Герм. пат. 390201 [Ciba], F. 14, 878 и добавления.

с аминокантрахинонами; при этом может вступать от одного до трёх остатков антрахинона, например:



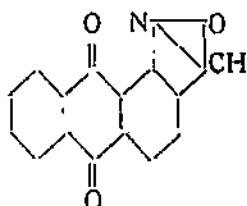
Сюда относятся красители, которые хорошо извлекаются как шерстью, так и хлопком; простейшие представители обладают окраской от желтой до оранжевой; они входят в класс цибаиновых красителей [Ciba].

Упомянем здесь получение 1-аминоантрахинон-2-альдегида¹ из 1-амино-2-метилантрахинона через азометин кипячением с ароматическими нитросоединениями в присутствии щелочей:



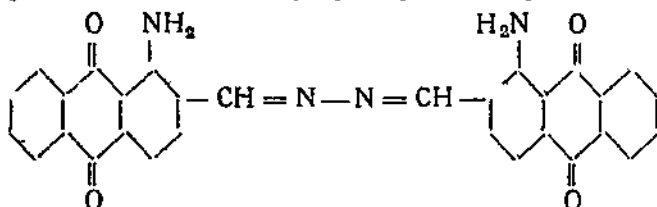
¹ Герм. пат. 343064 [C], F. 13, 396; Герм. пат. 346188 [C], F. 13, 895; Герм. пат. 359138 [C], F. 14, 862.

С другой стороны, применяя дымящую серную кислоту, можно из 1-нитро-2-метилантрахинона получить антрахинон-1,2-изоксазол¹



из которого восстановлением также может быть получен 1-аминоантрахинон-2-альдегид.

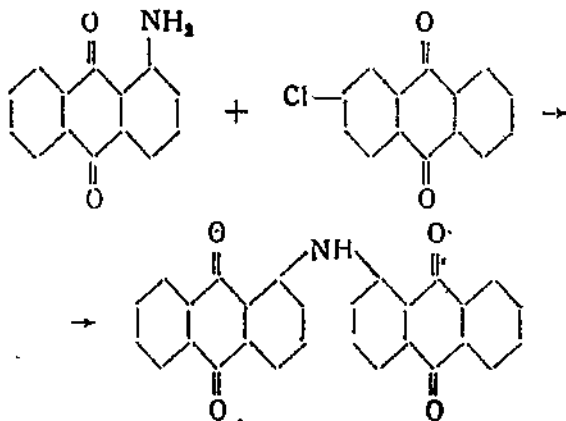
С гидразином альдегид образует кубовый краситель строения:



γ Группа антрахинониминов (антримиды)

К этому классу принадлежат такие производные антрахинона, которые состоят минимум из двух ядер антрахинона, связанных имидагруппой.

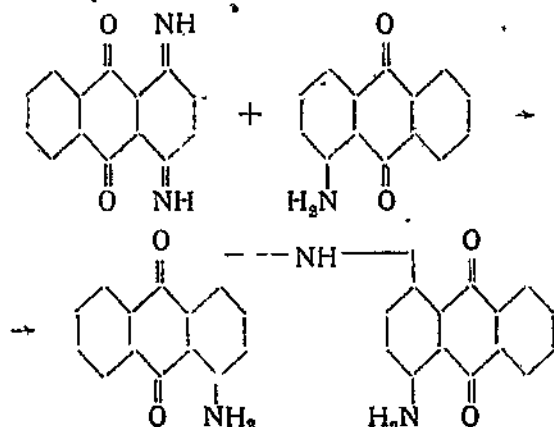
Повторным сцеплением можно получить три- и тетраантримиды. Получение их возможно осуществить, исходя из галоидоантрахинонов и аминокантрахинонов в присутствии меди или солей меди с добавкой уксуснокислого натрия, углекислого калия и т. п., например в нитробензольном растворе:



¹ Герм. пат. 360422 [М], Р. 14, 860. Герм. пат. 364181 [М], Р. 14, 861.

Можно использовать также подвижность нитрогруппы, а также и сульфогруппы, вследствие чего вместо галоидоантрахинонов могут быть использованы нитро- и сульфосоединения.

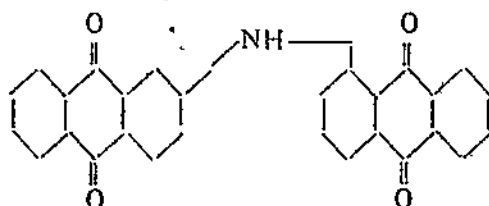
Действием антрахинонимидов и диимидов на 1-аминоантрахинон в серной кислоте с концентрацией 30—60% (Шмидт и Бамбергер)¹ получают также антримиды; так например из 1,4-дииминоантрахинона и 1-аминоантрахинона образуется 4,4'-диамино-1,1'-диантрахинониламид:



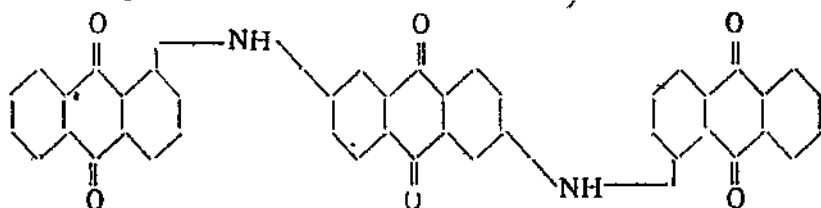
Среди антримидов имеются представители всех цветов.

Отдельные представители

Индантреновый оранжевый 6РТК [I. G.] — из 2-хлорантрахинона и 1-аминоантрахинона:

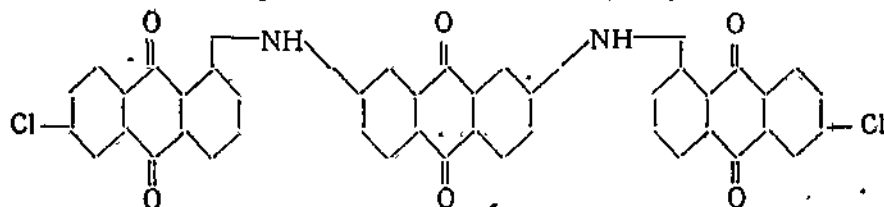


Кроме того упомянем красители из 2,6-дихлорантрахинона и 1-аминоантрахинона:



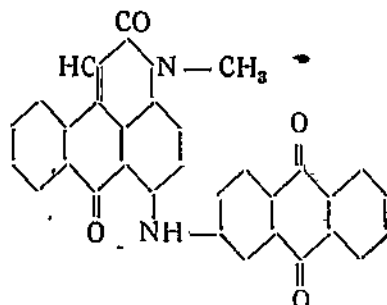
¹ Герм. пат. 555937 [I. G.] Ch. Zbl, 1932 11, 2377.

и из 2,7-дихлорантрахинона и 1-амино-6-хлорантрахинона:

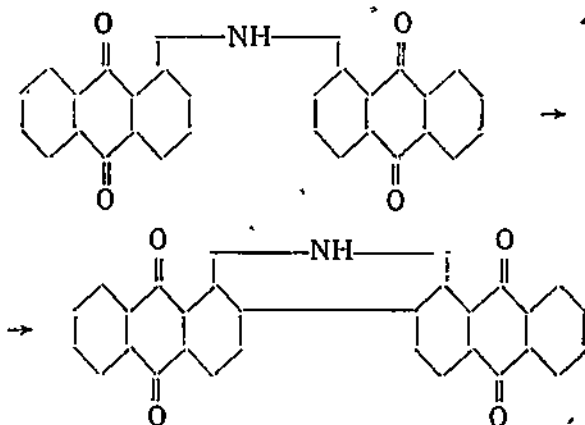


алголевый бордо RT [I. G.]

Введение метоксигрупп в положение 4 в 1-аминоантрахиноны приводит к бордовым оттенкам. Кантримидам кроме того принадлежат индантреновый коринфский РК и индантреновый серый GK [I. G.]. Алголевый красный ВТК [Ву] является красителем из 4-бром-N-метилантрапиридона и β -аминоантрахинона (первый красный кубовый краситель из числа поступивших в продажу):



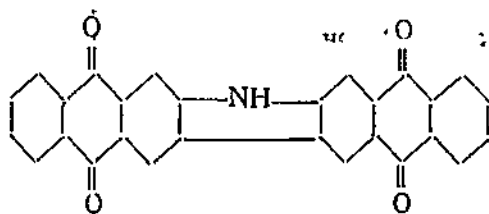
Кроме того могут быть получены производные карбазола с применением щелочных или кислых конденсационных средств ¹:



индантрен желтый РК

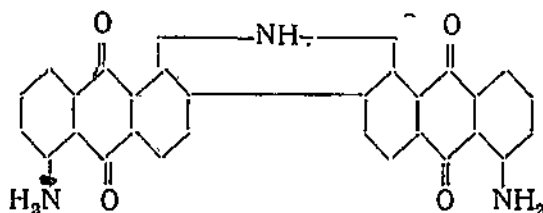
Изомерным ему является

¹ Например герм. пат. 451495 [I. G.], F. 16, 1345 (AlCl₃ в пиридиновом растворе).

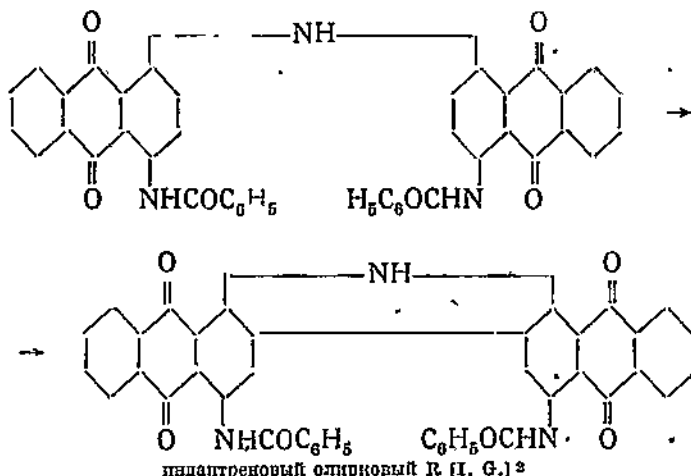


Из последнего соединения получается N-этилпроизводное — гидроновый желтый NF [C].

Производные карбазола, имеющие аминогруппы, например:



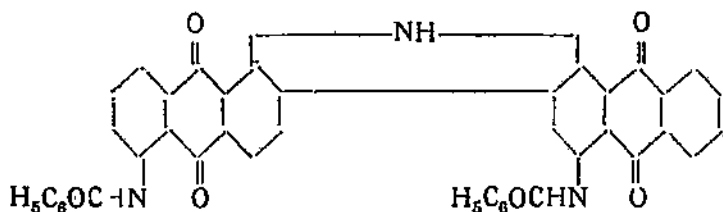
могут снова реагировать галоидоантрахинонами¹; при этом получают красители, имеющие цвета от красного до коричнево-черного. Антримиды, имеющие еще бензоиламинные группы (например полученные из 1-бензоиламино-4-аминоантрахинона), могут также давать производные карбазола, например:



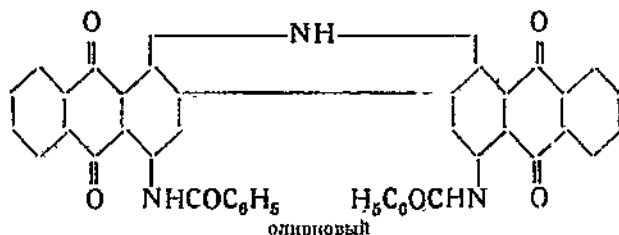
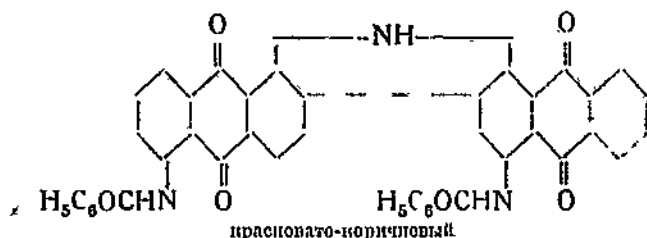
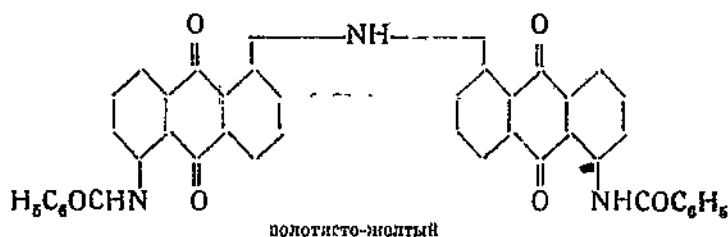
¹ Герм. пат. 513227 [I. G.], F. 17, 1897.

² Строение дано по герм. пат. 464292 [I. G.] F. 16, 1354. Красители, получаемые из карбазольных производных 1,1'-диантрахинонламина нитрованием, последующим восстановлением и бензилированием, идентичны с красителем герм. пат. 239544 [By], F. 10, 638.

Подобное же строение имеет и индантроновый коричневый R¹:



И здесь также интересны закономерности в зависимости между цветом и замещением в антрахиноновом ядре²:



Группа бензантрона

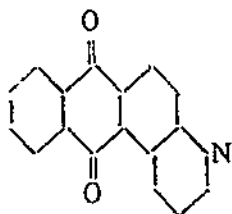
Своим открытием эти красители обязаны наблюдению, сделанному Балли³, заключающемуся в том, что при обработке

¹ Об отщеплении бензойной группы, стоящей в положении 5, см. герм. пат. 491428 [I. G.], F. 16, 1349.

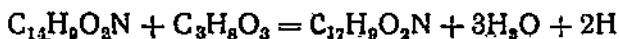
² R. E. Schmidt, Zt. ang. Ch. 41, 42 (1928).

³ Bally, Ber. 38, 194 (1905). Bally, Scholl, Ber. 44, 1656 (1911). Герм. пат. 171939 [B], F. 8, 360.

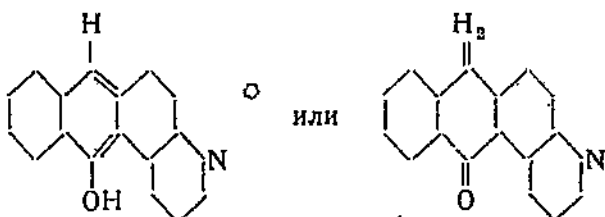
2-аминоантрахинона глицерином в присутствии водоотнимающих средств и в присутствии окислителей получается не антрахинон-хиолин, описанный Гребе:



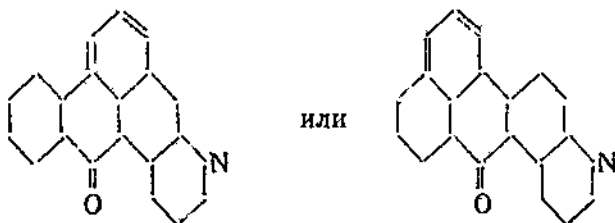
а освобождающийся при отсутствии окислителей водород:



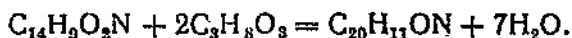
вызывает частичное восстановление антрахинонхиолина:



Это соединение дает при конденсации с глицерином новое соединение:



так что ход реакции может быть выражен уравнением:



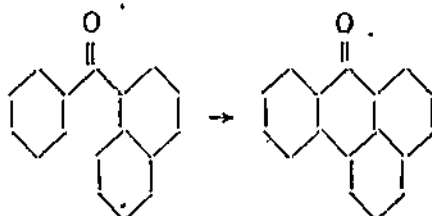
Далее оказалось, что антранол (антрон) способен на такое превращение с глицерином и серной кислотой согласно уравнению:



Строение бензантрона было доказано синтезом Шолля¹ из

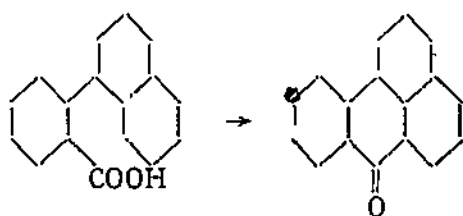
¹ Scholl, Seer, Ann. 394, 143 (1912). Seer, Scholl, Ann. 398, 82 (1913). Scholl, Seer, Ber. 55, 109 (1922). Scholl, Neumann, Ber. 55 118 (1922). Scholl, Neuberger, Monatsh. Ch. 33, 522 (1912). Seer, Dischendorfer, Monatsh. Ch. 34, 1493 (1913).

фенилнафтилкетона при запекании с хлористым алюминием:



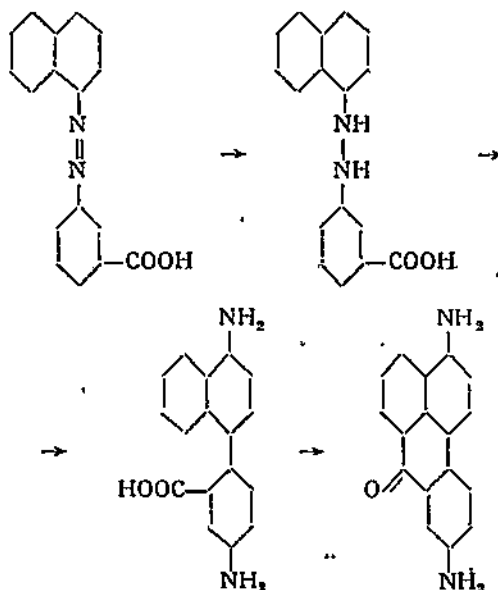
По этому методу удастся получить целый ряд производных бензантрона. При этом замечается, что при наличии метильных групп при сплавлении с хлористым алюминием происходит их перемещение ¹.

Имеется также и третья возможность ² синтеза бензантрона — из 1-(*o*-карбоксиярил)-нафталина, например:

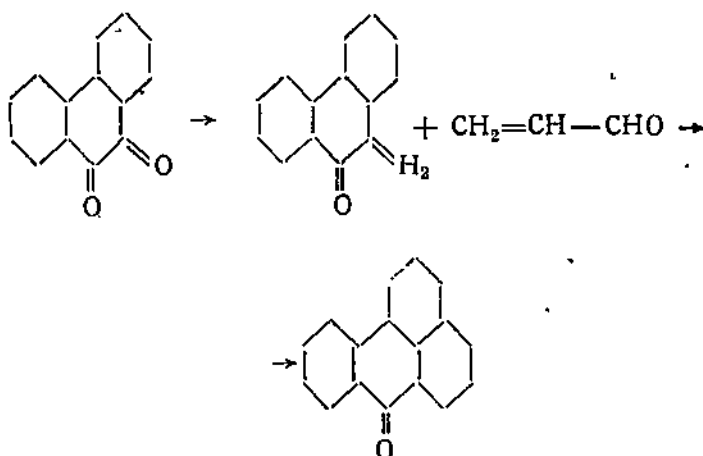


¹ F. Mayer, Fleckenstein, Günther, Ber. 63, 1464 (1930).

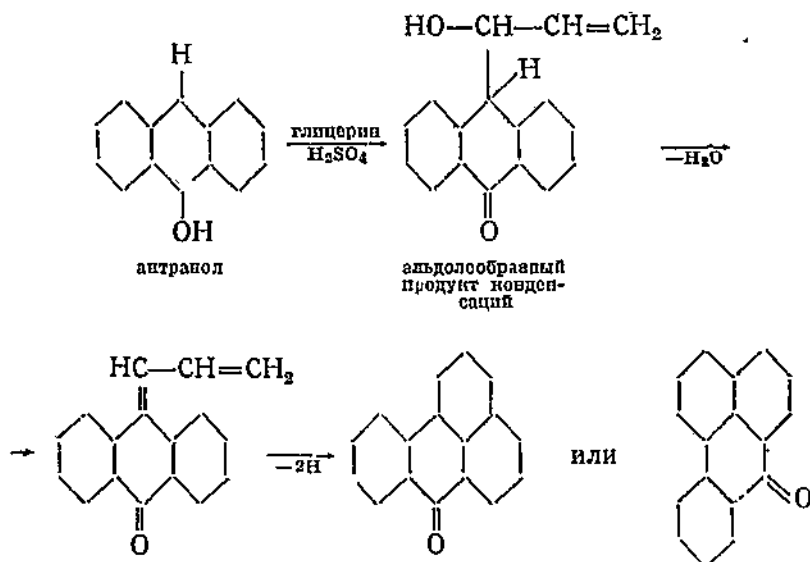
² Schaarschmidt, Ber. 50, 294 (1917). Schaarschmidt, Korten, Ber. 51, 1074 (1918). О получении аминозамещенных 1-(*o*-карбоксии)-нафталиновых производных см. герм. пат. 426347 [С], F. 15, 716, например:



Наконец бензантрон получается из фенантрехинона¹ с глицерином и серной кислотой в присутствии восстановителей:

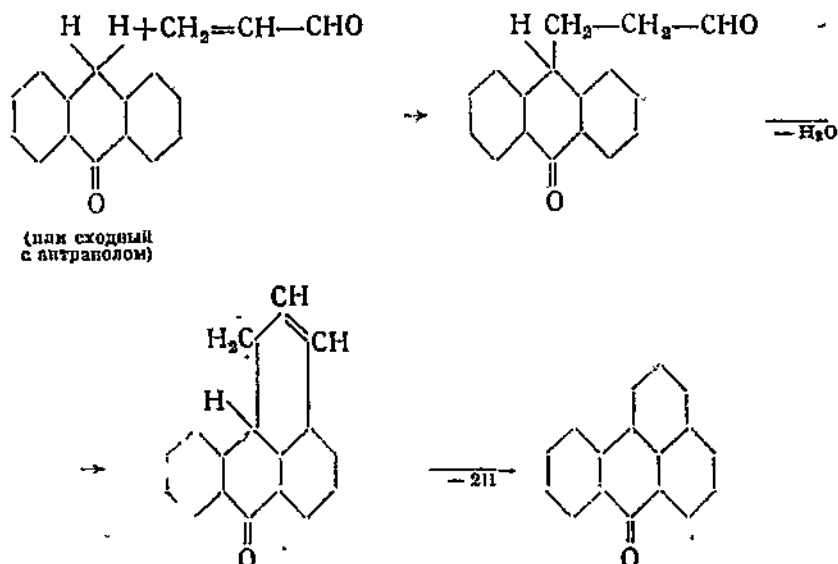


Что касается механизма реакции образования бензантрона из антранола, глицерина и серной кислоты, то приходится предполагать, что при этом реагирует энольная форма:



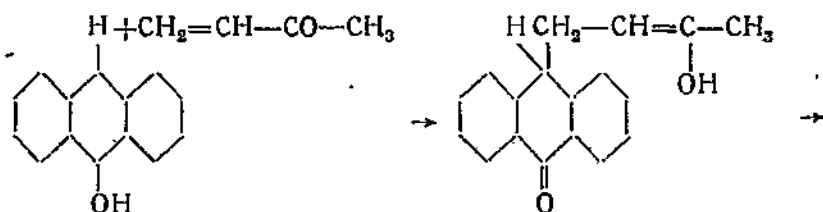
¹ Turs i, Pragiero-wa, Przemysl Chemiczny, 13, 33 (1929), Ch. Zbl. 1929 I, 1692.

- Но Меервейн¹ указывает, что реакция может идти и следующим образом:



Реакция может протекать также и с антрагидрохиноном и с самим антрахиноном; при этом как промежуточный продукт образуется антранол. По этому же способу получают алкильные, галоидные и оксипроизводные бензантрона и бензантронсульфокислоты. Можно также применять другие α , β -ненасыщенные альдегиды, например α -метилакролеин², коричный альдегид³ и кротоновый альдегид⁴.

Кроме того Фольман⁵ указывает в своей обширной диссертации, что для реакций пригодны α , β -ненасыщенные кетоны и эфиры кетонов, например:



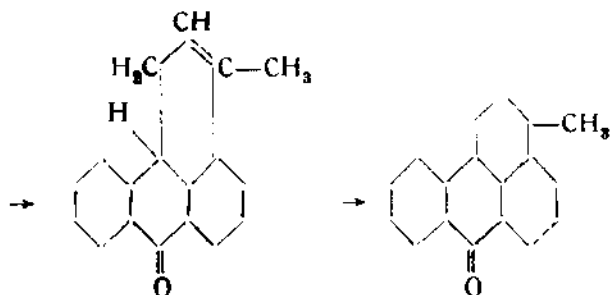
¹ Meerwein, J. pr. Ch. (2) 97, 234 (1918).

² Герм. пат. 482839 [I. G.], F. 16, 1427.

³ Герм. пат. 490187 [I. G.], F. 16, 1435.

⁴ Герм. пат. 499050 [I. G.], F. 17, 1298.

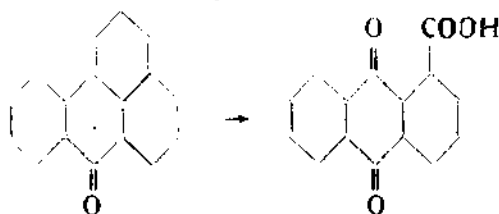
⁵ H. Volkmann, О синтезе и свойствах Вз-гомологов и Вз-derivатов бензантрона, диссертация, 1931. См. так же герм. пат. 488608 [I. G.], F. 16, 1429.



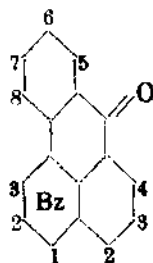
Необходимо заметить, что присоединение в этом случае идет не к кетонной группе по направлению к кислороду, а к метильной группе согласно с меервейновским пониманием реакции, так как иначе должен был получаться не Bz-1-метилбензантрон, а Bz-3-метилбензантрон.

Были исследованы также и продукты восстановления бензантрона¹.

Строение производных бензантрона определяется расщеплением их до соответствующих карбоновых кислот антрахинона, например для самого бензантрона:



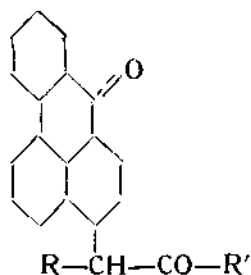
Бензантроны — желтые соединения, которые еще не имеют природы красителя; в концентрированной серной кислоте они растворяются с красным цветом и желтоватой флуоресценцией. При цифровом обозначении принимают следующий порядок цифр:



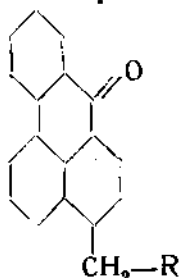
Для технического получения из перечисленных методов имеет значение только метод получения из антрахинона и его произ-

¹ Bally, Scholl, Ber. 44, 1656 (1911). Clar, Furnari, Ber. 65, 1420 (1932).

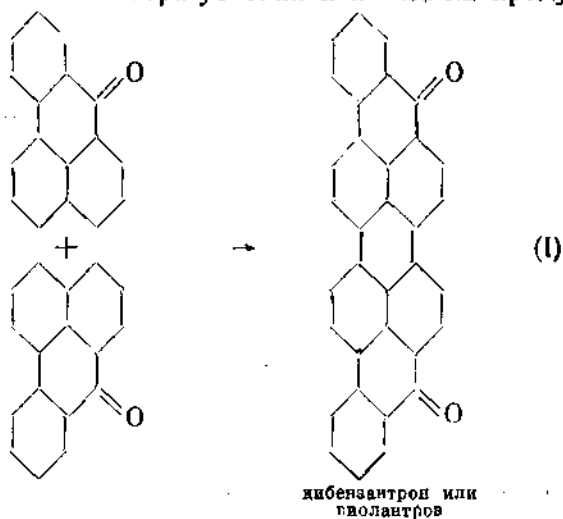
водных. Удобной реакцией является взаимодействие¹ бензантрона с кетонами формулы $R-CO-CH_2-R'$, которое приводит к соединениям типа:



переходящим в более простые производные:

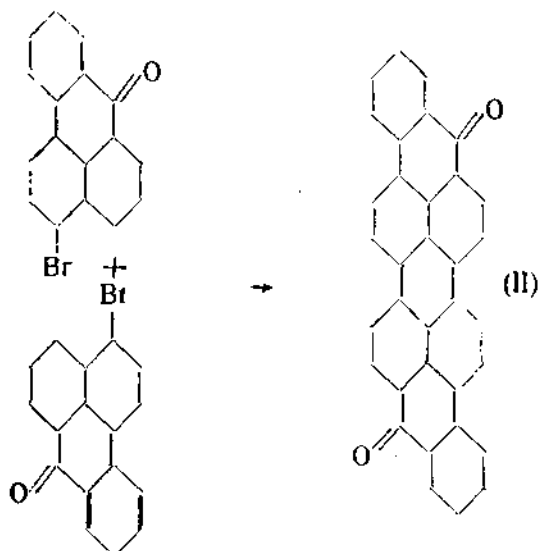


Значение бензантрона и его производных состоит в том, что при сплавлении с едким кали образуются производные перилена²; при этом имеются две возможности направления реакции в зависимости от выбора условий и исходных продуктов:



¹ Герм. пат. 499320, 501082, 501083, 502042, 521082 [I. G.], F. 17, 1308 и след.

² F. 12, 392.

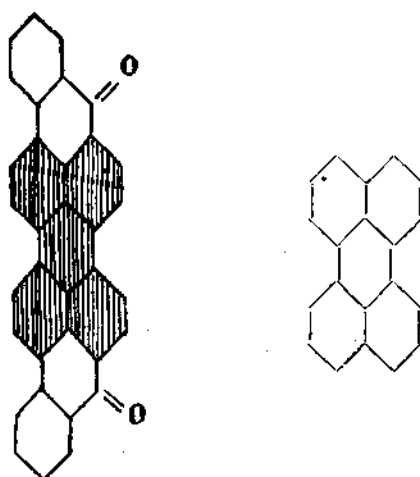


например при применении
Br-1-галогенбензантрона

изодибензантрон или
изовалантрон

Дибензантрон (I) и изодибензантрон (II) представляют собою красители с чистыми, интенсивными оттенками и большой прочностью; поэтому данная область была подвергнута тщательной разработке в научном и техническом смысле.

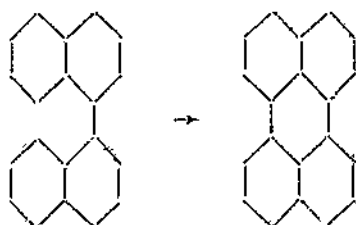
Рассматривая эти красители, мы легко убеждаемся, что веществом, лежащим в основе всего этого класса красителей, является перилен:



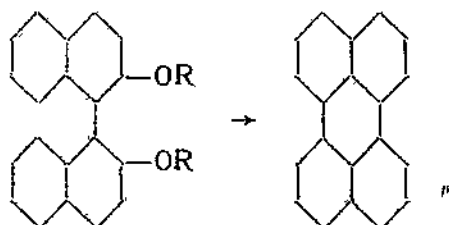
дибензантрон

перилен

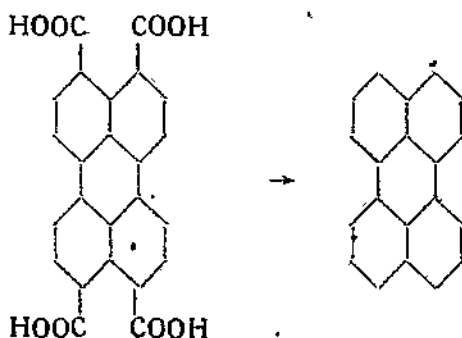
Этот желтовато-коричневый углеводород можно получить из 1,1'-динафтила с хлористым алюминием ¹.



Кроме того он может быть получен из хлорфосфорнокислого эфира 2,2'-диокси-1,1'-динафтила или же из самого диокси-динафтила с применением например хлористого цинка и цинковой пыли ²:



и наконец из перилентетракарбоновой кислоты с раствором едкого натра ³:



Перилентетракарбоновая кислота получается щелочным сплавлением имида нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты ⁴ и после-

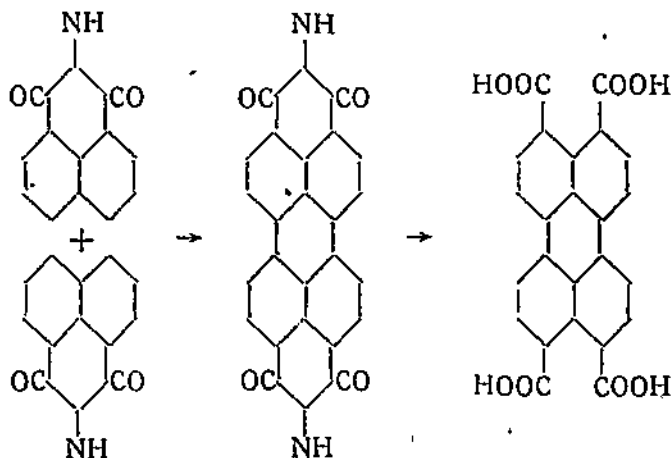
¹ Scholl, Seer, Weizenböck, Ber. 43, 2202 (1910).

² Герм. пат. 469553 [Ku], F. 16, 1931. Marschall, Bull. Soc. chim. (4) 48, 1388 (1929).

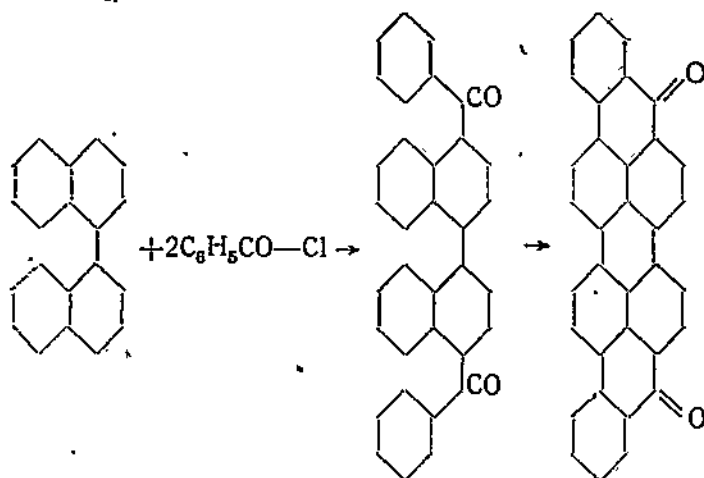
³ Герм. пат. 486491 [I. G.], F. 16, 1994.

⁴ Герм. пат. 276357 [Kardos], F. 12, 492.

дующим расщеплением ¹ образующегося продукта:



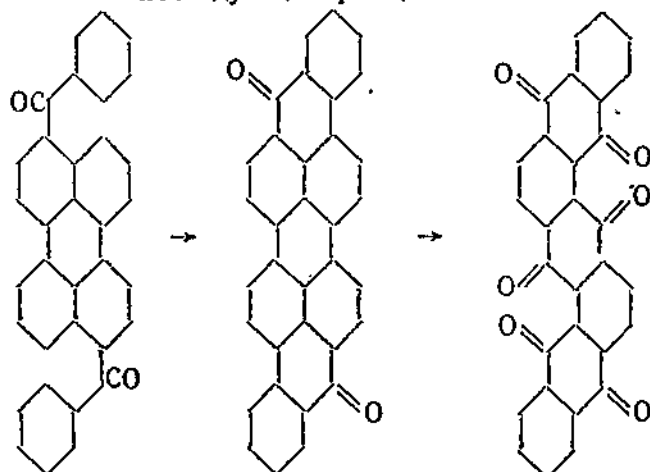
Химия перилена была подвергнута основательной разработке (Бенза, Перейра, Цинке); однако оказалось, что красители, получаемые из самого перилена, не могут конкурировать с периленовыми красителями, которые получают из антрахинона через бензантрон с последующим щелочным плавлением. Строение дибензантрона было точно установлено синтезом, проведенным Шоллем и Зеером ², исходившими из 4,4'-дibenзоил-1,1'-динафтила (получаемого из 1,1'-динафтила с хлористым бензоилом и AlCl_3):



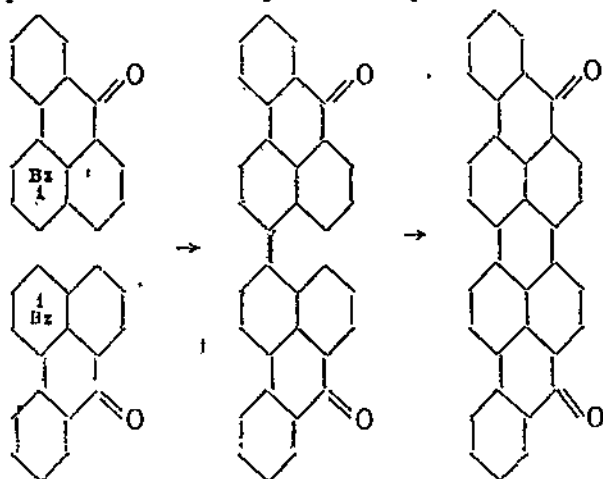
¹ Герм. пат. 394794 [Kalle & Co], F. 14, 482.

Scholl, Seer, Ann. 394, 129, 171 (1912) Monatsch. Ch. 33, 3 (1912).

Строение изодибензантрона доказано синтезом его из дибензоилперилена ¹ и последующим расщеплением ²:



Механизм реакции образования дибензантрона и изодибензантрона был разъяснен ³. Можно предположить, что синтез идет ступенчато и что для образования дибензантрона представляются две возможности: одна — это образование Bz-1,Bz-1'-дибензантронила из 2 молекул бензантрона:



Bz-1-Bz-1'-дибензантронил; щелочным каталитическим окислением ⁴ при температуре ⁵ в кислой среде (H₂SO₄, MnO₂) выше 100°

¹ Герм. пат. 436077 [I. G.], F. 15, 785. См. также: Zinke, Linner, Wolfbauer, Ber. 58, 323 (1925).

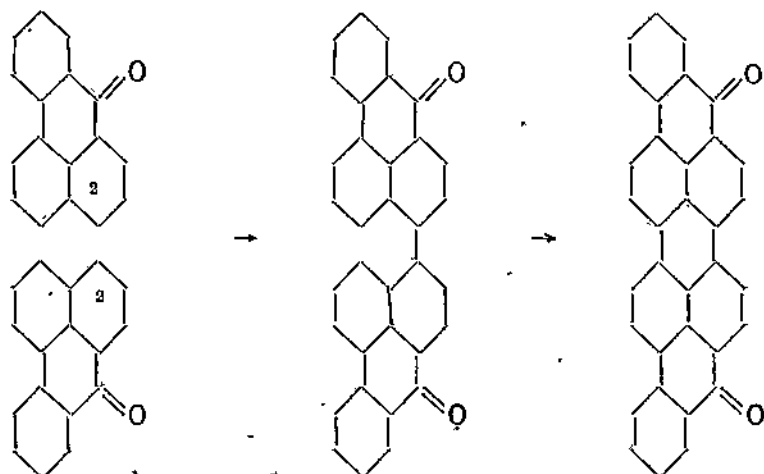
² Герм. пат. 487725 [I. G.], F. 16, 1541. Герм. пат. 497578 [I. G.], F. 17, 1382.

³ Lüttringhaus, Neresheimer, Ann. 473, 259 (1929), См. также Schwenk, Ch. Ztg. 52, 45, 62 (1928).

⁴ Герм. пат. 431774 [I. G.], F. 15, 739.

⁵ Герм. пат. 450999 [I. G.], F. 15, 721.

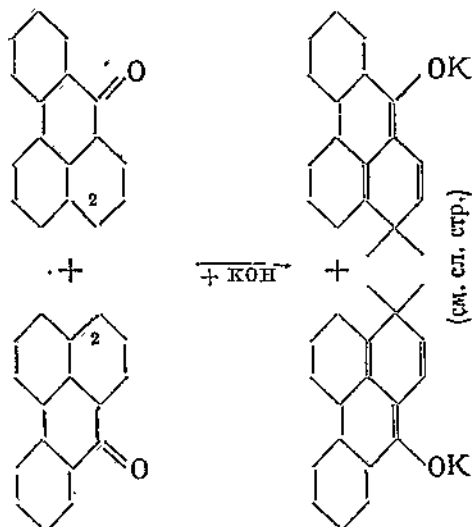
С другой стороны, имеется возможность образования 2,2'-дибензантронила:



2,2'-дибензантронил с щелочными конденсирующими средствами¹ при 100° и спиртовым (метиловым спирт) единицами

Расплавленный единицы 2 при 220—250° (обычный метол получен красителя 3. Дегидрирование в кислой среде⁴.

Реакция, применяемая для получения Vz-1, Vz-1'-дибензантронила, является простым дегидрированием. При образовании 2,2'-дибензантронила можно предполагать, что под влиянием щелочи происходит переход в энольную форму, перегруппировка двойных связей и переход одного водородного атома от углерода к кислороду. Образующийся при этом ненасыщенный остаток присоединяет KOH и переходит в калиевую соль дегидро-2,2'-дибензантронила, который дегидрируется под влиянием кислорода воздуха:

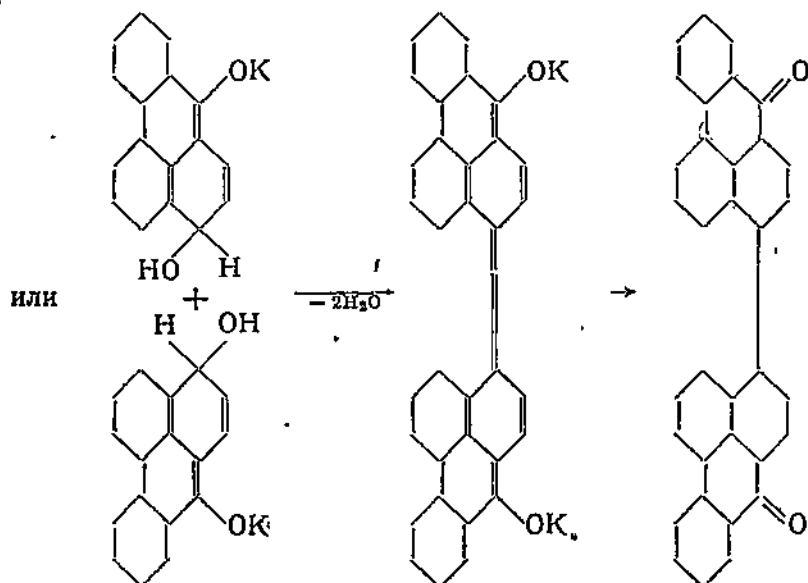


¹ Герм. пат. 407838 [B], F. 14, 892. См. также герм. пат. 438467 [L. G.], F 15, 750.

² Герм. пат. 409689 [B], F. 15, 751.

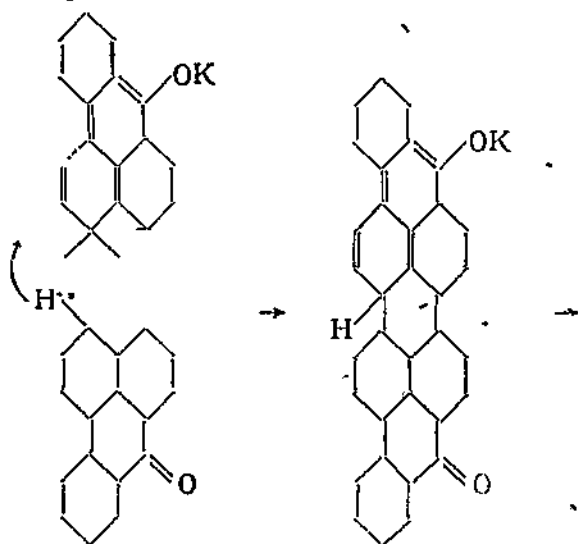
³ Герм. пат. 185221 [B], F. 9, 824.

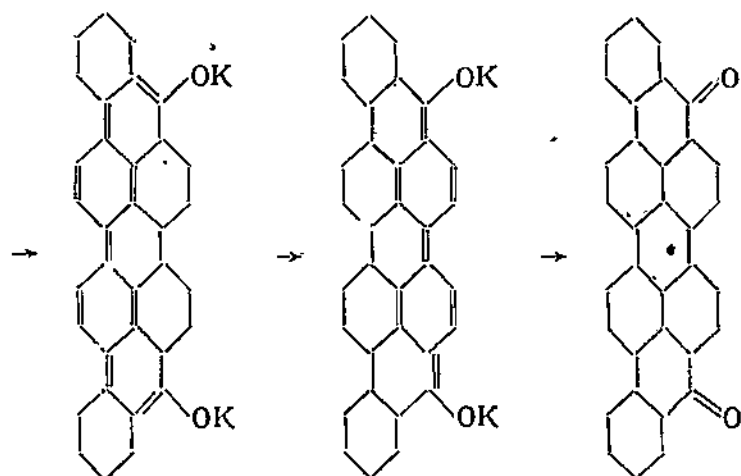
⁴ Герм. пат. 409689 [B], F. 15, 751. Герм. пат. 411013 [B], F. 15, 753.



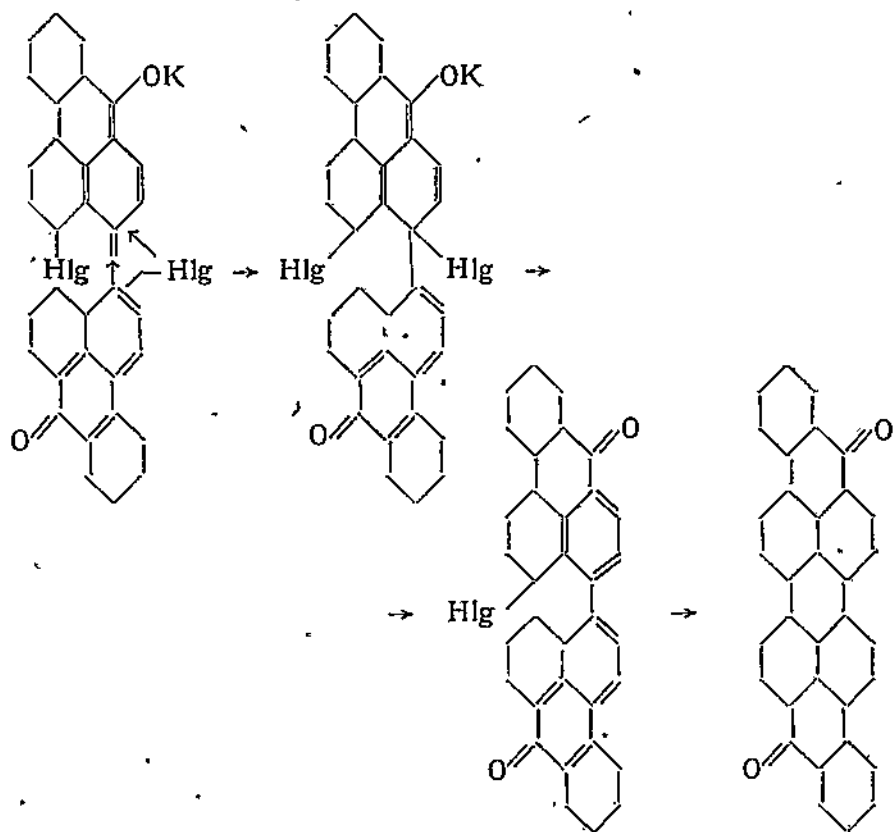
Таким же образом был объяснен переход Vz-1,Vz-1'-дибензантронила в дибензантрон (Лютtringхауз и Нересгеймер).

Переход 2,2'-дибензантронила в дибензантрон совершается легко сам по себе таким образом, что один водород, находящийся в Vz-1-положении, перемещается и вступает в соединение с кислородом карбонильной группы:

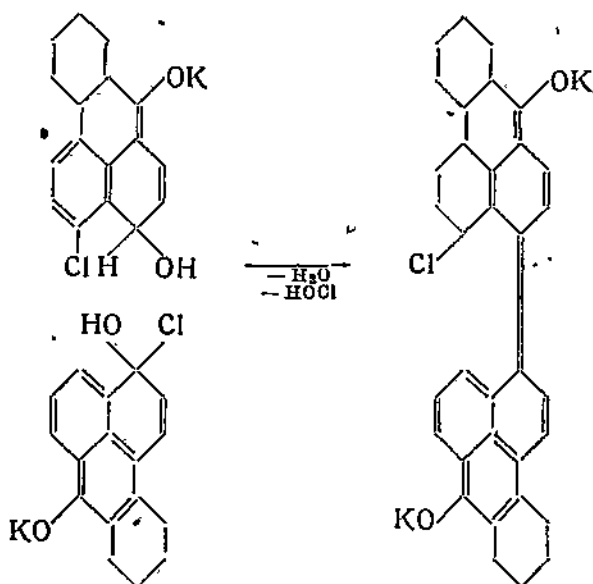




Образование изодибензатрона из Vz-1-галогенбензантрона идет следующим образом:



Можно предполагать, что конденсация идет с отщеплением хлорноватистой кислоты; за это говорит то обстоятельство, что в плаве не образуется лейкоизодибензантрон, а только изодибензантрон:



Конденсация *Bz*-1-галоидо-2,2'-дибензантронила в изодибензантрон протекает с отщеплением галоидоводорода.

Дибензантрон идет в продажу под наименованием индантренового темносинего ВО [I. G.],— ранее полученное соединение из бензантронхинолина, явившееся первым представителем красителей этого класса, было выпущено под названием индантренового темносинего ВТ, а еще раньше — цианантрона.

Изодибензантрон, индантрёновый, фиолетовый R экстра [I. G.], может быть получен также из серусодержащих соединений бензантрона, так например из *Bz*-1, *Bz*-1'-дибензантро-нилсульфида¹ и *Bz*-1, *Bz*-1'-дибензантронилселенида².

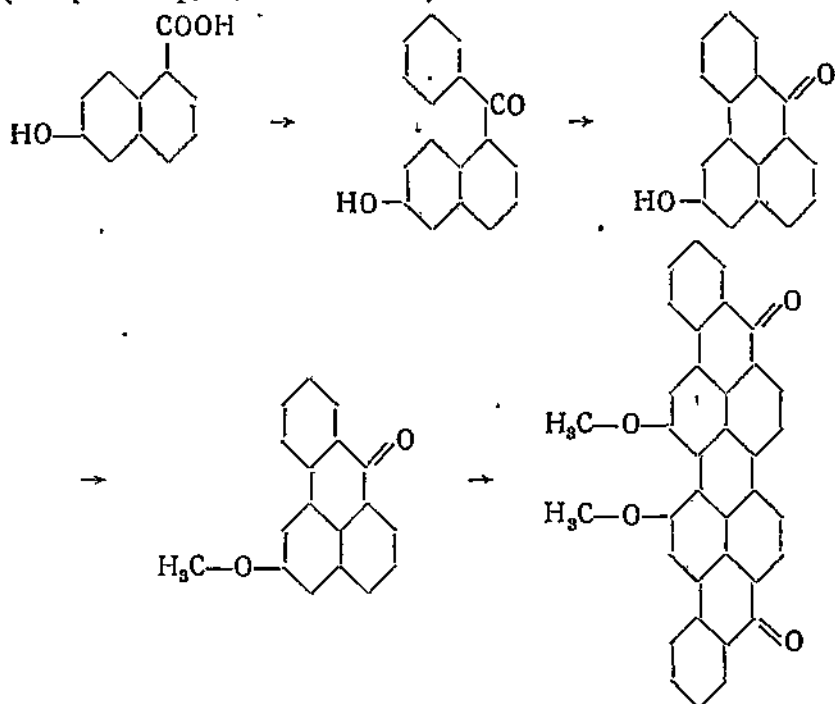
Что касается производных, то необходимо отметить, что галогенирование красителей этого ряда было подвергнуто тщательному изучению. Марками галогенированного изовиолантрона являются индантреновый яркий фиолетовый 2R и В (методы галогенирования см. в отделе индигоидные красители).

Среди продуктов окисления замечателен *Bz*-2, *Bz*-2'-диметоксибензантрон (калейдон яркозеленый [Scottish Dyes Ltd.]

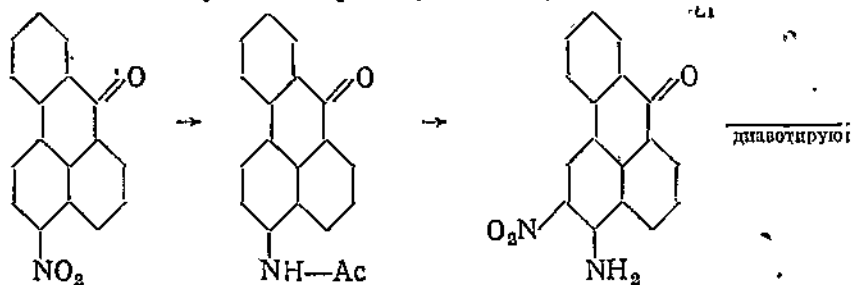
¹ Герм. пат. 441748, F. 15, 728. Герм. пат. 443022 [I. G.], F. 15, 724. Герм. пат. 441465 [I. G.], F. 15, 729. Герм. пат. 442415, F. 15, 726. Герм. пат. 448262 F. 15, 728.

² Англ. пат. 387462, [I. C. I.], Ch. Zbl. 1932 II, 2544. Фр. пат. 709900, [d. P.], Ch. Zbl. 1932 I, 1446.

и индантреновый яркозеленый В [I. G.]. Окисление дибензантрона образуется диоксипроизводное¹, которое у дает прекрасный зеленый тон. Прочность улучшается алкилированием. Наилучшим методом является окисление 2,2'-дибензантрона при одновременном замыкании кольца в диоксибензантрон (Люттрингхаус и Нересгеймер)². Строение красителя доказано синтезом из 6-оксинафталин-1-карбоновой кислоты (Ширманер, Цан и Охварт):



или из Вz-1-нитробензантрона (Вилке³):

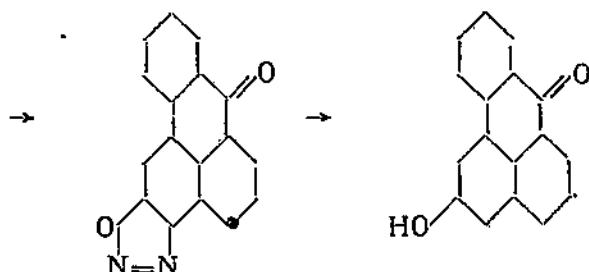


¹ Герм. пат. 417068 [Scottish Dyes], F. 15, 760. Герм. пат. 416208 [Scottish Dyes], F. 15, 763. См. также герм. пат. 259370 [B], F. 11, 698.

² Герм. пат. 411013 [B], F. 15, 753, доп. к герм. пат. 409689 [B], F. 15, 75.

³ Герм. пат. 413738 [M], F. 15, 765.

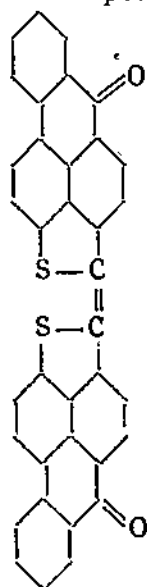
⁴ Герм. пат. 436525 [I. G.], F. 15, 741. Герм. пат. 445729 [I. G.], F. 15, 742



После галогенирования получается марка индантреновый яркий зеленый GG и 4G¹. Эти красители по яркости не уступают трифенилметановым красителям при исключительной прочности. Диметоксипроизводные изодибензантрона красят в синий цвет².

Нитрованием дибензантрона получают нитропроизводные, при последующем восстановлении — аминопроизводные, например антразеленый В³; при окислении получают черные красители⁴; окисление можно производить также и на волокне [I. G.].

При нагревании метилбензантрона с серой⁵ получается краситель, строение которого было разгадано уже самим изобретателем [Ciba] и который был выпущен в продажу под наименованием цибанон голубой 3G:



¹ Герм. пат. 436828 [I. G.], F. 15, 766. Герм. пат. 514438 [I. G.], F. 17, 1355.

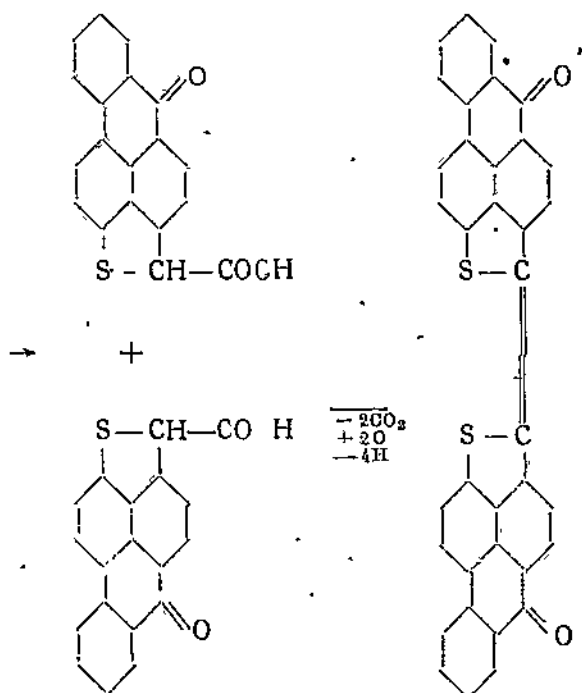
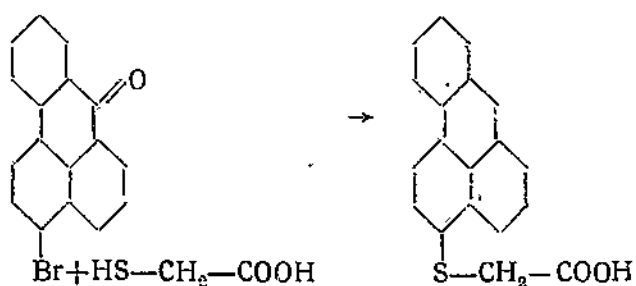
² Герм. пат. 442511 [I. G.], F. 15, 772.

³ Герм. пат. 4 2641 [B], F. 14, 895. Действие гидросиламинов (аминопроизводных [?]) герм. пат. 393268 [B], F. 14, 894, серые оттенки. Герм. пат. 503163 [British Dyestuffs Corp.], F. 17, 1356 (аминооксидбензантрон).

⁴ Герм. пат. 449908 [Ciba], F. 15, 759. Герм. пат. 226215 [B], F. 9, 1200.

⁵ Герм. пат. 209351 [Ciba], F. 9, 836. Герм. пат. 243751 [Ciba], F. 10, 684. Герм. пат. 254098 [Ciba], F. 11, 699.

В дальнейшем было установлено, что к этому красителю, исходя из бензантрона, можно было притти, пользуясь следующим методом получения ¹.

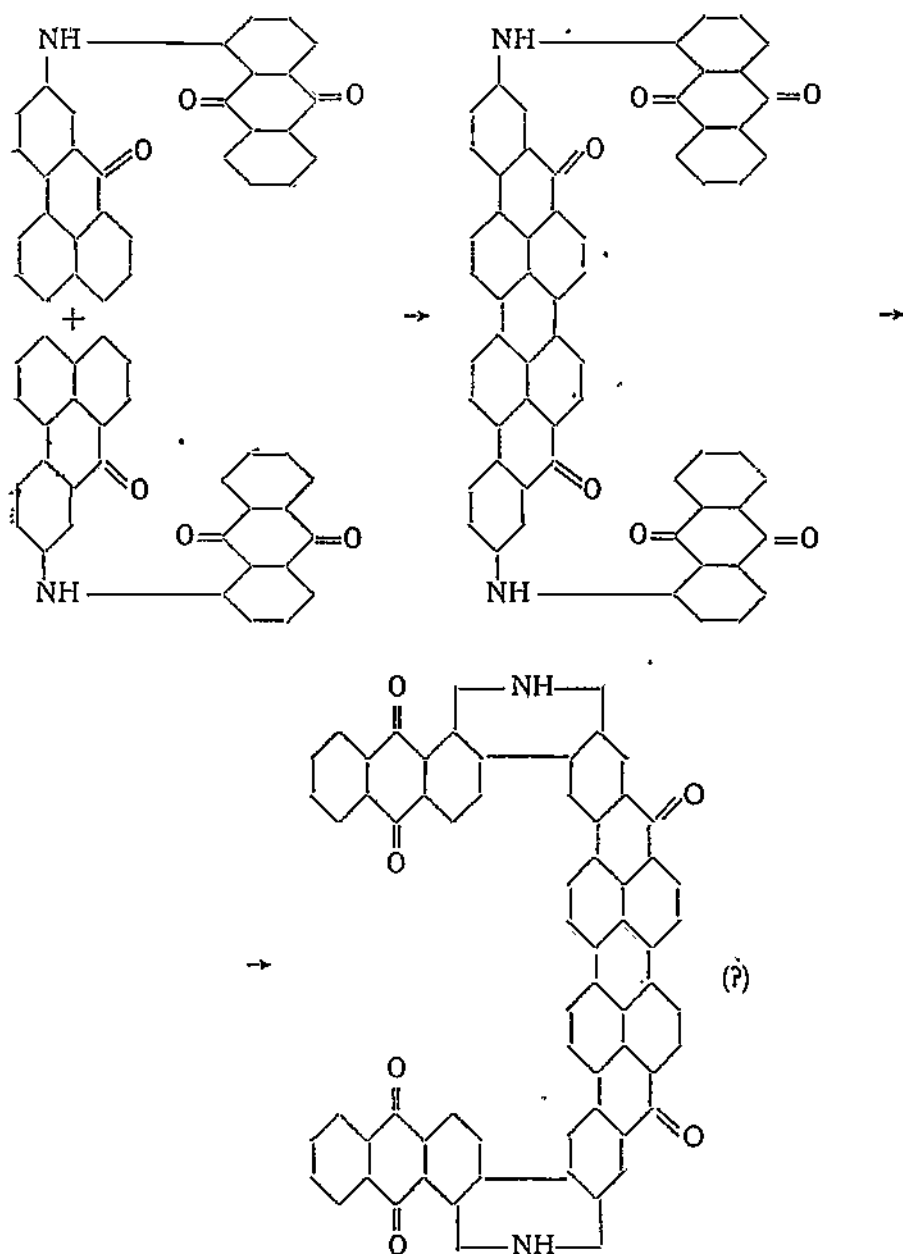


Наконец серые (и до черных) красители удается получать еще сплавлением 1-антрахинонил-6-аминобензантрона ²; при этом

¹ Герм. пат. 483154 [I. G.], F. 16, 1490. — Weinberg, Ber. 63A. 128 (1930).
Герм. пат. 502042 [I. G.], F. 17, 1311.

² Герм. пат. 489057 [I. G.], F. 16, 1523.

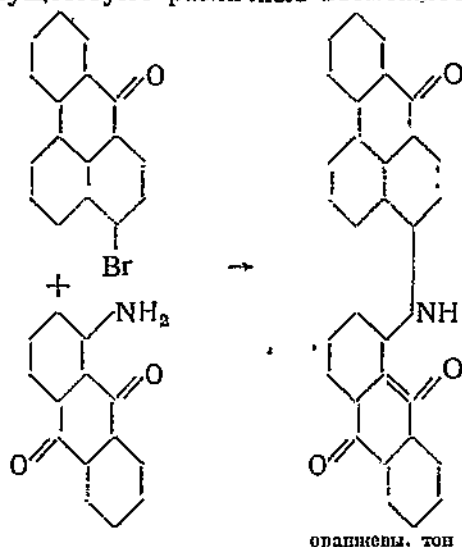
имеется возможность одновременно вводить одно карбазоловое кольцо:



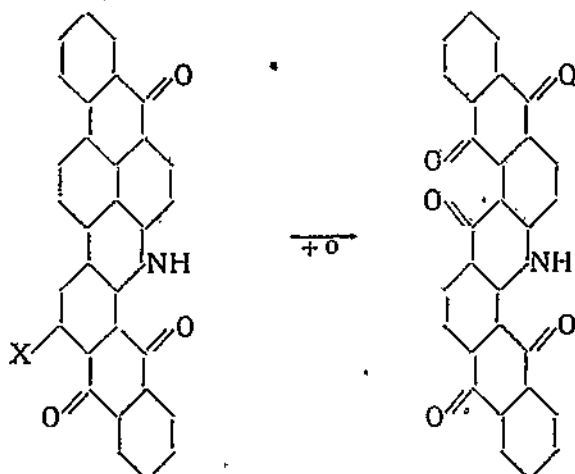
Конечно подобные же красители можно получать также и

в изобензантроновом ряду ¹. Соединение аминоантрахиноновых остатков ² в цепь можно производить и другими методами.

Для этого существуют различные возможности, например



Дальнейшая конденсация ⁴ приводит к желтовато-коричневым (и до зеленоватых) тонам:



X = H: (вещный). Возможно замещение на NH₂ или на NH-CO-R

¹ Герм. пат. 501625 [I. G.], F. 17, 1362.

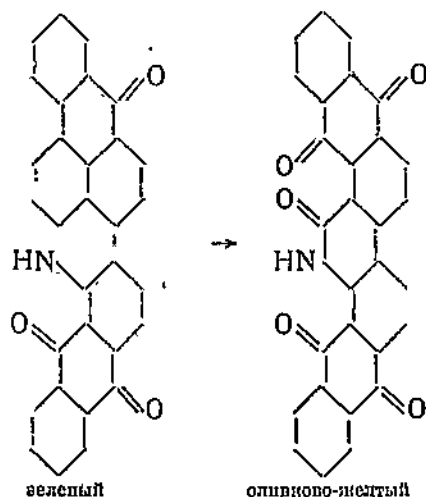
² О соединении в цепь пиразолантроновых остатков будет говоритьсь в отделе о пиразолантроновых красителях.

³ Герм. пат. 461381 [I. G.], 16, 1519.

⁴ Герм. пат. 504016 [I. G.], F. 17, 1372. Герм. пат. 507344 [I. G.], F. 17, 1373. Герм. пат. 509422 [I. G.], F. 17, 1376.

Обработка окислителями ¹ приводит к превращению красителя в 1, 2, 5, 6-дифталоиллактридон, так что строение красителя для случая $X = H$ точно установлено.

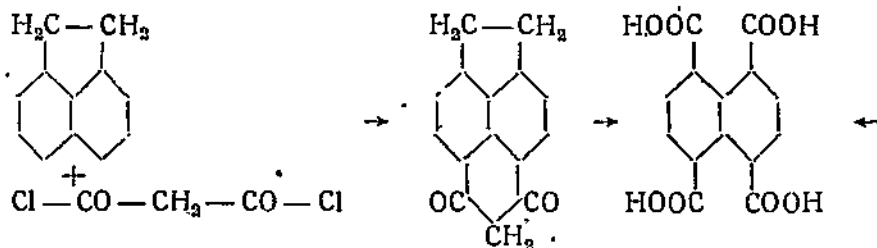
Зеленые оттенки получены у изомерных красителей ², строение которых также установлено путем окисления ³:



Упомянем еще о красителях с 1,2-бензантрахиноновыми ⁴ остатками, которые могут находиться в двух группах.

Добавление. Красители из нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновой кислоты, из пирелентетракарбоновой кислоты и из бензантрон-перидикарбоновой кислоты.

Нафталин-1, 4, 5, 8-тетракарбоновая кислота может быть получена например из аценафтена с малонилхлоридом или малонитрилом через периаценафтениндандион ⁵:



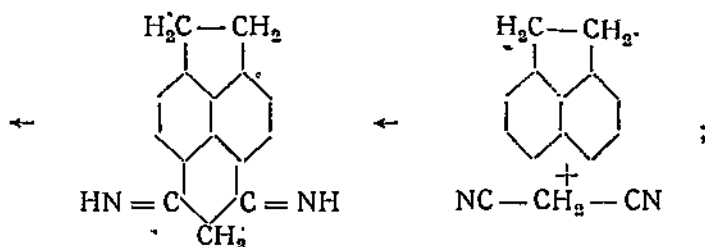
¹ Герм. пат. 507344 [I. G.], F. 17, 1873.

² Герм. пат. 212471 [B], F. 9, 834.

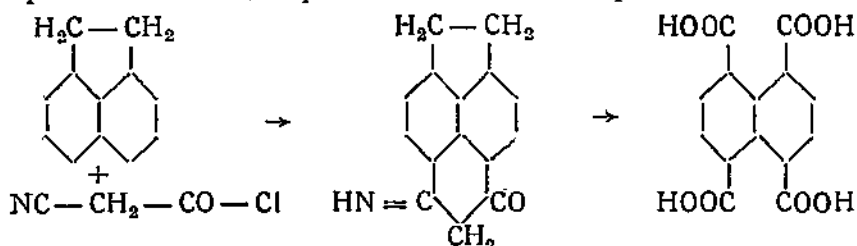
³ Герм. пат. 499352 [I. G.], F. 17, 1884.

⁴ Герм. пат. 518046 [I. G.], F. 17, 1378. Герм. пат. 516784 [I. G.], F. 17, 1380.

⁵ Герм. пат. 489511 [I. G.], F. 15, 294. Герм. пат. 557685 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II. 3627. Герм. пат. 566154 [I. G.], Ch. Zbl. 1933 II, 445. Англ. пат. 359201 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II. 1514 и доп. пат. 398158 [I. G.], Ch. Zbl. 1933 II, 1435.

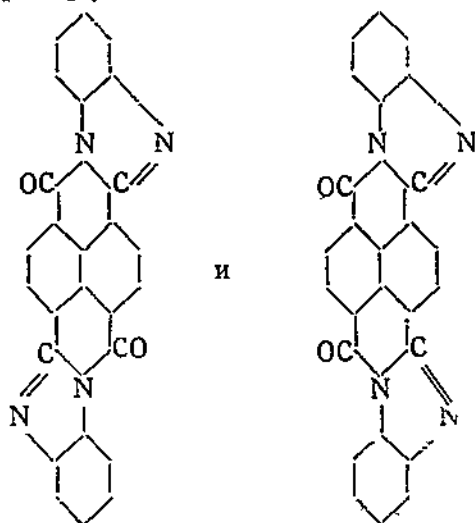


кроме того из аценафтена с цианацетилхлоридом¹:



Наконец она может быть получена из дигалоидного производного 1,4- или 1,5-нафталиндикарбоновой² кислоты через циановые соединения.

Конденсация с *o*-диаминами³ приводит к нафтоиленбисарил-имидазолам, например:

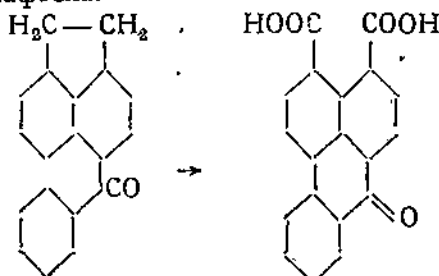


¹ Герм. пат. 547643 [I. G.], Англ. пат. 342379 [I. G.], Ch. Zbl. 1931 II, 639 и доп. пат. 557621 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II, 2730. Герм. пат. 561080 [I. G.], Ch. Zbl. 1933 II, 447.

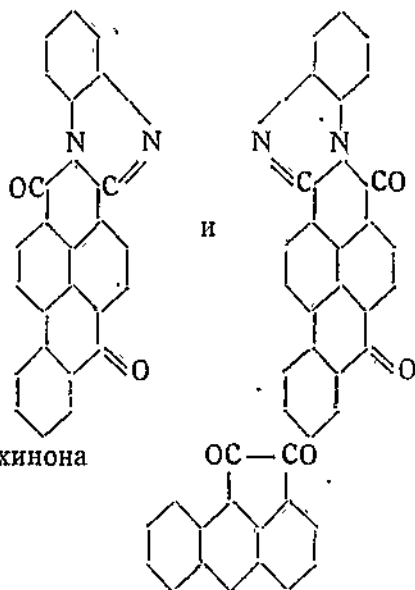
² Англ. пат. 362908 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 I, 2238.

³ Герм. пат. 430832 [I. G.], F. 15, 788. Герм. пат. 456236 [I. G.], F. 16, 1363. Герм. пат. 522173 [I. G.], F. 17, 1415. Герм. пат. 523521 [I. G.], F. 17, 1417. Герм. пат. 517195 [I. G.], F. 17, 1419. Герм. пат. 507832 [I. G.], F. 17, 1221.

Было проведено разделение изомеров¹, а также описано их галогенирование² и нитрование³. Конденсация с аминами⁴ периллен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, получение которой было описано выше, приводит к красным (и до синих) красителям. Бензантронперидикарбоновая кислота может быть получена или из 5-бензоилаценафтена:



или из 4-бензоил-1,8-нафталовой⁵ кислоты. Красители с *o*-диаминами⁶ дают оттенки от оранжевых до коричневых и алых, например:



Из ацеантренхинона

¹ Герм. пат. 536911 [I. G.], Англ. пат. 341357, Ch. Zbl 1931 I, 2808, Герм. пат. 538314 [I. G.], Англ. пат. 353124, Ch. Zbl. 1931 II, 2225 Герм. пат. 567210 [I. G.], Англ. пат. 364050, Ch. Zbl. 1932 II, 1527. Герм. пат. 576132 [I. G.], Англ. пат. 369604 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II, 626.

² Герм. пат. 438197 [I. G.], F. 15, 789.

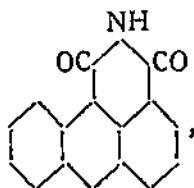
³ Герм. пат. 513690 [I. G.], F. 17, 1422.

⁴ Герм. пат. 386057 [K], F. 14, 484. Герм. пат. 412122 [K], F. 15, 778. Герм. пат. 502352 [I. G.], F. 17, 1395.

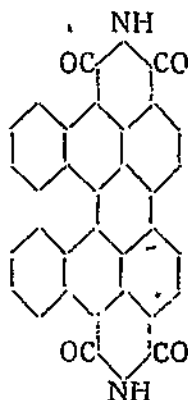
⁵ Герм. пат. 494111 [I. G.], F. 16, 1441.

⁶ Герм. пат. 503404 [I. G.], F. 17, 1386.

можно получать имид 1,9-антрацендикарбоновой кислоты



который при сплавлении с едким кали переходит в ацеантроновый зеленый¹.



ГРУППА ИНДАНТРЕНА, ФЛАВАНТРЕНА И ПИРАНТРОНА. ДОПОЛНЕНИЕ ДИАНТРОН

Индантрен

Индантрен (Р. Бон², 1901 г.) образуется при нагревании 2-аминоантрахинона с едким кали до 200—250° в присутствии калийной селитры. При этом, как показал Шолль совместно с Боном³, взаимодействуют 2 молекулы, образуя N-дигидро-1,2,2',1'-антрахиноназин (I) (см. стр. 320).

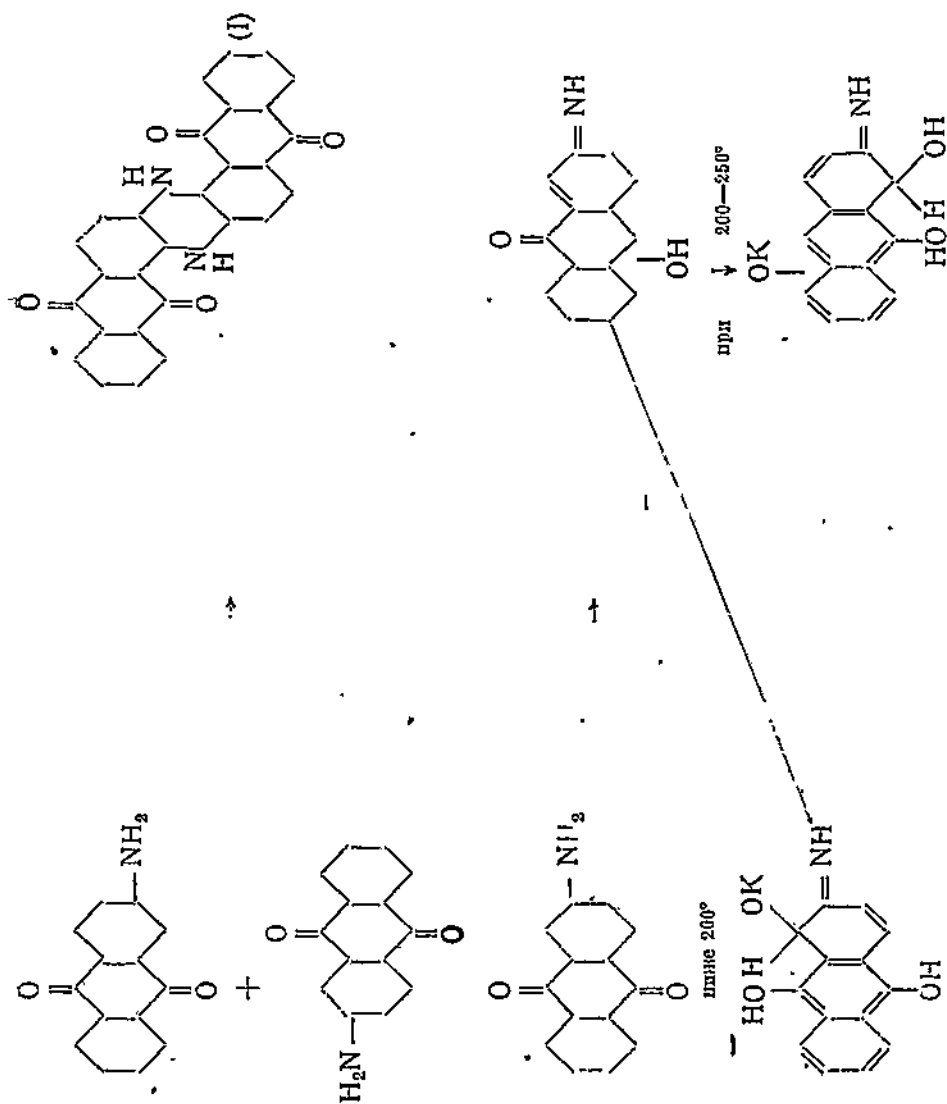
Образование красителя идет по следующей схеме⁴:

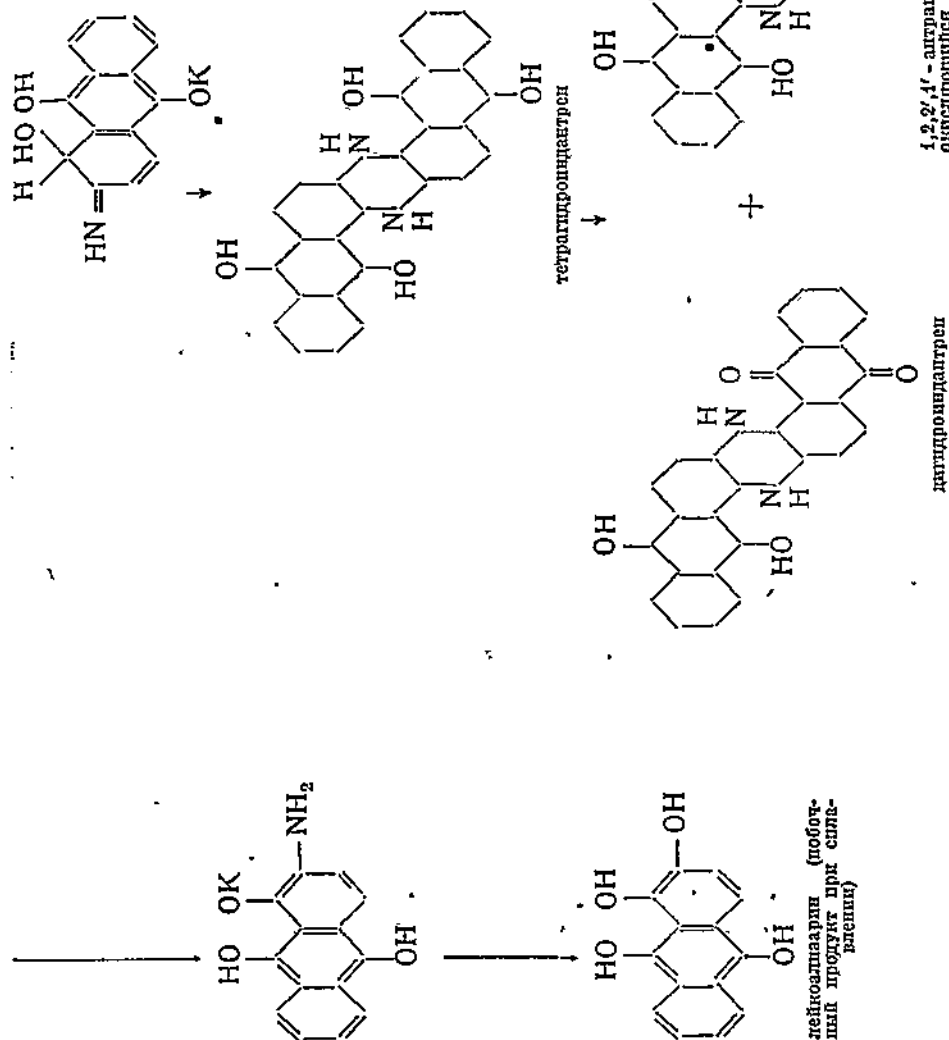
¹ Kardos, Ber. 46, 2088 (1913). Liebermann, Kardos, Ber. 47, 1203 (1914). Строение, приведенное в этой статье, — неправильно.

² Первоначально автор намеревался получить антрацениндиго.

³ Scholl, Ber. 36, 3110 (1903). Scholl, Berblinger, Ber. 36, 3427 (1903). Scholl, Ber. 36, 3710 (1903). Scholl, Berblinger, Mansfeld, Ber. 40, 320 (1907). Scholl, Steinkopf, Kabaczniak, Ber. 40, 390 (1907). Scholl, Berblinger, Ber. 40, 395 (1907). Scholl, Stegmüller, Ber. 40, 924 (1907). Scholl, Ber. 40, 933 (1907). Scholl, Edlbacher, Ber. 44, 1727 (1911). Scholl, Eberle, Monatsh. Ch. 32, 1035 (1911). Scholl, Eberle, Tritsch, Monatsh. Ch. 32, 1043 (1911).

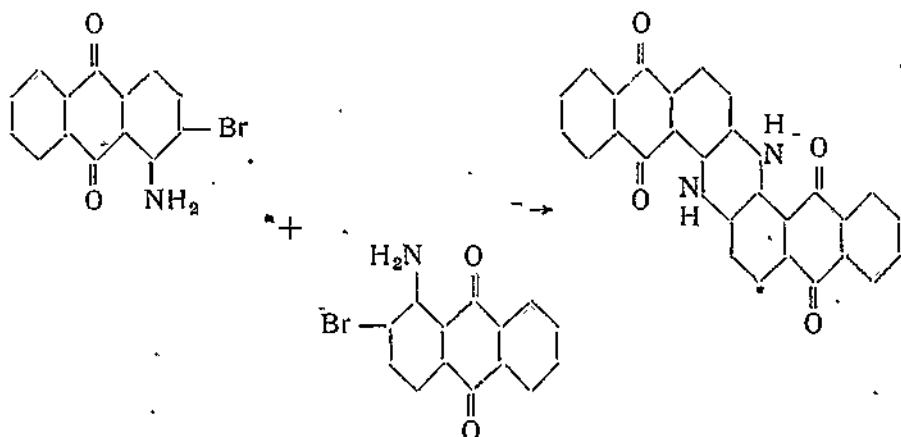
⁴ Schwenk, Ch. Ztg. 52, 45, 62 (1928). См.: Scholl, Eberle, Monatsh. Ch. 32, 1035 (1911) и герм. пат. 239111 [By], F. 10, 697.



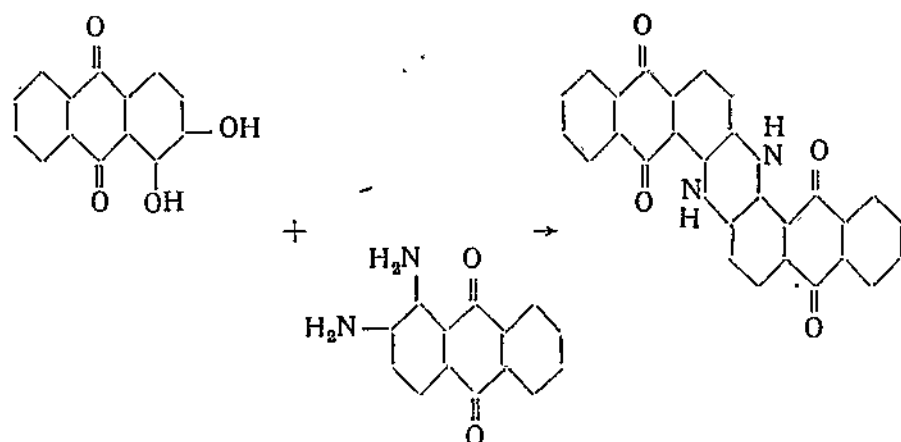


1,2,4'-аитрагидрохинон - аитраполазин (не описанный более в ирантрин; см. терм. пат. 347692 [31], стр. 13, 432).

Это строение подтверждено образованием¹ индантрена⁷ из 1-амино-2-бромантрахинона при нагревании его с солями меди и уксуснокислым натрием:

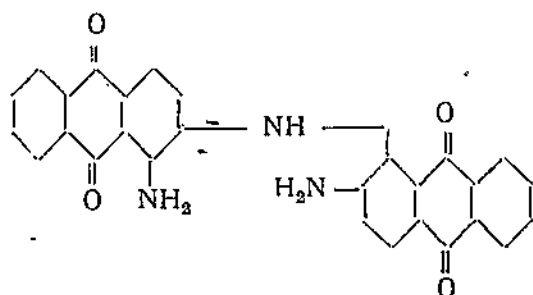


а также получением из 1,2-диоксиантрахинона и 1,2-диаминоантрахинона:

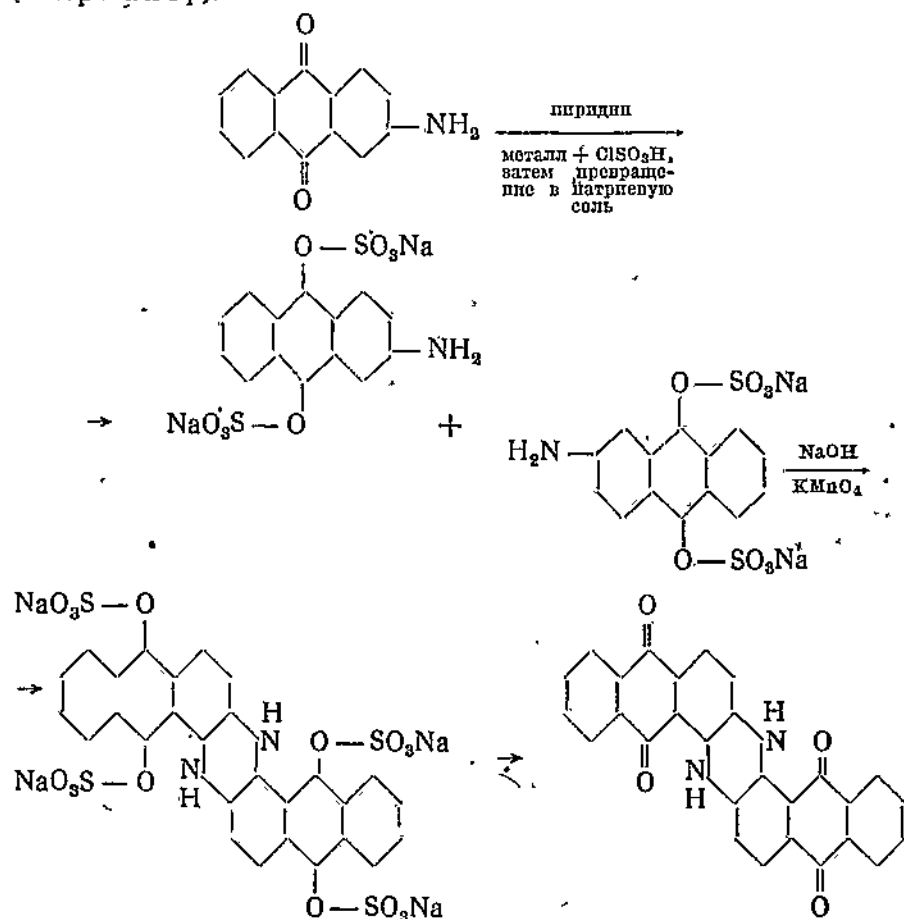


Наконец индантрен можно получить из антримидов нитрованием, восстановлением и последующим отщеплением аммиака, например из

¹ Эта важная реакция, ведущая также к антримидам, была открыта Унгером и Кугелем, см.: R. E. Schmidt, Zf. ang. Ch. 41, 80 (1928).



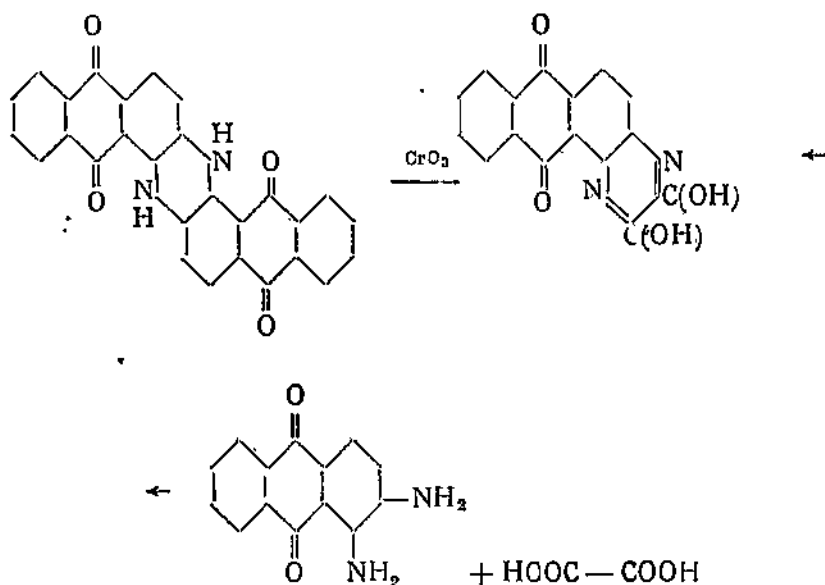
Далее был найден еще один интересный синтез¹, которому мы обязаны открытием индигозолей (см. индигоидные красители) (Ширмахер):



(Фиолетовый краситель для шерсти)

¹ Герм. пат. 461500 [L. G.], F. 16, 1011. Герм. пат. 470809 [L. G.], F. 16, 1316. Герм. пат. 476811 [L. G.], F. 16, 1317.

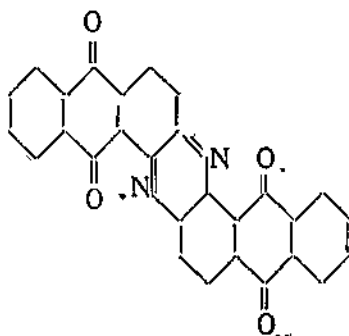
Проведено также было расщепление молекул индантрена, в результате которого был получен диоксидантрахиноксалинхинон, который, в свою очередь, может быть получен из 1,2-диаминоантрахинона и щавелевой кислоты:



В индантреновом плаве находится второй малоценный синий кубовый краситель, строение которого не выяснено,

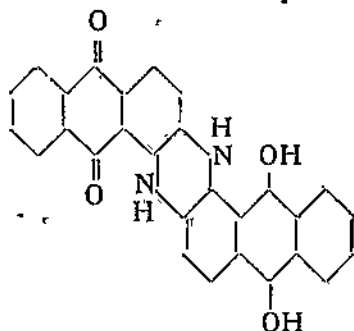
Индантрен представляет чрезвычайно прочное соединение, которое выдерживает без разложения нагрев до 470° на воздухе или до 300° с едким кали.

При окислении он переходит в 1,2,2',1'-антрахиноназин

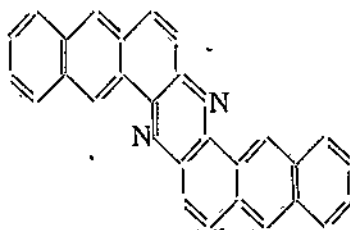


Последний имеет желто-зеленую окраску (посветление цвета) и стремится вновь перейти в синий краситель.

При восстановлении в щелочном растворе сперва получают лейкосоединение, отвечающее формуле



и дающее синий куб. Продукты восстановления были тщательно изучены Шоллем¹ и его сотрудниками и прослежены до начального соединения



В общем было определено 11 продуктов восстановления².

Индантрен поступает в продажу под названием индантренового синего RS [B]. Прочность индантрена превосходна; только стойкость по отношению к хлору невелика, но может быть улучшена очисткой³ красителя или посредством фракционирования осаждения из серной кислоты или окислением примесей перекисью марганца. Очень чистый индантрен идет в продажу под маркой индантреновый яркий голубой.

Галоидные производные отличаются большей по сравнению с индантренами стойкостью к хлору. Красителями этого рода являются индантреновый синий GC (диброминдантрен), GCD (дихлориндантрен).

Кроме того необходимо упомянуть N-монометильное производное (индантреновый синий RK [I. G.]) и диаминодихлорпроизводное (индантреновый зеленый BB [I. G.]).

Тот удивительный факт, что продукт окисления индантрена, антрахиноназин, имеет зеленовато-желтую окраску, объясняется

¹ Scholl, Edibacher, Ber. 44, 1727 (1911).

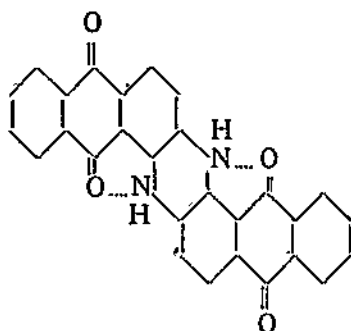
² Scholl, Ber. 40, 933 (1907).

³ Например герм. пат. 421206 [B.], F. 14, 1494. Герм. пат. 498292 [I. G.], F. 17, 1214.

тем, что при восстановлении азина из азиновых групп получаются две сильно ауксохромные иминогруппы. Это наблюдение Шолль¹ выразил следующим правилом:

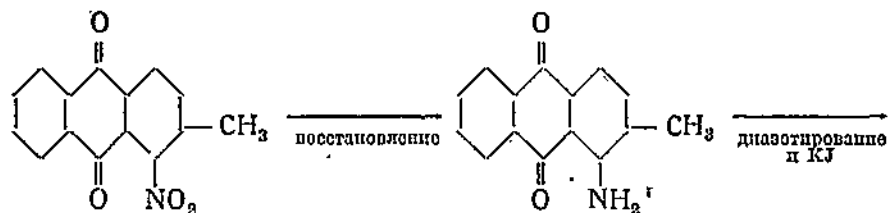
„Когда хромогены, содержащие больше одного хромофора, восстановлены или изменены так, что часть хромофора сохраняется, в то время как другая часть превращается в ауксохромы, то с этим может быть связано углубление окраски“.

С другой стороны, можно представить цвет азина как желтый второго порядка. Наконец при объяснении связи между цветностью и строением, а также при объяснении прочности молекулы индантрена нельзя упускать из виду, что краситель можно представить как внутреннее комплексное соединение²:



Флавантрен и пирантрон

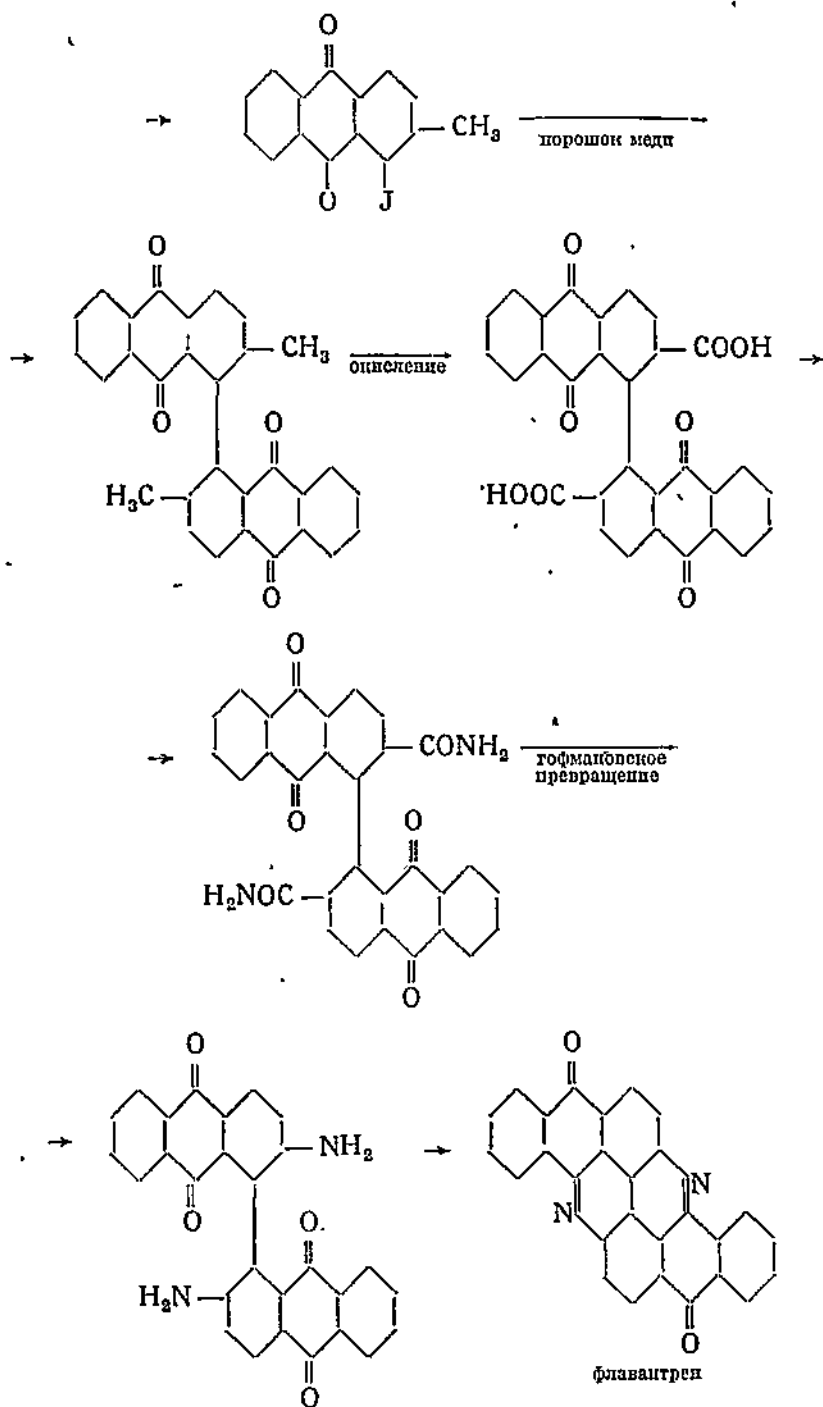
Этот краситель образуется при щелочном плавлении 2-аминоантрахинона при температуре выше 270° (Р. Бон). Лучше всего эта реакция протекает при нагревании 2-аминоантрахинона с пятихлористой сурьмой в нитробензоле. Строение его определено Шоллем³ и подтверждается следующим синтезом:



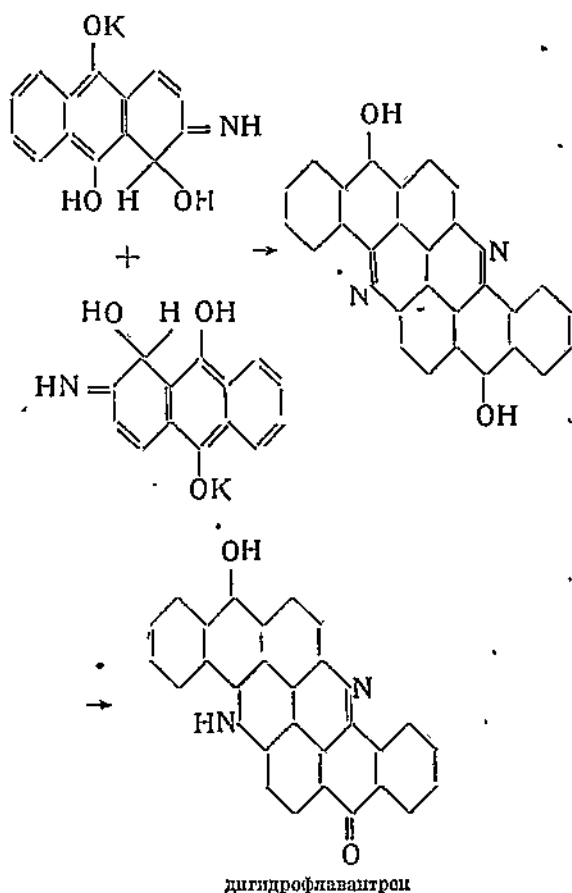
¹ Scholl, Ber, 36, 3126 (1903). См. также: Willstätter, Kalb, Ber. 37, 3763 (1904).

² Подробное о таком строении см. в главе: „Индиго“, раздел „Цветность и строение“.

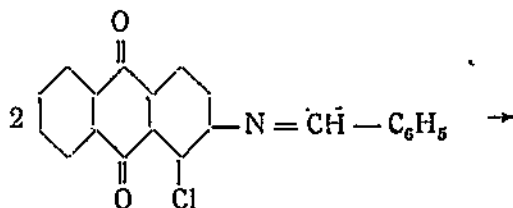
³ Scholl, Ber. 40, 1691 (1907); дальнейшая литература: Holdermann, Scholl, Ber. 43, 340 (1910).



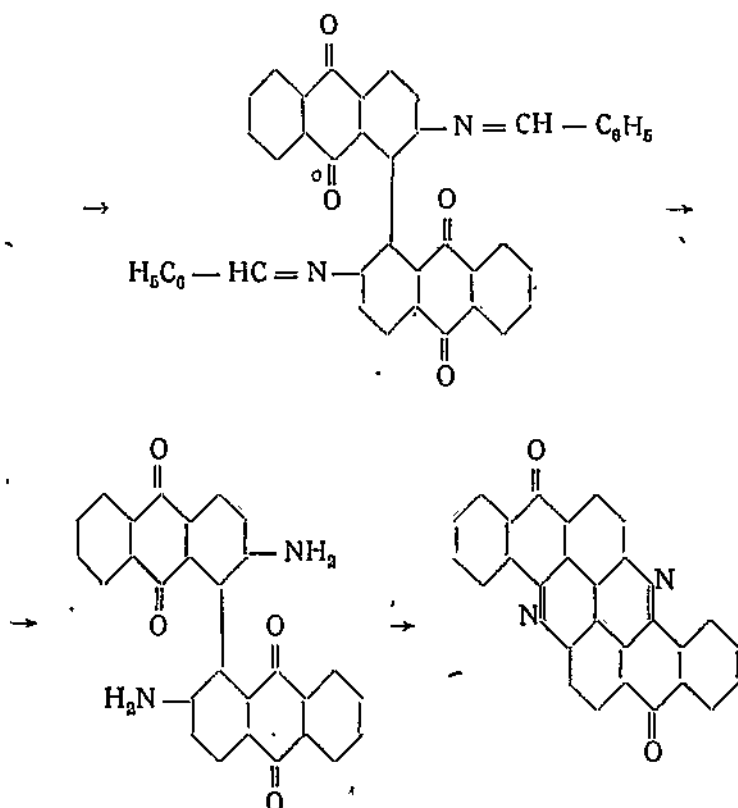
Образование¹ красителя при сплавлении с едким кали идет следующим образом:



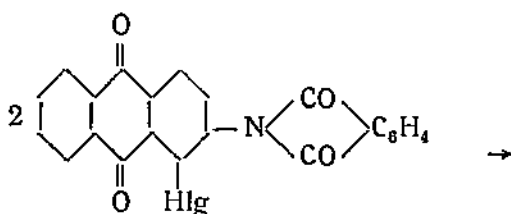
Краситель кроме того можно получать из 1-хлор-2-бензил-иденаминоантрахинона:



¹ Schwenk, Ch. Ztg. 52, 45, 62 (1928).

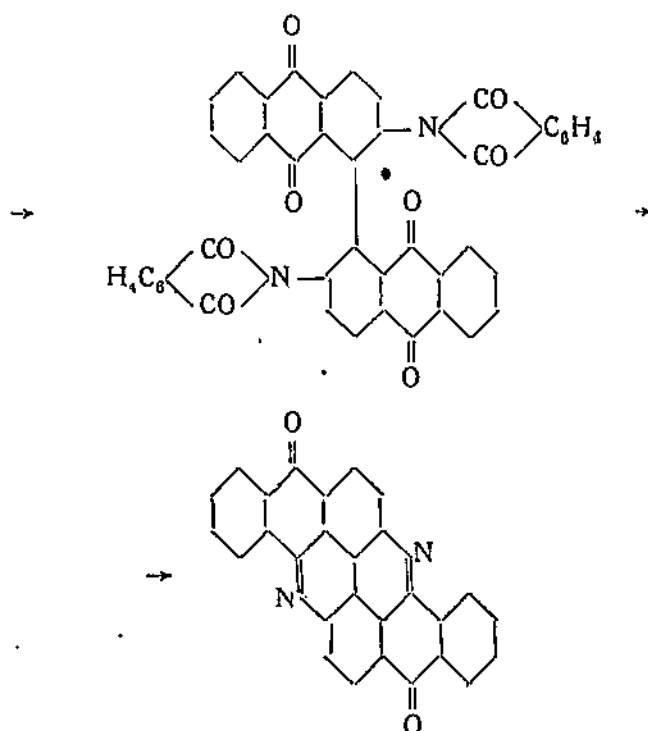


По этому способу можно получать ряд замещенных флавантрена, например дибромфлавантрен¹. Взаимодействие² 2-фталимино-1-галлоидантрахинона в присутствии меди также приводит к 1,1'-диантрахинонилпроизводному, а при последующем омылении к красителю:

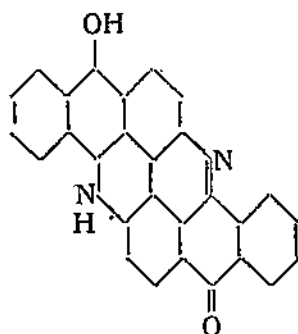


¹ См. напр. герм. пат. 456584 [I. G.], F. 16, 1924. (Диметоксифлавантрен: красный)

² Герм. пат. 558474 [I. G.], Ch. Zbl. 1932, II, 2737. Герм. пат. 560237 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II, 3630 и доп. к герм. пат. 563079, Ch. Zbl. 1933 I. 1024. Герм. пат. 564788 [I. G.], Ch. Zbl. 1933 II 620.



Флавантрен, известный в продаже под названием индантренового желтого G [B], дающего чистые прочные желтые тона, переходит при превращении в куб в голубое дигидросоединение, повидимому отвечающее формуле

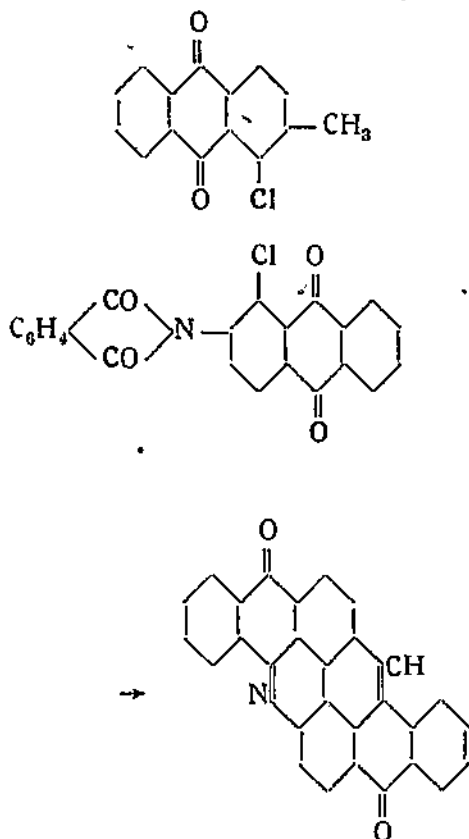


При дальнейшем восстановлении получается еще шесть других продуктов восстановления¹. Голубому дигидросоединению приписывают строение, сходное со строением аминифенолов.

¹ Scholl, Ber. 41, 2304 (1903). Scholl, Neovius, Ber. 41, 2534 (1903).

Цвет продуктов восстановления флавантрена согласуется с приведенным выше правилом Шолля.

Между флавантреном и нижеупоминаемым пирантроном стоит пирантридон¹, который получается из 1-хлор-2-метилантрахинона и 1-хлор-2-бензилиденаминоантрахинона или 1-хлор-2-фталиминоантрахинона, например:

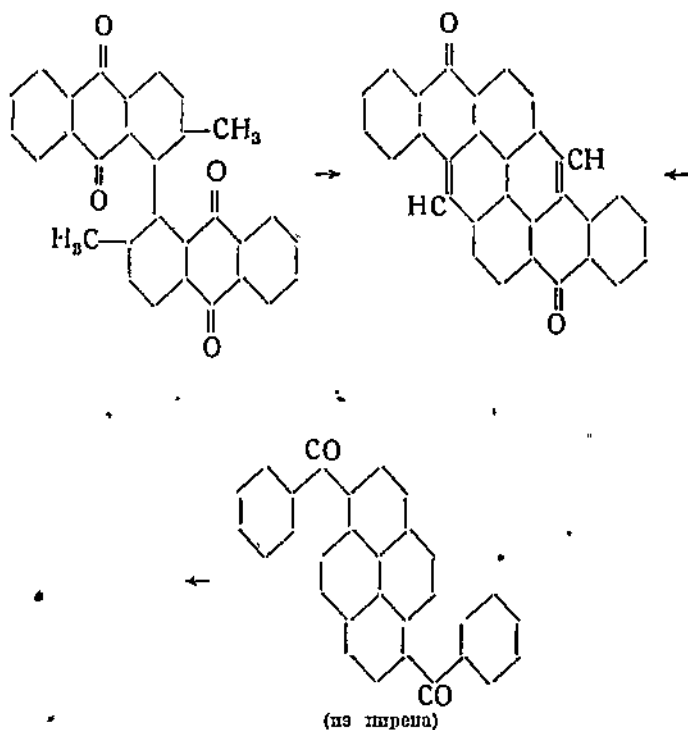


В этой группе красителей можно получить не содержащие азота кубовые красители, если диметилднантрахинонил (получаемый из галоидметилантрахинона с порошком меди) обработать водоотнимающими веществами. Таким образом получают пирантрон², который образуется также из пирена действием

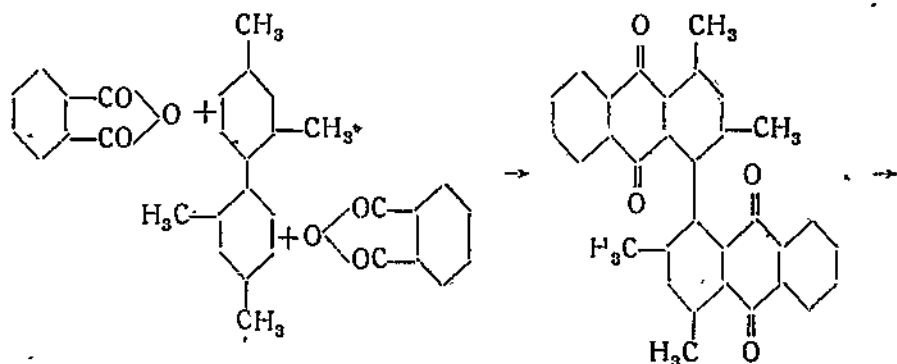
¹ Scholl, Dischendorfer, Ber. 51, 441 (1918). Герм. пат. 567755 [I. G.], Ch. Zbl. 1933 II, 620. Герм. пат. 569878 [I. G.], Ch. Zbl. 1933 II, 620.

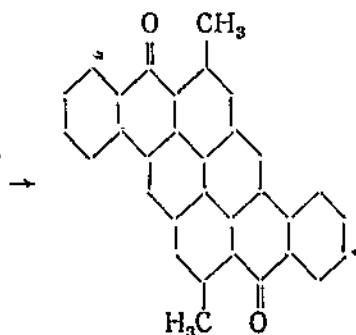
² Scholl, Ber. 43, 346 (1910); 44, 1448 (1911).

хлористого бензоила с последующим запеканием с хлористым алюминием:

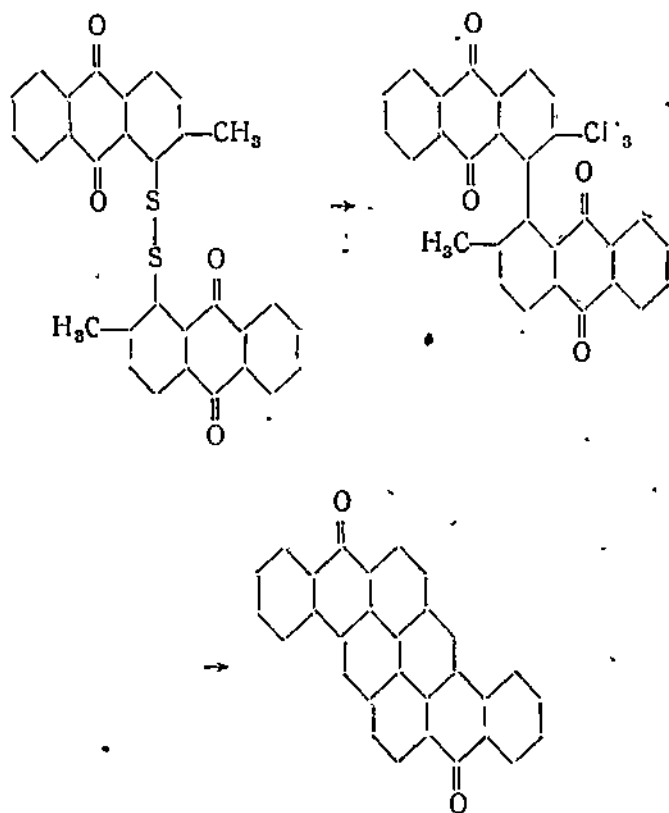


Другой синтез ведут от диксилила к диметилпирантону посредством ангидрида фталевой кислоты:





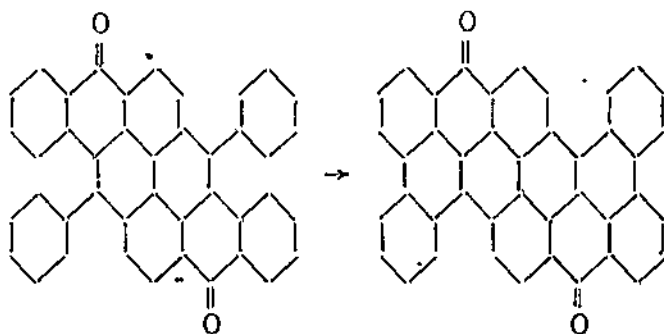
Представляет интерес получение¹ красителя из диметилдиантрахинонилдисульфида с медью и с последующей конденсацией образующегося диметилдиантрахинонила:



¹ Герм. пат. 362984 (Kopetschni), F. 14, 853.

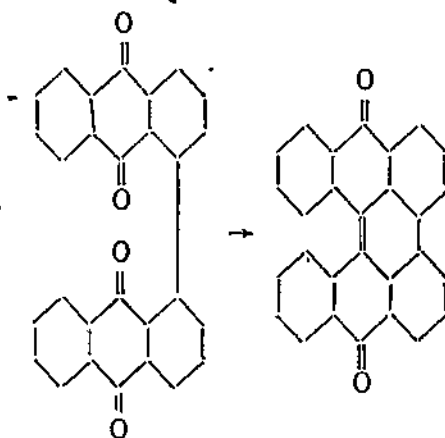
Пирантрон красит в оранжевый цвет и идет в продажу под названием индантреновый золотисто-оранжевый G [I. G.]. Галогенированный продукт носит название индантренового оранжевого 4 R [I. G.].

Замечательно превращение дифенильного производного пирантрона в более высоко конденсированный продукт ¹



***ms*-Бенздиантрон, *ms*-нафтодиантрон, алло-*ms*-нафтодиантрон и *ms*-антрадиантрон**

Диантрахинонил может быть связан иным образом, если его обработать порошком меди в концентрированной серной кислоте. Таким образом получают *ms*-бенздиантрон или гелиантрон ² желтого цвета, обладающий слабым сродством к волокну и дающий изумрудно-зеленый куб:

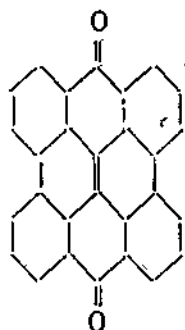


¹ Герм. пат. 470502 [I. G.], F. 16, 1402.

² Scholl, Mansfield, Ber. 43, 1734 (1910). См. также: Athee, Perkin, J. chem. Soc. Lond. 1931, 144.

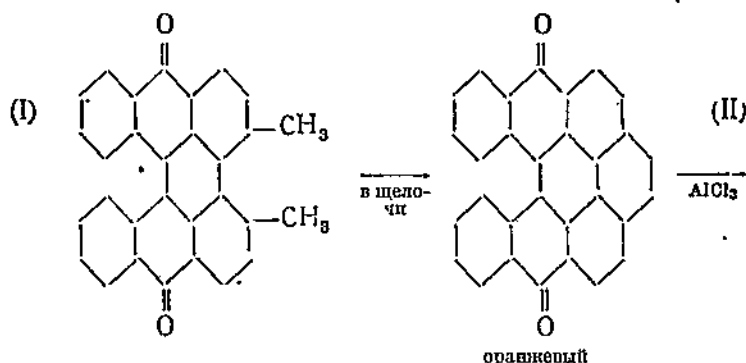
При галогенировании¹ получают желтые кубовые красители; возможно также дальнейшее взаимодействие продуктов галогенирования.

С хлористым алюминием или под действием света получают *ms*-нафтодиантрон:



Этот краситель дает куб с щелочным гидросульфитом натрия только при добавлении цинковой пыли; окрашивает в желтый цвет.

При галогенировании и взаимодействии с α -аминоантрахинонами² получают красно-фиолетовые (до зеленых) оттенки. 2,2'-Диметил-*ms*-бензантрон (I) при щелочной конденсации переходит в *allo-ms*-нафтодиантрон (II)³, последний при действии хлористого алюминия переходит в *ms*-антрадиантрон (III)⁴.

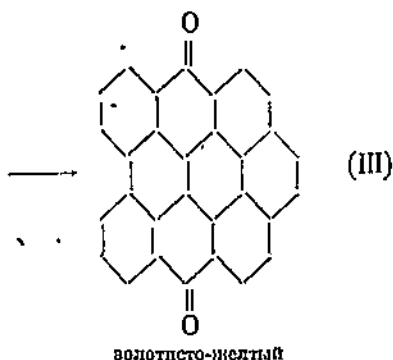


¹ Герм. пат. 457687 [I. G.], F. 16, 1302. Герм. пат. 471039 [I. G.], F. 16, 1293.

² Герм. пат. 468577 [I. G.], F. 16, 1301. Герм. пат. 508396 [I. G.], F. 17, 1260.

³ Герм. пат. 456583 [I. G.], F. 16, 1284.

⁴ Герм. пат. 457494 [I. G.], F. 16, 1294. Герм. пат. 485710 [I. G.], F. 16, 1286.



ms-Антрадиантрон, равно как и *allo-ms*-нафтодиантрон являются пиреновыми и периленовыми производными.

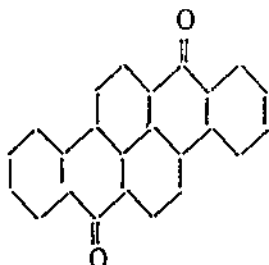
Allo-ms-нафтодиантрон можно галогенировать¹ и затем взаимодействием с α -аминоантрахинонами² получать красители, красящие в темносиний цвет. Также и *ms*-антрадиантрон поддается галогенированию³ и взаимодействию с α -аминоантрахинонами⁴ (фиолетовые, красновато-коричневые и до синевато-черных тонов).

Описано также и нитрование⁵ всех этих диантронов.

ДИБЕНЗПИРЕНХИНОНЫ

Эти красители (Кренцлейн) имеют особое значение для печати, так как они хорошо переходят в куб, хорошо фиксируются и их лейкосоединения быстро окисляются в краситель. Для их получения имеются две возможности:

1) 3,4,8,9-дибензпирен-5,10-хинон:



¹ Герм. пат. 457493 [I. G.], F. 16, 1285.

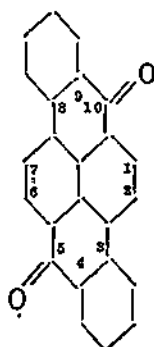
² Герм. пат. 475189 [I. G.], F. 16, 1296.

³ Герм. пат. 468988 [I. G.], F. 16, 1288.

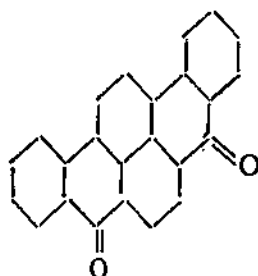
⁴ Герм. пат. 470949 [I. G.], F. 16, 1289.

⁵ Герм. пат. 516899 [I. G.], F. 17, 1264.

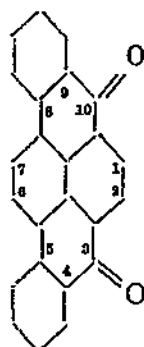
или в другом виде:



2) 4,5,8,9-д и бен з п и р ен-3,10-хи н он (изодибензпиренхи-
нон):



или в другом виде:



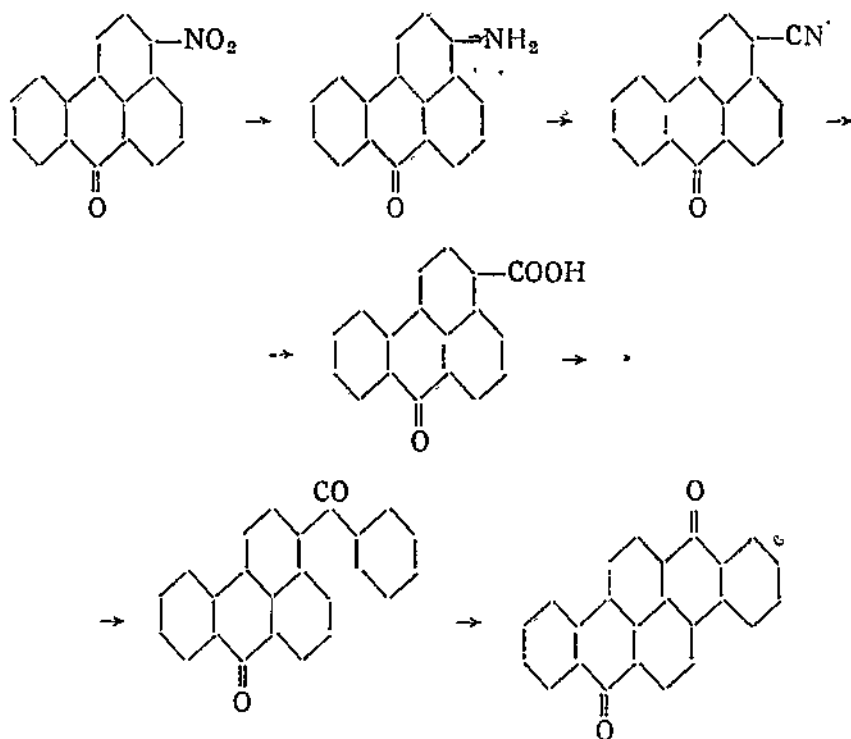
Из обеих формул видно, что эти соединения находятся по отношению друг к другу в тех же соотношениях, что и дибензантрон к изодибензантрону, с тою лишь к сожалению разницей, что обозначения не согласуются, потому что 5,10-хинон должен быть обозначен как изо соединение. Однако вышеуказанные обозначения приняты в литературе.

Оба соединения являются производными пирена



Группа I. 3,4,8,9-дибензпирен-5,10-хинон. Это соединение получается обработкой бензантрацена¹ бензоилхлоридом в присутствии хлористого алюминия; при этом не является еще установленным, не образуется ли в незначительном количестве также изомер второй группы.

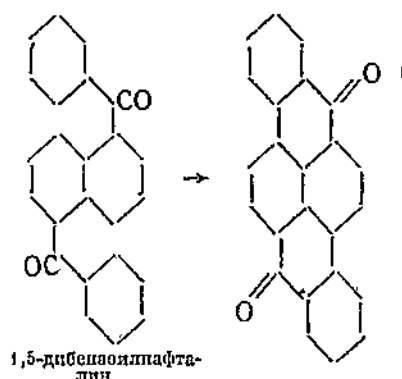
Строение устанавливается следующим синтезом²:



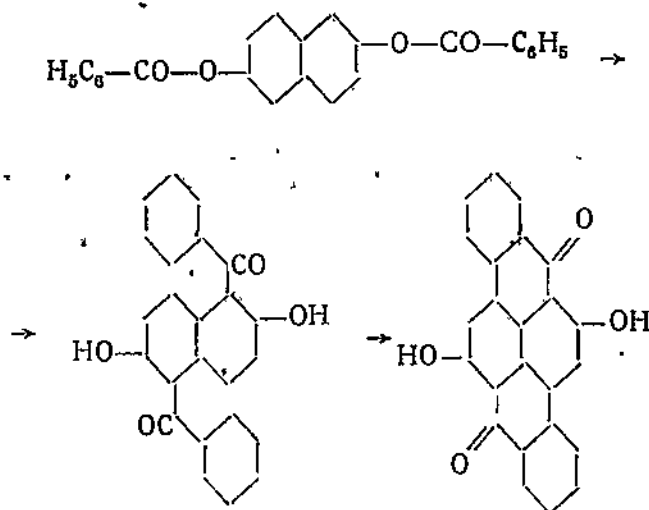
¹ Герм. пат. 412053 [M], F. 15, 731. Герм. пат. 423283 [M], F. 15, 732. Введение кислорода благоприятствует реакции: герм. пат. 428720 [M], F. 15, 733. О взаимодействии бензантрацена с ангидридами кислот см. герм. пат. 430558 [M], F. 15, 734. Герм. пат. 446187 [M], F. 15, 739.

² Герм. пат. 420412 [M], F. 15, 736.

Строение хорошо может быть доказано также и следующим синтезом¹:



Некоторой разновидностью этого синтеза является превращение² диароил-2,6-диоксинафталина:



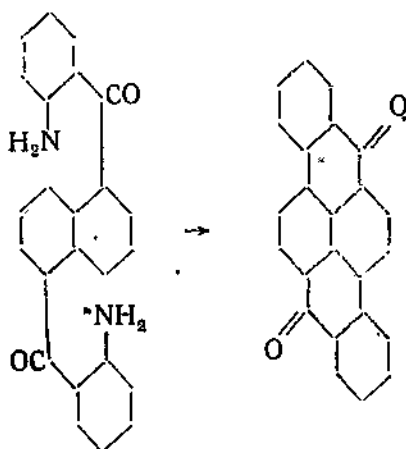
Этот синтез также приводит к оксипроизводному дибензпиренхинона, в котором оксигруппы могут замещаться на галоид³.

¹ Герм. пат. 428710 [M], F. 15, 736.

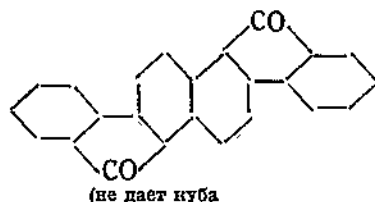
² Герм. пат. 453280 [I. G.], F. 16, 1405. Герм. пат. 455955 [I. G.], F. 16, 1406.

³ Герм. пат. 458977 [I. G.], F. 16, 1407.

Тетразотирование 1,5-ди-(*o*-аминобензоил)нафталина дает или дибензпиренхинон или 1,2,5,6-дibenзоиленафталин¹.



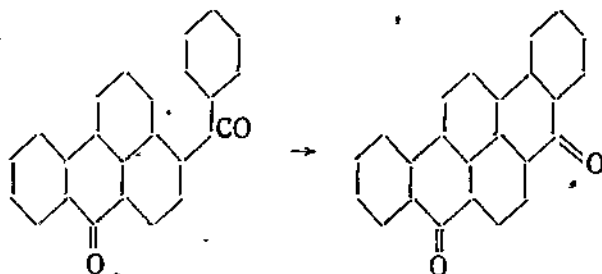
или



Могут быть получены и гомологи дибензпиренхинона, равно как и галоидные производные². Последние способны вступать во взаимодействие с α -аминоантрахинонами³.

Дибензпиренхинон и его галоидные производные окрашены в желтый цвет.

Группа II. 4,5,8,9-дибензпирен-3,10-хинон. Это соединение получается из 2-бензоилбензантрона⁴:



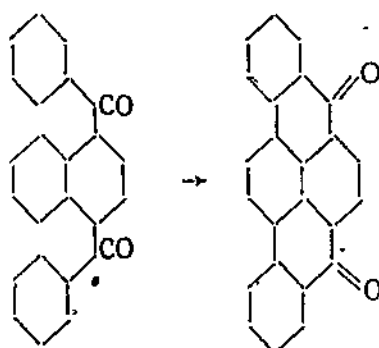
¹ Герм. пат. 546226 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II, 128.

² Например герм. пат. 430556 [M.], F. 15, 788.

³ Герм. пат. 545000 [I. G.], F. 17, 1256.

⁴ Герм. пат. 542800 [I. G.], Авт. пат. 287050, Ch. Zbl. 1928 I, 2999.

или из 1,4-дibenзоилнафталина¹:

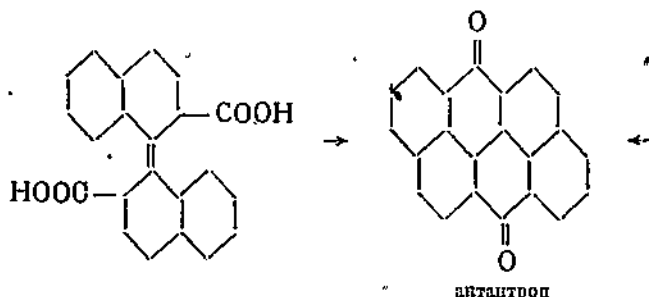


Также и в этом случае могут быть получены галоидные производные², которые способны реагировать с анилином, α-аминоантрахинонами, или с 1-аминоантрахинон-2-альдегидом³.

Изодинбензпиренхинон окрашивает в красный цвет, галогенированные продукты — в желтый (и до синевато-красного).

ГРУППА АНТАНТРОНА

Антантрон впервые был получен Кальбом⁴ из 1,1'-динафтил-2,2'-дикарбоновой кислоты и из 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты

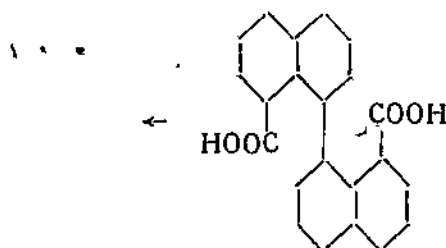


¹ Scholl, Neumann, Ber. 55, 118 (1922). Здесь приведено ошибочное утверждение, что это соединение не обладает никаким сродством к водороду. См. также герм. пат. 546226 [I. G.]; Ch. Zbl. 1932 II, 128. Получение диметильного производного из 1,4-ди(2-амино-5-метилбензоил)-нафталина и диазотированием и кипячением (винно-красная окраска).

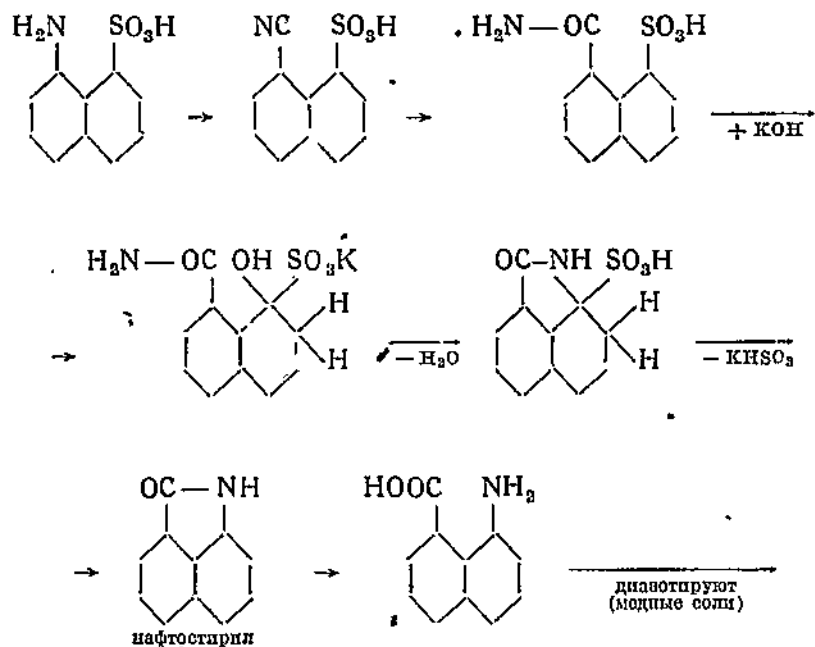
² Герм. пат. 514974 [I. G.], F. 17, 1250.

³ Герм. пат. 545000 [I. G.], F. 17, 1256.

⁴ Kalb, Ber. 47, 1724 (1914). Герм. пат. 280787 (Kalb), F. 12, 498.

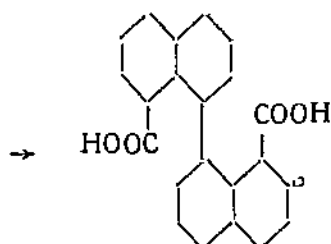


Позднее благодаря новым реакциям¹ антантрон становится доступным продуктом; именно, из 1-нитрилонафталин-8-сульфокислоты, которая легко получается из 1-аминонафталин-8-сульфокислоты, щелочным плавлением с едким кали удалось получить 1-аминонафталин-8-карбоновую кислоту (нафтостирил). Реакция идет таким образом, что из образовавшегося амида карбоновой кислоты отщепляется сернистая кислота:



¹ Герм. пат. 459404 [C], F. 15, 1809. Герм. пат. 441225 [C], F. 15, 1810 (щелочное плавление). Герм. пат. 444325 [C], F. 15, 305. Герм. пат. 452063 [C], F. 15, 718.

² Герм. пат. 445350 [C], F. 15, 300.

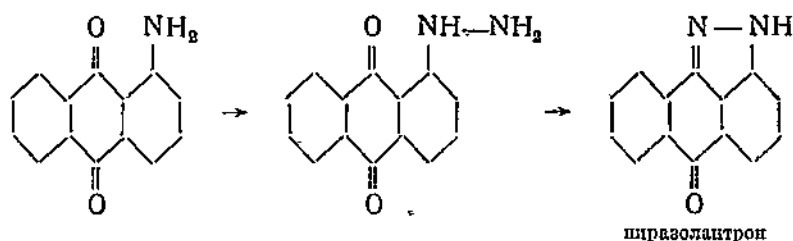


Образование 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты идет через диазотирование и последующую обработку аммиачными растворами медных солей. Антантрон окрашивает в оранжевый цвет; галогенирование ¹ приводит к красителям, красящим также в оранжевый цвет. Галогенированные производные были конденсированы с α -аминоантрахинонами ², затем были выполнены: нитрование и восстановление нитросоединений в аминсоединения ³, ввод оксигрупп ⁴ и обработка антантроновых красителей формальдегидом ⁵.

Красители отличаются выдающейся прочностью.

ГРУППА ПИРАЗОЛАНТРОНОВОГО ЖЕЛТОГО

Пиразолантрон, лежащий в основе подобного рода антрахиноновых производных, был впервые получен Р. Шмидтом ⁶:



¹ Герм. пат. 458598 [С], F. 16, 1410 и др. — Очистка: герм. пат. 501493 [I. G.], F. 17, 1243.

² Герм. пат. 485961 [I. G.], F. 16, 1422. Герм. пат. 487023 [I. G.], F. 16, 1424. Герм. пат. 507343 [I. G.], F. 17, 1249.

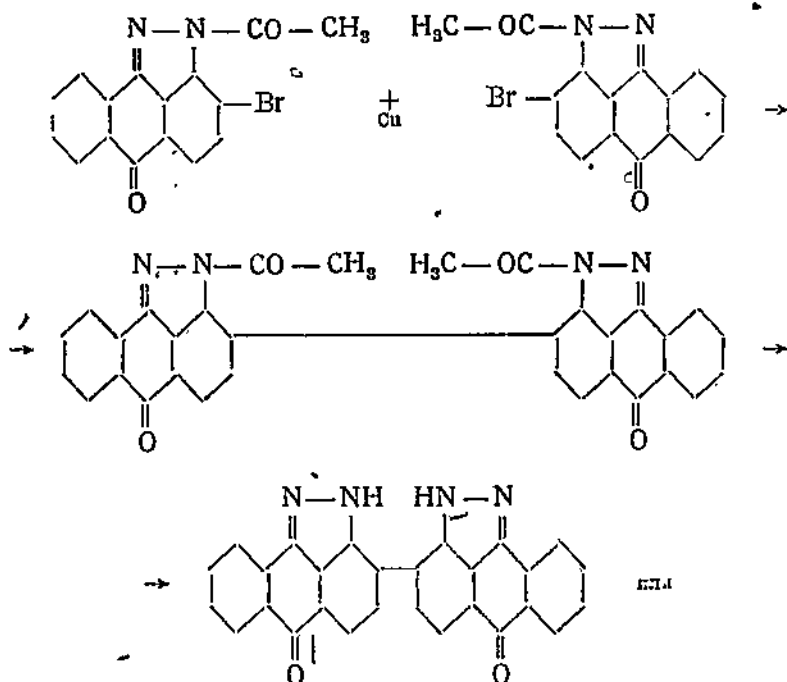
³ Герм. пат. 492446 [I. G.], F. 16, 1419. Герм. пат. 518231 [I. G.], F. 17, 1248.

⁴ Герм. пат. 507388 [I. G.], F. 17, 1246.

⁵ Герм. пат. 491426 [I. G.], F. 16, 1425.

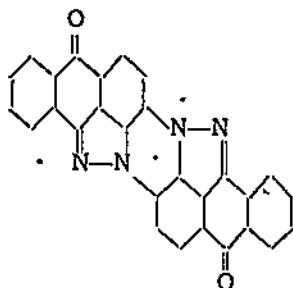
⁶ Герм. пат. 163447, 171293 [By], F. 8, 301, 304. См. также: Moehlan, Ber. 45, 2233, 2244 (1912).

При обработке щелочами пиразолантрон переходит в желтый кубовый краситель, пиразолантроновый желтый¹, строение которого выясняется на основании следующего синтеза²:

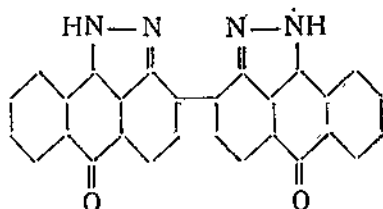


¹ Герм. пат. 255641 [Gr-E], F. 11, 588.

² Герм. пат. 457182 [I. G.], F. 16, 1371. Строением красителя, в свое время полученного фирмой [Gr-E],



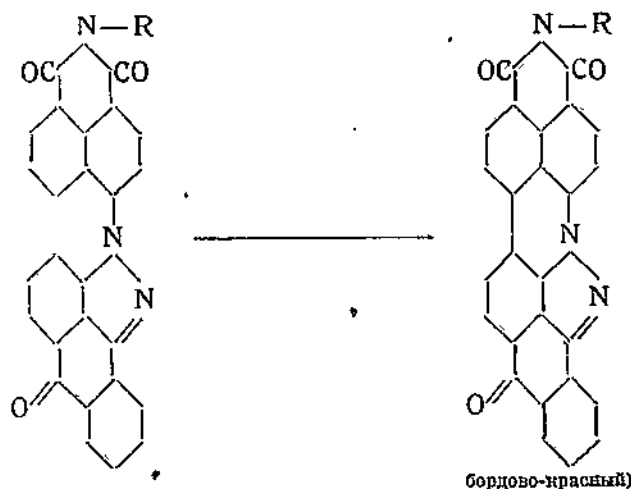
оказалось обладает и краситель герм. пат. 454425 [I. G.], F. 16, 1330 (по Hönig, Anthracen und Anthrachinon, стр. 770), который получается из 2-галонд-1,9-пиразолантрона с медным порошком. Очередную более раннюю и более далеко идущую попытку объяснения строения см. у: F. Mayer, Heil, Ber. 55, 2155 (1922).



Продукт алкилирования ¹ получается в двух формах (оранжевый и красный), чем подтверждается предположение об изомерии, основанной на вышеописанном синтезе. Более ценным должен быть ряд красных красителей. Интересно, что хлор-N-метилпиразолантрон при восстановлении дает хлор-N-метилпиразолантроновый желтый ². Этот краситель может образовываться при получении куба.

Эти красители можно галогенировать ³, а также обрабатывать формальдегидом ⁴ и гидроксиламином ⁵.

Кроме того получены продукты конденсации пиразолантрона с галогеннафталимидами ⁶.



¹ Герм. пат. 359139 [Gr.-E], F. 14, 886. См. также герм. пат. 301554 [Gr.-E], F. 13, 407. Герм. пат. 302259/60 [Gr.-E], F. 13, 410. Разделение продуктов алкилирования: герм. пат. 458538 [I. G.], F. 16, 1371.

² Герм. пат. 503403 [I. G.], F. 17, 1273.

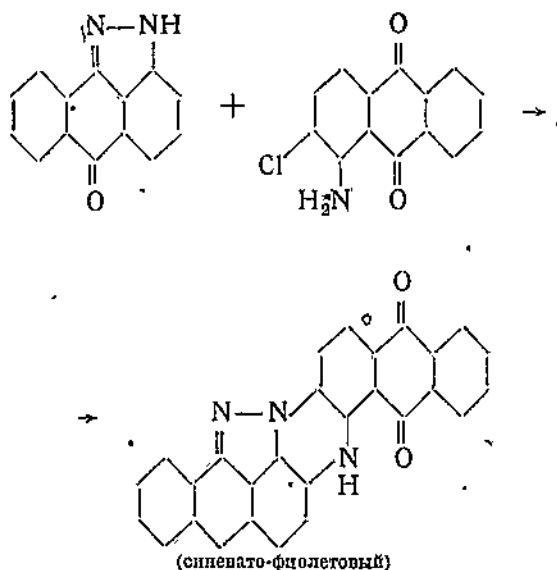
³ Герм. пат. 420191 [Gr.-E], F. 15, 705.

⁴ Герм. пат. 446931 [I. G.], F. 15, 705.

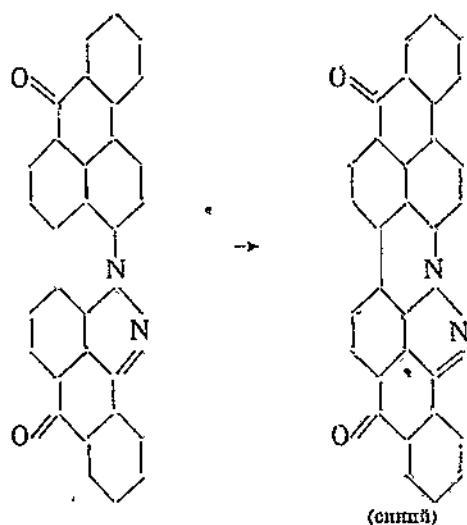
⁵ Герм. пат. 491427 [I. G.], F. 16, 1375.

⁶ Герм. пат. 491429 [I. G.], F. 16, 1365.

с 1-амино-2-галогенантрахинонами¹:



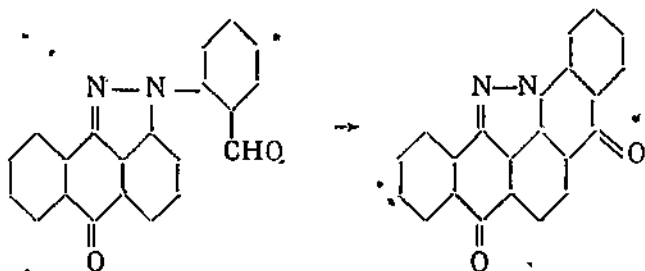
с производными бензантрона²:



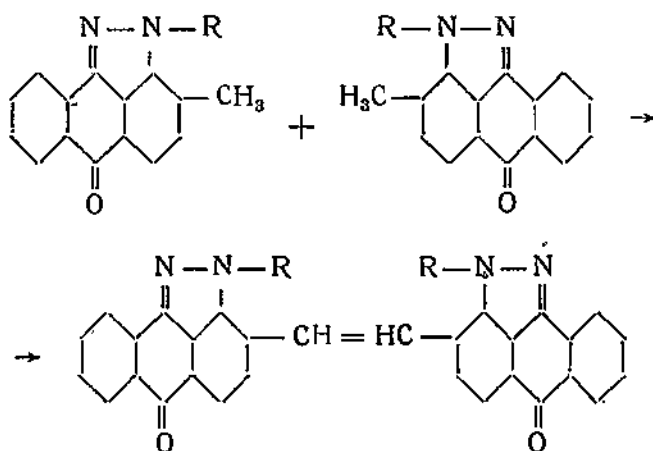
¹ Герм. пат. 498813 [I. G.], F. 16, 1367. Герм. пат. 498067 [I. G.], F. 17, 1278.

² Герм. пат. 468896 [I. G.], F. 16, 1454. Герм. пат. 490723 [I. G.], F. 16, 1368. Герм. пат. 516698 [I. G.], F. 17, 1287. Герм. пат. 518335 [I. G.], F. 17, 1290.

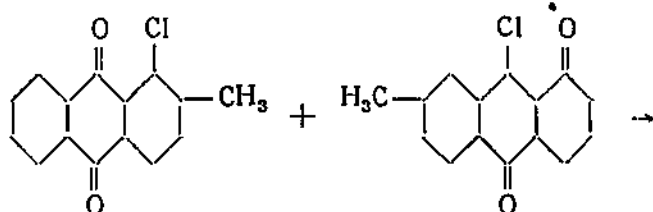
и с *o*-хлорбензальдегидом¹:



Напротив, взаимодействие *N*-алкил-2-метилпиразолантрона со щелочью приводит к красителю², который оказывается производным антрафлавона:



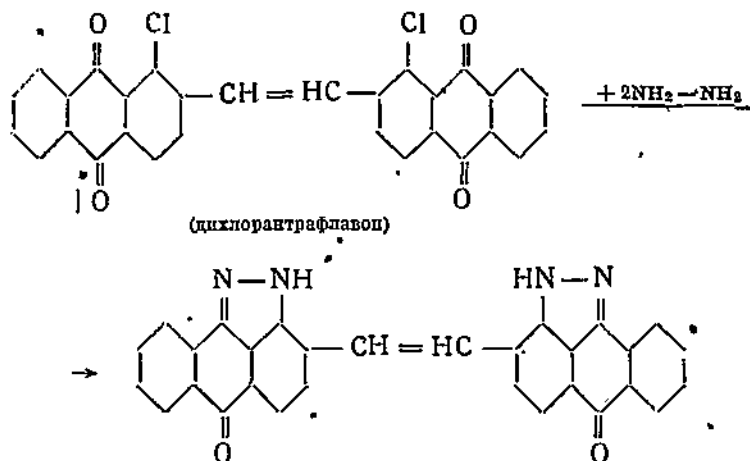
так как подобный краситель может быть получен и обычным синтезом антрафлавонов³, а именно:



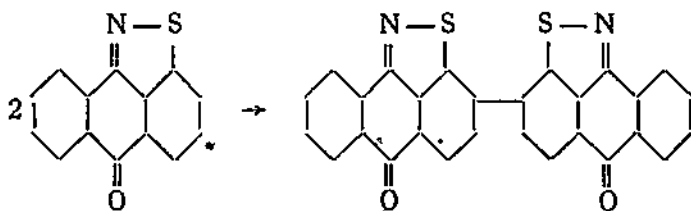
¹ Герм. пат. 525217 [I. G.], F. 17, 1295.

² Герм. пат. 517845 [I. G.], F. 17, 1275, Герм. пат. 520875 [I. G.], F. 17, 1276.

³ Герм. пат. 199756 [B.], F. 9, 793. Böhm, Ber. 43, 1001 (1910). Herrp, Uhlenhuth, Römer, Ber. 46, 709 (1913). Герм. пат. 267546 [M], F. 11, 709. Антрафлавон не светопрочен.

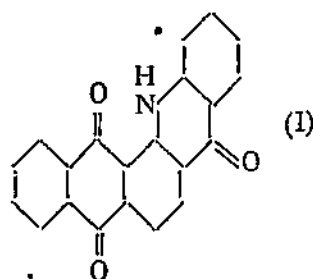


Наконец необходимо отметить, что тиазолантрон (изотиазолантрон) также переходит при действии щелочей в желтый краситель¹, который имеет аналогичное строение:

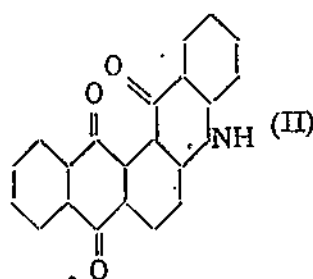


ГРУППА АНТРАХИНОНАКРИДОНА И АНТРАХИНОНТИОКСАНТОНА

Эти красители кроме антрахинонового ядра содержат еще одно или несколько акридоновых или тиоксантоновых колец. Для производных акридона возможны следующие основные типы:

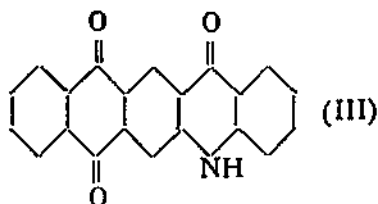


антрахинон-2,1-(N)-4',2'-(N)-
бензоакридон



антрахинон-1,2-(N)-4',2'-(N)-
бензоакридон

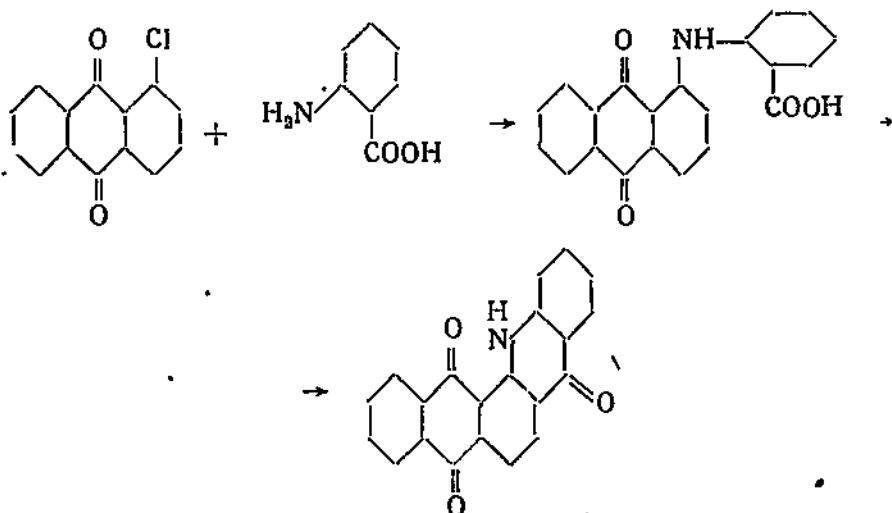
¹ Герм. пат. 216306 [By], F. 9, 748. Gattermann, App. 393, 192 (1912).
Герм. пат. 348085 [Gr.-E], F. 13, 411.



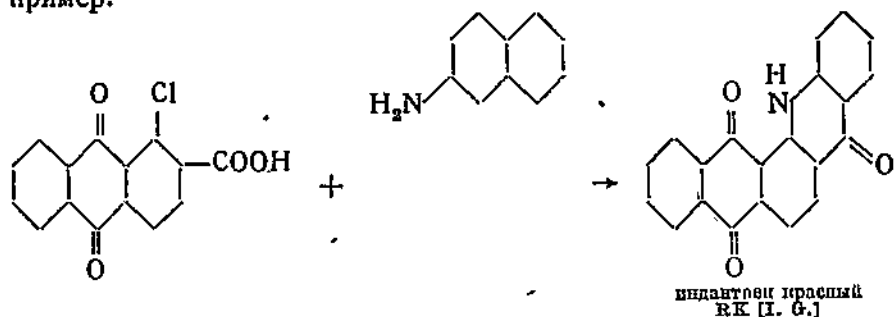
автрахион-2,3-(N)-1',2'-(N)-
бензолактон

Имеющими значение являются только производные, соответствующие первой формуле.

Подобные соединения получают взаимодействием α -хлоран трахинона с *o*-аминоарилкарбоновыми кислотами ¹, например:

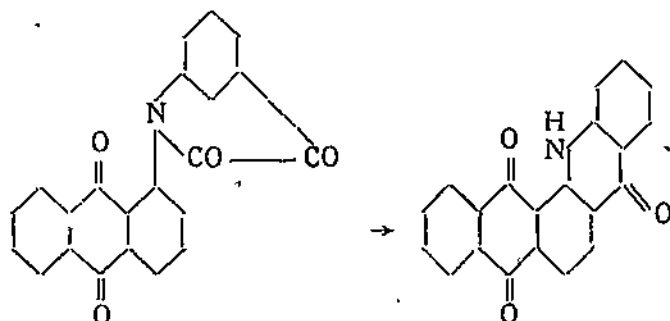


или из галогенантрахинонкарбоновых кислот с аминами, например:

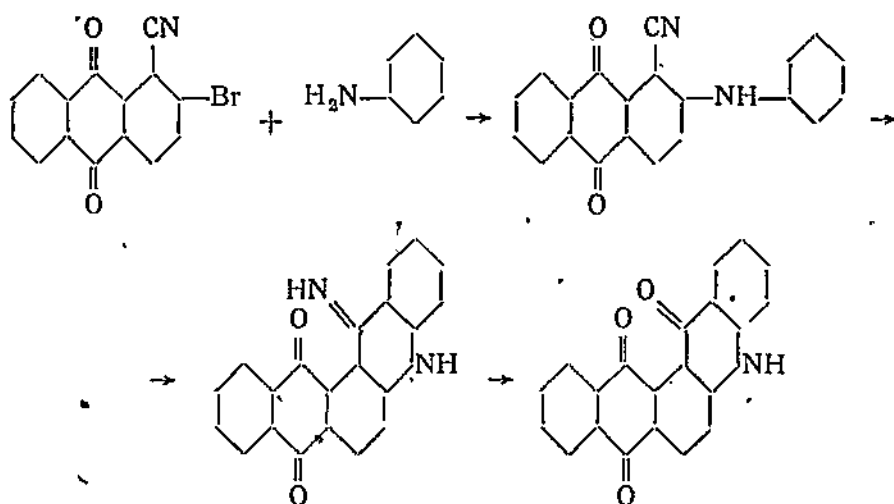


¹ Ullmann, Ber. 43, 586 (1910). Ullmann, Sone, Ann. 380, 896 (1910); Ullmann, Ochsner, Ann. 381, 1 (1911). Ullmann, Dasgupta, Ber. 47, 553 (1914).

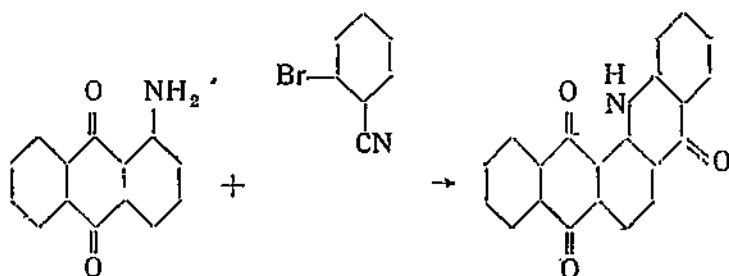
Кроме того N-антрахинонилизатин¹ также можно перевести в акридон:



Другим методом получения является конденсация *o*-галогенантрахиноннитрилов² с аминами:



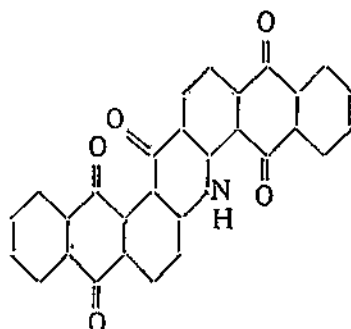
и



¹ Герм. пат. 286095 [By], F. 12, 471.

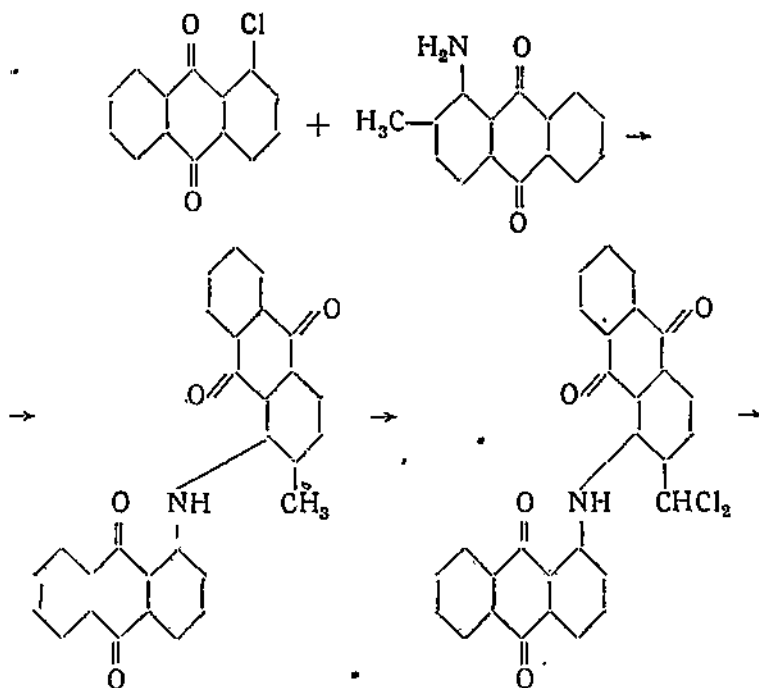
² Schaarschmidt, Ann. 405, 95 (1914). Здесь приводятся данные о цвете и свойствах нитрилов и акридонов и другие сведения.

Конденсация 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислоты с 2-аминоантрахиноном¹ с последующим замыканием кольца дает красящий в оранжевый цвет краситель следующего строения:



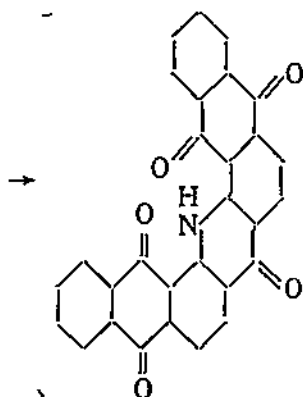
пвдлантрен оранжевый 3R [I. G.]

Кроме того необходимо упомянуть о конденсации галогенантрахинонов с *o*-метиламиносоединениями с последующим галогенированием боковой цепи продуктов конденсации. При галогенировании отчасти уже непосредственно, отчасти только после омыления получается акридон², например:

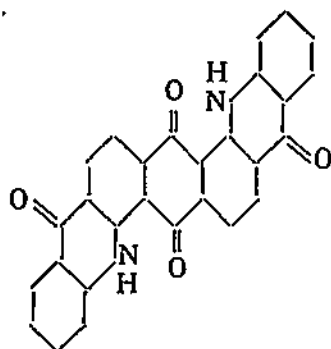


¹ Герм. пат. 279867 [B], F. 12, 445.

² Герм. пат. 272296 [B], F. 11, 668. Герм. пат. 275671 [B], F. 12, 472. Герм. пат. 283724 [B], F. 12, 474.



Можно наконец соединить и два акридоновых кольца с антрахиноновым остатком ¹, например:



индантrenoвый фиолетовый BN
(I. G.)

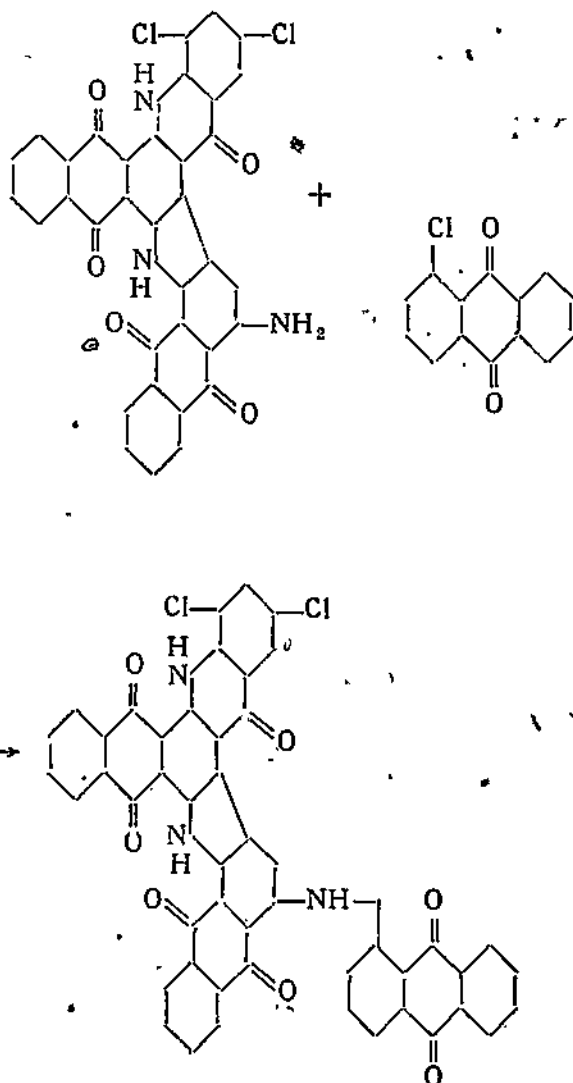
При галогенировании имеет место только незначительное изменение цветности. Вступление аминогрупп и остатков арил-аминов (в *p*-положение к иминогруппе) может сдвигать оттенок до серовато-синего ². Было изучено замещение галоида на остаток α -аминоантрахинона ³, а также комбинация из акридонового

¹ Герм. пат. 234977 [В], F. 10, 713. Герм. пат. 503205 [I. G.], F. 17, 1227

² Напр. герм. пат. 475766 [I. G.], F. 16, 1351,

³ Герм. пат. 513045 [I. G.], F. 17, 1236.

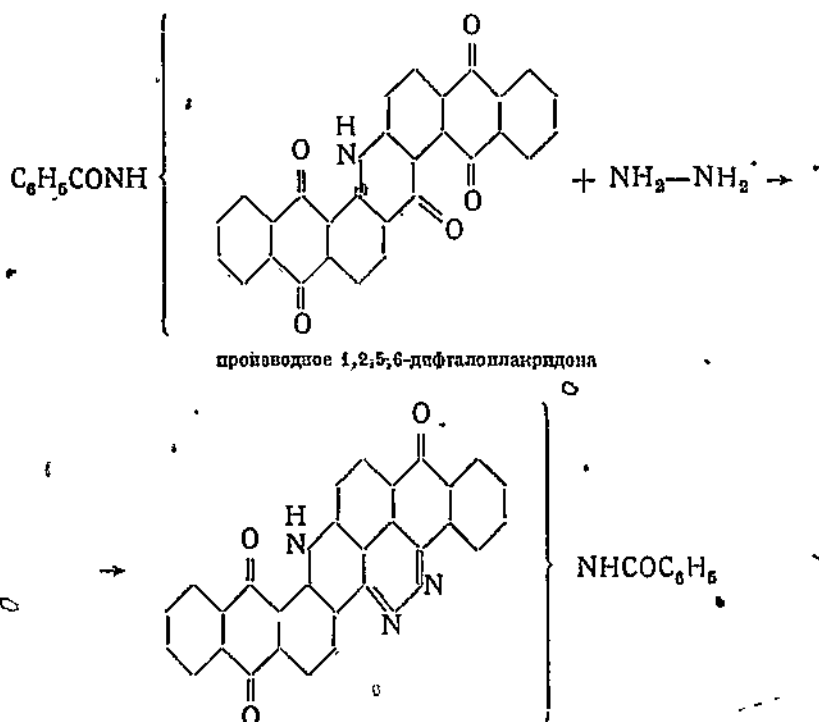
и карбазолового колец¹; в последнем случае замещение групп также возможно, например²:



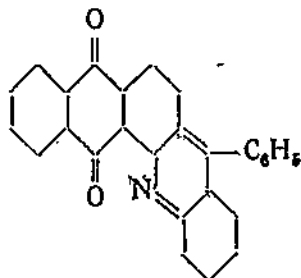
¹ Герм. пат. 465835 [I. G.], F. 16, 1329. Герм. пат. 509423 [I. G.], F. 17, 1401.
Герм. пат. 513475 [I. G.], F. 17, 1403.

² Герм. пат. 509424 [I. G.], F. 17, 1405.

Наконец в литературе описана обработка гидразином¹; при этом образуется новое кольцо:



Получены также продукты конденсации² из *o*-хлорбензальдегида и аминоантрахинона и производные акридина³ из *o*-галогеновых производных ацето- и бензофенона, например:

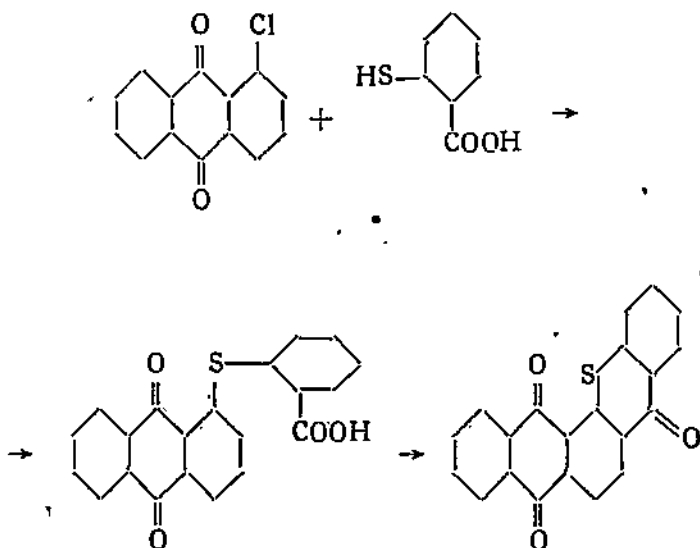


¹ Герм. пат. 477510 [I. G.], F. 16, 1952.

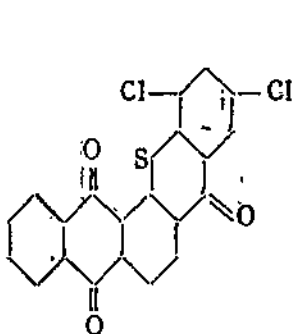
² Kalischer, F. Mayer, Ber. 49, 1994 (1916). F. Mayer, Stein, Ber. 50, 1306 (1917). F. Mayer, Levis, Ber. 52, 1641 (1919). F. Mayer, Bansa, Ber. 54, 16 (1921). Hepp, Hartmann: см. F. Mayer, Stein, Ber. 50, 1309 (1917); см. также герм. пат. 517277 [I. G.], F. 17, 1231.

³ F. Mayer, Freund, Pfaff, Wernicke, Ber. 55, 2049 (1922).

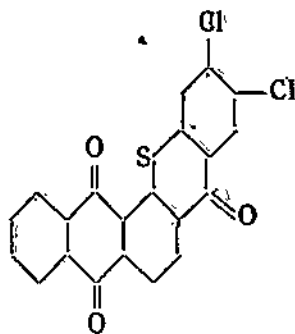
Производные тиоксанта получают подобно акридонам, например:



Оттенки у них — от оранжевых до желтых; например, можно упомянуть о двух галогенированных красителях¹:



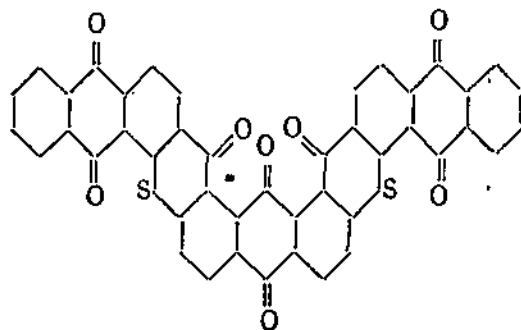
лидаптреповый желтый GN [B]



лидаптреповый асфальто-оранжевый GN [B]
(влияние хлора, стоящего в р-положении к CO-группе)

¹ Герм. пат. 248750 [B], F. 10, 726.

Получены также производные с двумя тиоксантоновыми остатками ¹, например:

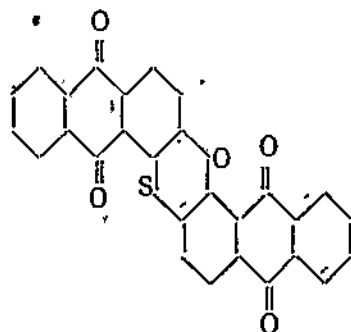
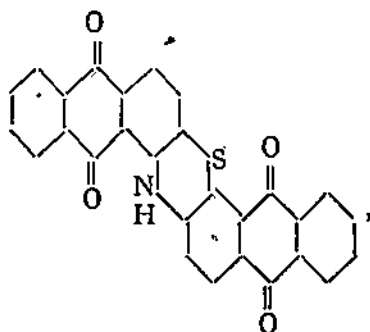


из 2,7-димернаптоантрахинона и о-диазоантрахилоп карбоновой кислоты (желтый)

и тиоксантоновые производные, содержащие еще акридоновое кольцо ².

- [Дополнение ³.

Получены также тиазиновые соединения ⁴; например:



желтовато-красный ⁵

¹ Герм. пат. 475688 [I. G], F. 16, 1860.

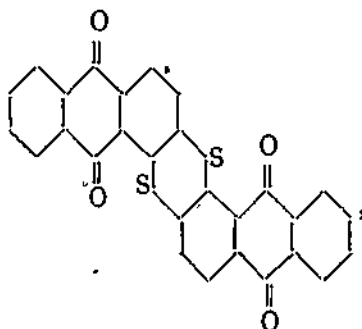
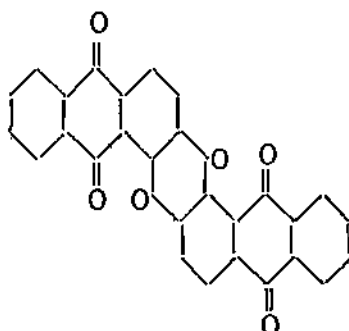
² Герм. пат. 516398 [I. G.], F. 17, 1407.

³ Относительно производных тиазола см. в главе „Сернистые красители“.

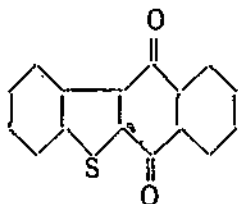
⁴ Например, герм. пат. 248171 [B], F. II, 658.

⁵ Герм. пат. 235094 [Bu], F. 10, 744.

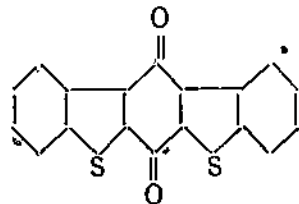
и

производное триантрена ¹затем — эрвеко-желтый ²:

Замена бензольного кольца на остаток тионафтена ³ приводит к ряду красителей, в основе которого лежат:



бензотиоантронхинон



m (S)-дитионафтиленхинон

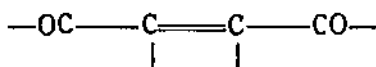
¹ Brass, Heide, Ber. 57, 104 (1924). Герм. пат. 362986 (Brass), F. 14, 876.

² Герм. пат. 257832 [Wedekind & Co], F. 11, 660.

³ F. Maue, Ann. 488, 259 (1931). Герм. пат. 495976 [I. G.], F. 16, 1091. Герм. пат. 504248 [I. G.], F. 17, 1082.

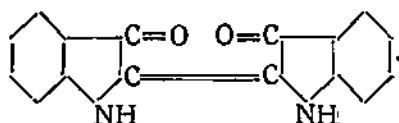
ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Название „индигоидные красители“ происходит от „индиго“. В течение долгого времени индиго по строению и по красящим свойствам занимало особое место, и лишь в последнее время (в XX веке) область и значение новых красителей, подобных индиго, настолько возросли, что кажется возможным их рассматривать и классифицировать в одном месте по химическим принципам. Таким образом наряду с индиго будут описаны все красители, которые получаются, с одной стороны, заменой азота в молекуле индиго на другие атомы или группы атомов, с другой стороны, красители, которые содержат группу

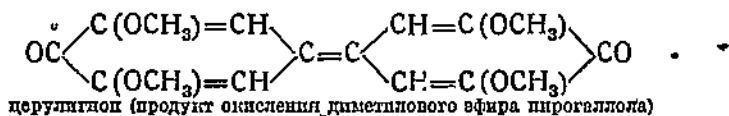


как составную часть молекулы, построенной из двух циклических комплексов.

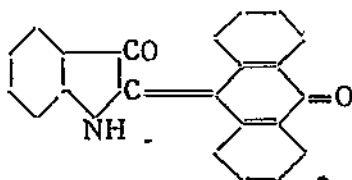
Следуя Деккеру¹, можно назвать подобные соединения двуйдерными хинонами и подразделить их согласно указаниям Фридлендера² на индигоиды, у которых карбонильные группы стоят в 1,4-положении, например:



на лигноны, у которых карбонильные группы стоят в 1,8-положении, например:



и наконец на индолигноны, у которых карбонильные группы стоят в 1,6-положении, например:



¹ Decker, App. 362, 320 (1908).

² Friedländer, Ber. 42, 1058 (1909).

Все эти красители можно объединить в одну группу „индигоидных красителей“. Описание красителей мы проведем, распределив их на следующие классы:

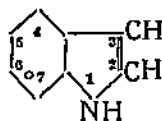
1. *Симметрические индигоидные красители;*

- а) индиго и его производные,
- б) тиюиндиго и его производные.

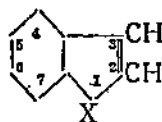
2. *Несимметрические индигоидные красители:*

- а) из двух остатков индола,
- б) из двух остатков тионафтена,
- в) из одного остатка индола и одного остатка тионафтена;
- г) из одного остатка индола или тионафтена и одного другой компоненты.

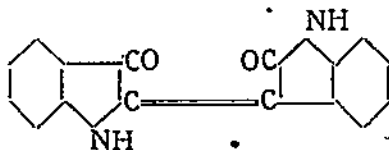
Необходимо отметить, что в основу обозначения положены более бедные кислородом основные соединения, как-то:



и вообще



Отсюда индиго обозначается, как, 2,2'-бисиндолиндиго, а индирубин, например:



как 2,3'-бисиндолиндиго.

I. СИММЕТРИЧЕСКИЕ ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

ИНДИГО И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Индиго — одно из старейших известных человечеству органических соединений. Оно служит для окрашивания тканей в синий цвет и благодаря своей стойкости является одним из наиболее ценных красителей. Имеется много доказательств, что древние народы освоились со способом его применения и знали его высокие качества.

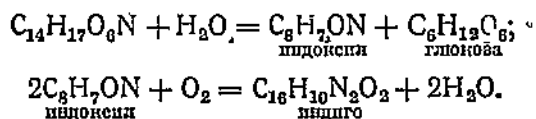
Начало применения индиго в Европе относится к XVI столетию. В настоящее время можно сказать, что в стремлении красочной промышленности к получению прочных окрасок индиго явилось исходным продуктом и образцом для подражания.

Местонахождение

Индиго в виде глюкозида, индикана, $C_{14}H_{17}O_6N \cdot 3H_2O$, находится в различных растениях, главным образом в индигоноске (*Indigofera tinctoria*, *Indigofera anil*) и в вайде (*Isatis tinctoria*). Первые два растения растут в тропиках (Ост-Индии, Китае и Японии, Центральной Америке и др.), в то время как последнее, вайда, возделывалось с XIX столетия во Франции и Германии, но вследствие малого содержания индиго должно было уступить место индийскому индиго.

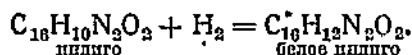
Различные сорта индиго по свойствам и чистоте получаемого красителя неодинаковы. Глюкозид индикан¹ переводится в раствор из всех растений брожением, при котором он распадается благодаря действию энзимов на индоксил и глюкозу согласно приводимому ниже уравнению.

Индоксил окисляется в индиготин, т. е. в индиго:



Наряду с индиго в растениях находятся и другие продукты: красное индиго (индирубин), коричневое индиго и желтое индиго. Достоинство индиго, полученного из растения, зависит от его чистоты и физических свойств; от них же зависит большая или меньшая пригодность его для кубового крашения.

При энзимном брожении индиго дает с водой растворимое соединение, так как при восстановлении переходит в белое индиго по такому уравнению:



При продувании воздуха из этого раствора выпадает индиго. При крашении пользуются легкой обратимостью индиго в растворимое белое индиго и обратным превращением его в индиго. Понятие „кубовые красители“ возникло из этого процесса, так как под названием „куб“ понимали первоначально сосуд, в котором происходило превращение индиго, а позднее — щелочной раствор белого индиго. В настоящее время это название дают каждому раствору восстановленного кубового красителя. В связи со значением индиго как красителя (продукция 1900 г. равнялась 5 млн. кг 100%-ного товара) казалась заманчивой попытка синтетического получения его².

Для уяснения этих попыток, увенчавшихся победой после долгих трудов, целесообразно сперва изложить строение индиго и его отношение к продуктам его распада.

¹ Синтез индикана: Robertson, J. chem. Soc. Lond. 1927, 1937.

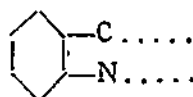
² Brunsck, Die Entwicklung der Indigofabrikation, Ber. 33, Sonderheft Anlage V, LXXI (1900).

Строение индиго

Первыми соединениями, которые были получены из индиго путем расщепления последнего, являются анилин (Унфердорбен, в 1841 г. при сухой перегонке индиго), антралиловая кислота (Фритче — при сплавлении индиго с едким кали в 1841 г.) и наконец изатин (при окислении индиго азотной или хромовой кислотами Эрмманом и Лораном)¹.

А. Байер был тем исследователем, который, основываясь на этих немногих наблюдениях, определил строение индиго, выполнил в 1870 г. первый синтез его и наконец открыл пути к синтезу индиго в промышленном масштабе.

Поскольку продукты разложения индиго — анилин и антралиловая кислота — указывали, что в индиго должно находиться бензольное ядро с намеченными боковыми цепями типа



то следующим шагом было определение строения изатина.

Первые работы Байера над изатином являлись продолжением его исследований мочевой кислоты и основывались на установленном им сходстве между изатином и аллоксаном. Опыт своей работы над группой мочевой кислоты Байер перенес в свои исследования над изатином и в 1865—1866 гг. ему посчастливилось совместно с Кнопом получить, действуя на изатин амальгамой натрия и оловом с соляной кислотой, один за другим два продукта восстановления изатина, именно диоксиндол и оксиндол.

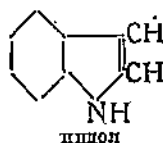
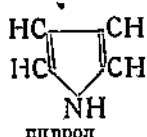
Поведение оксиндола, напоминавшее поведение фенола, дало Байеру повод рассматривать его как фенол гипотетического индола.

Для получения этого основного для синтеза индиго вещества он исходил из оксиндола, который содержал только один лишний атом кислорода. После безуспешных попыток в течение полугода найти подходящий восстановитель, он благодаря Штральшмидту, химику промышленной академии в Берлине, обратил внимание на цинковую пыль, которая раньше применялась лишь для вытравок в ситцепечатании и лишь за несколько лет до этого стала применяться в технике для восстановления. Только при нагревании оксиндола с цинковой пылью до высоких температур был получен желаемый результат — таким образом был найден ценный метод восстановления цинковой пылью. Большая затрата времени и работы была вознаграждена сторицей, так как этот метод до настоящего времени является очень ценным приемом для определения строения.

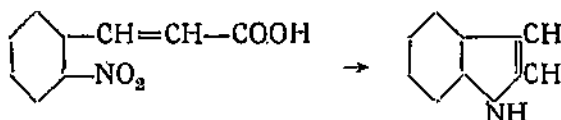
¹ Bayer, Ber. 13, 2254 (1880); 33, Sonderheft Anlage IV, LI (1900).

Полученный таким образом индол Байер определил как производное пиррола.

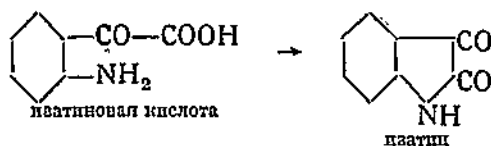
Таким образом индол является бензопирролом:



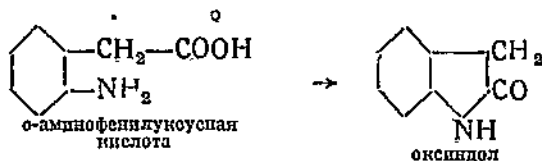
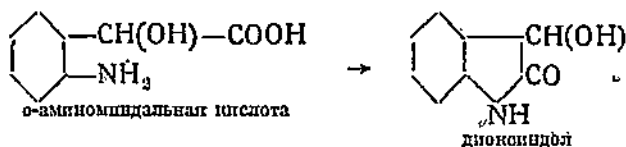
Индол удалось получить синтетически в 1869 г. нагреванием: *o*-нитрокоричной кислоты с едким кали и железными опилками

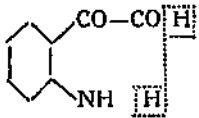
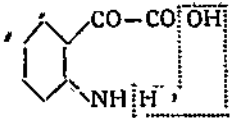


Далее Байер нашел, что оксиндол может переходить непосредственно в индол, если оксиндол перевести посредством пятихлористого фосфора в дихлориндол и восстановить последний натрием в амилловом спирте. Он предположил, что как изатин является ангидридом изатиновой кислоты, так и продукты восстановления изатина должны находиться в таком же отношении к продуктам восстановления изатиновой кислоты. Это предположение оказалось правильным и подтверждалось формулами изатиновой кислоты и изатина, установленными Кекуле:

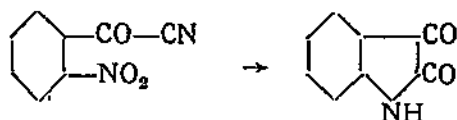


(изатин уже был определен Байером как дикетон; Байер приписал ему формулу, почти идентичную более поздней формуле Кекуле):

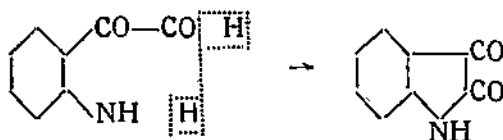


Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
363	10 сп.		

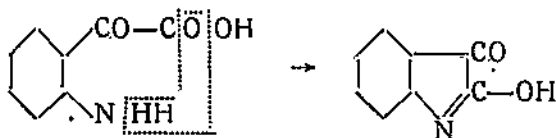
Действительно ему удалось перевести изатиновую кислоту восстановлением в оксиндол. Кроме того ему удалось получить *o*-нитрофенилуксусную кислоту, над получением которой безуспешно работал Кекуле, и превратить ее восстановлением в оксиндол, который при окислении полученного из него аминоксиндола, перешел в изатин. Таким образом в 1878 г.¹ был впервые синтетически получен изатин, а так как Байер в 1870 г. уже перевел изатин обработкой пятихлористым фосфором в изатинхлорид и этот последний при восстановлении — в индиго, то таким образом был осуществлен первый полный синтез индиго. Затем Клайзен в 1879 г. подтвердил структурную формулу изатина синтезом его из цианида *o*-нитробензойной кислоты:



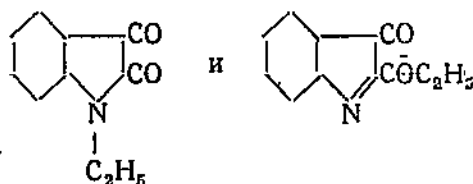
Дальнейшие исследования привели Байера к открытию явления, названного позднее таутомерией, при котором для изатина оказались возможными две формулы:



и

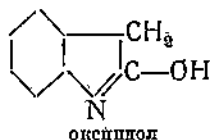
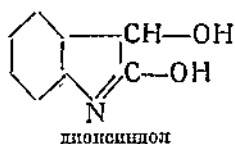


Если заменить в них водород радикалами, то можно получить стабильные таутомерные формы, например:

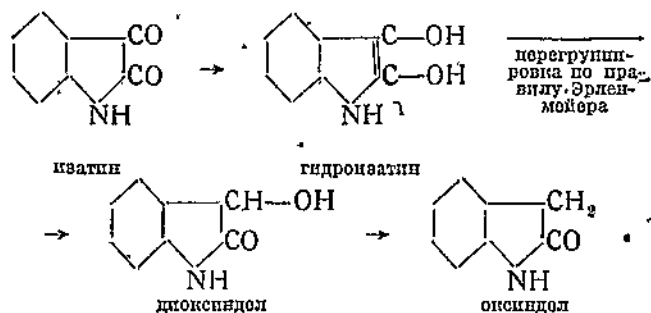


¹ Восемилетний перерыв в работе Байера был вызван опубликованием в 1869 г. его учителем Кекуле опытов, по синтетическому получению изатина. После того как за 8 лет эти опыты не дали никакого результата, Байер возобновил свою работу над индиго.

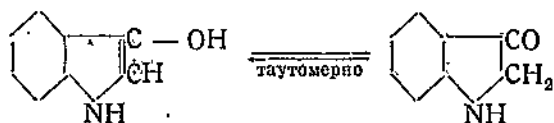
Такие же таутомерные формы можно было бы приписать диоксиндолу и оксиндолу:



На основании сказанного, процесс восстановления изатина рисуется в следующем виде:

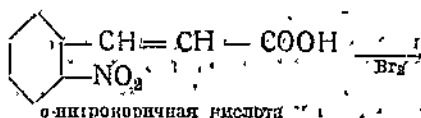


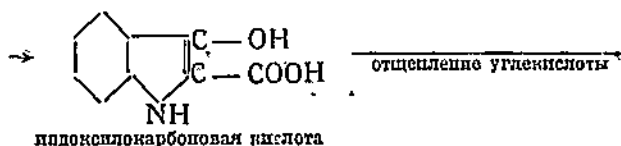
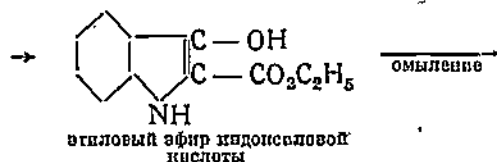
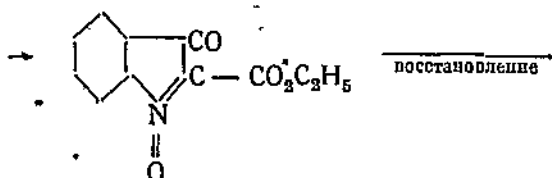
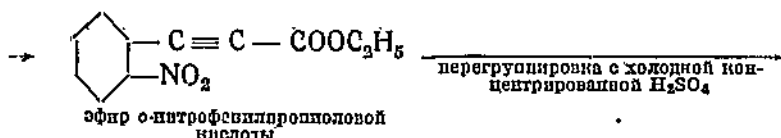
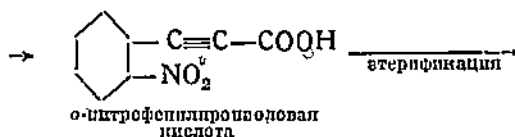
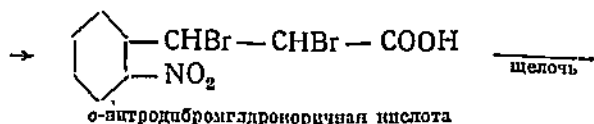
Наконец в 1879 г. Бауман и Тиман открыли индоксил. Оба исследователя получили из мочевины „индикан мочевины“, который с кислотами распадался на индоксил и серную кислоту. Они же установили правильную формулу для индоксила:



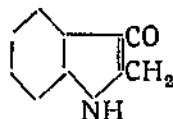
и показали, что при окислении он переходит в индиго.

Повторив синтез индоксила, Байер должен был признать правильность воззрений Баумана и Тимана, которые он вначале оспаривал. При синтезе индоксила он исходил из нитрокоричной кислоты:



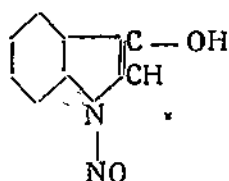


или

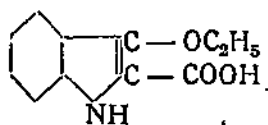


Так как индоксил уже при стоянии в щелочном растворе окисляется до индиго кислородом воздуха, то казалось правдоподобным предположение, что остаток индоксила находится и

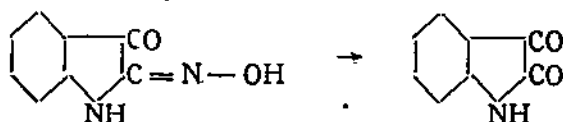
удерживается, как таковой, в индиго. Азотистая кислота дала с индоксилом нитрозамин, которому Байер приписал строение:



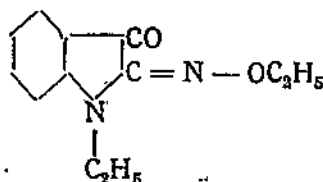
последний может быть превращен в индиго. Далее, этилиндоксильная кислота.



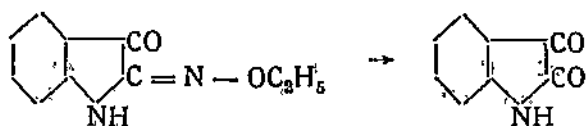
дает при обработке азотистой кислотой; отщепляя углекислоту и алкоголь, изомерное соединение с характером изонитрозогела, которое при восстановлении и последующем окислении дает изатин. Поэтому здесь должно присутствовать изонитрозопроизводное, отвечающее таутомерной форме индоксила:



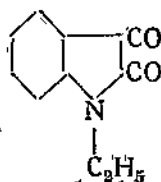
При исчерпывающем этилировании изонитрозосоединение дает диэтиловый эфир строения:



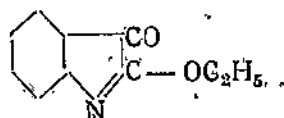
Получают также моноэтиловый эфир изонитрозосоединения этилированием 1 молекулой галоидэтила. Эфир имеет следующее строение:



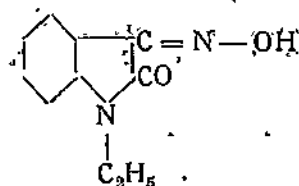
так как положение этильной группы кажется доказанным вследствие легкости перехода данного соединения в изатин. Из диэтилового эфира можно получить N-этиловый эфир строения:



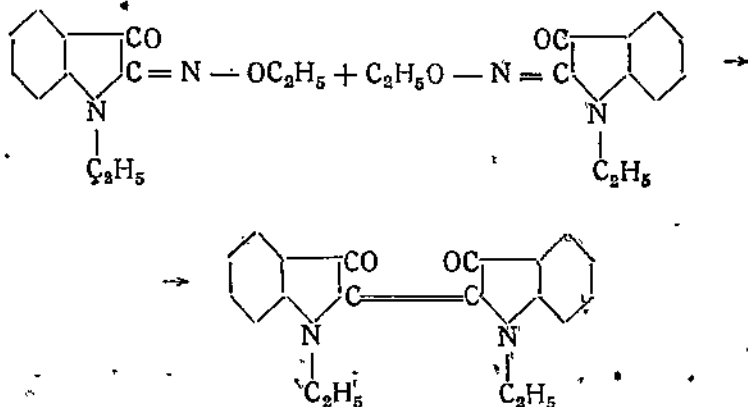
который изомерен с O-этиловым эфиром (из серебряной соли и галоидалкила):



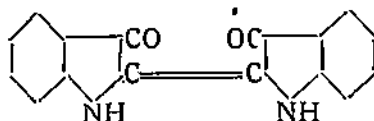
N-этиловый эфир можно превратить в оксим:



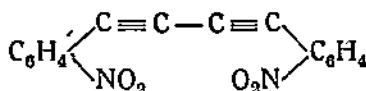
Диэтиловый эфир дает при действии восстановителей N,N'-диэтилиндиго:



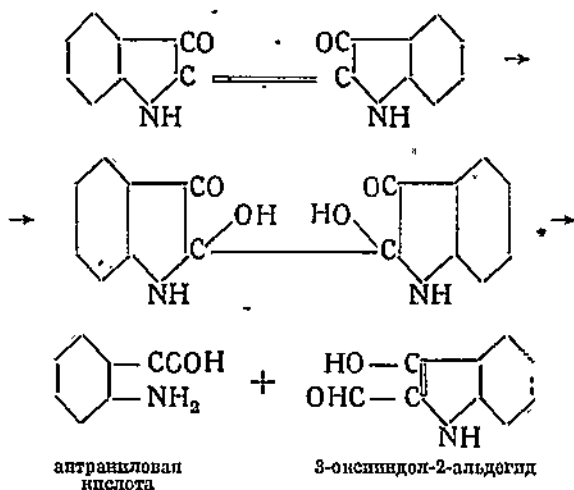
Другого объяснения процесса, принимая во внимание отщепление этилированной изонитрозогруппы быть не может. Значит индиго должно отвечать строение:



которое согласуется с образованием его из *o,o'*-динитродифенилбутадиина:



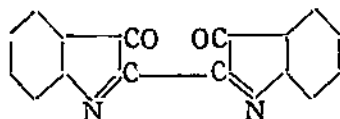
Индиго содержит иминогруппу и на основании образования из дифенилбутадиина ¹ группировку $C_6H_5-C-C-C-C-C_6H_5$. Формула строения индиго таким образом была правильно установлена; все последующие синтезы и перегруппировки подтверждают ее. Свойства индиго согласуются с этим представлением и соотношение между цветом и строением надо объяснить, исходя из приведенной формулы. Расщепление индиго от действия концентрированного раствора едкого кали, что изучал еще Фритче, приводит к антралиновой кислоте. Оно может быть по Фридлендеру ² объяснено следующим образом:



¹ Возможно, что здесь образуется в виде промежуточного продукта индоксил, так что доказательность этого синтеза была переоценена Байером.

² Friedländer, Ber. 41, 1035 (1908); Friedländer, Schwenk, Ber. 43, 1971 (1910).

Окисление индиго ведет вообще к получению изатина, обработкой же индиго перекисью свинца в бензольном растворе удалось (Л. Кальб)¹ удалить водород иминогруппы и получить дегидроиндиго:

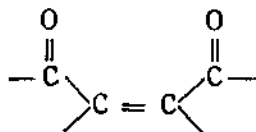


Дегидроиндиго имеет красно-коричневую окраску, очевидно вследствие разрушения ауксохрома. Этим объясняется посветление цвета (правило Шюлля); можно видеть объяснение и в образовании цвета второго порядка.

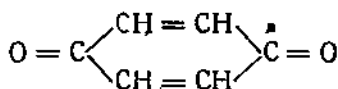
Цвет и строение

Новейшие работы по строению индиго с полным основанием считают вполне установленной формулу Байера и занимаются разрешением вопроса, насколько выразительна эта формула в отношении цвета и свойств индиго.

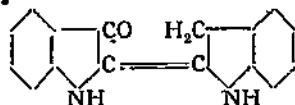
Развитая точка зрения обнаруживает здесь наличие трех сопряженных двойных связей:



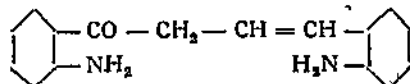
Ссылка на сходное строение *p*-хинона



¹ Kalf, Ber. 42, 3642, 3653 (1909); 44, 1455 (1911); 45, 2136 (1912). Kalf Bayér, Ber. 45, 2150 (1912). Относительно соединения, которое рассматривается как дезоксииндиго

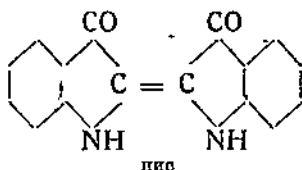


см.: Borsche, Meyer, Ber. 54, 2854 (1921). Воздействие кислых восстановителей приводит к *o*, *o'*-диамино-*x*-стирилацетофенону:

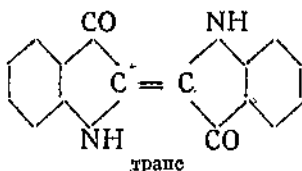


см. Madelung, Siebert, Ber. 57, 222 (1924).

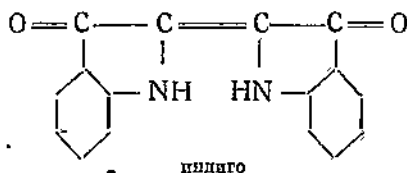
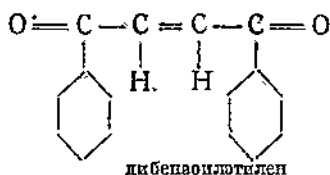
не кажется вполне достаточной. Преимущество перед всеми взглядами имеет теория, считающая, что индиго может существовать в цис- и транс-формах:



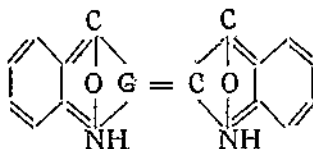
и



Вейнберг¹ обратил внимание на тот факт, что лежащий в основе индиго дибензоилэтилен



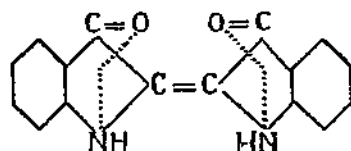
в транс-форме будто бы желтого цвета, а в цис-форме — бесцветен. Он пытался, исходя из своих представлений, объяснить углубление цвета индиго отяжелением молекулы вследствие замещения и конденсации. Напротив, Клаас² предполагает, что цвет красителя надо отнести к более сильному хромофору, и рассматривает индиго и все сходные с ним по строению красители, как внутриацетерные соли аммония; так например он дает для индиго следующую бетаиновую формулу:



¹ Weinberg, Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, стр. 101.

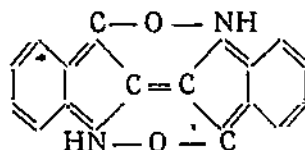
² Claasz, Ber. 45, 1015 (1912); 49, 2079 (1916). См. также: Herzog, Ber. 51, 516 (1918).

при этом не приходится принимать во внимание затруднительность объяснения нерастворимости индиго. Основательные соображения были выставлены позднее Лифшицем и Лурье¹. Эти исследователи, принимая во внимание спектральноаналитические наблюдения, представляют индиго как внутримолекулярное галохромное соединение:



Маделунг² отвергает эту формулу и выставляет новую точку зрения для разрешения вопроса, имеются ли и каковы взаимоотношения между карбонильной и иминогруппами в индиго.

Повидимому он не сомневается в том факте, что индиго в растворе или в парах мономолекулярно. Следовательно при большой крепости отдельных молекул должны существовать значительные внутримолекулярные силы, и вследствие этого даже простые реакции карбоксильных или иминогрупп (этилирование, ацетилирование, оксимирование и т. д.), если и возможны, то достижимы только с большим трудом или же осуществляются обходными путями³. На основании подробного исследования таких реакций Маделунг приходит к заключению, что карбонильная группа и иминогруппа связываются, образуя пятичленные кольца, чем достаточно хорошо может быть объяснена „маскировка“ этих групп, так же как и стойкость молекулы



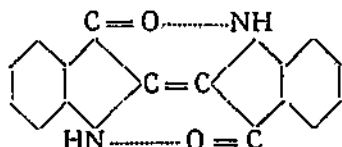
При этом не имеет большого значения, будет ли выражено это представление в виде показанной выше формулы с обычными

¹ Lifschitz, Lourié, Ber. 50, 897 (1917).

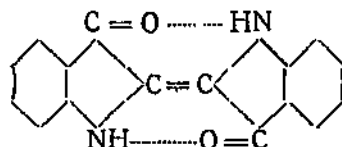
² Madelung, Z. ang. Ch. 34, 481 (1921). Madelung, Wilhelmi, Ber. 57, 234 (1924). Обстоятельная критика литературных данных дана в работе Познера: Posner, Ber. 59, 1799 (1926).

³ Thiele, Pickard, Ber. 31, 1252 (1898). Binz, Lange, Ber. 46, 1691 (1913). Madelung, Ber. 46, 2259 (1913). Grandmougin, Dessoulavy, Ber. 42, 3686, 4401 (1909). Liebermann, Dickhut, Ber. 24, 4180 (1891).

валентностями или же в виде формулы с побочными валентностями¹:

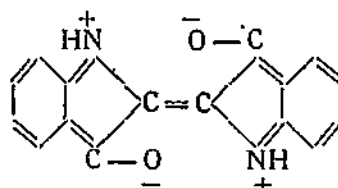


или



При этом стереохимическая конфигурация соответствует так же транс-форме, т. е. индиго происходит от окрашенной стабильной модификации дибензоилэтилена.

Кун² рассматривает индиго как шестичленный центрический симметрично построенный квадруполь:



Эта формула, подтверждаемая также и рентгеновским анализом³, объясняет, почему известно только одно индиго, и именно в транс-форме. С таким пониманием строения согласуется то обстоятельство, что пары индиго красные и растворы его в известных растворителях, например в декалине, того же цвета. В этом случае индиго мономолекулярно, в то время как синие растворы обнаруживают ассоциацию (в *p*-толуидине имеем двойной молекулярный вес). Ассоциация становится понятной при полярной формуле. Таким образом индиго по Куну нельзя изобразить одной формулой, и старая формула Байера может соответствовать красному мономолекулярному индиго.

Синтезы индиго

Первое получение искусственного индиго было осуществлено в 1870 г., когда Байер⁴ получил индиго из изатина. Вскоре после опубликования этого синтеза Энглер получил следы

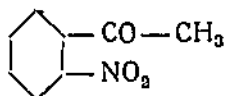
¹ Шолль уже предлагал такую формулу.

² Kuhn, Naturwiss. 20, 618 (1932).

³ Reis, Schneider. Z. Kryst Mineral. 68, 543 (1928).

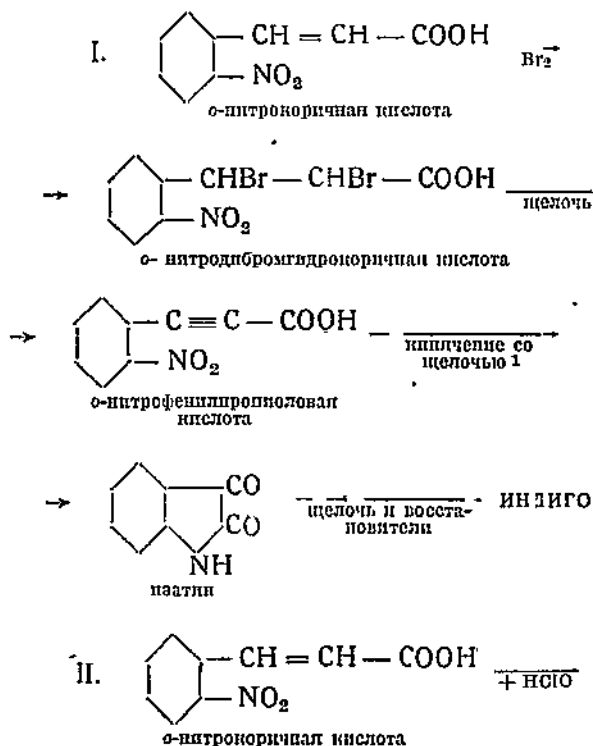
⁴ Brunck, Zur Geschichte der Indigofabrikation, Ber. 33, Sonderheft, Anlage V, LXXI (1900).

индиго, нагревая нитрованный ацетофенон с натронной известью и цинковой пылью. При повторном проведении данного опыта ему не удалось получить индиго и только в 1895 г. индиго было получено обработкой чистого *o*-нитроацетофенона

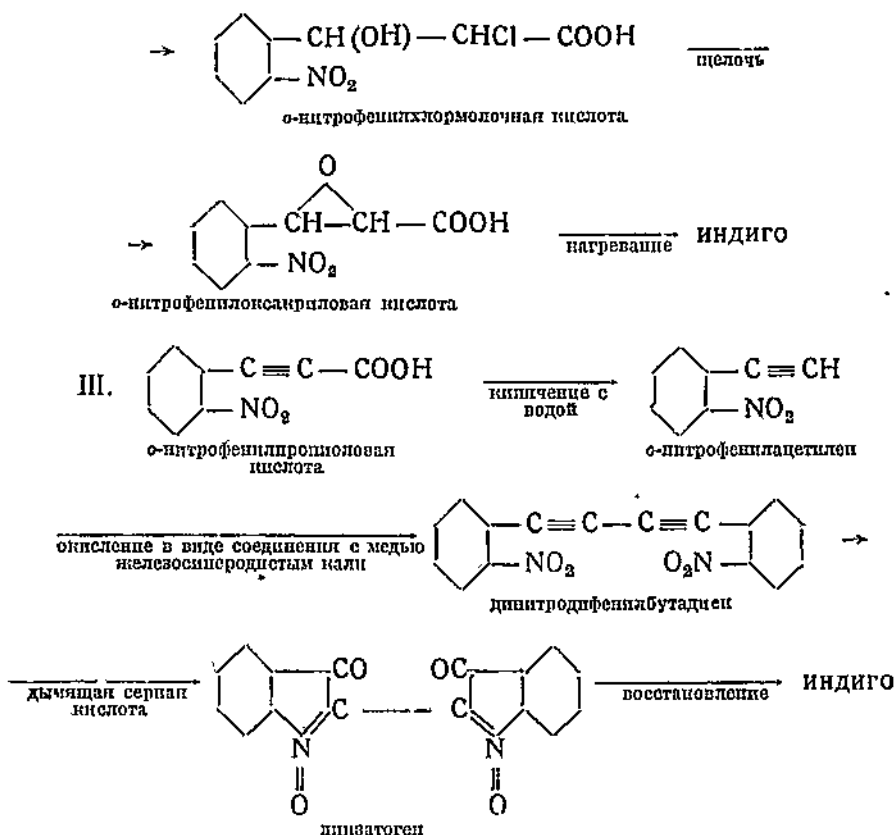


цинковой пылью.

В 1875 г. Ненцкий в лаборатории Байера нашел, что можно получить следы индиго из индола (полученного при панкреатическом разложении белка) обработкой его озонем. В 1878 г. получением индиго из *o*-нитрофенилуксусной кислоты → оксиндола → изатина был завершен первый полный синтез индиго. В 1879 г. Клайзену удалось приготовить изатиновую кислоту из *o*-нитробензоилцианида. Как говорит Байер, только в 1880 г. возникла мысль о разработке промышленного способа производства, основанного на искусственном получении индиго. Первые синтезы подобного рода вели к цели следующим путем:

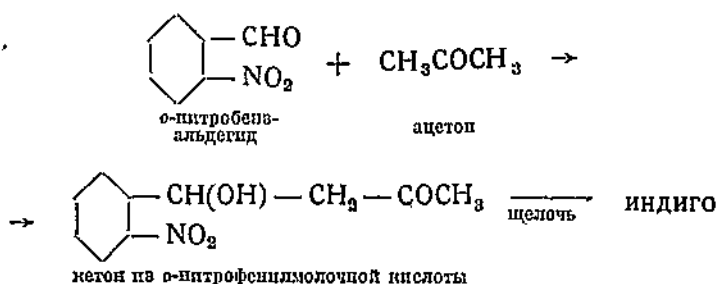


¹ Трудно объяснимая перегруппировка.



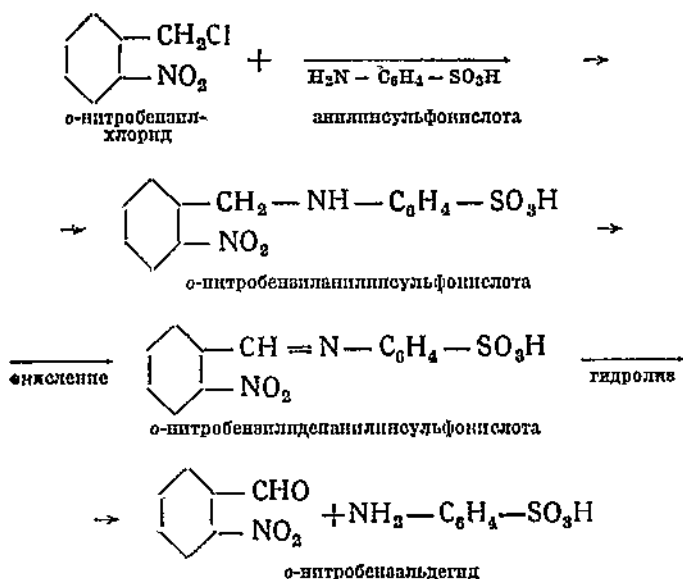
Метод I был разработан технически, т. е. для применения в промышленности. Коричную кислоту получали из хлористого бензилидена и ацетата натрия. Однако при нитровании коричной кислоты лишь незначительная часть ее превращалась в o-нитрокоричную кислоту, тогда как большая часть образовывала бесполезный в данном случае продукт — p-нитрокоричную кислоту. Только нитрование эфира коричной кислоты давало удовлетворительный выход эфира o-нитрокоричной кислоты. Однако несмотря на разработку метода производства искусственное индиго было дороже естественного. Тем не менее данный синтез применялся при „печати пропиоловой кислотой“, так как способ прямой печати индиго составлял в то время секрет многих ситцевых фабрик и являлся процессом, требующим длительного опыта. После того как Каро нашел, что ксантогеновокислый натрий является подходящим восстановителем, начали производить превращение пропиоловой кислоты в индиго непосредственно на волокне. Оба указанных вещества наносили в печатной краске и заканчивали восстановление, разведивая материал в помещении с теплой влажной атмосферой.

В 1882 г. был предложен синтез получения индиго из *o*-нитробензальдегида:



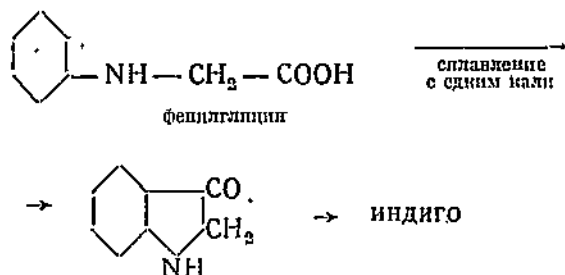
При этом синтезе имела значение дешевизна *o*-нитробензальдегида. Непосредственное нитрование бензальдегида дает наряду с *m*-нитробензальдегидом незначительные количества *o*-нитробензальдегида. При нитровании хлористого бензила получают главным образом хлористый *p*-нитробензил и небольшое количество хлористого *o*-нитробензила. Превращение *o*-нитротолуола (толуол при нитровании дает 65% *o*- и 35% *p*-нитротолуола) посредством хлорирования и последующего окисления в *o*-нитробензальдегид встретило затруднения при хлорировании и последующих обработках. Непосредственное получение *o*-нитробензальдегида из *o*-нитротолуола при помощи перекиси марганца и серной кислоты дало недостаточные выходы.

Позднее на красочных заводах в Гёхсте был найден дешевый способ производства *o*-нитробензальдегида, состоящий в следующем:



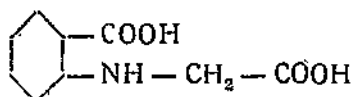
Даже еще более дешевый, позднее найденный способ получения *o*-нитробензальдегида из *o*-нитротолуола путем непосредственного окисления не способствовал успеху этого синтеза. Дело в том, что данный синтез индиго основан на применении толуола как исходного вещества. Так как имеющегося на рынке толуола ввиду его иного применения в промышленности не хватало бы для производства индиго, то получение его в больших количествах из каменноугольной смолы вызвало бы перегрузку рынка отходным чистым бензолом (около четырехкратного количества)¹. Заранее можно было сказать, что большое количество бензола, не находящего себе применения, сделало бы данный метод производства нерентабельным. Несмотря на это фирма Калле и К^о выпустила в продажу в 1893 г. кетон из *o*-нитрофенилмолочной кислоты в форме бисульфитного соединения под названием соли индиго (Indigosalz T.) для получения индиго непосредственно на волокне. Этот метод превосходит метод печати пропиоловой кислотой большей легкостью применения.

Затем в 1890 г. К. Гейман нашел, что фенилглицин (фенилгликоколь) дает при сплавлении со щелочью индоксил и из него индиго:



Этот метод разрабатывался совместно с Баденской анилиновой и содовой фабрикой и красочными заводами в Гёхсте. Казалось возможным (исходя из бензола) получить фенилглицин из анилина и хлоруксусной кислоты и таким образом создать мощную базу для массового производства. Однако эти работы, производимые до смерти Геймана (в 1894 г.) при его участии, а затем обоими заводами в отдельности, показали, что при щелочной плавке выхода индиго слишком недостаточны.

Гейман одновременно нашел, что *o*-карбоновая кислота фенилглицина



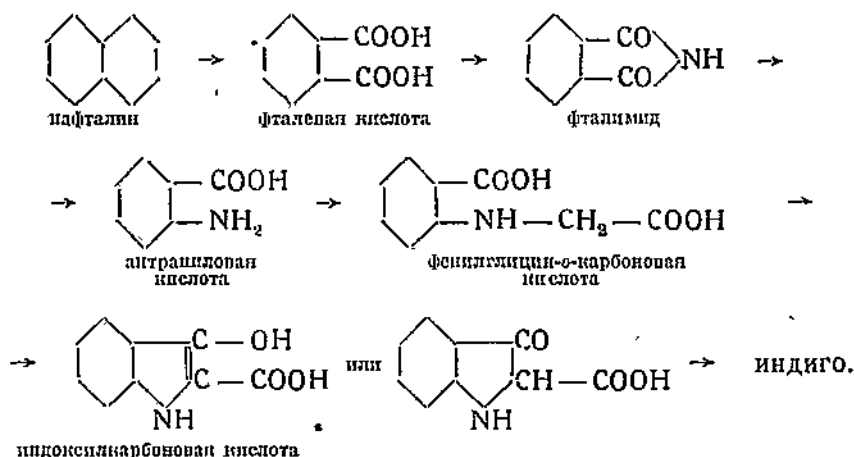
¹ Поучительный пример того, что технические задачи важного значения зависят не только от химического выполнения, но главным образом от соображений экономического характера.

дает при сплавлении со щелочью индиго с лучшим выходом. Кислота легко получается из антраниловой и хлоруксусной кислоты, но получение антраниловой кислоты из *o*-нитротолуола опиралось бы снова на толуол как на исходный продукт.

Наконец метод, найденный Гугенверфом и Ван-Дорпом (1890 г.), наметил путь, который вел от фталевой кислоты к антраниловой и был схож с гофмановским превращением амидов кислот. Нафталин представлял в то время почти неисчерпаемый запас дешевого сырья, которое частично оставалось неиспользованным и сжигалось для получения сажи или же оставалось в тяжелых маслах. Баденская содовая и анилиновая фабрика первоначально осуществляла превращение нафталина во фталевую кислоту окислением хромовой кислотой¹.

Дешевле было превращение нафталина во фталевую кислоту окислением серным ангидридом в присутствии катализатора (ртути, что найдено случайно Е. Заппером благодаря неплотности гильзы для термометра, заключавшей ртуть). Получаемый при окислении нафталина сернистый газ превращается в серную кислоту контактным способом (Р. Книгич). Окисление нафталина удобнее производить с помощью таких катализаторов, как окись ванадия².

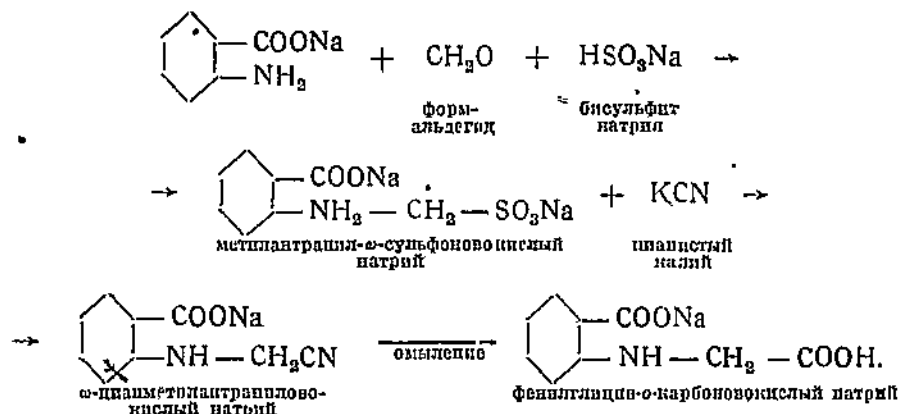
Фталевая кислота переводится в фталимид, который с хлором и едким натром (хлорноватистокислым натрием) превращается в антраниловую кислоту. Антраниловая кислота конденсируется с хлоруксусной кислотой в фенилглицин-*o*-карбоновую кислоту, и последняя сплавляется со щелочами, причем образуется индоксилкарбоновая кислота или индоксил; последний при продувании воздуха дает индиго:



¹ См.: Heller, Ber. 45, 674 (1912).

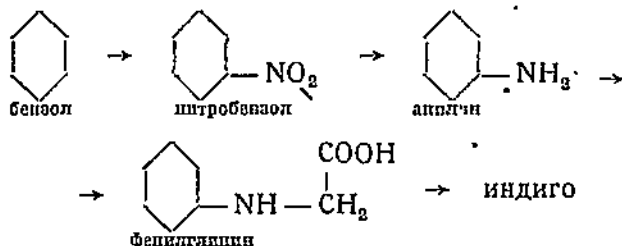
² Герм. пат. 379822 (Wohl), F. 14, 450. Подробнее см.: Ullmann, Enzyklopädie-2 изд., VIII, 469.

Вместо монохлороуксусной кислоты можно применить формальдегид, бисульфит натрия с цианистым калием, причем реакция протекает по следующим уравнениям:



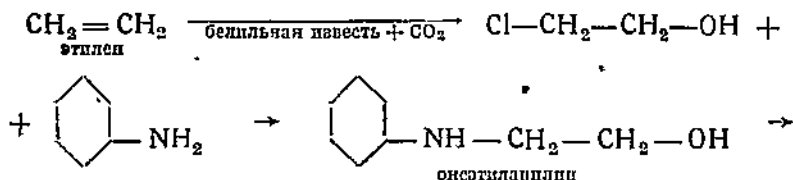
Оба эти способа приблизительно равноценны.

Однако синтез Геймана в его первоначальном виде с фенилглицином в качестве исходного вещества был в состоянии вновь найти себе признание после того как Пфлегер, работая у фирмы Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt во Франкфурте на Майне, показал, что при сплавлении калиевой соли фенилглицина с амидом натрия при температуре только 180—210° индиго получается с удовлетворительными выходами:

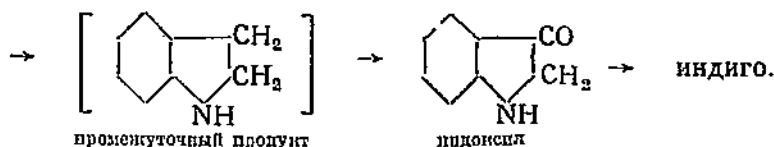


Сам натрийамид NH_2Na может быть получен путем пропуска аммиака в расплавленный натрий.

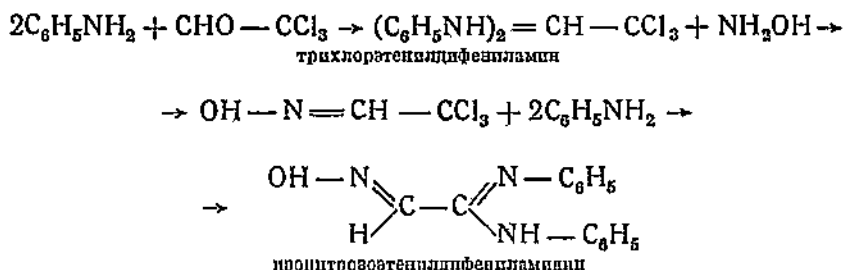
Наконец Баденская анилиновая и содовая фабрика ¹ разработала и другой метод:



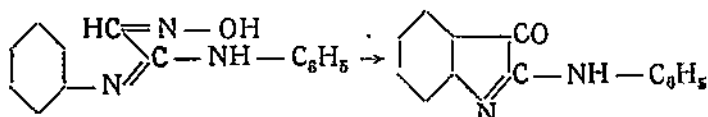
¹ Герм. пат. 163043 [В], F. 8, 391. Герм. пат. 171172 [В], F. 8, 411.



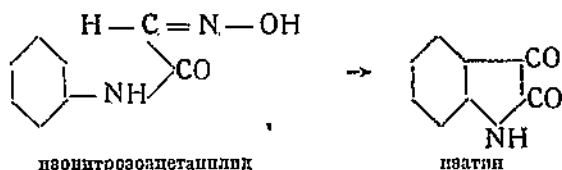
Синтез индиго Т. Зандмейера¹ [Gy] построен также на анилине. Первоначально он предполагал приготовить неизвестный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CHO}$ и применить его для синтеза. Во время своей работы он нашел, что хлорал, анилин и солянокислый гидроксилламин при избытке свободного анилина дают изонитрозоэтилдифениламидин:



При действии серной кислоты на это соединение образуется α -изатинанилид:



Если первую реакцию производить в растворе минеральной кислоты, а не с избытком анилина, то образуется изонитрозоацетанилид²:



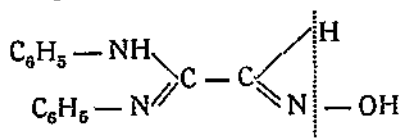
При конденсации этого соединения с серной кислотой также получается изатин с отщеплением аммиака.

Указанные пути были однако недостаточно рентабельны. Зандмейер обнаружил далее, что изонитрозоэтилдифенил-

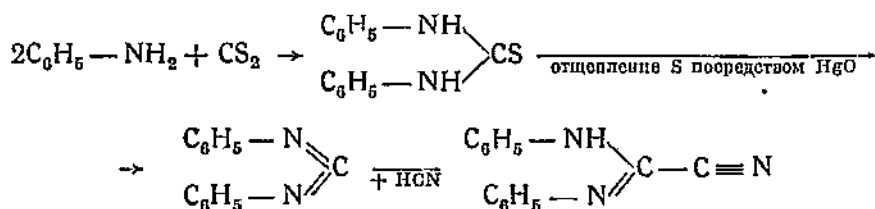
¹ Sandmeyer, Zt. Farben u. Textilchem. 2, 129 (1903).

² Sandmeyer, Helv. 2, 234 (1919).

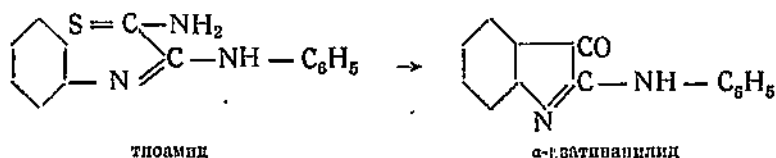
амидин отличается от гидроцианкарбодифенилимида только одной лишней молекулой воды:



Гидроцианкарбодифенилимид с своей стороны образуется при присоединении синильной кислоты к карбодифенилимиду, полученному при отщеплении серы из тиокарбанилида:



Зандмейеру удалось, пользуясь основным углекислым свинцом и цианистым калием, отщепить простым способом серу тиокарбанилида и одновременно присоединить синильную кислоту. Так как ожидаемое превращение в α -изатинанилид протекает неудовлетворительно, то в обработке сернистым аммонием нашли способ для получения тиамида:



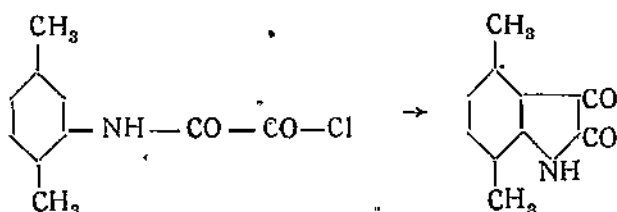
который от действия серной кислоты переходит в α -изатинанилид. Из α -изатинанилида при помощи сероводорода можно получить тиаизатин, из которого уже получают индиго в мелко-раздробленном ценном для крашения виде ¹.

Данный синтез применялся на фабриках анилиновых красок и экстрактов б. Гейги в Базеле на установке с дневной производительностью в 100 кг 100%-ного индиго, но способ этот слишком дорог. Напротив, он сохраняет свое значение для производства изатина и его производных, а также и α -изатинанилида, получаемых для конденсации при производстве кубовых красителей.

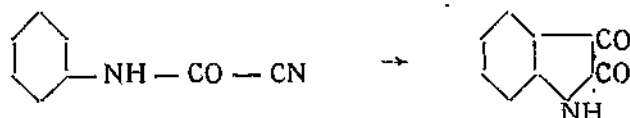
Между прочим известны еще некоторые новые синтезы изатина, о которых следует вкратце упомянуть, поскольку они могут получить значение.

¹ Hagenbach, Некролог, посвященный Зандмейеру, Helv. 6, 172 (1923).

Во-первых, можно получать бензольные и нафталиновые производные изатина¹ из хлорида оксалиновой кислоты, например:

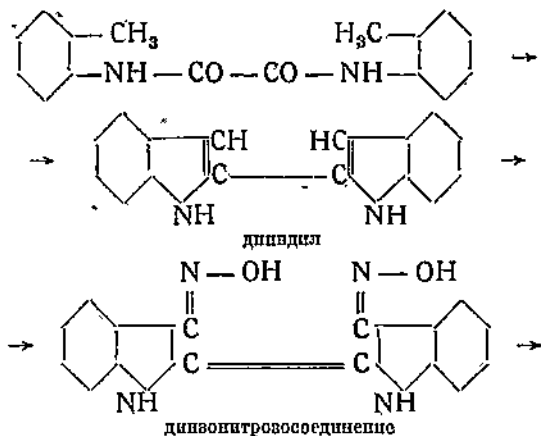


и, во-вторых, в изатин² можно переводить цианформанилиды, например:



Особого интереса заслуживают синтезы индиго из индола, так как наличие индола в каменноугольной смоле может сообщить им техническое значение. Паули³ окислил индол в индиго в присутствии биканбоната и иода. Несколько лучших выходов достигают при окислении озоном индолкарбоновой кислоты⁴, которая легко получается из индола. Наконец Маделунг⁵ нашел новый синтез индиго.

Из оксаль-*o*-толуида он получил дииндил, который при обработке азотистой кислотой дает нитрозосоединения; последние можно восстановить до аминов и иминов, дающих индиго:



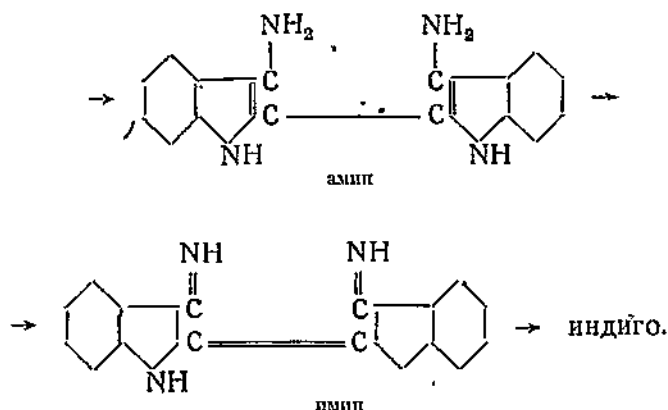
¹ Герм. пат. 448946 [I. G.], F. 15, 615. Герм. пат. 514595 [I. G.], F. 17, 646.

² Герм. пат. 541924 [I. G.], Ch. Zbl. 1932 II, 777; см. также: герм. пат. 515542 [D. Gold- und Silberscheideanstalt], F. 17, 647.

³ Pauly, Gundermann, Ber. 41, 3999 (1908).

⁴ Weißgerber, Ber. 46, 651 (1913).

⁵ Madefung, Ann. 405, 58 (1914).

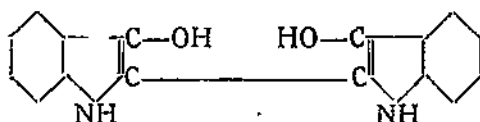


Повидимому для технического получения индиго в настоящее время имеет значение только способ получения из анилина через фенилглицин. Современная продукция равна приблизительно 10 млн. кг 100%-ного продукта.

Свойства

Полученное искусственным путем индиго отличалось от растительного индиго тем недостатком, что оно не получается в таком мелкораздробленном состоянии, как этого требует кубовый способ крашения. Для устранения этого недостатка разработан ряд ценных методов; можно использовать способность индиго растворяться в серной кислоте. При разведении раствора водой образовавшийся сульфат распадается, и индиго выпадает в тонкораздробленном состоянии. Краситель идет в продажу под названием индиго MLB в порошке [I. G.], индиго чистое BASF в порошке E, индиго в порошке SL [I. G.]. Марки L являются особенно легкорастворимым продуктом, применяемым для крашения шерсти. Индиго Ciba 20%-ная паста, в порошке, индиго в порошке SL являются марками фирмы Gesellschaft für chemische Industrie.

При восстановлении индиго получается кислая или средняя натриевая соль белого индиго:



Образующуюся на поверхности куба пленку индиго красящие называют „цветком“.

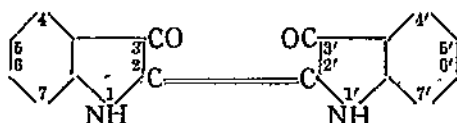
Восстановление можно производить различными способами, старейший из которых — так называемый бродильный куб; при этом способе органические соединения, содержащие сахар, приходят в брожение под действием микроорганизмов. Существуют также другие кубы с цинковой пылью, железным купоросом и сульфитом. К последним принадлежит почти исключительно применяемый в настоящее время гидросульфитный куб, в котором восстановление достигается гидросульфитом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Способ этот — самый простой. С помощью этого способа удалось получить как жидкие, так и твердые препараты белого индиго, известные в продаже под названиями индиго MLB — кубовый, индиговый куб BASF (60%-ный), раствор индиго BASF 20%-ный [I. G.], индиго кубовый циб I и II (Ciba) и т. д. Имеет значение удобство растворения индиго и легкость перехода в куб.

Индиго находит широкое применение в печати и крашении шерсти и хлопка, причем состав кубов для обоих родов волокон различен в связи с нестойкостью шерсти в щелочах.

Стойкость индиго к свету, воздуху и щелочам велика, но однако незначительна к трению и к хлору.

Продукты замещения индиго

Обозначение продуктов замещения производится по следующей схеме:



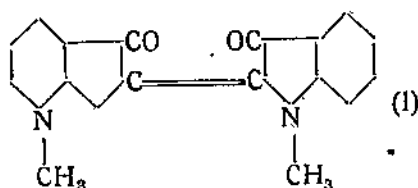
Влияние заместителя в бензольном ядре следует определенным закономерностям. Метильная группа в положении 7 ведет к более зеленоватым окраскам, так же как и вступление галоидного атома в положения 4, 5 и 7. Замещение положения 6 галоидом повышает окраску к красному цвету (пурпур древних).

Что касается сульфокислот индиго, то в зависимости от крепости кислоты и длительности обработки получают более или менее сульфированные продукты.

Индигодисульфокислый натрий (5,5'-индигодисульфокислота) получается обработкой индиго концентрированной серной кислотой, широко применялся когда-то под названиями индиго кармин, индигоэкстракт, саксонский голубой как кислый краситель для крашения шерсти; однако в настоящее время вследствие малой светопрочности он вытеснен другими красителями.

Индиго MLBT [M] или индиго чистое BASFG [B] представляет собою 7,7'-диметилиндиго, получаемое из *o*-толуидина.

Оно немного более прочно к хлору и дает более зеленоватую окраску. N,N'-диметилиндиго (I) получается из N-метилфенилгли-



цинкарбоновой кислоты. Оно основного характера, легкорастворимо и имеет чисто зеленый цвет, но не имеет значения в крашении. Были получены четыре теоретически возможных к получению красителя из нафталина с замещенными положениями 2,1, 1,2, 2,3 и перипроизводное¹. Известны также и оксипроизводные индиго².

Существенным достижением является приготовление индигопроизводных с высоким содержанием галоидных групп. Хотя тот факт, что индиго способно подвергаться галогенированию, известен уже в течение некоторого времени, однако следует считать заслугой Г. Э н г л и³ признание технического значения этих красителей и разработку способа бромирования в нитробензольном растворе. Этот метод оказалось возможным перенести на все индигоидные красители, а также и на антрахиноновые кубовые красители и иметь таким образом средство получать оттенки более ярких и чистых тонов при большей прочности выкрасок к хлору. Введение галоида в индиго достигается воздействием например брома на индиго в суспензии или в растворе: в четыреххлористом углероде, в серной кислоте, в хлорсульфоновой кислоте (в двух последних случаях при сильном охлаждении во избежание сульфирования) и наконец в хлорбензоле. Непосредственное получение из галоидфенилглицина с натрий-амидом однако не удастся. С другой стороны, Баденской фабрике удалось добиться конденсации галоидфенилглицин-о-карбоновой кислоты не только в присутствии уксусного ангидрида, но также и натрий-амида в толуольном растворе.

Индиго MLB R [M], или индиго BASF R [B] является смесью индиго, 5-броминдиго и 5,5'-диброминдиго, которые дают фиолетово-синие окраски.

Гелиндон синий BB [M], индиго 2B [M] и индиго чистое RB, RBN [B] содержат 5,5'-дибромининдиго.

6,6'-диброминдиго — пурпур древних, добывавшийся ранее из морских ракушек (*Murex brandaris*), получен синтетически Фридлиндером⁴ и найден идентичным с красителем, добывавшимся из

¹ Литературу см.: Fierz-David, *Künstliche organische Farbstoffe*, стр. 470.

² Friedländer, Schenk, Ber. 47, 3040 (1914).

³ Engi, Ch. Ztg. 32, 1178 (1908).

⁴ Friedländer, Ber. 42, 765 (1909). Verh. Ges. dtsch. Naturforsch. 1909. — Ber. 55, 1655 (1922).

раковин. Он дает красновато-фиолетовое окрашивание. Заслуживает внимания тот факт, что морские раковины пользуются для построения таких органических соединений бромом, находящимся в морской воде. Далее оказывается, что этот краситель, так ценившийся в древности, не может по нашим понятиям выдержать сравнения с красотою новейших красителей.

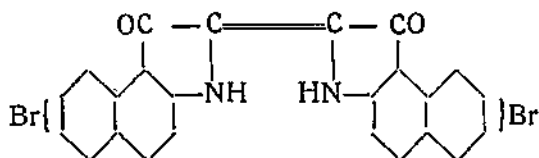
Циба синий 2В [Ciba], индиго 4В [M], яркий индиго 4В [B] представляют 5,7,5',7'-тетраброминдиго.

Циба синий G [Ciba], индиго 5В [M] и индиго 6В [M] представляют производные с большим содержанием брома (5,7,5',7'-тетрабром и 4,5,7,4',5',7'-гексаброминдиго); 4,7,4',7'-тетраметил-5,5'-диброминдиго¹ окрашивает в чистый прочный синий цвет.

Яркий индиго 4G [B] представляет собою 4,4'-дихлор-5,5'-диброминдиго и является самой зеленоватой маркой индиго.

Октохлориндиго, полученное из тетрахлорфталевой кислоты, окрашивает в синевато-фиолетовый цвет и в виде лейко-соединения плохо растворимо. 4,4'-Диметил-5,5'-дихлориндиго — опять красновато-фиолетового цвета.

Циба зеленый G [Ciba] представляет собою бромированный 2,1-нафтиндиго



В отсутствии воды индиго можно прониловать в динитроиндиго без окисления. В кубе происходит восстановление этого продукта, в результате чего получается 6,6'-диаминоиндиго, которое окрашивает хлопок в синевато-зеленый цвет. При бромировании его получают 6,6'-диамино-5,7,5',5'-тетраброминдиго (циба коричневый R [Ciba]), окрашивающее хлопок в ярко коричневый цвет. Диаминоиндиго, которое может быть получено также из нитротолуидина, можно диазотировать и переводить в 6,6'-дииндиго².

При действии бензоилхлорида и хлорида фенилуксусной кислоты на индиго Энгиг³ получил желтые и красные красители, которые поступают в продажу под наименованиями: индиго желтый 3G, циба желтый G (дибромпроизводное индиго желтого 3G) и 5R или лаковый красный циба В и т. д. [Ciba].

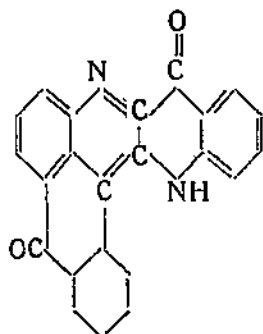
Циба желтый 3G получается нагреванием индиго с бензоилхлоридом в присутствии порошка меди.

¹ Герм. пат. 515134 [I. G.], F. 17, 1078.

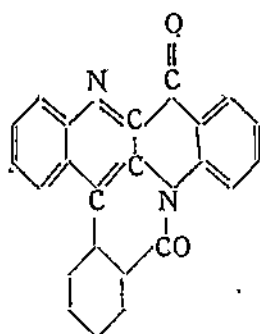
² Было получено также дицианиндиго: Reich, Lenz, Helv. 3, 144 (1919).

³ Engi, Z. ang. Ch. 27, 144 (1913).

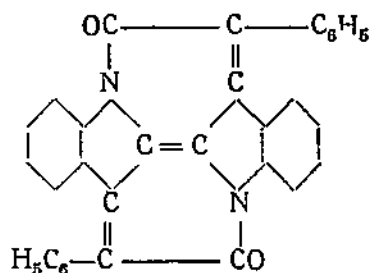
Познер¹ приписывает красителю формулу:



В последнее время Гоппе и Рихтер² предлагают иную формулу:



Красители, полученные из индиговых красителей и хлорангидрида фенилуксусной кислоты, уже не имеют свойств кубовых красителей. Структуру красного красителя, получаемого из индиго, Энгс пытается объяснить таким образом:

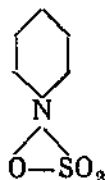


¹ Posner, Hofmeister, Ber. 59, 1827 (1926). Posner, Zimmermann, Kautz; Ber. 62, 2150 (1929). Там приводятся также данные о так называемом гекстском желтом.

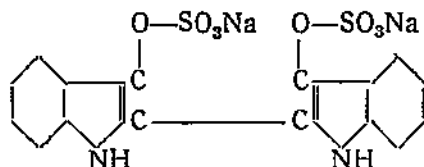
² Hope, Richter, J. chem. Soc. Lond. 1932, 2783. Hope, Kersey, Richter, J. chem. Soc. Lond. 1933, 1000 (выясняется строение гекстского желтого); см. также: Diesbach, Lempen, Helv. 16, 148 (1933).

Добавление

Индигозоли [DH] [I.G.]. Бадер и Зундер¹ нашли, что при взаимодействии соединения пиридина с трехокисью серы (получаемого лучше всего из хлорсульфоновой кислоты и пиридина)



с лейкосоединением образуется пиридиновая соль дисернокислого эфира лейкоиндиго, которую можно превратить в натриевую соль



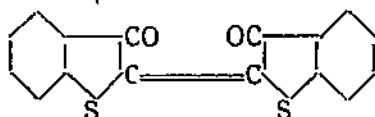
Таким образом получается растворимый в воде продукт, названный индигозолею; он способен окрашиваться на шерсть и хлопок из водных растворов и может быть превращен в краситель окислением на волокне при одновременном отщеплении сульфогрупп. Этот способ может быть различным образом модифицирован. Затем было найдено, что и сами кубовые красители в присутствии третичных оснований и металлов способны превращаться в присутствии серного ангидрида, при одновременно идущем восстановлении в соответствующие эфиры². Помимо этого и из других кубовых красителей как индигоидных, так и антрахиноновых, можно получать подобные же индигозоли. Преимущества их основаны на более простом способе применения при крашении, лучших прочностях к трению и мытью (например для индиго) и возможности применения в печати. Индигозоль О соответствует самому индиго, индигозоль 4В — индиго 4В, индигозоль HR — геллиндоноранжевому R (см. ниже) и индигозоль яркий розовый R — индантреновому яркому розовому R.

¹ Bader, Sunder, Chlm. et Ind.; отдельн. вып., май 1924. Герм. пат. 424981 и доп. пат. 430548, 435787, 436176 (Bader, Sunder), F. 15, 592 и след. Герм. пат. 428241 [DH], F. 15 596. Герм. пат. 481599, 474036 (Bader, Sunder [DH]), F. 16, 1105 и след. Восстановление сернистой кислотой: герм. пат. 489725 [I. G.], F. 16, 1112. Другие эфиры: напр. Герм. пат. 445566 [I. G.], F. 15, 597. Герм. пат. 504409 [Ciba], F. 17, 1095. Герм. пат. 514519 [I. G.], F. 17, 1096.

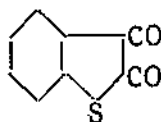
² Патентная заявка: S. 71101 [Scottish Dyes], F. 16, 1134; S. 78657 [Scottish Dyes], F. 17, 1087. Англ. пат. 258626, Ch. Zbl. 1928 II, 1826. Англ. пат. 277898, Ch. Zbl. 1928 I, 760 (Scottish Dyes: Soledone Colours).

ТИОИНДИГО И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

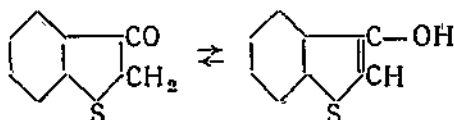
Своеобразное в своем роде положение индиго сохранялось до 1906 г., когда Фридлендер осуществил замену иминогруппы в молекуле индиго серой и получил новое красящее вещество красного цвета, которое получило недостаточно ясное название тиюиндиго. Его строение определяется его получением, как бистионафтен-2,2'-индиго:



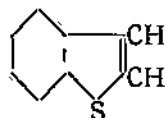
При научной разработке¹ этой области и выяснении научного значения ее были применены методы, уже испытанные при изучении индиго. Продукты расщепления и синтеза, полученные при исследовании индиго, вновь встречаются здесь; таковы например соответствующий изатину дикетодигидротионафтен, а также тионафтенхинон:



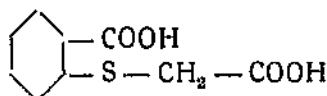
и 3-окситионафтен:



Следует упомянуть об исходном соединении, находящемся в каменноугольной смоле, тионафтене (бензтиофене):

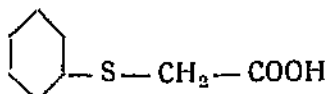


Методы получения тиюиндиго делятся на методы, при которых исходят из арилтиогликоль-*o*-карбоновых кислот, например:

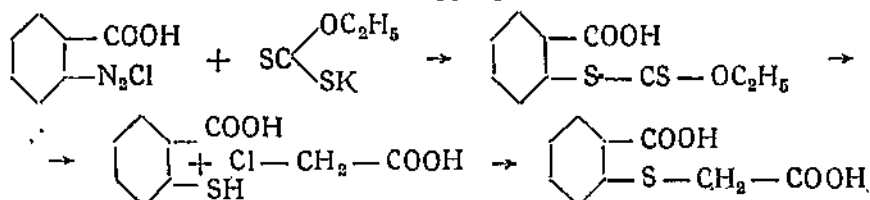


¹ Weinberg в некрологе, посвященном Фридлендеру [Ber. 57 A, 22 (1924)] приводит число вырабатываемых красителей: 12 тиюиндигоидов, 6 индирубино-подобных красителей и 14 других индигоидов.

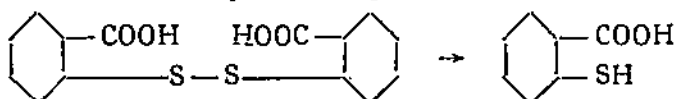
и другие, при которых исходят из арилтиогликолевых кислот например:



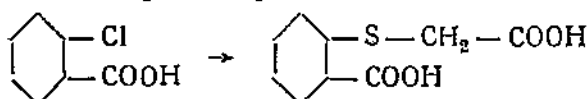
а) Методы с участием арилтиогликоль-*o*-карбоновых кислот. Эти кислоты могут быть получены обработкой диазотированной антраниловой кислоты ксантогеновокислыми солями, омылением и дальнейшим воздействием хлоруксусной кислоты:



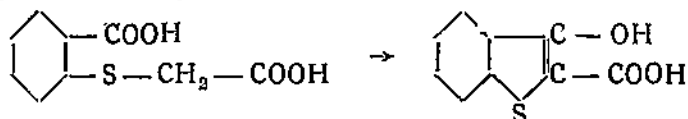
или обработкой диазотированной антраниловой кислоты сернистым натрием, восстановлением образовавшейся дитиосалициловой кислоты в тиосалициловую кислоту:



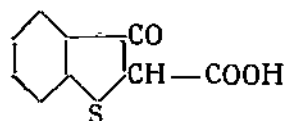
и обработкой по вышесказанному хлоруксусной кислотой; наконец эти кислоты могут быть получены действием тиогликолевой кислоты ($\text{SH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) на диазотированную антраниловую кислоту или на галогенарил-*o*-карбоновые кислоты:



Превращение фенилтиогликоль-*o*-карбоновых кислот в производные тиюиндиго возможно путем сплавления их со щелочами, обработкой уксусным ангидридом, нитробензолом или кислотными конденсирующими средствами и последующим окислением железосинеродистым калием или нагреванием в щелочном растворе в присутствии воздуха.



или

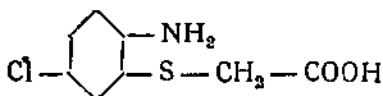


3-окситиопафтен-2-карбоновая кислота

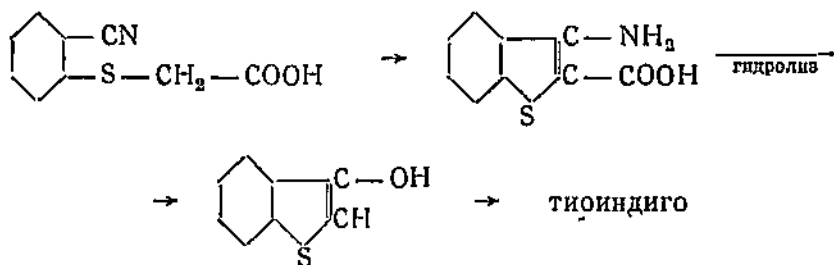
Общим методом получения кроме того является действие хлористой серы на ароматические амины (Герц)¹. В этом случае получается (хлорированием в ядро при незанятом *p*-положении) *o*-аминотиофенол:



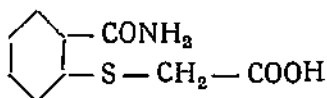
дающий с хлоруксусной кислотой соединение формулы:



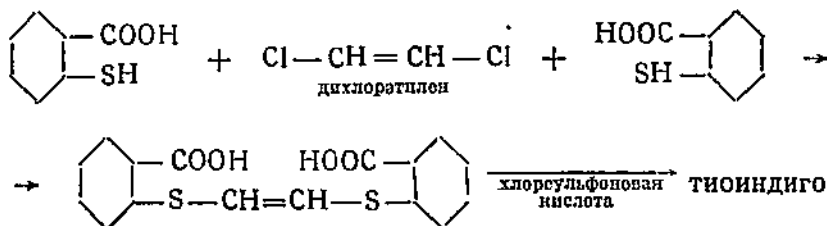
Замещением аминогруппы на циановую группу образуется *o*-цианфенилтиогликолевая кислота:



Получение тиоиндиго возможно и из амида тиогликолевой кислоты².



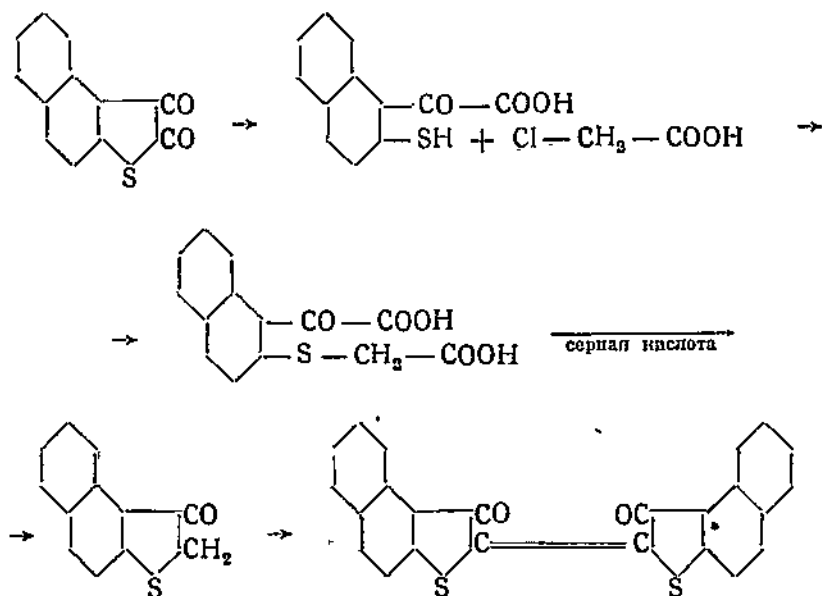
а также из продукта конденсации дихлорэтилена с тиосалициловой кислотой:



¹ См. главу „Сернистые красители“, где реакция уже описана.

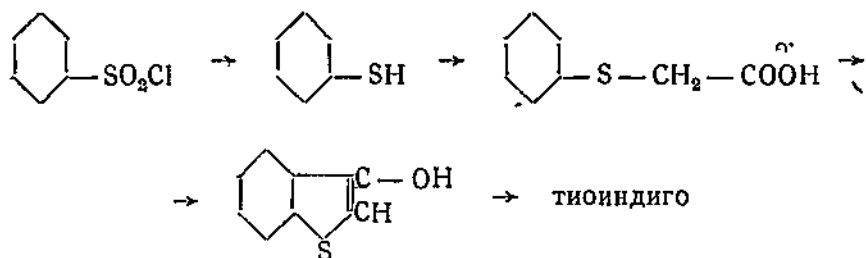
² Герм. пат. 548286 [I. G.]. Фр. пат. 652049, Ch. Zbl. 1929, I, 2585.

Наконец краситель типа тиюиндиго можно получить из тиюаф-тенхинона¹:



Нафттиоиндиго получено также сплавлением 1- и 2-ацетилнафталина² с серой.

б) Методы с участием арилтиогликолевых кислот. Фенилтиогликолевые кислоты получают из меркаптанов и хлоруксусной кислоты. Сами меркаптаны получают обычными путями (восстановлением сульфохлоридов, действием ксантогенатов или полисульфидов³ на диазотированные амины, реакцией Герца⁴ и т. д.), например:



¹ Герм. пат. 439290 [Ciba], F. 15, 616.

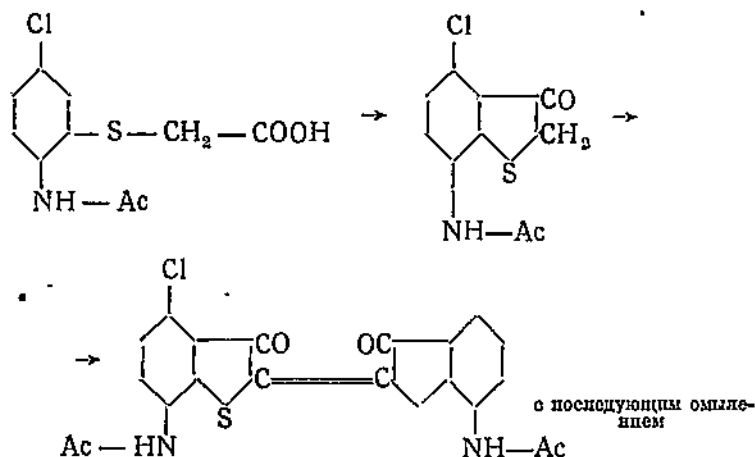
² Dziewonski, Baraniecki, Sternbach, Ch. Zbl. 1930, II, 3408, См. также англ. пат. 871459 [I. G.], Ch. Zbl. 1932, II, 626.

³ Герм. пат. 499151 [I. G.], F. 17, 607.

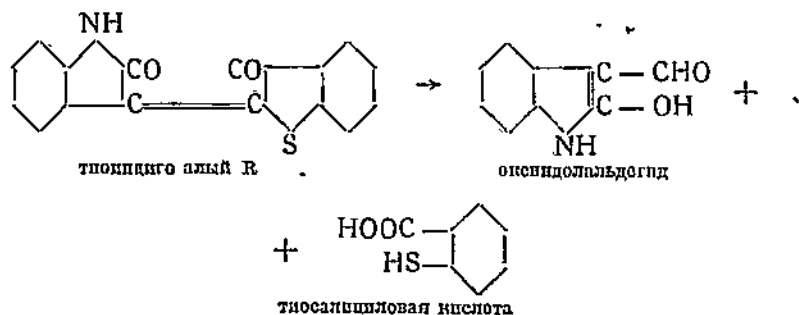
⁴ См. главу „Сернистые красители“, где эта реакция уже описана.

Замыкание кольца обычно производится лучше всего посредством хлорсульфоновой (также фторсульфоновой)¹ кислоты или олеума. При более низкой температуре наблюдается образование окситионафтонов, тогда как при более высокой температуре наряду с этим имеет место окисление и непосредственное образование красящего вещества. У некоторых соединений наступает нежелательное сульфирование.

С другой стороны, в аминопроизводные тиоиндиго могут превращаться также вышеуказанные *o*-аминофенилтиогликолевые кислоты (в форме солей или ацетильных соединений)², например:



Действие щелочей на красители группы тиоиндиго ведет к расщеплению, аналогичному расщеплению индиго; так например для тиоиндиго алого R³ имеем:



При разложении тиоиндиго азотной кислотой⁴ образуется 1-сульфобензол-2-карбоновая кислота.

¹ Герм. пат. 464087 [I. G.], F. 16, 459.

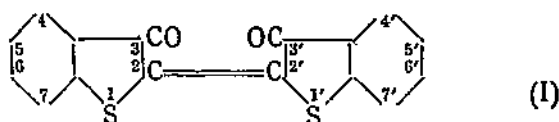
² Герм. пат. 410310 [C], F. 15, 608.

³ Friedländer, Schwenk, Ber. 43, 1971 (1910).

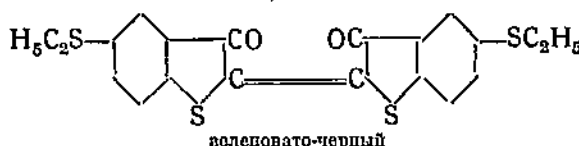
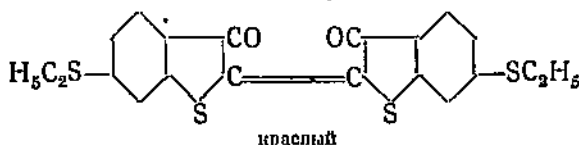
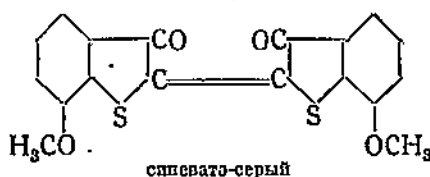
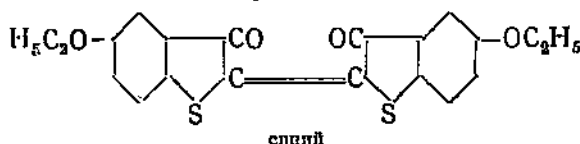
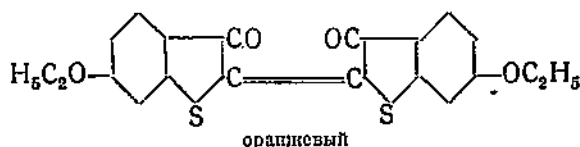
⁴ Riesz, Ber. 64, 1893 (1931).

Цвет и строение ¹

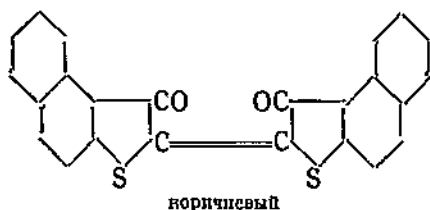
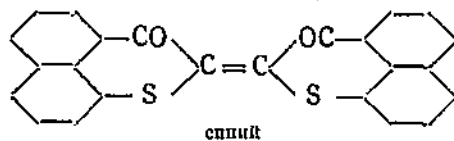
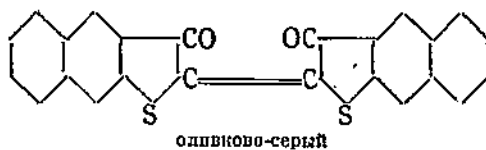
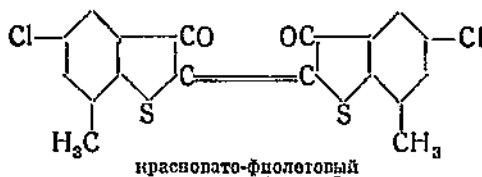
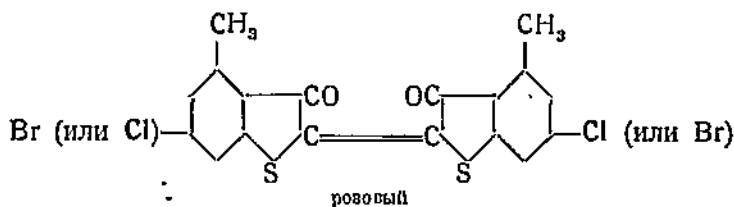
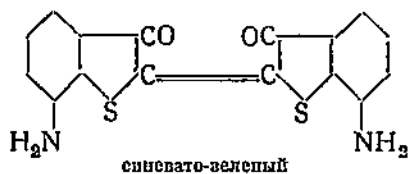
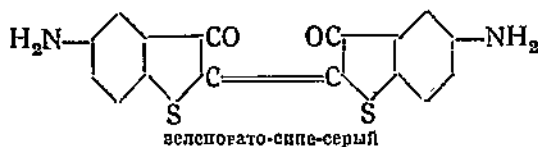
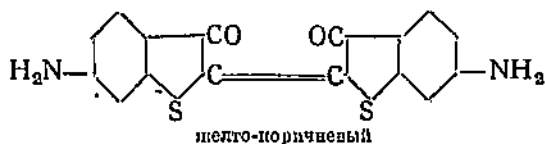
В то время как в индиго как замещение, так и положение, занимаемое замещающей группой по отношению к атому азота, производит лишь сравнительно небольшое изменение цвета, в группе тиюиндиго введением заместителей в бензольный остаток достигаются значительные изменения цвета (Ширмахер). Заместители в *m*-положении 6 (I) по отношению к атому серы сдвигают оттенок до оранжевого, а в *p*-положении 5 к атому серы — в сторону синей части спектра. Для положений 4 и 7 нельзя установить какого-либо правила. В этом случае в зависимости от заместителя может наблюдаться сильное изменение цветности



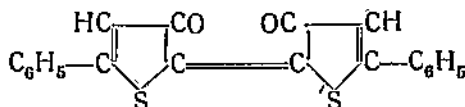
До сих пор еще не получены только чисто желтые красители. Действие различных заместителей и изменения в гомологических рядах видны из следующих примеров:



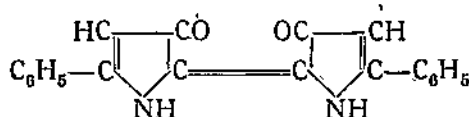
¹ Weinberg, Ber. 63 A, 127 (1930).



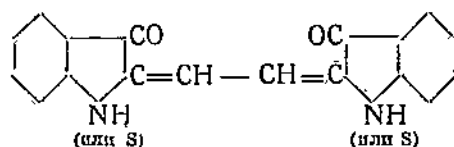
Отодвигание бензольного ядра от хромофорной группы на 1 атом, как показал Фридлендер¹ на примере бис-(5-фенилтиофен)-2,2'-индиго:



приводит лишь к незначительному изменению оттенка (небольшое пожелтение), но уничтожает совершенно сродство к хлопчатобумажному волокну. Бис-(5-фенилпиррол)-2,2'-индиго²—фиолетово-красное и очень слабо извлекается из куба:

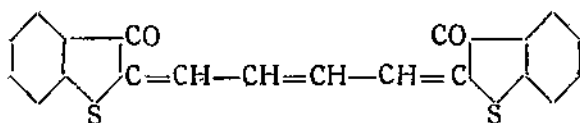


В дальнейшем был разрешен вопрос, насколько сильно влияет на свойства красителя введение в середину молекулы метиновой (CH—) группы³. Соединения, подобные например такому



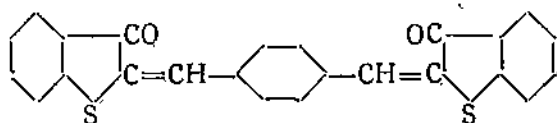
представляют еще кубовые красители, которые отличаются от индиго и тиюиндиго больше по прочности, чем по оттенку.

В полученном позднее соединении



устойчивость молекулы—значительно меньшая и оттенок немного сдвигается (удивительным образом к желтому).

Введением фенильной группы, как например в соединении



¹ Friedländer, Kielbasinski, Ber. 45, 3389 (1912).

² Madelung, Obermann, Ber. 63, 2870 (1930).

³ Об этом упоминалось при описании полиметиновых красителей.

достигается опять бóльшая прочность молекулы. Следовательно в этом направлении нельзя ожидать практического успеха. Введение метиленовых групп между ароматическим ядром и карбонильной или иминогруппой или атомом серы вызывает уничтожение красящих свойств.

Значение тиоиндигоидных красителей велико. Здесь также возможно и выгодно применение галогенирования: или путем синтеза из галоидных соединений или применяя последующее галогенирование (Г. Энг). Перевод в куб удастся производить при добавке малого количества щелочи, так что эти красители возможно применять для крашения шерсти в противоположность антрахиноновым кубовым красителям. Кроме того можно отметить исключительную прочность к свету, мытью и хлору у отдельных производных тиоиндиго.

Отдельные марки красителей

Тиоиндиго красный В [K], гелиндон красный ВВ [M]—являются самым тиоиндиго, который окрашивает шерсть и бумагу в синевато-красный цвет.

Алголевый оранжевый RF [I. G.] или гелиндон оранжевый R [M] = 6,6'-диэтокситиоиндиго,
гелиндон оранжевый D (M) = димбром-6,6'-диаминотиоиндиго,

циба розовый В [Ciba] = 6,6'-дихлортиоиндиго,

циба бордо В [Ciba] = 5,5'-дибромпроизводное,

гелиндон розовый BN, гидроновый розовый FF, индантреновый яркий розовый В [I. G.] = 4,4'-диметил-6,6'-дибромтиоиндиго,

гелиндон красный 3В [M], тиоиндиго красный ВG [K],

индантреновый красно-фиолетовый RH [I. G.],
циба красный 3В [Ciba] = 5,5'-дихлор-7,7'-диметилтиоиндиго,

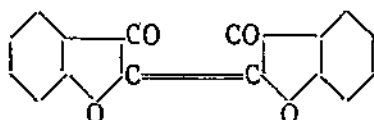
гелиндон алый R [I. G.] = дибромпроизводное гелиндон-оранжевого R, индантреновый серый 6В или гелиндон серый 2В [I. G.] = 7,7'-диаминотиоиндиго,

гелиндон фиолетовый ВВ [M] или тиоиндиго фиолетовый 2В [K] = 5,5'-дихлор-4,4'-диметил-7,7'-диметокситиоиндиго,

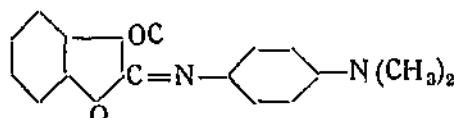
гелиндон синий В [I. G.] = бис-1-хлор-2,3-нафтиоиндиго.

Дополнение

Оксиндиг или бискумарон-2,2'-индиг:

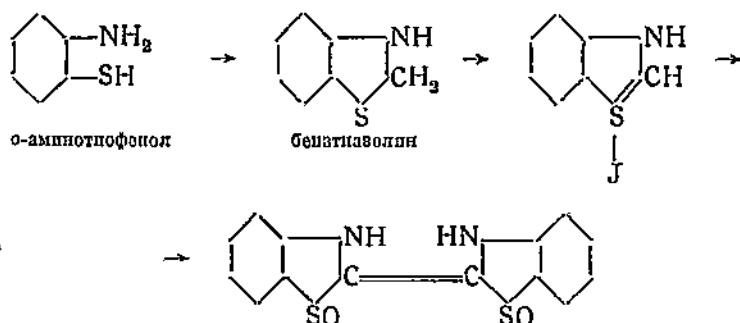


было впервые получено¹ из соединения:



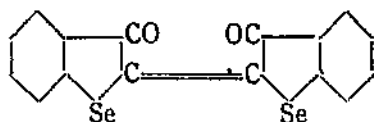
Оксиндиг как в твердом состоянии, так и в растворе — лимонно-желтого цвета; очень неустойчиво к щелочам.

Тиониндиг был получен Клячем²:



Это — темносиний порошок, восстанавливающийся в желто-коричневый раствор куба.

Селениндиг

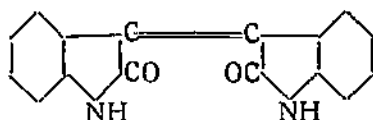


получено Р. Лессером³ путем, аналогичным с путем получения тиониндиг; оно представляет фиолетово-красный порошок, дающий желтый куб и окрашивающий бумагу и шерсть в фиолетово-красный цвет, более синеватый, чем от тиониндиг. Оно не имеет никакого преимущества перед последним и главное слишком дорого.

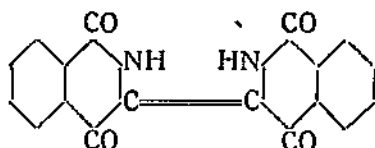
¹ Fries, Hasselbach, Ber. 44, 124 (1911); там же — сводка литературы.

² Claasz, Ber. 45, 1015 (1912).

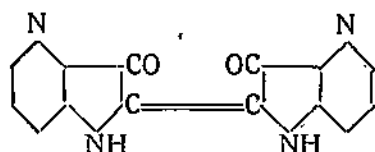
³ Lesser, Weiss, Ber. 45, 1835 (1912); 46, 2840 (1913).

Изоиндиго ¹

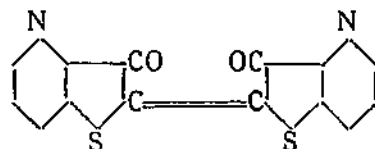
образуется конденсацией оксиндола с изатинном; оно — красного цвета.

Карбиндиго ²

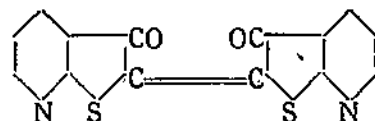
— красный порошок, переходящий при восстановлении в желтый продукт.

 δ -Пириндиго ³

— синего цвета, при восстановлении дает желтое лейкосоединение.

 δ -Тиопириндиго ⁴

— красно-фиолетового цвета и дает при восстановлении оловом и соляной кислотой лейкосоединение.

 α - β -Тиопириндиго ⁵

— фиолетового цвета, дает куб.

¹ Wahl, Bayard, C. r. Acad. Sci. Paris 148, 716 (1909).

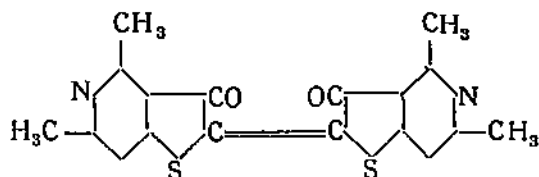
² Gabriel, Colman, Ber. 33, 996 (1900).

³ Sucharda, Ber. 58, 1724 (1925).

⁴ Plazcek, Sucharda, Ber. 59, 2282 (1926).

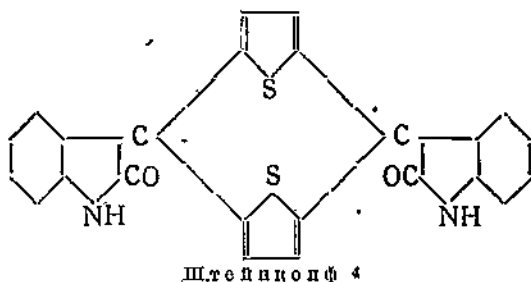
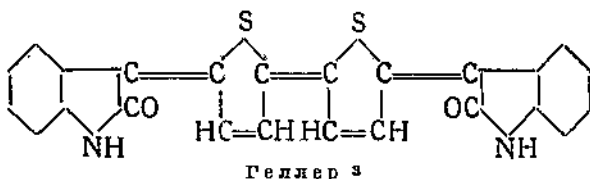
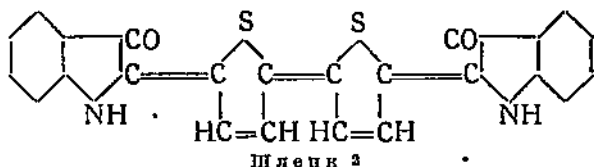
⁵ Tschitschibabin, Woroshtzow jr., Ber. 66, 364 (1933) См. также: Königs, Geisler, Ber. 57, 2076 (1924).

4, 6, 4', 6' - Тетраметил- λ - β -тиопириндиго ¹



— оранжево-красного цвета и окрашивает в розовый цвет из слабо-желтого куба.

Индофенин: этот синий краситель $C_{27}H_{14}O_2N_2S_2$ получается из 2 молей изатина и 2 молей тиофена с отщеплением 2 молей воды. С ним тесно связана история открытия тиофена в бензоле. Формула его точно еще не установлена. Предлагаются следующие формулы:



Две первые формулы лучше объясняют красящие свойства соединения, чем последняя. Индофенин способен переходить в куб и из последнего тянется на волокно.

Все упомянутые в дополнении красители не имеют никакого технического значения.

¹ Königs, Kantrowitz, Ber. 60, 2097 (1927).

² Schlenk, Blum, Ann. 433, 95 (1923).

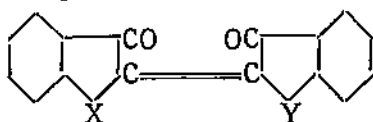
³ Heller, Zt. ang. Ch. 37, 1017 (1924), Ch. Ztg. 54, 985 (1930); 57, 74 (1933).

⁴ Steinkopf, Roch, Ann. 482, 251 (1930). Steinkopf, Hempel, Ann. 495, 144 (1932).

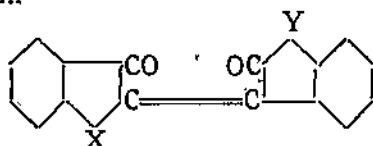
II. НЕСИММЕТРИЧЕСКИЕ ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Строение

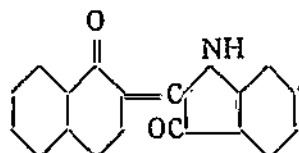
Эти красители могут быть построены либо как индиго—



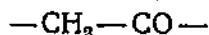
либо как индирубин



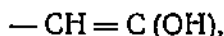
При этом они могут состоять и из совершенно различных остатков, например:



Для того чтобы подойти к индиговой форме, необходимо применять конденсацию соединений, содержащих группу

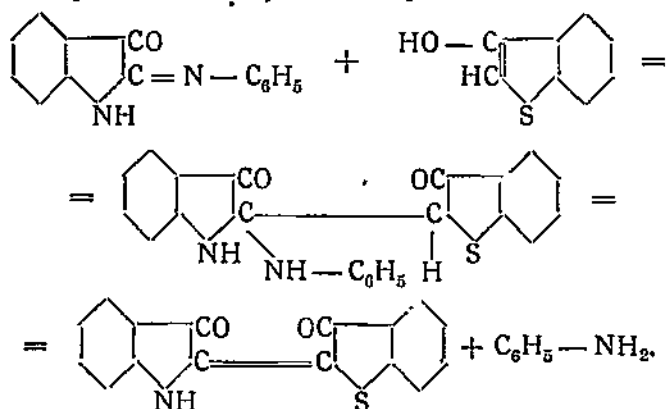


или



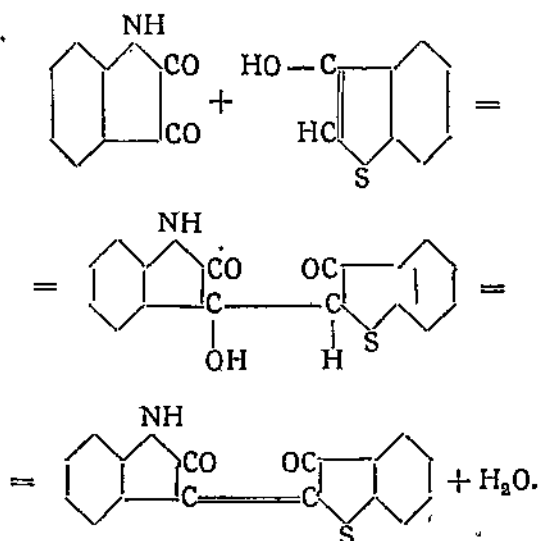
с α -замещенными изатина или дикетодигидротионафтена, потому что только эти соединения соединяются с дикетонами в положении 2 (Энги)¹.

Реакция протекает следующим образом:

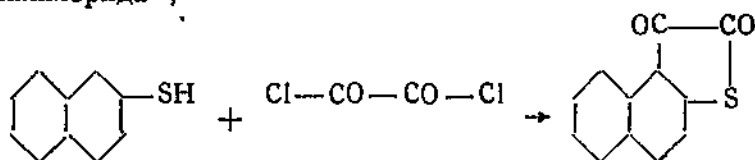


¹ См. также герм. пат. 471687 [К], F. 16, 1087.

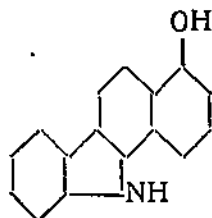
Индирубиновая форма получается, напротив, в том случае, если применять самый изатин или дикетодигидротионафтен, например:



В качестве составляющих для конденсации имеют значение, с одной стороны (наряду с производными изатина и дикетодигидротионафтена), аценафтенхинон, α -кетогалоидные соединения, алкоксикетоны и, с другой стороны, индоксил, окситионафтен, дикетогидринден, α -нафтол и α -антрол. Кроме того необходимо упомянуть 5,7-дигалогенизатины, далее нафтотиофурандионы¹, получаемые синтезом из тионафтола с помощью оксалилхлорида²,



оксибензокарбазолы:

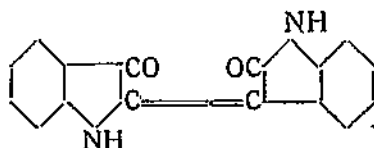


¹ Герм. пат. 402944 [Ciba], F. 14, 474. Герм. пат. 455280 [Ciba], F. 15, 617.

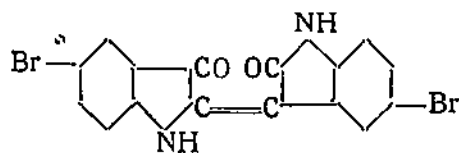
² Герм. пат. 501626 [I. G.], F. 17, 1084.

а также антрацен- и антрахинонокситионафтенy. Что касается оттенков, в особенности у смешанных индигоидных красителей, т. е. таких, которые состоят из двух различных индигоидных остатков, то их можно предсказать на основании оттенков соответствующих симметрических индигоидов. Что касается красящих свойств, то обычно они изменяются в благоприятную сторону.

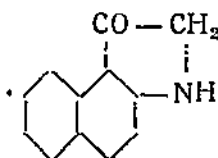
а) Индигоидные красители с двумя индоловыми остатками. Индирубин



сопутствует индиго в растениях, а также при синтетическом получении его; он не имеет значения как краситель; индирубин дает красновато-фиолетовые окраски. Бромированный индирубин существует в продаже под маркой цибегелиотроповый [Ciba]

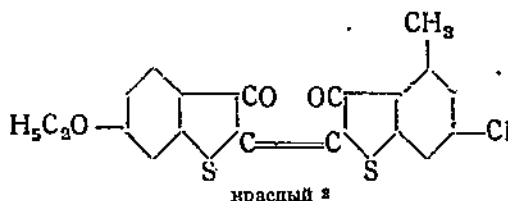


При комбинации 2,1-нафтиндоксила



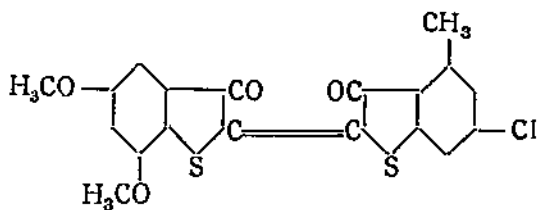
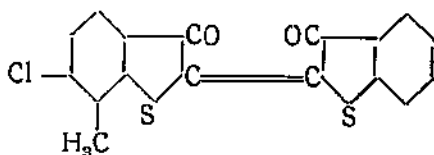
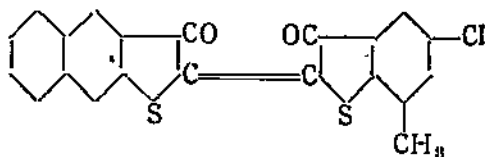
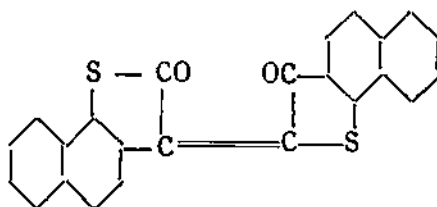
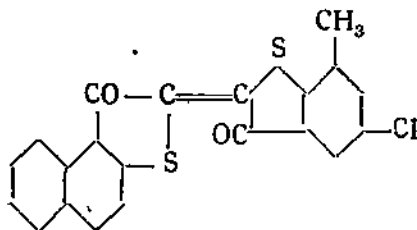
с галогенированным изатином получают оттенки от коричневого до оливкового ¹.

б) Индигоидные красители с двумя тионафтенновыми остатками. Из новых патентов можно выбрать небольшое количество красителей, которые показывают, что могут быть получены самые разнообразные оттенки:



¹ Герм. пат. 451720 [Ciba], F. 15, 613.

² Герм. пат. 419867 [M.], F. 15, 607.


 фиолетовый ¹

 коричневый ²

 фиолетовый ³

 коричнево-красный ⁴

 бордовый ⁵

К этой группе относятся циба коричневый GRR, циба бордовый 2R и циба фиолетовый 6R [Ciba].

¹ Герм. пат. 517444 [I. G.], F. 17, 1078.

² Герм. пат. 494948 [Ciba], F. 16, 1094.

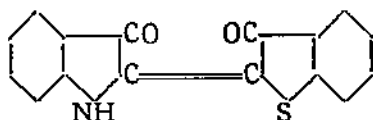
³ Герм. пат. 450799 [M.], F. 15, 604. Герм. пат. 450852 [I. G.], F. 15, 627.

⁴ Герм. пат. 455280 [Ciba], F. 15, 617.

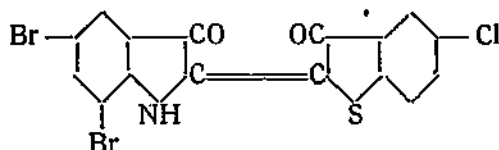
⁵ Герм. пат. 469249 [Ciba], F. 16, 1102

в) Индигоидные красители с одним индольным и одним тионафтоновым остатками. Здесь также известно большое число симметричных и несимметричных представителей. Оттенки красителей определяются главным образом азотсодержащей частью и за исключением красителей „формы индирубина“ расположены в синей части спектра.

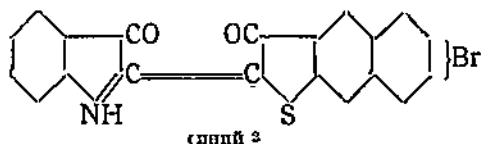
Краситель



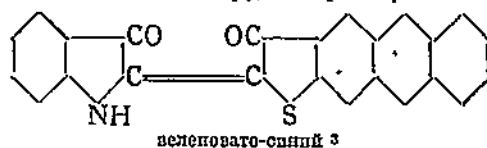
представляет собою продукт конденсации изатин- α -анилида или - α -хлорида и окситионафтена. Бромированные производные его поступают в продажу под названием циба фиолетовый В и 3В [Ciba] и тиониндигофиолетовый К [K]. Сюда относятся также циба серый G [Ciba], кроме того очень прочный фиолетовый краситель ¹



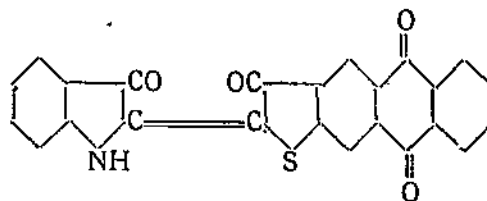
и затем



Из антраценовых и антрахиноновых остатков также можно получать красители (Б. Мейер), например:



Соответствующий краситель из антрахинона — синий:



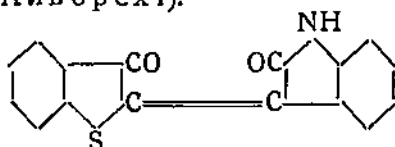
¹ Герм. пат. 513230 [I. G.], F. 17, 1704.

² Герм. пат. 433290 [I. G.], F. 15, 623.

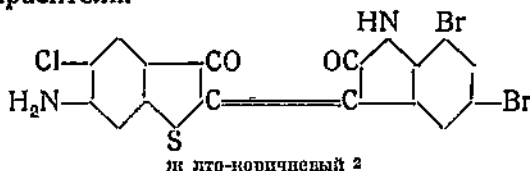
³ Герм. пат. 427905 [Ciba], F. 15, 710.

Красители антраценового ряда из 2,1- и 1,2-производных дают, напротив, желтые (до красновато-коричневых), фиолетовые и черные тона ¹.

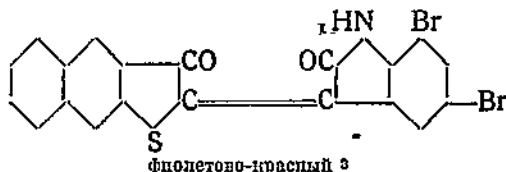
Примером красителей с индирубиновой формой служит 2'-тионафтен-3-индолиндиго из окситионафтена и изатина (тиоиндиго алый R [K]) (К. Альбрехт):



затем — цибя красный G [Ciba] или тиюиндиго-алый G [K] и кроме того красители:



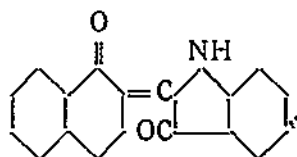
и



г) Индигоидные красители с одним индольным или тионафтенным остатком и с любой другой составляющей. Второй составляющей служит множество соединений, например нафтолы, оксиантрацены, оксиантранолы, аценафтенхиноны, фенантренхиноны, инданоны и т. д. Среди этой группы есть ценные красители и увеличение их числа совершенно неограничено.

Фенантренхинон ⁴ дает фиолетово-коричневые красители, не представляющие технического интереса.

Ализарининдиго 3R [Bu] является бромированным продуктом 2-нафталин-2'-индолиндиго ⁵.



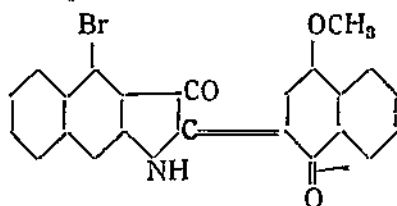
¹ Герм. пат. 461503 [Ciba], F. 16, 1331.

² Герм. пат. 489087 [I. G.], F. 16, 1078.

³ Герм. пат. 413941 [M.], F. 15, 621.

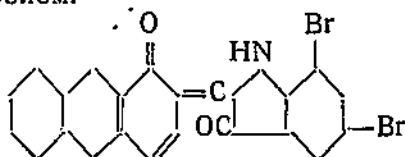
⁴ О перегруппировке 2-тионафтен-9-фенантрениндиго см.: Pummerer, Luther, Ber. 64, 831 (1931); о других красителях: Dutta, Ber. 66, 1226 (1933).

⁵ Красители из 4-галоген-1-нафтола: герм. пат. 522981 [I. G.], F. 17, 1081. Из 5(6)-бензоламино-1-нафтола получается ализарининдиго черный BG [I. G.]

Ценный зеленый краситель ¹

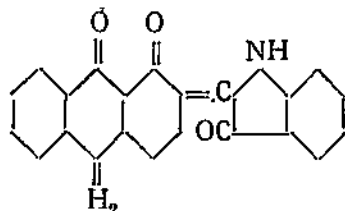
получается из 1-бром-2,3-нафтизатинхлорида и 1-окси-4-метокси-нафталина.

Ализарининдиго G [By] получается конденсацией 5,7-дибром-изатина с 1-антролом:

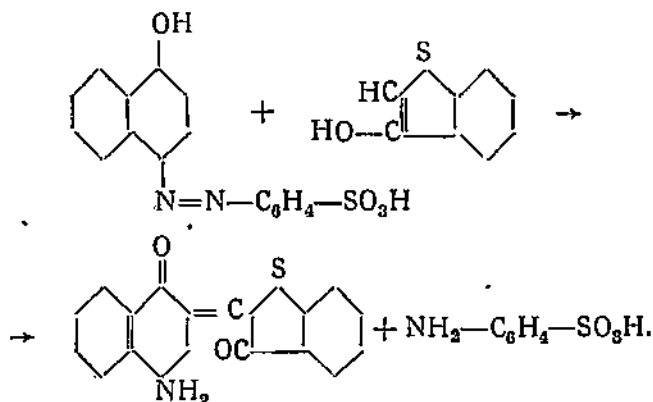


Краситель красит в синий цвет прочный к хлору.

Гелиндон синий 3GN [M] получается из 1-оксиантранола и изатин- α -анилида:

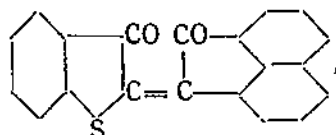


Кроме того можно получать синие (до зеленовато-черных) красители при применении *p*-азокрасителей (из 1-нафтола со свободным *o*-положением) и окситионафенов путем обычной реакции, идущей с одновременным отщеплением анилинсульфокислоты:

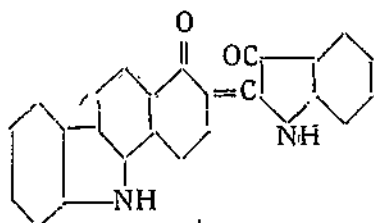


¹ Герм. пат. 469343 [L. G.], F. 16, 1085.

Продукт конденсации ¹ 3-окситионафтена с аценафтен-хиноном:



идет в продажу под маркой циба алый G [Ciba], тиюиндиго алый 2G [K] и гелиндон прочный алый C [M]; он дает ало-красные оттенки выдающейся прочности. Бромированием получается циба красный R (4- или 5-бромаценафтен-2'-тионафтениндиго) ². Далее нужно упомянуть циба оранжевый G [Ciba] (трибромпроизводное 6-аминоаценафтен-2'-тионафтениндиго). При применении оксибензокарбазола получают ценные черные красители ³, например:



¹ Grob, Ber. 41, 3331 (1908).

² F. Mayer, Schönfelder, Ber. 55, 2972 (1922). Установление строения расщеплением.

³ Герм. пат. 501626 [I. G.], F. 17, 1084.

УКАЗАТЕЛЬ ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Учебники по химии красителей

Beaumont Th., Dyestuffs and coal tar products, изд. van Nostrand, Нью-Йорк, 1926, 4-е изд.

Bucherer, Hans Th., Lehrbuch der Farbenchemie, изд. Otto Spamer, Лейпциг, 1921, 2-е изд.

Cain, J. C. et J. F. Thorpe, Les matières colorantes de synthèse et les produits intermédiaires servant à leur fabrication, изд. Dunod, Париж, 1922.

Castan P., La chimie des matières colorantes, изд. Librairie Octave Doin, Gaston Doin & Co, Париж, 1926.

Ehrmann E., Traité des matières colorantes organiques et de leur divers applications, изд. Dunod, Париж, 1922.

Fierz-David H. E., Grundlegende Operationen der Farbenchemie, изд. J. Springer, Берлин, 1924, 3-е изд.

Fierz-David H. E., Künstliche organische Farbstoffe, изд. J. Springer, Берлин, 1926.

Georgievics G., Kurzgefasstes Lehrbuch der Farbenchemie, изд. F. Deuticke, Лейпциг и Вена, 1921.

Georgievics G., Handbuch der Farbenchemie, изд. F. Deuticke, Лейпциг и Вена, 1922, 5-е изд.

Ristenpart E., Chemische Technologie der organischen Farbstoffe, изд. Joh. Ambrosius Barth, Лейпциг, 1925, 2-е изд.

Thorpe, J. F. a. R. P. Linstead, The synthetic dyestuffs and the intermediate products, from which they are derived, изд. Griffin, Лондон, 1933, 7-е изд.

Vassart H., Matières colorantes artificielles, изд. A. Michel, Париж, 1922.

Wlizinger P., Organische Farbstoffe, изд. F. Dümmler, Берлин и Бонн, 1933.

Учебники по общей химии

Meyer V. u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, изд. Veit u. C° и Walter de Gruyter u. C°, Лейпциг, 1902/29 (отдельные выпуски).

Энциклопедии

Ullmann F., Enzyklopädie der technischen Chemie, изд. Urban & Schwarzenberg, Берлин и Вена, 1928/32 (отдельные выпуски), 2-е изд. в 10 томах.

Биографические материалы

Некрологи, посвященные Гриссу, Гофману, Каро, Брунку, Витту, Либерману, Костанецкому, В. Мейеру, Э. Фишеру, Бону, Фридлендеру, Нельтину, Р. Мейеру, Юлиусу, Оппенгейму в журнале Ber. dtsh. Chem. Ges.

Gräbe C., Geschichte der organischen Chemie, 1, изд. J. Springer, Берлин, 1920.

Baeyer A. v., Zur Geschichte der Indigosynthese, отдельный выпуск журнала Ber. 33 (1900).

Brunk H., Die Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation, отдельный выпуск журнала Ber. 33 (1900).

Saro H., Die Entwicklung der Teerfarbenindustrie, Ber. 25 R, 955 (1892).

Bohn R., Küpenfarbstoffe, Ber. 43, 987 (1910).

Duisberg C., Abhandlungen, Vorträge und Reden aus den Jahren 1882 bis 1921 und 1922—1933, изд. «Verlag Chemie». Берлин и Лейпциг, 1923 и 1933, в 2 томах.

— Meine Lebenserinnerungen, изд. Reclam, Лейпциг, 1933.

Lepsius B., Festschrift zur Feier des 50 jährigen Bestehens der deutschen chemischen Gesellschaft, отдельный выпуск журнала, Бер. 51 (1918).

Nietzki R., Entwicklungsgeschichte der Künstlichen organischen Farbstoffe, изд. F. Enke, Штуттгарт, 1922, (библиотека Ahrens'a, 7).

Bernthsen A., 50 Jahre Tätigkeit in deutscher Wissenschaft und Industrie, изд. «Verlag Chemie», Лейпциг и Берлин, 1925.

Jäger C., Anilinfarbenfabrik 1823—1923.

Цвет и строение

Georgievics G., Farbe und Konstitution, изд. Schulthess & Co, Цюрих, 1921.

Henrich F., Theorien der organischen Chemie, изд. F. Vieweg u. Sohn, Брауншвейг, 1920, 4-е изд.

Kaufmann H., Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen, изд. F. Enke, Штуттгарт, 1904 (библиотека Ahrens'a, 9).

— Die Auxochrome, изд. F. Enke, Штуттгарт, 1907, (библиотека Ahrens'a, 12).

Leu, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, изд. S. Hirzel, Лейпциг, 1911.

Weinberg A. v., Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, изд. F. Vieweg & Sohn, Брауншвейг, 1914.

Таблицы

Schulz G., Farbstofftabellen, изд. «Akademische Verlagsgesellschaft», Лейпциг, 1931/34, 7-е изд. в 2 томах.

Rowe F. M., Colour Index, изд. Society of Dyers and Colourists, Брэдфорд, 1924.

Shreve R. N., Dyes classified by intermediates, изд. Chemical Catalog Company, Нью-Йорк, 1922.

Grandmougin E., Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe, изд. Verlag des elsäss. Textilblattes Gebweiler, 1911 и 1912, в 2 частях.

Truttwin H., Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe, изд. J. Springer, Берлин, 1920.

Патентная литература

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 1—18, изд. J. Springer, Берлин, 1888—1934; издание начато под ред. П. Фридлендера, продолжается под ред. Э. Фирц-Давида.

Winter A., Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie с 1877 по 1906 г., изд. Topelmann, Гиссен, 1908.

Lange O., Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation, изд. O. Spamer, Лейпциг, 1920.

Каменноугольный деготь

Spilker A., Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle, изд. W. Knapp, Галле, 1933, 5-е изд.

Lunge C. u. Köhler H., Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks, изд. F. Vieweg u. Sohn, Брауншвейг, 1912, 5-е изд.

Weissgerber R., Chemische Technologie des Steinkohlenteers, изд. O. Spamer, Лейпциг, 1923.

Промежуточные продукты

Tauber E. u. Normann R., Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen, изд. R. Gärtner, Берлин, 1896.

Reverdin E. u. Fulda H., Tabellarische Übersicht der Naphtalinderivate в обработке E. Вандер Кама, изд. M. Nijhoff, Гаара, 1927.

Davidson A., Intermediates for Dyestuffs, изд. E. Benn Ltd., Лондон, 1925.

Bunbury H. M. a. A. Davidson, The industrial applications of coal tar products, изд. E. Benn Ltd., Лондон, 1925.

Абсорция

Formánek J. u. Grandmougin E., Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe, изд. J. Springer, Берлин, 1908—1927, 2-е изд.

Руководство к практическим занятиям по химии красителей

Möhlau R. u. Bucherer H. Th., Farbenchemisches Praktikum, изд. Walter de Gruyter u. Co, Берлин и Лейпциг, 1926, 3-е изд.

Азокрасители

Hantsch A. u. G. Reddelien, Die Diazoverbindungen, изд. J. Springer, Берлин, 1921.

Brunner A., Analyse der Azofarbstoffe, изд. J. Springer, Берлин, 1929.

Cohn G., Die Pyrazolonfarbstoffe, изд. G. Thieme, Лейпциг, 1910.

Трифенилметановые красители

Fischer E., Untersuchungen über Triphenylmethanfarbstoffe, Hydrazine und Indole, изд. J. Springer, Берлин, 1924.

Хинолининовые красители

Kehrman F., Gesammelte Abhandlungen, изд. G. Thieme, Лейпциг, 1925/28, в 5 томах.

Хинолиновые красители

Hewitt J. T., Dyestuffs derived from pyridine, quinoline and xanthene, изд. Longmans Green & Co, Лондон, 1922.

Angerer E. V., Wissenschaftliche Photographie, Лейпциг, 1931.

Edero M., Ausführliches Handbuch der Photographie (т. III, 3), изд. E. Knapp, Галле, 1932.

Сернистые красители

Meyer M., Dehydrothiokoluidin, its isomers, homologues, analogues and derivatives (Sulphur dyes, издание College of City of N.-J., Нью-Йорк, 1922).

Lange O., Die Schwefelfarbstoffe, изд. O. Spamer, Лейпциг, 1925, 2-е изд.

Антрахиноновые красители

Barry Barnett E. de, Anthracene and Anthraquinone, изд. Baillière, Tindall and Cox, Лондон, 1921.

Houben J., Das Anthracen und Anthrachinone, изд. G. Thieme, Лейпциг, 1929.

Индигоидные красители

Martinet, Matières colorantes, l'indigo et ses dérivés, изд. J. B. Baillière et fils, Париж, 1926.

Heller G., Über Isatin, Isatid, Dioxindol und Indophenin, изд. F. Enke, Штутгарт, 1931. (Собрание докладов по химии и химической технологии, вып. 5.)

Кубовые красители

Thorpe, J. F. a. Ingold C. K., Synthetic colouring matters: Vat colours, изд. Longmans, Green & Co, Лондон, 1923.

Пигментные красители

Curtis A., Künstliche organische Pigmentfarbstoffe, J. Springer, Берлин, 1929.

При составлении этой книги литература использована по 1-е января 1934 г., и лишь при ссылах на патенты сборник Фридлендера использован только до 18-го тома (вкл.); поэтому в нужных случаях сделаны ссылки на журнал Ch. Zbl.

При описании красителей в скобках приведены, — поскольку это оказалось возможным установить, — фамилии лиц, впервые получивших эти красители.

УКАЗАТЕЛЬ РУССКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Учебные руководства по химии красителей

Амиантов Н. И., Химическая технология полупродуктов и красителей, ГХТИ, М. 1933, 212 стр.

Бухерер Г. Т., Каменноугольные краски и синтетические методы их получения, перев. с нем. Прусова, изд. «Наука и Жизнь», Берлин—Рига, 157 стр.

Георгиевич Г. и Гранужен Е., Химия красящих веществ, перев. с нем. Н. И. Венкова под ред. и с дополн. В. В. Шарвина, ГИЗ, М. 1922, 3-е изд., 611 стр.

Коган И. М., Химия красителей, ГХТИ, М. 1933, 532 стр.

Ляндау Л. Г. и Грибов А. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, ГХТИ, М. 1934, 278 стр.

Ост Г., Химическая технология, вып. I: Красящие и волокнистые вещества, перев. с нем. под общей ред. А. Е. Порай-Кошица, ГНТИ, Л. 1931, 163 стр.

Порай-Кошиц А. Е., Справочник по химической промышленности, вып. IV: Производство органических красящих веществ, Научн. хим.-техн. изд. ВСНХ, Л. 1924, 569 стр.

Лоссон, Каменноугольные краски, перев. с англ. под ред. В. Н. Верховского, Научн. хим.-техн. изд. ВСНХ, Л. 1925, 30 стр.

Фирц-Давид Г. Э., Производство органических красок, перев. с 3-го нем. изд. Н. Н. Малютина, ГХТИ, М., 2-е русск. изд., 1933, 254 стр.

Шапошников В. Г., Общая технология волокнистых и красящих веществ, издание Всесоюзн. Текстильн. синдиката, М.—Киев, 2-е изд., 1926, 752 стр.

Цвет и строение

Кондрацкий П. П., Основы колоростатики, издание Госуд. хлопчатобум. треста, Калинин, 1932, 559 стр.

Нюберг, Измерение цвета и цветовые стандарты, изд. «Стандартизация и рационализация», М. 1932, 104 стр.

Оствальд В., Цветоведение, перев. с нем. З. О. Мильман, Промиздат, М.—Л., 1926, 201 стр.

Рихтер Л., Основы учения о цветах, перев. с нем. с доп. проф. Федорова, ГИЗ, М.—Л. 1927, 136 стр.

Федоров Н. Г., Современное состояние колориметрии, Гостехиздат, М. 1933, 182 стр.

Федоров Н. Г. Общий курс цветоведения, ОНТИ, 1935.

Каменноугольный деготь

Вайсгербер Р., Химическая технология каменноугольного дегтя, перев. с нем. под ред. В. В. Шарвина, ГИЗ, М. 1931, 149 стр.

Келлер К., Руководство к исследованию продуктов коксования каменных углей, перев. с нем. под ред. И. А. Красусского, Научн. хим.-технич. изд. Всехимпрома ВСНХ, 1930.

Лоханский И. И., Основы коксования и улавливания побочных продуктов, Научн. хим.-технич. изд. Всехимпрома ВСНХ, Л. 1930, 370 стр.

Промежуточные продукты

Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГХТИ, М. 1934, 540 стр.

Ступени в синтезе красителей, Научн. хим.-технич. изд. Всехимпрома ВСНХ, Л. 1926, 275 стр.

Грибов А. А. и Касаткин, Н. М. Основные процессы в производстве полупродуктов, ГХТИ, М. 1934, 464 стр.

Руководства к практическим занятиям по химии красителей; анализы красителей

Бруннер А., Анализы азокрасителей, перев. с нем., ГХТИ, Л. 1933.
Мелау Р. и Бухерер Г. Т., Практическое руководство по химии красящих веществ, перев. с 3-го нем. изд. под ред. В. В. Шаровина, Научн. хим. технич. изд. Всехимпрома ВСНХ, Л. 1927, 416 стр.

Шапошников В. Г., Стандарты азокрасителей, ГХТИ, М. 1934, 157 стр.

Хинониминовые красители

Неврев М. В., Меховые красители. ГХТИ, М. 1933.

Шапошников В. Г., Исследования из области азиновых и азоневых красящих веществ, Киев 1904.

Сернистые красители

Хмельницкая И. Л. и Бонвеч, Г. Э. Сернистые красители, ГХТИ, М. 1934, 320 стр.

Антрахиноновые красители

Ильинский М. А., Полупродукты и красители антраценового ряда, ГХТИ, М. 1932, 111 стр.

Индигоидные красители

Минаев В. В., Химия индиго и индигоидных красителей, ГХТИ, М. 1934.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбционные полосы 10, 11
 Абсорбция света 11 и сл.
 — — измерение ее 18, 20
 Адсорбция 27
 Азимида 89
 Азины 172 и сл.
 — получение их 176 и сл.
 Азобензол 60
 Азогруппа 13, 43
 Азожелтый 68
 Азодикарбоновая кислота, эфир ее 60
 Азозомоляная кислота, эфир ее 60
 Азокармин G 186
 Азокислотный желтый 68
 — синий 3B 71
 Азокрасители 34, 43
 — история 62 и сл.
 — кислые 68 и сл.
 — красящие свойства 61 и сл.
 — научное обозначение 63
 — образование 43
 — — из диазосоединений 47 и сл.
 — основные 65 и сл.
 — програвные и хромируемые 74
 — проявляемые на волокне 93 и сл.
 — свойства 59 и сл.
 — сочетание с аминами 56 и сл.
 — — с аминифенолами 58
 — — с фенолами 48 и сл.
 — строение и цвет 60 и сл.
 Азоксидиальбензотетрасульфокис-
 лота 100
 Азоксигруппа 13
 Азометан 60
 Азониновые соединения 173
 Азосиний 86
 Азосоединения, восстановление их 59
 Азосоставляющая 48
 Азосочетание 44, 48
 Азотиониновые соединения 167
 Азофенин 189, 191
 Азофлавин 68
 Азофор красный PN 94
 Азофосфин GO 67
 Акридиновые красители 242 и сл.
 Акридиновый красный 108
 — желтый 243
 — оранжевый NO 244
 — — R 244
 Алголевые красители 287 и сл.

Алголевый алый G 290
 — бордо RT 294
 — желтый GCW 212.
 — — 3 GK 289
 — красный BTK 294
 — оранжевый RF 396
 — розовый R 290
 Ализари 264
 Ализарин 254, 256, 264
 — GD 270
 — GI 270
 — RG 270
 — RF 270
 — RX 270
 — S 279
 — SDG 270
 — SS 279
 — SSS 279
 — XG 270
 — № 1 270
 — — экстра 270
 — № 6 270
 — VI 270
 — астрол B 283
 — бордо 256
 — — B 272
 — — R яркий 270
 — индиго 3B 405
 — — G 406
 — — черный BG 405
 — иривол 267
 — — R 283
 — красный JWS 274
 — оранжевый 274
 — рубинол G 284
 — сафирол 272
 — — SE 281
 — световой серый 2BL 285
 — цианин зеленый экстра 283
 — черно-синий B 283
 — чисто голубой B 283
 Ализарин-3,7-дисульфокислота 255
 Ализариновый зеленый G 165
 Ализариновый гранатовый R 275
 — желтый A 279
 — — C 278
 — — GG 77
 — — 4G 77
 — зеленый 277
 — — сульфокислота его 277

Ализариновый индиго-синий 277

- каштановый 274
- коричневый 269
- лак 264
- оранжевый 274
- — G 275
- синевато-зеленый 277
- синий 275; 276
- — S 276
- — SW 276
- — XA 276
- — кислотный 279
- — сульфокислота его 277
- черный P 276
- — S 276, 278
- — WX экстра 278
- — яркий 278
- яркоголубой 170

Ализаринпурпурин 270

Ализаринхинолин 275

Ализаринцианин RR 278

- WRB 278
- G экстра 278
- GS 278

Ализаринцианин зеленый 267

Алифатические красители 12

Алкилированные сафранины 184

N-Алкил-2-метилпирозол-антрон 347

Аллоцианин 282

Алый для валки В 81

- — сукна G 79
- G прочный 95
- TR прочный 95

Альдегид Цинке 221

Альдегидный зеленый 131

Амидожелтый E 38

Амидоафтол коричневого 3G 38

Аметистовый фиолетовый 184

Амарант 70, 129

Аминоазобензол 60

p-Аминоазобензол 65

Аминоазокрасители 65 сл.

o- и p-Аминоазосоединения 47

Аминоазосоединения, соли их 57

β-Аминоализарин 274

1-Амино-2-алкокси-4-аминоантрахиноны 286

1-Аминоантрахинон-2-альдегид 291

6-Аминоаценафтен-2-тиоафениндиго 407

p-Аминоацетанилид 71

Аминобензальдегид 71

Аминобензойная кислота, анилид ее 71

Аминобензол 56, 60

1-Амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислота 280

Аминогалламиновый голубой 165

1-Амино-4-гексагидроанилидоантрахинон-2-сульфокислота 286

Амино-R-кислота 69

3-Амино-4-крезол 58

o-Аминотиндальная кислота 362

Аминоафтоловый красный G 71

— — 6B 71

Аминоафтолсульфокислота 69

Аминоафталинсульфокислота α 69

Аминоафтолы 58

1,2- и 2,1-Аминоафтосульфокислоты 46

1-Амино-2-афтол-4-сульфокислота 58, 75

2-Амино-5-оксинафталин-7-сульфокислота 82, 87

Аминооксиды 363

Аминосоединения, строение их 57 и сл. Амины, сочетание их с азокрасителями 56 и сл.

o-Аминотиофенол 390

Аминофенилтриметиламмонийхлорид 67

Аминофенолы, сочетание их с азокрасителями 58

2-Аминофенол-4-сульфокислота 75

Ангидроформанидин 103

Ангстрем 18

Анизолин 149

„Анилил для голубого“ 129

— — красного“ 128

— черный 26, 192

Анилиновые красители, прочность их 103

Анилиновый голубой 129

— — сульфокислоты его 130

— желтый 36, 65

— серый 191

— синий 102, 128

Анилинсульфокислота 375

Антантрон 341 и сл.

Антидиазотаты 45

Антиониин 36

Антозин В 73

Антозины 73

Антрагаллол 269

Антрагидрохинон 250, 287

1,2,2'-Антрагидрохинон - антранолозин 321

Антрагол 252

ms-Антралиантрон 334

Антрадикиноны 273

Антра зеленый В 312

Антракан-красители 31

Антралиловая кислота 377

Антранол 250

Антрапиридоны 284

Антрапурпурин 271

Антрауфин 256, 261, 268

Антрафлавон 347

Антрахинон 249 и сл.

— зависимость между цветом и строением у простых производных его 263 и сл.

— производные его 252 и сл.

Антрахинон сульфирование его 253
— с аминогруппой, сульфокислоты
его 279 и сл.
Антрахинон-2,1-(N)-1',2'-(N)-бензолак-
ридон 348
Антрахинон-2,3-(N)-1',2'-(N)-бензолак-
тридон 349
Антрахинон-1-(и -2)-сульфокислота 254
1,3,2',1'-Антрахиноназин 324
Антрахинонакридон 348 и сл.
Антрахинон-1,2-изоксазол 292
Антрахинонимин 292 и сл.
N-Антрахинонилизатин 350
Антрахиновые красители 247 и сл.
— — для шерсти 263
— — классификация 262 и сл.
— — кубовые 263
Антрахиноновый ряд, кубовые краси-
тели его 266 и сл.
— синий RS 284
Антрахинонокситионафтен 402
Антрахинонтпиксантон 348 и сл.
Антрахризон 272, 279
Антрацен 247 и сл.
1,9-Антрацендикарбоновая кислота,
амид ее 319
Антраценовый желтый С 77
— коричневый 269
— синий SWX 279
— — WR 274
Антраценокситионафтен 402
Антримиды 292, 322
α-Антрол 401
Апосафранины 174
Апоцианины 228
Ариатиогликолевые кислоты 389, 391
Ариатиогликоль-о-карбоновые кислоты
388, 389
Арника желтый 101
Астрафиолетовый В 234
Ауксхром 13
Ауразин 244
Аурамин 105
— G 107
Аураиния 37
Аурин 133
— трикарбоновая кислота его 184
Ауриналовые красители 213
Аурофенин 87
Ауросфин 243
Ацеантеновый зеленый 319
Ацеантенинон 319
Аценафтен 317
Аценафтенхинон 401
Ацетатный шелк 25
(N)-Ацетил-N-кислота 71
Ацетиндулия R. 191
Ацетон 15
Ацетоновый синий 191
Ацетопурпурин 8В 85
Ацетоуксусная кислота, амид ее 43, 137

Ацетфлуоресценин 136
Ациламиноантрахиноны 288 и сл.
Ацилксиазосоединения 54
Ацилхинонгидразоны 54
Баденская кислота 69
Базельский голубой 186
Беер см. Закон Беера
Бензальзид 15
Бензальный зеленый 121
1,2-Бензаптрахинон 16, 316
Бензантрон 296 и сл.
— образование 299 и сл.
— синтеза его 297 и сл.
— цифровое обозначение его 301
Бензантронперидикарбоновая кислота
316, 318
Бензантронхинолин 310
Бензаурин 131, 133
m-Бенздиантрон 334
Бензидин 81
Бензидинсульфон 83
Бензил 16
Бензилфенилдиметиламмонийхлорид
215
Бензил-р-фенилендиаминсульфокис-
лота 73
Бензоазурин G 86
1-Бензоиламино-4-(и-5)-аминоантрахи-
нон 290
5 (6)-Бензоиламино-1-нафтол 405
5 Бензоилаценафтен 318
2-Бензоилбензантрон 340
о-Бензоилбензойная кислота 251
4-Бензоил-1,8-нафталовая кислота 318
Бензоинновый желтый 269
Бензокоричневый 92
Бензокрасители прочие к свету 88
Бензоксазол 220
Бензо-, 1,2-диоксипроизводные его 53
— 1,4-диоксипроизводные его 53
Бензоолифовый 92
Бензооранжевый R 84
Бензонроцкий алый 83
— — 4BS 88
Бензопурпурин 4В 86
Бензосветопрозрачный 91
— синий FF 83
— — 4GL 88
Бензосиний ВВ 85
— 6В яркий 86
Бензотиофантронхинон 357
Бензофенон 14, 16
Бензофлавин 244
Бензоф. рмовые красители 90
Бензселеназол 220
Бензтиазолы 220, 235
Бензтиазолин 397
Бензтиофен 388
Бибрихский алый 79
Бинафтилендиоксид 216

- Бинафтол 216
 Бирюзовый голубой 122
 Бис-(5-фетилифен)-2,2'-индиго 395
 2,2'- и 2,8-Бисиндолиндиго 359
 Бискумарон-2,2'-индиго 397
 Бисмарк коричневый 66
 Бистионафтен-2,2'-индиго 388
 Бис-1-хлор-2,3-нафтииноиндиго 396
 Бихроматный черный 198
 Бордо В 70
 — COV 85
 — красители 63
 Борная кислота 260
 Бриллиантиндоцианин 6В 123
 Бродильный куб 383
 4- или 5-Бромаценафтен-2-тионафтен-индиго 407
 4-Бром-N-метилантрапиридон 204
 Бутадиен 51
 Вайда 360
 Везувин 66
 „Verde italiano“ 215
 Виктория голубой В 130
 — желтый 68
 — зеленый 3В 122
 — фиолетовый 4BS 71
 — черный В 79
 Виоламины 149, 150
 Виолаптон 302, 303
 Виридон FE 41
 Вискозный шелк 25
 Витилиновый желтый 5 G 245
 „Внешняя“ аминогруппа 88
 Водяной голубой 130
 Волна, длина ее 18, 19
 Галламиновый голубой 164
 — синий 164
 Галлацеофенон 278
 Галлеин 148
 о-Галогенантрахиноннитрилы 350
 Галогеннафталимины 345
 Галлотинин 171
 Галлоцианины 164
 — MS 165
 Галохромия 112
 Гамма-кислота 58
 Гамбины (B, R, Y) 41
 Ганза желтый 100
 — зеленый G 42
 — рубин 73
 Ганза-красители 39, 109
 Гаральдит 60
 Гвиная зеленый В 111
 Гексаоксантахиноны 273
 1,2,4,5,6,8-Гексаоксантахинон 256, 273
 1,2,3,5,6,7-Гексаоксантахинон 274
 4,5,7,4',5',7'-Гексаброминдиго 385
 Гексанитродифениламин 37
 Гексаметокснаурин 133
 1,2,3,1',2',3',-Гексаметилиндокарбонининдиол 234
 Гексаметилпараекацилин 118
 Гексаметилпарарозанилин 118
 Гелиантин 68
 Гелиантрон 334
 Гелиндон алый R 396
 — красный BB 396
 — — 3В 396
 — — оранжевый Д 396
 — — R 396
 — прочный алый С 407
 — розовый BN 396
 — серый 2В 396
 — синий В 396
 — — BB 384
 — — 3GN 406
 — фиолетовый BB 396
 Гелиноновые красители 287
 1-индоновый 3GN 290
 — желтый GG 171
 — коричневый CM 171
 Гелиохризин 37
 Гелиопрочнокрасный RL 73
 Гельденци зеленый 122
 Геранин яркий 217
 Гессенский пурпуровый N 87
 Гехтский желтый 386
 Гидразинный желтый SO 99
 Гидроизатин 364
 Гидроновый желтый NF 295
 — розовый FF 396
 — синий 199, 201
 — — G 214
 — — R 207, 214
 Гидросульфит 60
 — FN 60
 Гидроцианкарбодифенилид D 80
 Гидроцианрозанилин 111
 Гипсохромные группы 11
 Глютакондизальдегид 228
 „Голубое масло“ 129
 Голубой для хлопка 130
 — — — В 162
 — — шерсти В L 188
 — прочный 162
 — — R 162
 — — к валке 187
 Гомофлуориндин 192
 Горькоминдальный зеленый 121
 Гранатовый прочный В 95
 Грела красный 74
 Гренат 129
 Грисгейм красный 63
 Грисгеймовское красное крашение 96
 Двойной алый 79
 Двойные связи, образование 12, 51, 8, 9
 — — сопряженные 51
 Двудерные хиноны 358

Дегидронидиго 369
 Дегидро-*m*-ксилидин 217
 Дигидротитолундин 209, 217
 Дигидротитолундинсульфокислота 216
 Дельфиновый голубой В 165
 Десенсибилизаторы 31
 Диазанилиновые красители 90
 Диазиновый голубой ВR 184
 Диазоаминосоединения 94
o-Диазоантрахинонкарбоновая кислота 356
 Диазогидраты 45
 Диазокрасители 48
 Диазоний, гидраты его 45
 Диазорезорцин 103
 Диазосветопокрытые красители 90
 Диазосоединения 44 и сл.
o-Диазосоединения 44
 Диазосоставляющая 47
 Диазосульфиды 61
 2, 2',-Диалкилоксикарбоцианинхлорид 237
 Диамантфуksин 129
 Диамантовый черный ВН 90
 — — F 64, 77
 — — PV 77
o-Диамины 46
m-Диамины 47
p-Диамины 48
 Диамин чистосиний FF 86
 Диаминазокрасители 90
 4,4'-Диаминазобензол 31
 4,4'-Диаминазоксикбензол 81
 Диаминнитразол зеленый Г 91
 4,8-Диаминоантраруфин 272
 Диаминовые нитразоловые красители 91
 Диаминновый алый В 85
 — зеленый В 92
 — золотисто-желтый С 87
 — синий ВВ 85
 Диаминогеновые синие красители 79
 Диаминогеновый синий ВВ 79
 1,4-Диамино-5,8-диоксидантрахинон 286
 1,6-Диамино-4,8-диаксидантрахинон 280
 4,4'-Диаминодифениламин 81
 4,4'-Диаминодифенил-2,2'-дисульфокислота 81
 4,4'-Диаминодифенил-3,3'-дисульфокислота 83
 4,4'-Диаминодифенилмочевина 81
 1,5-Ди-(*o*-аминобензонил) нафталин 340
 Диаминометилфуксинимоний, хлорид его 127
 4,4'-Диамино-3-нитродифенил 83
 4,4'-Диамипостильбен 81
p,p'-Диаминостильбендисульфокислота 100
 Диаминостильбенсульфокислота 87
o,o'-Диамино-*o*-стирилацетофенон 369

6,6'-Диамино-5,5',7,7'-тетраброминидиго 385
 7,7'-Диаминотионидиго 396
 Диаминотрифенилметановые красители 102, 110
 — — сульфокислоты их 122
 Диаминифуксинимоний, хлорид его 124
 Дианизидин 83
 Дианилжелтые красители 100, 216
 Дианиловый желтый 3G 216
 — синий H2G 85
 — — R 85
 Диантрахинония 394
 Диаронил-2,6-диоксинафталин 339
 Диаетила 15
 Диакетусусная кислота, арилиды ее 95 и сл.
 Дибензантрон 302, 303
 Bz1-Bz1'-Дибензантропил 307
 Bz1-Bz1'-Дибензантропилселенид 310
 Bz1-Bz1'-Дибензантропилсульфид 310
 1,5-Дибензоилнафталин 339
 1,4-Дибензоилнафталин 341
 Дибензоилэтилен 370
 3,1,8,9-Дибензипирен-10-хинон 336
 4,5,8,9-Дибензипирен-3,10-хинон 337
 Дибензипиренхиноны 336 и сл.
 Дибифенилэтилен 14
 Дибром-6,6'-диаминотионидиго 396
 5,7-Дибромизатин 406
 Диброминдигантрон 325
 5,5'- и 6,6'-Диброминдиго 384
 Дибромфлавантрон 329
 5,7-Дигалогенизатины 401
 N-Дигидро-1,2,2'-антрахиноназин 319
 Дигидроиндигантрон 321
 Дигидрофеназин 153
 1,4-Дииминоантрахинон 298
 Динизоген 374
 Диниал 381
 6,6'-Дионидиго 385
 Дикарбоцианин 233
 Дикетодигидротинафтен 388, 401
 Дикетогидриден 99
 2,7-Димеркаптоантрахинон 356
 Диметиламиназобензол 65
 Диметилдиантрахинония 331
 Диметилдиантрахинонилдисульфид 333
 4,4-Диметил-6,6'-дибромотионидиго 396
 4,4'-Диметил-5,5'-дихлориндиго 385
 2,4-Диметил-6,6'-диэтокси-1,1'-диэтилдигианинидид 232
 7,7'-Диметилиндиго 383
 N,N'-Диметилиндиго 384
 1,2-Диметил-*m*-нафтодинтрон 335
 Диметилпиратрон 332
 Диметилпирон 141, 158
 1,1'-Динафтил 14
 1,1'-Динафтил-3,2'-дикарбоновая кислота 341

1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота 341
 Динафтосафранины 186
 Динитроазостильбентетрасульфокислота 100
 Динитроантрахинон 260
 Динитробензилсульфокислота 100
 o,o'-Динитродифенилбутадиеп 368, 374
 Динитрозорезорцин 41
 Динитронидиго 385
 2,4 Динитронафтол 37
 Диоксинавтрахиноксалинхинон 324
 Диоксинавтрахиноны 264 и сл.
 1,2-Диоксинавтрахинон 264
 1,4-Диоксинавтрахинон 267
 1,6-Диоксинавтрахинон 268
 1,8-Диоксинавтрахинон 269
 Диоксивинная кислота 97
 Диокси-Г-кислота 69
 2,6-Диоксинафталин 41, 53
 Диоксинафталинсульфокислота S 69
 5,6-Диокси-1,4-нафтохинон 276
 Диоксифлуоресцеин 148
 Диокситрифенилметановые красители 102, 131 и сл.
 Диоксиндол 361
 Диоксининолин 99
 Диоксидистильбентетрасульфокислота 101
 Дисазокрасителей 63 и сл., 77 и сл.
 — вторичные несимметричные 64, 78
 — — симметричные 65, 80
 — первичные 63, 77
 Дисульфиды 201
 2,7-Дисульфокислота 270
 m-(S)-Дитионафтиленхинон 357
 Дитиосалициловая кислота 389
 Дифеназин 172
 Дифенилбутадиеп 14, 15
 Дифенилгексадекаоктаен 15
 Дифенилгексатриен 14
 Дифенилдекапентаен 14
 Дифенилдодекагексаен 14
 Дифенилкатехин 101
 Дифенилметан 102
 Дифенилметановые красители 102 и сл.
 Дифениловый прочночерный 84
 — черный I, основание его 194
 Дифенилоктатетраен 14
 Дифенилтетрадекагептаен 15
 Дифенилформамидин 280
 Дифенилхризол G 101
 Дифенилцитронин G 101
 1,2,5,6-Дифталоилакридон 316
 2,2'-Дихлор-4,4'-диаминодифенил 81
 3,3'-Дихлор-4,4'-диаминодифенил 83
 4,4'-Дихлор-5,5'-диброминидиго 385
 5,5'-Дихлор-4,4'-диметил-7,7'-диметокситионидиго 396
 5,5'-Дихлор-7,7'-диметилиндиго 396

Дихлоринплантрон 325
 6,6'-Дихлортионидиго 396
 Дицианины 22', 229, 232
 Дицианин А 232
 Дицианиндиго 385
 Диэтилбензиламин 66
 N,N'-Диэтилндиго 367
 1,1'-Диэтилкарбониянионхлорид 231
 1,1'-Диэтил-β-нафтокарбониянионидиго 231
 Диэтилодамин 145
 6,6'-Диэтоксиди-1,1'-диэтилкарбониянионидиго 231
 6,6'-Диэтокситионидиго 396
 Дополнительные цвета 10

Желтые сернистые красители 210
 Желтый второго порядка (теория) 11
 — для масла 65
 — — хлопка G 86
 — — — R 216
 — Марциуса 86
 — прочный 65, 68
 — — G 95
 — — програвной 77
 — яркий 87

Закон Беера 20
 Замбези черный V 92
 Зеленый Биндшедлера 157
 — Гофмана 127
 — прочный 121
 — — O 41
 — световой SF 122
 — вльзасский 41
 — яркий 122

Изатин 363, 400, 401
 — синтез его 380
 α-Изатинавирид 379
 Изатиновая кислота 362
 Isatidinctoria 360
 Изовиолантрон 310
 Изодибезантрон 303
 Изодибензпиренхинон 387
 Изонидиго 368
 Изонитрозоацетанилид 379
 Изорропезис 115
 Изопурпурии 265
 Изопурпуровая кислота 38
 Изорозиндоны 174
 Изорозиндулины 174, 187
 Изохинолиновый красный 227 и сл.
 Изохинофталон 239
 Изоцианин 218, 225, 228
 Изонитрозоэтилдифениламидин 379
 Изонитрозоэтилдифениламидин 379
 Изумрудный зеленый 122
 Иммедаль бордовый G 215
 — желтый 201, 214
 — — P 218

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
419	I св.	едналь желтый	Иммедналь желтый

Иммедиаля желтый G 211
 — коричневый BBR 214
 — оранжевый N 213
 — синий 201
 — черный 201, 215
 — N 215
 — чистый голубой 201, 203, 204
 Иммедиаляльные красители 213
 — иммедиаля индоны 214
 Имидазол 89
 Индазин 185
 Индализарин 165
 Индаминоновый голубой 190
 Индамины 154 и сл.
 Индантрен 34, 319 и сл.
 — желтый GF 211
 — — RK 294, 349
 — красный 6 GK 289
 — оранжевый 3R 351
 — темноголубой GBE 215
 — яркий фиолетовый 290
 — — — BBK 290
 — — — RK 290
 Индантреновые красители 263 и сл.,
 287 и сл.
 Индантреновый желтый G 330
 — — GN 355
 — зеленый BB 325
 — золотисто-оранжевый G 334
 — — — GN 355
 — коринфский 294
 — красн. фиолетовый RH 398
 — оливокый R 295
 — оранжевый 4R 334
 — — — BRTK 293
 — серый 6B 398
 — синий GS 325
 — — RK 325
 — — RS 325
 — темносиний BO 310
 — — BT 310
 — фиолетовый BN 352
 — — R экстра 310
 — яркий голубой 325
 — — — GG 312
 — — — 4G 312
 — — розовый B 396
 — — — R 387
 — — фиолетовый B 310
 — — — 2R 310
 Индофенолы 154 и сл. 199
 Индиген 191
 Индиго 224, 358 и сл.
 — 2B 384
 — 4B 385, 387
 — — — яркий 385
 — 5B 385
 — 6B 385
 — BAFS R 384
 — — — 20%-ная паста 383

Индиго G 405
 — 4G яркий 385
 — MLB в порошке 382
 — — кубовый 383
 — MLB R 384
 — MLB T 383
 — Ciba 20%-ная паста 382
 — — в порошке 382
 — — — SL 382
 — белое 360, 382, 401
 — в порошке SL 382
 — галогенирование его 384
 — желтое 360
 — — 3G 385
 — — 5R 385
 — коричневое 360
 — красное 360
 — кубовое Ciba I 383
 — — — II 383
 — продукты замещения его 383
 и сл.
 — производные его 359 и сл.
 — свойства его 382 и сл.
 — синтезы его 372 и сл.
 — „соли“ его 376 и сл.
 — строение его 361 и сл.
 — чистое BASF в порошке 382
 — — RB 384
 — — RBN 384
 — яркий 4B 385
 — — 4G 385
 Индиговый куб BASF (60%-ный) 383
 5,5'-Индигодисульфокислота 383
 Индигозоли 27, 250, 323
 Индигозоль 387
 — O 387
 — 4B 387
 — HR 387
 — яркий розовый R 387
 Индигоновые красители 358 и сл.,
 402 и сл.
 — — несимметрические 400 и сл.
 — симметрические 359 и сл.
 Индигокармин 383
 Индигопоска 360
 Индигогитин 360
 Indigofera anil 360
 — tinctoria 360
 Индиго экстракт 383
 Индийский желтый 68
 Индикан 360
 — мочевины 364
 Индирубин 359, 360, 401, 402
 Индигоновый голубой 184
 — синий 67
 Индокарбонный 200
 — CL 215
 — S 215
 — SF 215
 — SN 215
 — черный 201

Индоксил 360, 364
 Индоксилкарбоновая кислота 377
 Индол 362
 Индоленин 220
 Индолениночные красители 234
 Индолениновый желтый 234
 — красный 221, 234
 Индоллигноны 358
 Индорубин 224
 Индофенин 399
 Индулин 65, 174, 189 и сл.
 — 3В 190, 191
 — 6В 190, 191
 — алый 186
 — для печати
 — растворимый в спирте 191
 Индулиновое основание ВВ 191
 — — R 191
 Инфракрасные лучи 9
 Ирисовый голубой 163

 Калейдон ярко-зеленый 310
 Каннелль OF 245
 Капри голубой GON 161
 Карбазол 89
 Карбимидная группа 13
 Карбинидиго 398
 Карбодифенилимид 380
 Карбоневая валентность 103
 Карбонильная группа 13
 Карбоцианины 225, 229, 231
 Катапол 26
 Каттиеновые красители 213
 „Кашу Лаваль“ 200
 Кетон Михлера 104
 Кетоновый яркокрасный 152
 Кислота Андресена 69
 — Бреннера 69
 — Гюрке-Рудольфа 69
 — Дая 69
 — Клеве 69
 — Лаурента 69
 — Невиль-Винтера 69
 — Тобиаса 69
 — Фрейнда 69
 — Шелькопфа 69
 — Шеффера 69
 G-кислота 70
 H-кислота 71
 I-кислота 58, 82, 87
 M-кислота 58
 R-кислота 70
 S-кислота 69
 SS-кислота 69
 γ-Кислота 71
 Кислотные зеленые 122
 Кислотный ализариновый синий 272
 — — ВВ 279
 — — черный 77
 — антраценовый красный G 81
 — желтый 65, 68

Кислотный зеленый GG 122
 — — экстра концентрированный 122
 — — прочный голубой R 150
 — фиолетовый, марки его 126
 — — 5В 128
 — — 6В 126
 — — 6ВN 130
 Кислые антрахиноновые красители для шерсти 263
 — новазоловые голубые 189
 — шерстяные красители 279 и сл.
 Книгопечатные краски 30
 Конго коринф В 86
 — — G 85
 — красный 63, 65, 80, 84
 — пр чносный 92
 Коричневый для кожи 78
 Кошениль 70
 Кошенильный красный А 70
 Крапплаки для живописи 266
 Красители, буквенное обозначение их 34
 — Вурстера 114
 — для ацетатного шелка 286
 — кислые 25, 26
 — кубовые 25, 26, 34
 — кроющая способность их 72
 — Мельдоля 162
 — основные 25, 34, 61
 — пригодность к печатанию 72
 — применение 29
 — — в фотографии 81
 — — для подцветывания пищевых продуктов 30
 — производящие их фабрики 33
 — протравные 25, 26, 62
 — проявляемые на волокне 25, 26, 90
 — ряда сафранинов 32
 — серпистые 25, 26, 34, 200
 — с открытой цепью 222 и сл.
 — стоимость мировой продукции 34
 — субстантивные 25, 26, 62
 — устойчивость их к извести 72
 — Цинке 219
 — для сукна 79
 — — — В 79
 — — — G 79
 Красный кораллин 133
 — А прочный 69
 — G прочный 95
 — 3GL прочный 95
 — TR прочный 95
 — Сен-Дени 87
 Крашение 29
 — по нафтолу AS 62, 96
 — протравное 28
 — субстантивными красителями 28
 — теория 27
 Кротогеновые красители 213

Криогеновый желтый 214
 — коричневый А 214
 Кринтоцианин 225, 229, 232
 Кристаллический пунцовый 70
 — фиолетовый 125
 Кроцеиновая кислота 69
 Кроцеиновый алый 3В 79
 — желтый 37
 — яркий 9В 79
 — М 79
 Кроющая способность красителей 72
 Ксантен 136
 Ксантапоцианин 228
 Ксеноцианин 32, 333
 Ксиленовые красители 31
 Ксиленовый красный В 152
 — синий VS 124
 Куб бродильный 383
 — гидросульфитный 383
 — с цинковой пылью 383
 Кубовые красители антрахинонового
 ряда 286 и сл.
 Куркумин S 100

Лаки цветные 72
 Лаковые красители 42, 72 и сл.
 Лаковый бордовый В 73
 — красный С 73
 — Р 73
 — Сiba B 385
 Ламберт см. Формула Ламберта и
 Беера
 Ланацоловый синий BB 71
 — фиолетовый 71
 Лейкоализарин 254, 321
 Лейкогалламинный синий 114
 Лейкоизодибензантрон 310
 Лейкосоединения 27
 Лейктрон О 215
 Лигионы 358
 „Лизари“ 264
 Лионский голубой 129
 Литографские краски 30
 Литолевые прочные желтые красители
 100
 Литоль красный R 73
 — прочный желтый GG 39
 — — оранжевый 74
 — рубин 73

Магдальский красный 187
 Малахитовый зеленый 121
 Малонилхлорид 316
 Малонитрил 316
 Марена 264, 265
 Маррон 129
 Медный шелк 25
 Метаниловый желтый 68
 Метакромоновые красители 62
 Метакромоновый коричневый 77

Метилантравил- α -сульфоновокислый
 натрий 378
 β -Метилантрахинон 251
 Метиленбисарилдоксиантроиная кис-
 лота 96
 Метиленовый голубой 169
 — зеленый 170
 — красный 170
 — серый ND 180
 — фиолетовый 171
 — — 3RA 184
 α -Метилиндола 99
 Метилкетол 99
 Метиловый гелиотроповый 185
 — зеленый 126
 — фиолетовый 124
 — эфир 2-нафтола 50
 Метилоранж 68
 N-Метилфенилглицилкарбоновая кис-
 лота 384
 N-Метил- α -хинолинметид 226
 Микадо желтый 100
 — оранжевый 101
 Мовени 8, 127, 183, 184
 Моноазокрасители 63, 65 и сл.
 Murex brandaris 384
 Мускарин 162

Нафтазарин 276
 Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая ки-
 слота 316
 Нафталиновый желтый 36
 — G 100
 — зеленый V 124
 Нафтиламинный желтый 36
 — черный D 79
 1,2-Нафтилендиаминсульфокислота 42
 Нафтиловый синевато-черный N 70
 2,1-Нафтиндиго 385
 2,1-Нафтиндоксил 402
 Нафтиндон BB 184
 Нафтионовая кислота 68
 Нафтино индиго 391
 ms-Нафтодипятрон 334
 allo-ms-Нафтодипятрон 334
 Нафтоилбисариллимидазол 317
 Нафтол AS 26, 29
 — ASG 95
 — AS-BS 95
 — AS-SW 95
 — AS-TR 95
 — R 94
 Нафтолдисульфокислота в 69
 Нафтоловый голубой R 162
 — желтый S 37
 — зеленый B 41
 — синевато-черный S 78
 — черный B 79
 α -Нафтоловый синий 157
 Нафтолсульфокислоты 69
 2-Нафтол-6-сульфокислота 41

- Нафтостирил 342
 Нафтогназол 236
 Нафтогидрофурандионы 401
 Нафтофеназин 174
 Нафтохромовый синий BN 135
 Нейтральный голубой 186
 — красный 180
 — прочный фиолетовый В 185
 Неолановые красители 62, 63, 76
 Неолановый синий В 77
 Неофосфин G 67
 Непосредственно черный EW 92
 Непосредственный см. Иммедальный
 Нероловый 2В 79
 Несимметричные индигондные красители 400 и сл.
 — — — строение их 400 и сл.
 Нигрозины 174, 191
 Нильский голубой А 162
п-Нитроализарин 274
а-Нитроализарин 274
 Нитроализарин бордо В 277
 Нитрозамины 45, 94
 5-Нитро-3-амино-4-окиси-1-метилбензол 75
 4-Нитро-2-аминофенол 75
 6-Нитро-2-аминофенол-4-сульфокислота 75
о-Нитроацетофенон 373
о-Нитробензальдегид 375
о-Нитробензилпипидинсульфокислота 375
о-Нитробензилденанилинсульфокислота 375
о-Нитробензоилицианид 373
о-Нитробензилхлорид 375
 Нитробромсалициловая кислота 37
 Нитрогруппа 13
 3-Нитро-4,4'-диаминотрифенилметан 246
о-Нитродибромгидрокоричная кислота 373
 Нитрозоголубой MR 163
 Нитрозогруппа 13
 Нитрозоокрасители 40
 Нитразол 94
 2-Нитрозо-1-нафтол 42
 1-Нитрозо-2-нафтол 41
 1-Нитрозо-4-нафтол 41
 Нитрозофенол 41
 Нитроокрасители 35
 — строение и значение их 35
о-Нитрофенилацетилен 374
о-Нитрофенилоксакриловая кислота 374
о-Нитрофенилмолочная кислота 375
о-Нитрофенилпропионовая кислота 373, 374
о-Нитрофенилуксусная кислота 363, 373
о-Нитрофенилхлормолочная кислота 374
β-Нитрофлавоноурпурин 275
 Нитрошелк 25
 Новый голубой 162
 — — В 162
 — желтый экстра 68
 — фиолетовый 164
 — цианин 232
 Ночной голубой 130
 — зеленый А 123
 Ньюансирующая соль 94
 „Озалит“ 46
 Оксазины 158 и сл.
 — значение и строение их 161
 — получение их 161
 Оксазол 89
 Оксазоловый желтый 237
 Оксазон 158
 Оксаминная кислота, хлорид ее 381
 Оксаминный чистосиний 6В 86
т-Оксиазобензол 55
р-Оксиазобензол 68
 Оксизокрасители, строение их 52 и сл.
т- и *р*-Оксиазосоединения 55
 3-Окси-6-аминофеназин 215
 Оксиантракол 250
 Оксиантрахинон 274 и сл.
 — борный эфир его 261
 1-Оксиантрахинон 258, 261
 1-Оксиантрахинон-3,7-дисульфокислота 255
 Оксиантрахиноны, сульфокислоты их 279
 Оксиантрацины 405
 Оксизензокарбазол 401
 1-Окси-4-бромантрахинон-2-сульфокислота 280
 1-Оксиафталин-2,4-дисульфокислота 52
 1-Оксиафталин-4-фенилкетон 95
 8-Окси-1,4-нафтихинон-3,6-дисульфокислота 75
 2-Оксиафтофеназин 181
 2-Окси-1,4-нафтохинон 52
 Оксинидио 397
 Оксинидол 361
 Окситионафен 405
 3-Окситионафен 388
 3-Окситионафен-2-карбоновая кислота 389
 1-Окси-4,5,8-триаминоантрахинон 286
 Окситрифенилметановые красители 118
 Оксопиевые соли 141
 Оксэтиламиноантрахиноны 286
 Оксэтиламин 378
 Октооксиантрахинон 204
 Октохлоринидио 385
 Оранжевые красители 63

Оранжевый I 69

— II 69

— III 68

— IV 68

— G 70

— Виктория 36

— для хлопка G 217

— G прочный 95

Ориоловый желтый 216

Ортомуравьиная кислота эфир ее 229

Ортохром 229

Ортохроматические сенсibilизаторы 31

Палатиновые прочные красители 62, 63, 76

Палатиновый алый 71

— оранжевый 37

Палатинхромовые красители 76

Пантохром 239

Панхроматические сенсibilизаторы 31

Параорозоловая кислота 133

Паракрасители 91

Паралейкоанилин 109

Парафин 194

Паранил 94

Парапунцовый 94

Параорозанилин 124

Парафоровые красители 91

Патентованный голубой 123

— — V 123

1,2,4,5,8-Пентаоксантахинон 273

Пеонин 133

Перидисульфаты 257

Перикислота 69

Перилек 14

Перилентетракарбоновая кислота 304

Перманент красный 73

— — 2 G 74

— — R 74

Печатание 30

„Печатать пропикловый кислотой“ 374

— с вытравкой 60

Пигмент алый 3G 73

— зеленый B 42

— хлорин GG 39

Пигментные красители 30, 62, 72

Пигментный желтый R 99

Пикраминная кислота 36

Пикриновая кислота 36

Пинавердол 229

Пинакриптол 32, 239

Пинакриптоловый желтый 239

Пинафлавол 238

Пинахром 229

— синий 231

— фиолетовый 229

Пинацанол 218, 231

— синий 231

Пиоктанипум ауреум 107

Пиразин 172

Пиразолоновые красители 96 и сл.

Пираминоранжевый 3G 84

Пиразолантрон 343

Пиразолантроновый желтый 342 и сл.

Пираптридон 331

Пираптрион 331

Пиридин 219

Пиридиларильное соединение 67

δ-Пириндиг 398

Пирогеновые красители 213

Пирогеновый желтый 214

— зеленый G 208

— индиго OK, GW, 5G 214

Пиррол 362

Пирроловые красители 213

Пиронин 107, 138

— G 198

Питакаль 138

Плутотормовые красители 90

Плутотормовый черный 3GL 91

Покровные лаки для кожи 30

Полиазокрасители 48, 63, 77 и сл.

— для хлопка 90 и сл.

Полиметининовые красители 218 и сл., 395

Полиоксантахиноны 256

Полосы поглощения 10, 11

Поляр красители 31, 61

— — яркие 61

Полярный желто-коричневый 38

— желтый 5G 99

— красный 8B 86

— оранжевый R 85

Постоянная поглощения 19

„Правило протравности“ 263

— Шоля 326, 369

Примулин 200, 217

Примулиновое основание 209

Примулиновые красители 199, 209, 216 и сл.

Примулиновый желтый 216

— красный 216

Протравное крашение животных волокон 28

— — растительных волокон 29

Протравные азокрасители 74 и сл.

— красители для хлопка 34

Прочнокрасные красители 63

Прочность 31

Прочный алый G 95

— — TR 95

— голубой 162

— — R 162

— гранатовый B 95

— желтый 65, 68

— — G 95

— зеленый 121

— к валке гоубой 187

— кислотный фиолетовый 10B 126

— — эозин G 150

— — красный G 95

- Прочный красный 3GL 95
 — — TR 95
 — оранжевый G 95
 — протравный желтый 77
 — синеваочерный 191
 — синий 191
 — черный 192
 — — LB 95
 Прюк 164
 Прямокрасящие красители 62
 Псевдомовени Перкина 184
 Псевдопурпурин 266
 Псевдофенолы 54
 Псевдоформы 255, 257
 Псевдоцианин 219, 225
 — циклический 228
 Пунцовые красители 63
 Пунцовый G 70
 Пурпур древних 383
 Пурпураты 37
 Пурпурин 270
 Пурпурин-3-карбоновая кислота 266
 Рапидные красители 96
 Рапидогеновые красители 96
 Рапидозолевые красители 96
 Реакция Герца 168
 Резазурин 163
 Резорфин 163
 Резорцин коричневый 78
 Резорцинбензени 136
 Резорциновый голубой 163
 — зеленый 41
 Реонины 246
 Ривьянол 244
 Родамин 136, 138, 145
 — B 149
 — 3B 149
 — 2G 150
 — 3G 150
 — 6G 149
 — S 151
 Родин 12GM 151
 Родол 139
 Родулиновый оранжевый 244
 Родулины 184
 Розамин 152
 Розаниловый голубой 129
 Розантрены 88
 Розиндон 174, 186
 Розиндулин 174, 185
 — G 186
 Розолан 185
 Розоловая кислота 133
 Розоловый алый 224
 — красный 224
 Рокселин 69
 Рубифуксин 237
 Рубиэритриновая кислота 264
 Руброционин 232
 Руфигалловая кислота 274
 Саксонский голубой 383
 Салициловый желтый 37
 Сафранин 67, 174, 181 и сл.
 — алкилированные 184
 — T 181
 Сафраниновые красители, сульфокислоты их 185
 Сафранины 174
 Сафраоны 174
 Селеназолевые красители 237
 Селениндого 397
 Селеновый метиленовый голубой 170
 Семговы красные 217
 Сенсibiliзаторы 31
 Сенсibiliзация, механизм ее 32
 Сериз 129
 Сернистые красители 199 и сл.
 — — значение 213
 — — история 200
 — — красные и фиолетовые 215 и сл.
 — — от желтого до коричневого цвета 213 и сл.
 — — получение их 199 и сл.
 — — свойства 200
 — — синие и черные 214 и сл.
 — — строение 201 и сл.
 Сернистый желтый G 214
 — индиго B 214
 — коринфский 214
 — синий 204
 — — B 214
 — черный 201, 215
 — — T 215
 Сетаниловые красители 62
 Сетоглаудин O 122
 Сетоцианин O 122
 Симметрические индигоидные красители 359 и сл.
 — — — цвет и строение их 369 и сл.
 Синдиазотаты 45
 Синий для печати 191
 Сириус-красители 72
 Солнечный желтый 100
 — золотистый 37
 Спиртовый голубой 129
 — желтый 65
 Стальной серый 191
 Стильбен 14, 100
 Стильбенные красители 100 и сл.
 Стириловые красители 237 и сл.
 Стрептостатические цепи 220
 Субстантивные красители 80
 Судак III 79
 Сульфазон 90
 Сульфаминны 71
 Сульфородамин B 150
 1-Сульфобензол-2-карбоновая кислота 392
 Сульфоназури D 86
 Сульфокислотный синий R 71
 Сульфоновый яркий красный B 71

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
425	19 стр.	1,2,3-Триоксидантрахинон 269 270	1,2,3-Триоксидантрахинон 269
425	18 стр.	1,2,4-Триоксидантрахинон	1,2,4-Триоксидантрахинон 270

Сульфонианин черный В 79
 Сульфоны 71
 1-*p*-Сульфобензил - 3-карбоксит-5-пиразолон 49
 Супраиновые красители 31, 61, 72
 Супраноловые красители 61, 72

Танниновый оранжевый R 67
 Тартразин 44, 96, 97
 Таутомерия 363
 Текстильные волокна, отношения между ними и окрашенными соединениями 24

5,7,5',7'-тетраброминдигго 385
 Тетрагидроиндантрон 321
 Тетраметилдиаминобензгидрол 104
 Тетраметилдиаминифуксонимоний, хлорид его 121
 4,7,4',7'-Тетраметил-5,5'-диброминдигго 385
 2,6,4-Тетраметил-1,1'-диэтилдидианиниодид 232
 4,6,4',6'-Тетраметил-γ-β-тиопиридиндигго 399

Тетранитро-4,4-диоксидифенил 37
 1,3,5,7-Тетраоксиантрахинон 272
 1,4,5,8-Тетраоксиантрахинон 272
 1,2,5,8-Тетраоксиантрахинон 271
 Тетраоксиантрахиноны 271 и сл.
 1,2,5,8-Тетраоксинитроантрахинон 277
 Тетрафенилметан 102
 Тетрафентритвазины 203
 Тетрафенилэтилен 14
 Тетразилсафранин 184
 Тиазины 166 и сл.

Тиазол 89
 Тиазолины 235
 Тиазоловая бумажка 217
 Тиазоловые красители 235 и сл.
 Тиазоловый желтый 217
 Тиазолон 236
 Тиазолпурпур 236
 Тиазоны 166

Тиогеновые красители 213
 Тиогеновый пурпуровый 215
 Тиогликолевая кислота 389
 Тиодифениламин 153
 Тиозатин 380
 Тионизоцианины 235
 Тиониндигго 388 и сл.

— алый R 405
 — — G 405
 — — красный В 396
 — — ВС 396
 — — ВГ 396
 — производные его 388 и сл.
 — фиолетовый 2В 396
 — — К 404
 — цвет и строение его 393 и сл.
 Тиокарбанилид 380

Тиокарбоцианины 286
 Тиоксисовые красители 213
 Тиоморфоллин 285
 Тионаловые красители 213
 Тиональ зеленый 201, 215
 Тионафтен 388
 2-Тионафтен-8-индоллиндог 405
 2-Тионафтен-9-фенантрениндог 405
 Тионафтенхинон 388

Тионилиндог 397
 Тионовые красители 213
 8-Тиопиридиндог 398
 α,β-Тиопиридиндог 398
 Тиопирионы 108
 Тисалициловая кислота 389
 Титолундин 209
 Тиофенольный черный 215
 Тиофиналовые красители 213
 Тиофлавины 216 и сл.
 — S 216
 — T 209, 216

Тиопанины 235
 o-Толидин 283
 Толиловый синий SB 71
 Толуиленовый голубой 157
 — желтый 84
 — — красный 180
 — — оранжевый R 85

Толуол 102
 (N)-*p*-толуолсульфо-Н-кислота 71
 Толусафранин 181
 Триазокрасители 48

Триазол 89
 Триаминозавбензол 60
 Триаминотрифенилметановые красители 102, 119 и сл., 124
 Трикарбоцианин 283
 Трикетопептан 15
 1,2,3-Триметил-2-формоксминдоленин 284

2,4,6-Тринитрофенол 86
 1,2,3-Триоксиантрахинон 269 270
 1,2,4-Триоксиантрахинон
 1,2,5-Триоксиантрахинон 270
 1,2,6-Триоксиантрахинон 255, 270
 1,2,7-Триоксиантрахинон 271
 1,4,8-Триоксиантрахинон 256
 Триоксиантрахиноны 269 и сл.
 1, 2, 3-Триоксн-4-ацетофенон 278
 Триокснбензофенон 279
 Триокситрифенилметановые красители 131 и сл.

Трипановые красители 87
 Трипанозомы 87
 Трипафлавин 244
 Тритоллфуксин 129
 Трифенилкарбинол 112
 Трифенилкарбоновая кислота, производные ее 102, 135
 Трифенилметан 102

Трифенилметановые красители 102 и сл., 108 и сл.
 — — лейкооснования их 118
 — — получение их 117 и сл.
 Трифенилметил 111
 Трифенилметилхлорид 111
 Трихлорметилфиолетовый 204
 Трихлорэтилдифениламин 379
 Тропеолины 68
 — ОО. 68
 Универсальные красители 218
 Уранин 147
 Урсоны 194
 Фаналевые красители 103
 Феназин 172
 Феназоны 61
 Фенантренхинон 16, 405
 1-Фенил-3-метил-5-пиразолон 99
 Фенилбензтиазол 209
 Фенилгликоколь 376
 Фенилглицин 378
 Фенилглицин-о-карбоновая кислота 377
 Фенилецовый коричневый 62, 66
 Фенилиндолсульфокислота 72
 Фенилксантон 142
 Фенилнафтилкетон 293
 Фенилфеназониин, хлорид его 173
 Феноксазин 150
 Фенолы 36
 — сочетание их с азокрасителями 48 и сл.
 Фенолфталеин 137, 139
 Фенофталин 139
 Феносафранин 181
 Феноцианин 165
 Фирмовый голубой 122
 Фиолетовый Гофмана 125
 — Дебнера 120
 — Лаута 168
 — Перкина 127, 184
 — прочный кислотный 10В 126
 Флавазин L 99
 Флавапилин 240
 — S 241
 Флавантрон 326 и сл.
 Флавезин 245
 Флавиндулин 179
 Флавопурпурин 265
 Флоксин 147
 Флотский голубой 130
 Флуоран 136
 Флуоресцин 136, 137, 141, 145
 — эфир его 143
 Флуорон 136, 137
 Флуоренон 14
 Флуореноназин 15
 Флуоресцин 148
 — моноэтиловый эфир его 144

Флуоресцирующий голубой 163
 Флуоринидины 191 и сл.
 Формальдегидсульфокислота 60
 Формалевые прочие красители 90
 Формула Ламберта и Беера 20
 Фосфин 245
 — яркий 243
 Фотометр 21
 Фталевая кислота 252, 377
 Фталены 32
 — образование их 136 сл.
 — строение их 139, 147
 Фталимид 377
 2-Фталимино-1-галоидантрахинон 329
 Фталофенон 135
 Фуксамины 194
 Фуксин 102, 117, 127
 — S 130
 — кислый 130
 — новый 129
 — прочнокислотный 70
 — сульфокислоты его 130
 Фуксон 117
 Фуксонимин 117, 120
 Фулласидные (фулликислые) красители 31, 62
 Фуреилы 194
 Хинализарин 271
 Хингидроны 103
 Хинизарин 137, 252, 256, 267
 Хинизаринкарбоновая кислота 266
 Хиноидные группы 13
 Хиноксалин 172
 Хинолин 219
 Хинолиновые красители 224 и сл.
 — — для крашения 239
 Хинолиновый желтый 239
 — — КТ 240
 — — растворимый в воде 240
 — — в спирте 240
 — красный 227
 — синий 229
 Хивонфенилгидразины 44
 Хинопазид 46
 Хинондимин 153
 Хинонимин 153
 Хинониминные красители 153 и сл.
 — — цвет и строение их 154
 Хиновоксимовые красители 40
 Хиноны, двуядерные 358
 Хинофталон 239, 240
 Хиноцианины 224
 Хлопок 24
 Хлораминовый желтый 216
 — — С 216
 4-Хлор-2-аминофенол 75
 Хлорантиновые красители 62, 89
 Хлорантиновый светопроочный 89
 — — зеленый BG 93
 — — — G 93

Хлорантиновый светопрочный крас-
ный 90

— — синий GL 93

— — фиолетовый 4BLN 89

Хлоратный черный анилины 197

1-Хлор-2-бензилиденаминоантрахинон
328

Хлористый феназольный 173

Хлор-N-метилпиразолактрен 345

Хлор-N-метилпиразолактроновый
желтый 345

Хризанилин 245

Хризанин 256, 261

Хризанин G 84

Хризондин 63, 65

Хризопенин 87

Хромазурин 165

Хромирование, последующее 62, 74

Хромируемые азокрасители 74 и сл.

— красители 34, 62, 63

Хромовые прочные красители 76

Хромовый бордо 122

— голубой 122

— рубин 135

— фиолетовый 122, 135

Хромогены 13

— I 75

Хромотроп 2R 70, 71, 75

— 2B 71

— 6B 71

— 10 B76

Хромотроповая кислота 69, 75

Хромотрофовая теория 13

Хромотрофы 13

Хромцианины 165

Цвет, зависимость его от строения
химического соединения 9

Цветность, повышение и углубление
ее 11

„Цветок“ 382

Целлит-азокрасители 68

Целлитазоловые красители 62

Целлитовые красители 62, 67

— прочные красители 62

Целлитоловые красители 62

— прочные красители 62

Целлюлоза 24

— регенирированная 25

Церулеин 148

Церулингон 358

Цианамиды 162

Цианаптрол R 284

Цианин, новый 232

Цианиновые красители 82, 218

— — строение их 219 сл.

Цианины 225, 229

ω-Цианметилантрахинолоксидный
натрий 378

Цианурхлорид 93, 290

φ-Цианфенилтиогликолевая кислота 390

Цианформанилиды 381

Циба бордо B 396

— — 2R 403

— гелиотроповый 402

— желтый G 385

— — 3G 385

— зеленый G 385

— коричневый R 385

— — GRR 403

— красный 3B 396

— — G 405

— лаковый красный B 385

— оранжевый G 407

— розовый B 396

— серый G 404

— синий 2B 385

— фиолетовый B 404

— — 3B 404

— — 6R 403

Цибакрасители 288

Цибанафтол RP 95

Цибаной голубой 3G 312

Цибановые красители 288

Цибацетовые красители 62

Циннамальзин 15

Цитронин 68

Черное крашение 193

Черный анилины 192 и сл.

— Видаль 215

— запарной 193

— окислительный 193

— полимеризованный 195

Чикаго кислота 69

Чикаго оранжевый 101

— синий 6B 86

Шафран, суррогат его 36

Шерстяной зеленый S 124

Шерстяные красители, кислые 279 и
сл.

Шолье см. Правило Шолье

Щелочный голубой 130

Эвксантон 136

Эйпиттон 133

Эйродины 173, 180

Эйродолы 173, 181

Эйхризин 244

Эклипсовые красители 213

Эклипс желтый 214

— коричневый 214

Эмеральдин 194

Эозин 136, 146

— BN 147

— G 147

— S 147

— прочный кислотный G 150

— растворимый в кислоте 147

Эрвеко-желтый 357

Органоновые красители 76 Эрика 2GN 217 — Z экстра 217 Эриоглауцин 123 — А 124 Эриопрочножелтый АЕ 38 Эриосолидкрасители 31 Эрио-фиолетовый RL 71 Эриохромазуrol B 184 Эриохромвердон А 77 Эриохромовые красители 76 Эриохромовый красный В 99 — синеватый черный В 76, 77 — черный Т 77 Эриохромфлавин 77 Эриохромфосфин 7 Эриохромцианин R 134 Эритроапоцианин 228 Эритрозины 147 Этиленовая группа 13 Этилиндоксидовая кислота 368 Этиловый зеленый 122, 127	Этиловый красный 225 Этилцианин 229 — Т 229 „Эшаппе“ 128, 182 Янусовые красители 67 Янусовый голубой 184 — коричневый 67 — красный 67 — синий 67 Яркий ализарин бордо R 270 — — черный 278 — бензосиний 6B 86 — желтый 87 — зеленый 122 — индиго 4B 385 — — 4G 385 — кетоновый красный В 152 — кроцеиновый 9B 79 — — М 79 — сульфоновый красный В 71 — фосфин 243



Сдано в набор 17 июня 1935 г.
 Поступило к печати 25 октября 1935 г.
 Формат бумаги 62 X 94¹/₁₆.
 Количество бум. листов 13³/₈
 Уч. авторских листов 31,45.
 Количество печ. знаков в 1 бум. листе 104418.
 Уполномоченный Главлита № В-25218

Отв. редактор В. К. Матвеев.
 Технический редактор М. С. Лурье.

Заказ № 2546
 Тираж 2000 экз.
 ГРХЛ № 174.
 Инд. ХМ-31-5-2.

Список опечаток и исправлений в книге Ф. Майер, Химия органических красителей

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
6	19 св.	Диазосоединения	Диазосоединения
22	Подпись к рис. 2	Семь полос (А)	Семь полос (обр. А)
56	1 св.	о-оксидазосоединений	р-оксидазосоединений
60	12 „	гиральдит	гиральдит
84		Последняя сноска ошибочно помечена номером 1 (вместо номера 2)	
156	6 св.	Подписи к формулам р-аминофенол и анилин следует помещать местами	
186	6 св.	азокармин g	азокармин G
198	2 „	общие ведения	общие сведения
221		При печатании выпала часть последней строки, которую следует читать так: ³ W. K ö n i g, Ber. 57, 685 (1924)	
245	4 св.	Х р а з н и л и н	Х р и з а н и л и н
258	4 „	для получения хинизарина	в случае с хинизарином
295	6 „	реагировать	реагировать с
416	3 „	(5-фетилтиофен)	(5-фенилтиофен)
422	24 „	5-Нитро-3-амино-4-окиси-1-метилбензол	5-Нитро-3-амино-4-оксн-1-метилбензол