

В. М. РОДИОНОВ,
Б. М. БОГОСЛОВСКИЙ, А. М. ФЕДОРОВА

ЛАБОРАТОРНОЕ РУКОВОДСТВО ПО ХИМИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ

АКАДЕМИКА

В. М. РОДИОНОВА

*Допущено Министерством высшего образования
в качестве учебного пособия
для химико-технологических и текстильных вузов
и химико-технологических факультетов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1948 ЛЕНИНГРАД

Книга является лабораторным руководством для студентов, специализирующихся в области химии красящих веществ. В ней изложены лабораторные методы приготовления промежуточных продуктов и красителей и приемы работы, характерные для химии красящих веществ.

Книга может быть также использована в качестве руководства для практических занятий по органической химии.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, Новая площадь 10, подъезд 11, Госхимиздат

Редактор Л. В. Фейгель.

Техн. редактор Е. Г. Шпак

Слано в производство 23/XII 1947 г. Подписано в печать 25/V 1948 г. А 01849. Тираж 5000 экз. Печат. листов 13,25. Учетно-изд. листов 22,5. Типограф. знаков в 1 печ. листе 67080. Формат 70 × 108 ¹/₁₆. Изд. № 26. Цена 12 руб. Зак. № 7700.

Типография имени Волсдарского.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	9
Общие указания	11

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ХИМИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Реакция сульфирования

1. Бензолсульфокислота	13
2. 4-Фенолсульфокислота	13
3. Сульфаниловая кислота	14
4. 4-Нитротолуол-2-сульфокислота	14
5. 1-Нафталинсульфокислота	15
6. 2-Нафталинсульфокислота	15
7. 2-Нафтол-6-сульфокислота	16
8. 1,5-Нафталиндисульфокислота	16
9. 1,3,6-Нафталинтрисульфокислота	17
10. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота	17
11. 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота	17
12. 2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота	18
13. 2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислота	18
14. Нафтионовая кислота	19
15. 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота	20
16. Хлорангидрид 1,5-нафталиндисульфокислоты	21
17. Антрахинон-1-сульфокислота	21
18. Антрахинон-2-сульфокислота	22

Реакция нитрования

19. Нитробензол	22
20. 1,3-Динитробензол	23
21. 1,2- и 1,4-нитрохлорбензол	24
22. 1,2- и 1,4-нитрофенол	24
23. 2- и 4-нитротолуол	25
24. 3-Нитробензойная кислота	26
25. 4-Нитроацетанилид и 4-нитроанилин	27
26. 2,4-Динитрохлорбензол	27
27. 1-Нитронафталин	28
28. 1,5- и 1,8-динитронафталин	28
29. 1-нитронафталин-6 и 7-сульфокислоты	29
30. 3- и 4-нитрофталевые кислоты	29
31. 4-Нитрофталимид	30
32. 1,5-Динитроантрахинон	31
33. 1-Нитро-3,6,8-нафталинтрисульфокислота	31

Реакция нитрозирования

34. 4-Нитрозодиметиланилин	31
35. 4-Нитрозофенол	32
36. N-Нитрозометиланилин	32
37. N-Нитрозодифениламин	33
38. 2-Нитрозо-1-нафтол и 4-нитрозо-1-нафтол	33

Реакции восстановления и образования аминогруппы

39. Анилин	34
40. Фенилгидроксиламин	35
41. Азоксibenзол	35
42. Азобензол	33
43. Гидразобензол	36
44. Гидрокоричная кислота	37
45. 4-Аминсалициловая кислота	38
46. 4-Аминофенол	38
47. 4-Хлоранилин	39
48. 4-Толуидин	40
49. 1,3-Фенилендиамин	40
50. 3-Нитроанилин	41
51. N-Ацетил-1,4-фенилендиамин	42
52. 2-Амино-4-нитроанизол	42
53. 2-Аминопиридин	43
54. Пикраминсвая кислота	43
55. 1-Нафтилaмин	44
56. 1-Амино-2-нафтол	44
57. 1,4-Аминонафтол	45
58. 1-Амино-5-нитронафталин	46
59. 1-нафтиламин-6 и 7-сульфокислоты	47
60. 2-Аминоантрахинон	48
61. 1,5-Диаминантрахинон	49
62. Тиосалициловая кислота	49
63. 1-Амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислота	50

Реакция окисления

64. 4-Нитробензойная кислота	51
65. 1,4-Бензохинон	52
66. 4,4'-Динитростильбен-2,2'-дисульфокислота	53
67. 1,2-Нафтохинон	53
68. 1,4-Нафтохинон	54
69. Фталевый ангидрид	54
70. Нафтазарин	55
71. Изатин	56
72. Дифеновая кислота	57
73. Фенантренхинон	57
74. Антрахинон	58
75. Бензойная кислота	59
76. Нитрозобензол	59

Реакция введения галоида и замещения его на другие группы*

77. Бромбензол	60
78. Хлорбензол	61
79. Монохлоруксусная кислота	61
80. 2,4-Динитроанилин	62
81. 2,4,6-Трибромрезорцин	63
82. 1-Нитре-3-бромбензол	63
83. 2,4-Динитроанизол	64
84. 2,4,6-Трибромфенол	64
85. 2,4,6-Трихлорфенол	65
86. 1-Бромнафталин	65
87. 1-Хлорантрахинон	66
88. 2-Нитроанизол	66

Реакции перегруппировки и конденсации

89. Салициловая кислота	67
90. 4-Оксибензойная кислота	68
91. Коричная кислота	69

92. Салициловый альдегид	70
93. 1-Нафтол-4-сульфокислота	71
94. Анилид 2,3-оксинафтойной кислоты	72
95. Бензидин	73
96. Толидин	74
97. Дианизидин	74
98. Бензилиденанилин	75
99. Фталимид	76
100. Антраниловая кислота	76
101. Ксантон	77
102. Аминоазобензол	78
103. Хинолин	78
104. 1-Оксихинолин	79
105. Ангидроформальдегиданилин	80
106. 2-Нафтиламин	80
107. Антрахинон	81
108. 2-Метилантрахинон	82
109. Бензантрон	83
110. Лейкотрон	84

Реакция диазотирования

111. Бензол	84
112. Фенол	85
113. Хлорбензол	85
114. 2-Бромтолуол	86
115. Иодбензол	86
116. Анизол	87
117. Фенилгидразин-4-сульфокислота	87
118. Диазоаминобензол	88
119. Дитиосалициловая кислота	89
120. 2,2'-Азотолуол	89
121. 4-Диазофенол-2-сульфокислота	90

Реакция образования фенольного гидроксила

122. Фенол	91
123. 2,4-Динитрофенол	92
124. Резорцин	92
125. N-Дизтил-3-аминофенол	93
126. 2-Нафтол	94
127. 1-Нафтол	94
128. 1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота	95
129. 2-Амино-8-нафтол-6-сульфокислота	96
130. 2-Амино-5-нафтол-7-сульфокислота	97

Реакции алкилирования и ацилирования

131. Анизол	97
132. Фенетол	98
133. Диметиланилин	98
134. Метилловый эфир 2-нафтола	99
135. Бензонафтол	99
136. Дифениламин	100
137. Ацетанилид	100
138. Форманилид	101
139. 1-Фенилнафтиламин-8-сульфокислота	101

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Нитрозо- и нитроокрасители

1. Резорциновый зеленый	103
2. Виридон	103
3. Пикриновая кислота	104

4. Желтый Марциуса	105
5. Нафтоловый желтый С	105
Стильбеновые красители	
6. Солнечный желтый	106
7. Хризифенин	107
Азокрасители	
Общие указания	108
Моноазокрасители	
8. Ализариновый желтый	110
9. Кислотный метаниловый желтый	110
10. Кислотный оранжевый	111
11. Метилловый оранжевый	112
12. Тропеолин	113
13. Хризоидин	114
14. Метилловый красный	115
15. Красный прочный	116
16. Кислотный красный С	117
17. Пунцовый кристаллический 6Р	118
18. Кислотный бордо	119
19. Красный стрептоцид	120
20. Кислотный голубой	121
21. Хромотроповый 2Р	122
22. Азофлавин ФФ	123
Дисазокрасители	
23. Конго красный	124
24. Бензопурпурин 4Б	125
25. Прямой синий	126
26. Прямой диазочерный С	127
27. Прямой фиолетовый	128
28. Диаминовый черный РО	129
29. Диаминовый кирпичный	130
30. Диаминовый красный Ф	131
31. Кислотный сине-черный	132
32. Нафтиламиновый черный Д	133
33. Основной коричневый	135
Трисазокрасители	
34. Прямой зеленый	136
35. Прямой коричневый ЖХ	137
36. Прямой черный З	139
Ди- и триарилметановые красители	
37. Аурамин	141
38. Малахитовый зеленый	142
39. Основной яркозеленый	143
40. Парафуксин	144
41. Метилловый фиолетовый	145
42. Кристаллический фиолетовый	146
43. Анилиновый голубой	147
44. Виктория голубая Б	148
Фталеиновые и ксантеновые красители	
45. Фенолфталеин	148
46. Флуоресцеин	149
47. Эозин	150
48. Бенгальская роза	151
49. Галлеин	152
50. Церулеин	152
51. Родамин С	153
52. Пиронин	154

Оксазиновые, тиазиновые и азиновые красители

53. Основной синий 2К	155
54. Нафтоловый синий	156
55. Галлоцианин	157
56. Галламинный синий	158
57. Метиленовый голубой	159
58. Метиленовый зеленый Б	160
59. Сафранин Т	161
60. Азин для красителя сернистый коричневый К	162
61. Индулин	163
62. Нигрозин	163

Сернистые красители

Общие указания	164
63. Иммедиазовый желтый Д	164
64. Катиген коричневый 2Р	165
65. Сернистый коричневый К	165
66. Сернистый желтый	166
67. Морской голубой	167
68. Сернистый яркоголубой	167
69. Сернистый синий	168
70. Сернистый зеленый	169
71. Сернистый яркозеленый	170
72. Иммедиазовый черный	171
73. Сернистый черный	172

Протравные и кислотные красители ряда антрахинона

74. Ализарин	173
75. Хинизарин	173
76. Пурпурин	174
77. Антраценовый коричневый	175
78. Ализариновый оранжевый	175
79. Ализариновый каштановый	176
80. Ализариновый синий БС	177
81. Антраценовый синий	178
82. Ализаринсафироль Б и СЕ	179
83. Ализаринцианин зеленый Г	181

Кубовые красители ряда антрахинона

84. Кубовый темносиний О	182
85. Кубовый синий О	183
86. Алголевый желтый БЖ	184
87. Индантеновый желтый ЖК	184
88. Кубовый красный КХ	185
89. Антрахинон-2,1-акридон	186

Индигоидные красители

90. Индиго (по Байеру)	187
91. Индиго (по Зандмайеру)	187
92. Индиго (по Гейману)	191
93. Броминдиго	192
94. Индигокармин	192
95. Тиониндиго красный С	193
96. 3-Окситионафтен-2-индолиндиго	194
97. Аценафтенгионафтениндиго	195
98. 2-Тионафтен-3-индолиндиго	195
99. Лейкоиндиго	196

Красители различных классов

100. Примулин	197
101. Акридиновый желтый	198
102. Бензофлавин	199
103. Тартразинин	200
104. Зеленый Биндшеллера	201
105. Цианиновый краситель 3,3'-диэтилдиакробоцианиниодид	202
106. Цианиновый краситель 3,3'-диэтилтриакробоцианиниодид	204

Приложение

Методики крашения красителями различных групп	206
I. Крашение хлопка прямыми (субстантивными) красителями	206
II. Крашение хлопка основными красителями	206
III. Крашение хлопка сернистыми красителями	207
IV. Крашение хлопка индиго и индигоидными красителями	207
V. Крашение хлопка кубовыми антрахиноновыми красителями	207
VI. Крашение хлопка с последующим диазотированием и сочетанием на волокне	207
VII. Крашение шерсти кислотными азокрасителями	208
VIII. Крашение шерсти с последующим хромированием	208
IX. Крашение шелка основными красителями	208
Предметный указатель	209

ПРЕДИСЛОВИЕ

Имеется много прекрасных руководств для проведения практических работ по органической химии, дающих учащимся возможность углубленно познакомиться с основными и важнейшими реакциями органического синтеза.

Однако во всех этих книгах не принимаются во внимание работы, имеющие большое значение для некоторых специальных дисциплин: химии красителей, органической технологии, фармацевтической химии и др.

Предлагаемым нами руководством мы стремимся заполнить этот пробел в области химии красящих веществ и помочь студенту, выбравшему своей специальностью эту дисциплину или химическую технологию текстильных материалов, основательно познакомиться с главнейшими приемами работы, характерными для химии промежуточных продуктов и красителей.

Описываемые в настоящем руководстве синтезы проверены на практике в лаборатории химии красящих веществ Московского текстильного института, а также в лаборатории органической химии Московского Ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

Эти синтезы взяты из собственных экспериментальных работ авторов, а также из ряда общеизвестных руководств и периодической литературы.

В описании синтезов даны лишь основные реакции и опущены все теоретические обсуждения, так как авторы придерживаются того мнения, что студенты старших курсов должны самостоятельно работать и читать не только учебники, но и оригинальную литературу, указанную им преподавателями.

Для удобства проведения работы при каждом описании приготовления препарата приведены исходные материалы и количества их, необходимые для проведения синтеза, а также рекомендуется и соответствующая посуда и аппаратура.

Условно показана и максимальная продолжительность проведения каждой отдельной работы.

Из этих указаний и преподаватель и студент могут составить себе ясное представление обо всех условиях и трудностях задачи.

Выходы таких соединений, как азокрасители, сернистые красители и многие ализариновые красители, даются в эффективных числах.

В приложении к книге приведены примерные методики крашения. Это представляется необходимым для того, чтобы уточнить условия крашения, которые должны быть совершенно одинаковыми как в работе отдельного студента, проверяющего качество полученного им красителя, так и в работе студенческой группы.

Авторы надеются, что составленное ими руководство поможет не только подготовке новых высококвалифицированных кадров для красочной и текстильной промышленности, но и принесет некоторую пользу при проведении лабораторных работ по органической химии.

В заключение составители руководства обращаются к товарищам по работе с просьбой указать на возможные недочеты книги, а также дать улучшенные методы приготовления различных препаратов, с которыми они могли встретиться в своей работе.

Лауреат Сталинской премии, академик *В. М. Родионов*

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

В книге приняты следующие условные обозначения:

1. Реактивы. Цифры, стоящие в скобках после формулы вещества, указывают удельный вес этого вещества.

Например: H_2SO_4 (1,84) — серная кислота уд. в. 1,84.

Для растворов солей и разбавленных растворов кислот и щелочей в скобках после формулы указано процентное содержание вещества в граммах в 100 мл растворителя (воды).

Например: раствор NaOH (10%) — 10%-ный водный раствор едкого натра.

Везде, где особо не оговорено, принято:

спирт — 96%-ный этиловый спирт;

эфир — эфир этиловый (серный).

В разделе „Исходные материалы“ не указаны индикаторы, лед, кислоты и щелочи для подкисления и подщелачивания, а также некоторые вспомогательные реактивы и материалы.

2. Аппаратура и посуда. В скобках после названия посуды указана ее емкость в миллилитрах.

Например: стакан (200) — стакан стеклянный, емкостью 200 мл.

Колба (250) — колба плоскодонная, емкостью 250 мл.

Специальные виды посуды (фарфоровая, толстостенная стеклянная и т. п.) везде оговорены.

Холодильники, везде, где это специально не оговорено, употребляют обычные (Либиха).

В разделе „Посуда“ не указаны вспомогательные приборы (мешалки, бани, эксикаторы, термометры и т. п.), а также мелкое оборудование и материалы (воронки, стеклянные палочки, фильтры).

3. Выход. Выходы везде указаны в процентах от теоретических количеств.

Выход в процентах не указан лишь в тех случаях, когда при синтезе получают загрязненные продукты или когда выходы не постоянны.

Молекулярные веса соединений даны в округленных числах, что вполне достаточно для подсчетов выходов, которые, как правило, указаны в минимальных цифрах.

4. Общие операции. *Отсасывание*. Везде, где нет специальных указаний, отсасывание осадков проводят на воронке Бюхнера с бумажным фильтром.

Высушивание полупродуктов проводится в сушильном шкафу при 100—105°.

Высушивание пасты красителя удобнее всего проводить на маленьких железных противнях или стеклянных пластинках. Температура высушивания красителей, как правило, не должна превышать 85—90°. Для высушивания можно пользоваться также пористыми тарелками.

Количество полученного сухого азокрасителя часто может оказаться выше возможного по теории. С одной стороны, это может быть объяснено неполнотой удаления воды при сушке, а с другой — наличием различных

примесей, главным образом хлорида натрия, употребленного в большем количестве, чем это необходимо при высаливании красителя из раствора.

Определение реакции среды. Для определения реакции среды применяют:

- а) красную бумагу конго;
- б) синюю лакмусовую бумагу;
- в) красную лакмусовую бумагу;
- г) желтую тиазоловую бумагу.

**Результаты изменения цвета реактивных бумаг
от действия кислот и щелочей**

Реактивная бумага	Среда				
	Сильнокислая	Слабокислая	Слабощелочная	Щелочная	Сильнощелочная
Красная бумага конго	Синеет	Не меняет цвета			
Синяя лакмусовая бумага	Краснеет		Не меняет цвета		
Красная лакмусовая бумага	Не меняет цвета		Синеет		
Желтая тиазоловая бумага	Не меняет цвета				Краснеет

Принятые сокращения

М. в. — молекулярный вес
Конц. — концентрированная
Ок. — около
Т. к. — температура кипения
Т. п. — температура плавления
Уд. в. — удельный вес
С. J. — Colour Index

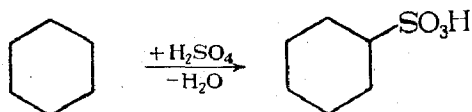
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ХИМИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

РЕАКЦИЯ СУЛЬФИРОВАНИЯ

1. Бензолсульфокислота

М. в. 158



Исходные материалы

	г
Бензол	78
Олеум (5—8%)	300
Раствор NaCl (30%)	—

Посуда

Колба круглодонная (500)
Капельная воронка
Стакан (1000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 0,5—1 день

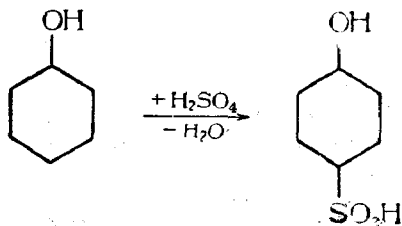
300 г олеума (5—8%) помещают в круглодонную колбу, охлаждают водой и при постоянном перемешивании приливают к нему из капельной воронки в течение 10—15 мин. 78 г бензола. После исчезновения бензольного слоя реакцию смесь осторожно вливают в четырехкратный объем насыщенного на холоду и охлажденного льдом раствора NaCl.

Через несколько часов выпавший осадок натриевой соли бензолсульфокислоты отсасывают, промывают 50—80 мл насыщенного раствора NaCl и сушат при 110°. Выход: 190—200 г (содержит NaCl).

Наиболее характерными производными ароматических сульфокислот, которыми пользуются для их идентификации, являются их хлорангидриды и амиды. Хлорангидриды сульфокислот получают при действии PCl_5 на их натриевые соли (см. получение хлорангидрида 1,5-нафталиндисульфокислоты, стр. 21). Амиды легко образуются при действии аммиака на хлорангидриды.

2. 4-Фенолсульфокислота

М. в. 174



Исходные материалы

	г
Фенол	18,8
H_2SO_4 (1,84)	22,0
$Ca(OH)_2$	13,0
Раствор Na_2CO_3 (10%)	—

Посуда

Колба круглодонная (100)
Воронка Бюхнера
(маленькая)

Продолжительность 0,5—1 день

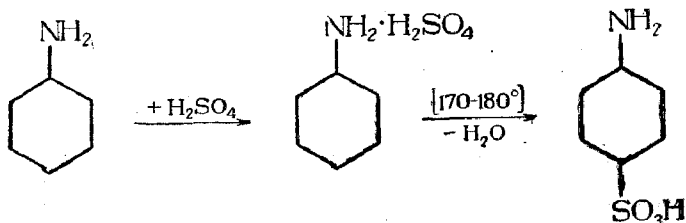
18,8 г фенола смешивают с 22 г H_2SO_4 (1,84) и смесь нагревают 15—20 час. на водяной бане до исчезновения запаха фенола.

Продукт реакции выливают в 200 мл холодной воды и избыток H_2SO_4 нейтрализуют 13 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Отфильтровав осадок CaSO_4 , фильтрат обрабатывают Na_2CO_3 (до слабощелочной реакции) для перевода кальциевых солей фенолсульфокислоты в соли натрия; осадок CaCO_3 отделяют фильтрованием и раствор упаривают до начинающейся кристаллизации. При медленном охлаждении из него выкристаллизовываются крупные кристаллы натриевой соли фенолсульфокислоты, содержащей две молекулы кристаллизационной воды.

Выход: ок. 28,8 г (62%). Амид 4-фенолсульфокислоты. т. п. 176°.

3. Сульфаниловая кислота

М. в. 173



Исходные материалы

H_2SO_4 (1,84)
Анилин

г
25,0
23,0

Посуда

Чашка фарфоровая (50)
Стакан (750)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

25 г H_2SO_4 (1,84) помещают в фарфоровую чашку и осторожно при перемешивании приливают 23 г анилина. Получающуюся густую массу сернокислого анилина нагревают 5—6 час. на масляной бане при 170—180° (термометр в плаве). Реакцию считают оконченной, когда взятая проба будет полностью растворяться в растворе NaOH (5—6%).

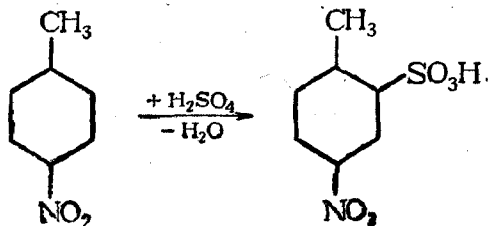
Реакционную смесь выливают в 500 мл холодной воды, отсасывают выделившуюся после охлаждения сульфаниловую кислоту и перекристаллизовывают ее из воды с костяным углем.

Выход: 32—35 г (64—70%).

Бесцветные ромбические таблочки, труднорастворимые в холодной воде. Амид, т. п. 163°; хлорангидрид ацетилсульфаниловой кислоты, т. п. 149°. Амид ацетилсульфаниловой кислоты, т. п. 219°.

4. 4-Нитротолуол-2-сульфокислота

М. в. 217



Исходные материалы

4-Нитротолуол
Олеум (25%)
 NaCl

г
27,4
85,0
75,0

Посуда

Колба круглодонная (150)
Стакан (300)
Воронка Бюхнера

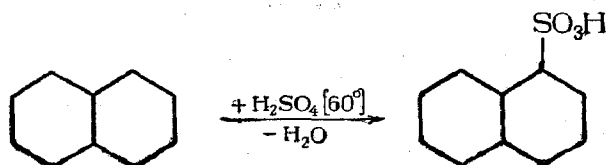
Продолжительность 1 день

27,4 г 4-нитротолуола осторожно приливают при хорошем перемешивании к 85 г нагретого до 70° олеума (25%), помещенного в круглодонную колбу. Температура смеси быстро поднимается до 100—110° (в случае более сильного разогревания реакционный сосуд охлаждают). Смесь нагревают при 110—115° до тех пор, пока при разбавлении водой взятой пробы не исчезнет запах нитротолуола. Продукт реакции охлаждают и выливают при хорошем перемешивании на 150—200 г льда. К раствору прибавляют небольшими порциями 75 г хорошо измельченного NaCl. Через 10 час. выпавший осадок натриевой соли 4-нитротолуол-2-сульфокислоты отсасывают, хорошо отжимают и высушивают при 100—110°.

Выход: 39—41 г (80—85%). Хлорангидрид, т. п. 43°; амид, т. п. 186°.

5. 1-Нафталинсульфокислота

М. в. 208



Исходные материалы

	г
Нафталин	12,8
H ₂ SO ₄ (1,84)	150,0
Ca(OH) ₂	18,0
Раствор Na ₂ CO ₃ (10%)	—

Посуда

Колба круглодонная (100)
 стакан стеклянный или
 фарфоровый (300—350)
 Воронка Бюхнера
 Чашка фарфоровая

Продолжительность 2 дня

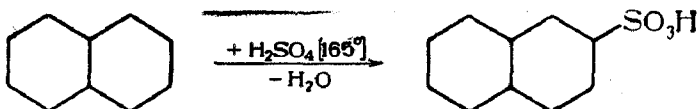
12,8 г мелко истолченного нафталина вносят при 0° и механическом размешивании в 150 г H₂SO₄ (1,84). Смесь перемешивают в колбе 2—3 часа и нагревают на водяной бане при 60° до тех пор, пока из разбавленной водой пробы не будет больше выпадать нафталин. Реакционную массу выливают в 100 мл холодной воды, нейтрализуют Ca(OH)₂ до исчезновения кислой реакции (конго) и отделяют фильтрованием осадок CaSO₄. Раствор кальциевой соли 1-нафталинсульфокислоты обрабатывают раствором Na₂CO₃ (10%) до слабощелочной реакции и переводят ее таким образом в натриевую соль. Отфильтровав осадок CaCO₃, раствор выпаривают досуха.

Выход: 22 г (95,6%).

Сульфохлорид, т. п. 66—67°; амид, т. п. 150°.

6. 2-Нафталинсульфокислота

М. в. 208



Исходные материалы

	г
H ₂ SO ₄ (1,84)	30,0
Нафталин	25,6
NaCl	40,0—45,0

Посуда

Колба круглодонная широконная (100)
 стакан фарфоровый (300)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

30 г H_2SO_4 (1,84) нагревают в широкогорлой круглодонной колбе на масляной бане до $160\text{--}165^\circ$ и при хорошем размешивании вносят 25,6 г мелко истолченного нафталина.

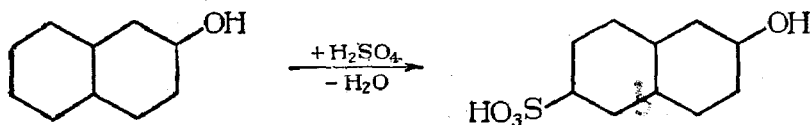
Смесь нагревают при механическом перемешивании 4—5 час. при 165° и выливают в 200 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего нафталина и высаливают из него 2-нафталинсульфокислоту в виде ее труднорастворимой натриевой соли, добавляя к раствору 40—45 г NaCl . Через 2—3 часа осадок отсасывают и высушивают при 100° .

Выход: 40—42 г (ок. 100%, продукт всегда загрязнен NaCl).
Хлорангидрид, т. п. 76° ; амид, т. п. 212° .

7. 2-Нафтол-6-сульфокислота

(кислота Шеффера)

М. в 224



Исходные материалы

H_2SO_4 (1,84)
2-Нафтол (т. п. не ниже $119\text{--}120^\circ$)
 NaCl

г
30,0
14,4
30,0—35,0

Посуда

Колба круглодонная (100)
Стакан фарфоровый (300)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В круглодонной колбе нагревают 30 г H_2SO_4 (1,84) до $30\text{--}40^\circ$ и при энергичном размешивании вносят 14,4 г хорошо измельченного 2-нафтола.

Реакционную смесь нагревают 4 часа при 100° на масляной бане и выливают в 150 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего 2-нафтола и высаливают 2-нафтол-6-сульфокислоту из фильтрата в виде ее натриевой соли 30—35 г хорошо измельченного NaCl .

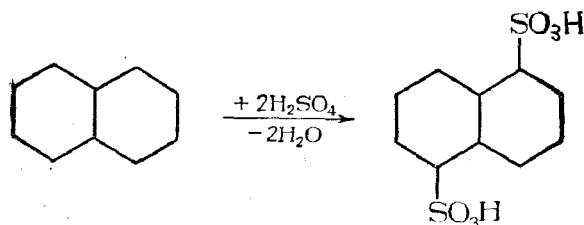
Осадок через 2—3 часа отсасывают и высушивают при $100\text{--}110^\circ$.

Выход: ок. 15 г (ок. 60%).

Хлорангидрид метилового эфира 2-нафтол-6-сульфокислоты, т. п. 93° , амид метилового эфира, т. п. 199° .

8. 1,5-Нафталиндисульфокислота

М. в. 288



Исходные материалы

Нафталин
Олеум (25—30%)
 NaCl

г
25,6
130,0
50,0

Посуда

Колба круглодонная (150)
Стакан фарфоровый (600)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2—2,5 дня

25,6 г хорошо измельченного нафталина осторожно вносят при охлаждении и постоянном перемешивании в 130 г олеума (25—30%). Реакционную

смесь оставляют на холоду 2 дня и затем нагревают 1 час на водяной бане. По окончании сульфирования продукт выливают при перемешивании в 500 мл охлажденного льдом раствора NaCl (10%) и отсасывают выпадающую при этом труднорастворимую натриевую соль 1,5-нафталиндисульфокислоты, причем в фильтрате остается натриевая соль 1,6-нафталиндисульфокислоты.

Выход: 28—29 г (ок. 60%). Хлорангидрид, т. п. 183°.

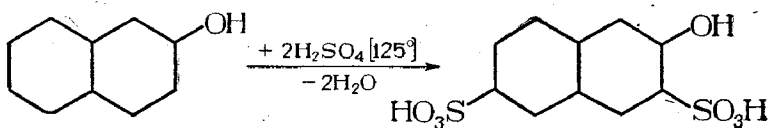
9. 1,3,6-Нафталинтрисульфокислота

См. 1-амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислота (стр. 50).

10. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота

(Р-кислота)

М. в. 304



Исходные материалы

г

Посуда

2-Нафтол (т. п. не ниже 119—120°)

14,4

Колба круглодонная (100)

H₂SO₄ (1,84)

60,0

Стакан фарфоровый (300)

NaCl

60,0

Воронка Бюхнера

Раствор NaCl (20%)

—

Продолжительность 1 день

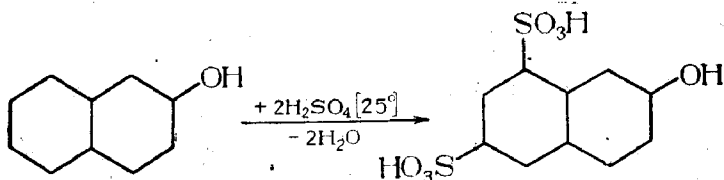
60 г H₂SO₄ (1,84) помещают в круглодонную колбу, нагревают на масляной бане и при 125° медленно вносят 14,4 г мелко истолченного 2-нафтола. Колбу закрывают пробкой, снабженной широкой трубкой, и нагревают 4 часа на масляной бане при 125°. Реакционную смесь выливают в 200 мл охлажденной льдом воды и к раствору прибавляют при перемешивании 60 г измельченного NaCl, причем выпадает кислая натриевая соль 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты. Через 4—6 час. осадок отсасывают, промывают раствором NaCl (20%) и сушат при 100—110°. Натриевая соль дисульфокислоты (мелкие иглы с фиолетовой флуоресценцией) может быть перекристаллизована из воды.

Выход: 17—21 г (53—57%). Дихлорангидрид этилового эфира, т. п. 121°.

11. 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота

(Г-кислота)

М. в. 304



Исходные материалы

г

мл

Посуда

2-Нафтол

14,4

Колба круглодонная (100)

Моногидрат

42,0

Стакан фарфоровый (300)

Ca(OH)₂

25,0

Воронка Бюхнера

K₂CO₃

60,0—65,0

Чашка фарфоровая (100—150)

HCl (1,19)

15,0

Раствор KCl (10%)

—

Продолжительность 2—3 дня

* При более высокой температуре выход конечного продукта резко уменьшается.

14,4 г хорошо измельченного 2-нафтола медленно вносят при перемешивании и охлаждении в 42 г моногидрата (температура не выше 20—25°). Реакционную смесь оставляют в колбе при перемешивании на холоду (25—30°) 2 дня. Реакция считается законченной, когда взятая проба будет полностью растворяться в воде. Полученную массу выливают в 100 мл воды, нейтрализуют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до исчезновения кислой реакции (конго) и отделяют фильтрованием (с отсасыванием) CaSO_4 от раствора кальциевых солей сульфокислоты. Фильтрат обрабатывают 60—65 г K_2CO_3 для перевода кальциевых солей в калийные и отделяют фильтрованием выпадающий при этом CaCO_3 . Полученный раствор упаривают на голом огне до объема 40—50 мл и добавляют к нему 10—15 мл HCl (1,19). По охлаждении выпадает в совершенно чистом состоянии кислая калиевая соль 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты. Через сутки осадок отсасывают и промывают раствором KCl (10%).

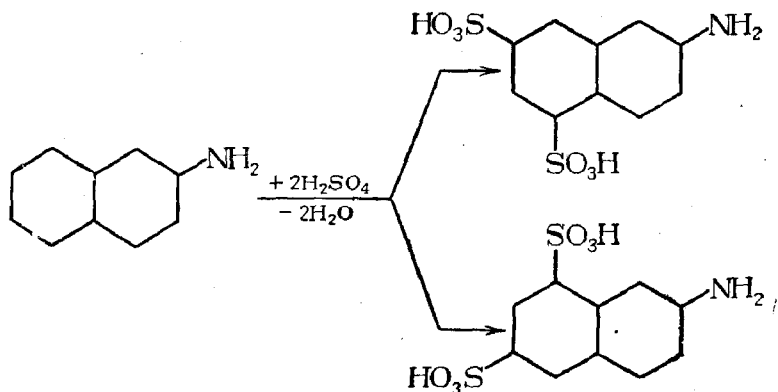
Выход: кислой калиевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты 16 г (46,7%).

При добавлении к маточному раствору 15 г NaCl можно выделить ок. 14,5 г соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

Дихлорангидрид этилового эфира 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты, т. п. 158°.

12. 2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота
(амино-Г-кислота)
13. 2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислота
(амино-И-кислота)

М. в. 303



Исходные материалы

	г	мл
2-Нафтиламин	28,6	
Олеум (20%)	60,0	
Олеум (65%)	80,0	
H_2SO_4 (40%)		60,0
CaCO_3	17,0	
Na_2CO_3	15,0	

Посуда

Колба круглодонная (200)
 Стакан фарфоровый (300—
 —400) стекла Пайрекс
 или лучше железный ко-
 телок (200) с мешалкой
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

60 г олеума (20%) помещают в железный котелок с мешалкой и вносят в него при хорошем перемешивании и охлаждении 28,6 г 2-нафтиламина (температура не выше 35°). Затем добавляют в пять приемов 80 г

олеума (65%). Температура не должна превышать 35°. Реакционную массу размешивают 1 час при 35°, затем поднимают в течение 3 час. температуру до 95° и продолжают сульфирование еще 12—15 час.

1) Получение 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты

Продукт реакции выливают тонкой струей в 200 мл воды (температура не выше 35°), охлаждают до 20° и оставляют на 5—6 час. Выпавшую 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоту отсасывают, хорошо отжимают и промывают 60 мл H_2SO_4 (40%). Для получения динатриевой соли осадок разбалтывают 300 мл воды, нейтрализуют 15—17 г $CaCO_3$ до исчезновения кислой реакции (конго); раствор кальциевой соли дисульфокислоты отделяют фильтрованием от $CaSO_4$ и обрабатывают его 15 г Na_2CO_3 для перевода в натриевую соль. Отфильтровав осадок $CaCO_3$, фильтрат выпаривают досуха.

Выход: динатриевой соли 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты 28—29 г (48—48,5%).

2) Получение 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты

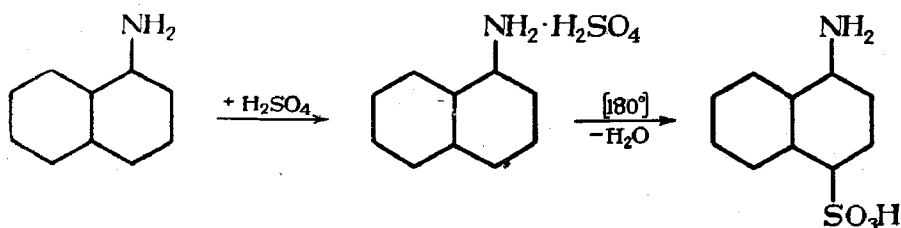
Фильтрат и промывные воды (40% H_2SO_4), полученные после отделения 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты, сливают в стакан и разбавляют водой до общего объема 300 мл (уд. в. 1,3).

Раствор нагревают 2 часа при 105°, затем охлаждают до 15° и оставляют на 12 час. Выпавший осадок отделяют фильтрованием и промывают H_2SO_4 (40%). Полученную 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоту переводят в натриевую соль точно так же, как было описано при получении 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты.

Выход: 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты 18—19 г (ок. 30—31%).

14. Нафтионовая кислота

М. в. 223



Исходные материалы

	г	мл
1-Нафтиламин	14,3	
H_2SO_4 (1,84)	12,0	
Щавелевая кислота	1,0	
$CaCO_3$	6,0	
HCl (1,19)	12,0—15,0	
Na_2CO_3	5,0	

Посуда

Чашка фарфоровая (30—40)
Чашка железная (30—40)
Стакан фарфоровый (200—250)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

14,3 г 1-нафтиламина расплавляют в фарфоровой чашке и при 70° смешивают с 12 г H_2SO_4 (1,84). Смесь медленно при перемешивании нагревают и при 170° прибавляют 1 г порошкообразной щавелевой кислоты (причем наблюдается вспучивание, происходящее в результате испарения кристаллизационной воды щавелевой кислоты) и переливают в железную ванну; нагревание продолжают 4 часа в сушильном шкафу при 180°.

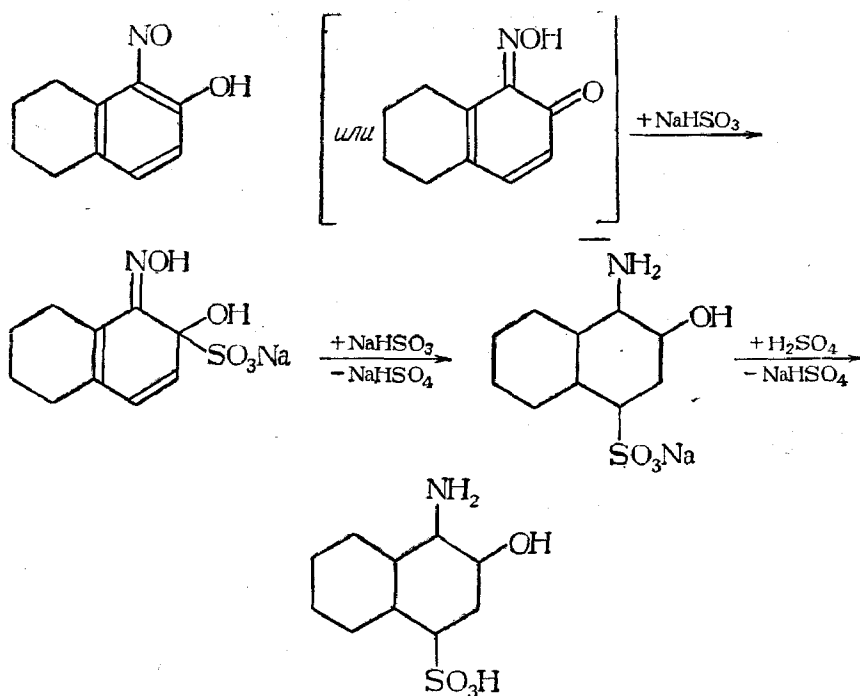
Полученную сероватую твердую массу измельчают, разбалтывают ее с 150 мл воды, добавляют 5—6 г CaCO_3 и кипятят 10 мин. Раствор нафтионата кальция отделяют фильтрованием от CaSO_4 и прибавлением HCl (1,19) осаждают из фильтрата нафтионовую кислоту. Осадок отсасывают, хорошо промывают водой и вновь растворяют в 40 мл горячей воды с добавлением 5 г Na_2CO_3 . По охлаждении из раствора выпадают большие розовые пластинки нафтионата натрия, кристаллизующегося с четырьмя молекулами воды.

Выход: 25 г (78,9%).

Амид, т. п. 206°.

15. 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота

М. в. 239



Исходные материалы

	г	мл
1-Нитрозо-2-нафтол	17,3	
Раствор NaHSO_3 (37%)	65,0	
H_2SO_4 (1,84)		17,0
Раствор NaOH (5—7%)		15,0

Посуда

2 стакана (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

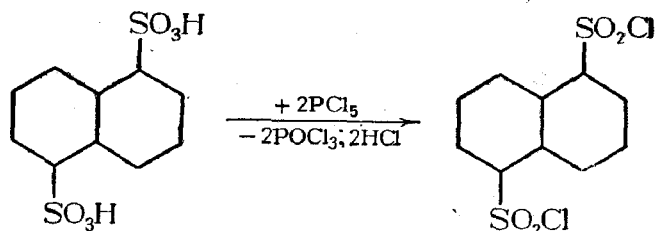
Сырую пасту 1-нитрозо-2-нафтола (приготовление см. стр. 103), полученного из 14,4 г 2-нафтола, размешивают в стакане с небольшим количеством воды (ок. 20 мл) и охлаждают льдом до 5°. К однородной массе приливают в один прием 65 г раствора NaHSO_3 (37%), причем нитрозонафтол быстро растворяется [если это не происходит, осторожно добавляют ок. 15 мл раствора NaOH (5—7%)]. Раствор отделяют фильтрованием от небольшого количества смолистых примесей, переносят в стакан и подкисляют при 25° смесью 17 мл H_2SO_4 (1,84) и 20 мл воды (кислая реакция, конго).

Через час раствор осторожно нагревают до 50° и оставляют на ночь. Выпадающие в виде густой массы кристаллы 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты отсасывают и хорошо промывают водой.

Выход (считая на взятый 2-нафтол): 20—21 г (ок. 90%).

16. Хлорангидрид 1,5-нафталиндисульфокислоты

М. в. 325



Исходные материалы

	г	мл
Натриевая соль 1,5-нафта- линдисульфокислоты	16,1	
PCl ₅	34,0	
Бензол		100,0

Посуда

Колба круглодонная (100)
Стакан (500)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 0,5 дня

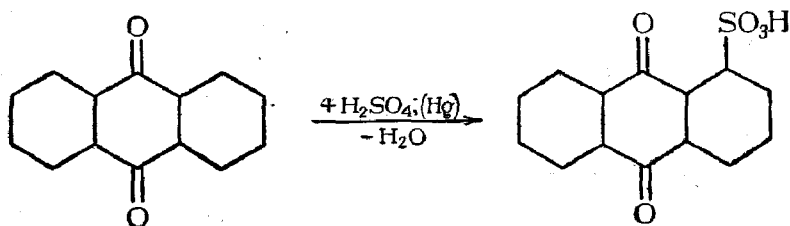
16,1 г натриевой соли 1,5-нафталиндисульфокислоты (получение см. стр. 16), высушенной при 105°, тщательно смешивают с 34 г PCl₅ и нагревают 2 часа на масляной бане в круглодонной колбе с воздушным холодильником при 110°.

Содержимое колбы выливают в смесь воды со льдом (общий объем ок. 300 мл), быстро фильтруют, осадок хорошо отжимают, высушивают в эксикаторе и перекристаллизовывают из бензола. Хлорангидрид 1,5-нафталиндисульфокислоты получается в виде белых игл. Т. п. 183—184°.

Выход: перекристаллизованного продукта 11,4 г (70%).

17. Антрахинон-1-сульфокислота

М. в. 288



Исходные материалы

	г
Антрахинон	20,8
Олеум (18%)	30,0
Олеум (60%)	5,0
HgO	1,0
KCl	7,0

Посуда

Колба круглодонная (200)
Стакан (500)
Воронка Бюхнера
Капельная воронка

Продолжительность 1—1,5 дня

20,8 г чистого антрахинона вносят в 30 г олеума (18%) и тотчас же добавляют при перемешивании 1 г хорошо измельченной HgO. Реакционную смесь размешивают 1 час при 50°, затем поднимают температуру на 1 час до 120° и прибавляют к смеси из капельной воронки в продолжение 15 мин. 5 г олеума (60%) *.

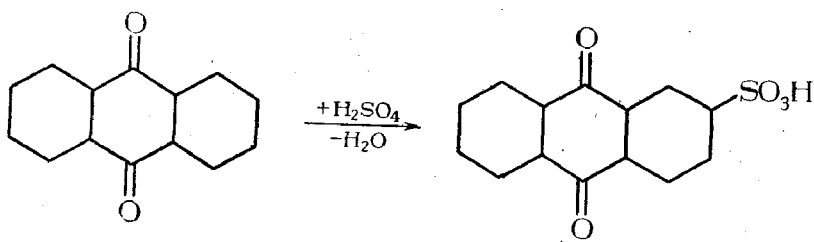
* Можно взять олеум и с меньшим содержанием SO₃, соответственно увеличив его количество.

Сульфирование продолжают еще 1,5 часа при 120° и выливают продукт реакции в смесь 200 мл воды и 100 г льда (температура после смешивания не должна быть ниже 40°). Через несколько минут отделяют фильтрованием непрореагировавший антрахинон (около 5,5 г) и добавляют к фильтрату 7 г KCl, причем калийная соль антрахинон-1-сульфокислоты выпадает из раствора в виде прекрасных кристаллов. Осадок оставляют на 6 час. при 60°, затем отсасывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают при 100—110°.

Выход: калийной соли антрахинон-1-сульфокислоты 17 г (52%).

18. Антрахинон-2-сульфокислота

М. в. 288



Исходные материалы

Антрахинон	10,4
Олеум (18%)	12,5
Олеум (66%)	8,0
Na ₂ CO ₃	4,0
NaCl	20,0
Раствор NaCl (30%)	—

Посуда

Колба круглодонная (100)
Стакан фарфоровый (300)
Часовое стекло
Капельная воронка

Продолжительность 1 день

10,4 г чистого антрахинона вносят при хорошем размешивании в 12,5 г олеума (18%). Реакционный сосуд прикрывают часовым стеклом и нагревают 3 часа на масляной бане при 135°, время от времени перемешивая. Затем охлаждают и при 50° добавляют по каплям в течение 5 мин. 8 г олеума (66%) и снова нагревают 4 часа при 110°.

Реакционную массу выливают в 100 мл холодной воды, через 1 час отделяют фильтрованием непрореагировавший антрахинон, частично нейтрализуют раствор 4 г Na₂CO₃ и высаливают натриевую соль антрахинон-2-сульфокислоты 20 г хорошо измельченного NaCl. Выпадающий в виде блестящих серебристых пластинок осадок отсасывают через 1—2 часа, промывают раствором NaCl (30%) и высушивают.

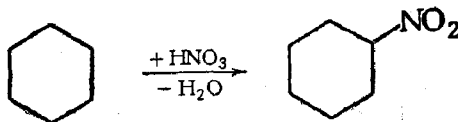
Выход: 6—8 г (40—53%).

Хлорангидрид, т. п. 193°; амид, т. п. 261°.

РЕАКЦИЯ НИТРОВАНИЯ

19. Нитробензол

М. в. 123



Исходные материалы

Бензол	78,0
HNO ₃ (1,4)	140,0
H ₂ SO ₄ (1,84)	230,0
Раствор NaOH (5—7%)	—
CaCl ₂	—

Посуда

Колба круглодонная (500)
Делительная воронка (1000)
Колба Вюрца (150)

Продолжительность 1 день

В круглодонную колбу вливают 230 г H_2SO_4 (1,84) и постепенно при взбалтывании смешивают ее со 140 г HNO_3 (1,4). Смесь охлаждают холодной водой и при частом взбалтывании вносят 78 г бензола (температура не выше $50-60^\circ$).

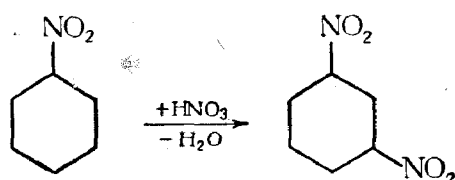
Колбу соединяют с обратным воздушным холодильником и нагревают при частом взбалтывании 40—45 мин. на водяной бане при 60° (термометр в бане). После охлаждения реакционную смесь переливают в делительную воронку и отделяют верхний слой, содержащий нитробензол, от нижнего слоя, состоящего из смеси H_2SO_4 и HNO_3 .

Нитробензол несколько раз промывают в делительной воронке водой, затем раствором NaOH (5—7%) и, наконец, снова водой (нитробензол при этом образует уже нижний слой). Промытый нитробензол помещают в сухую колбу с обратным воздушным холодильником и сушат нагреванием с CaCl_2 на водяной бане до тех пор, пока мутная вначале жидкость не станет прозрачной. Высушенный нитробензол переливают в колбу Вюрца и перегоняют его с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую от 205 до 208° .

Выход: 100—105 г (81—85%).

20. 1,3-Динитробензол

М. в. 168



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Нитробензол	12,3		Колба круглодонная (50)
HNO_3 (1,48)	18,5		Стакан (300)
H_2SO_4 (1,84)	30,0		Воронка Бюхнера
Раствор Na_2CO_3 (1%)	—		
Спирт	20,0—25,0		

Продолжительность 0,5—1 день

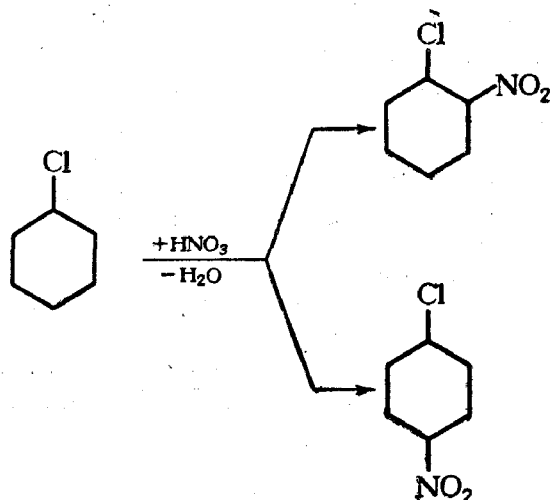
Динитробензол очень ядовит! всю работу проводить под тягой и остерегаться вдыхания выделяющихся паров!

В колбе смешивают 18,5 г HNO_3 (1,48) с 30 г H_2SO_4 (1,84). Смесь охлаждают, осторожно при хорошем перемешивании прибавляют к ней под тягой 12,3 г нитробензола и нагревают на водяной бане при частом взбалтывании 30—40 мин. Продукт реакции охлаждают, выливают его в 250 мл холодной воды и отделяют фильтрованием кристаллы 1,3-динитробензола. Осадок промывают сначала раствором Na_2CO_3 (1%), затем холодной водой и перекристаллизовывают его из спирта. Белые иглы. Т. п. 90° .

Выход: 12,5—14,7 г (73—87%).

21. 1,2- и 1,4-нитрохлорбензол

М. в. 158



Исходные материалы

	г	мл
Хлорбензол	22,5	
HNO ₃ (1,5)	15,0	
Спирт		60,0—75,0

Посуда

Колба круглодонная (50)
Стакан (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

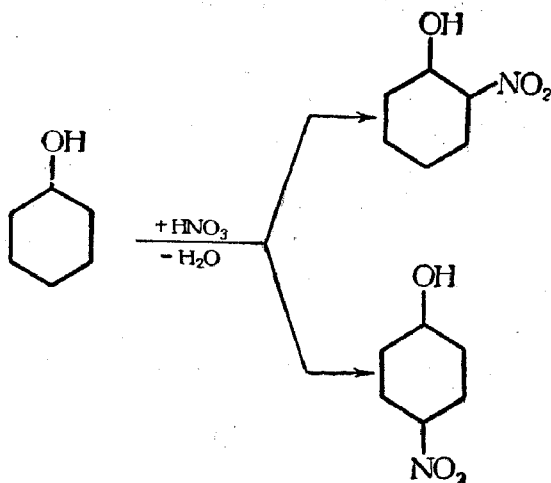
22,5 г хлорбензола осторожно вносят при перемешивании в 15 г HNO₃ (1,5). Смесь оставляют стоять при частом перемешивании 24 часа на холоду, причем хлорбензол постепенно растворяется. Реакционную смесь выливают на лед и отделяют фильтрованием выделяющуюся при этом полужсткую кристаллическую массу, представляющую собой смесь 1,2- и 1,4-нитрохлорбензолов. Кристаллы как можно лучше отсасывают от масла (1,2-нитрохлорбензол) и перекристаллизовывают их из спирта. Перекристаллизованный продукт представляет собой чистый 1,4-нитрохлорбензол (иглы, т. п. 85°, т. к. 238°).

Выход: 1,4-нитрохлорбензола 21 г (68%). Масло, отделенное от кристаллов, растворяют в 20—30 мл спирта и осаждают из раствора водой.

После охлаждения льдом 1,2-нитрохлорбензол закристаллизовывается, но полное отделение его от небольших примесей 1,4-изомера удастся лишь повторной перегонкой с хорошим дефлегматором. 1,2-нитрохлорбензол кипит при 245°; т. п. 33°. Выход: 1,2-нитрохлорбензола 9 г (29%).

22. 1,2- и 1,4-нитрофенол

М. в. 139



Исходные материалы			Посуда
	г	мл	
Фенол	47,0		Колба (1000)
NaNO ₃	80,0		Капельная воронка
H ₂ SO ₄ (1,84)	100,0		Колба круглодонная (500)
Раствор NaOH (10%)		50,0	Прибор для перегонки с паром
HCl (15%)		30,0	Воронка Бюхнера
Спирт		5,0	Чашка фарфоровая (100)

Продолжительность 1—2 дня

80 г NaNO₃ растворяют при нагревании в 200 мл воды и по охлаждении раствора смешивают его с 100 г H₂SO₄ (1,84).

При 20° в раствор осторожно приливают из капельной воронки при хорошем перемешивании расплавленную смесь 47 г фенола и 5 мл спирта (температура реакционной смеси не выше 20—25°). Через 2 часа добавляют 500 мл воды, при этом смесь полученных нитрофенолов опускается на дно сосуда в виде густого масла. Главную массу водного раствора сливают и промывают масло несколько раз декантацией водой. Промытое масло переносят в колбу и перегоняют с водяным паром, который увлекает из смеси 2-нитрофенол. После отгонки 2-нитрофенол отделяют от воды фильтрованием и высушивают, отжимая фильтровальной бумагой.

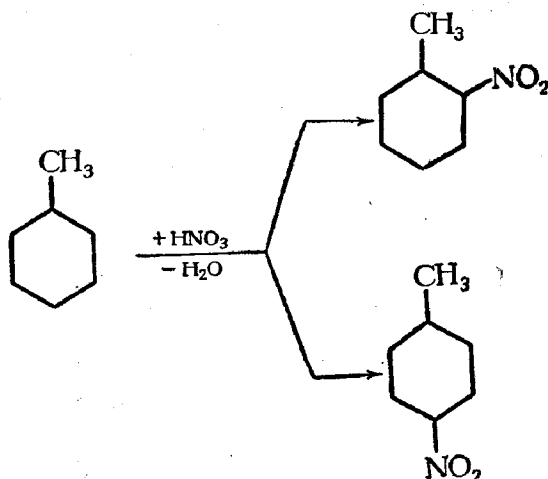
Выход: 1,2-нитрофенола (т. п. 45°) 30 г (40%).

В колбе после отгонки остается загрязненный 1,4-нитрофенол, который выделяют в виде натриевой соли. Для этого содержимое колбы нейтрализуют избытком раствора NaOH (10%), кипятят несколько минут с небольшим количеством костяного угля и быстро фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат упаривают до объема в 100 мл и охлаждают. Выделившиеся по охлаждению кристаллы натриевой соли 1,4-нитрофенола отсасывают и обрабатывают HCl (15%). Свободный 1,4-нитрофенол выделяется в виде масла, быстро застывающего в кристаллическую массу. Т. п. 114°.

Выход: 1,4-нитрофенола 5—10 г (6,7—13,5%).

23. 2- и 4-нитротолуол

М. в. 137



Исходные материалы			Посуда
	г		
Толуол	92,0		Колба круглодонная трехгорлая (500)
HNO ₃ (1,48)	104,0		Холодильник
H ₂ SO ₄ (1,84)	160,0		Капельная воронка
			Делительная воронка (500)
			Колба Вюрца (150)
			Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную холодильником, мешалкой и термометром, помещают смесь 160 г H_2SO_4 (1,84) и 104 г HNO_3 (1,48) и приливают по каплям при хорошем размешивании 92 г толуола (температура дают подняться до 60°). Смесь продолжают перемешивать при той же температуре еще полчаса и выливают содержимое колбы в делительную воронку. Выделившееся масло отделяют от нижнего кислотного слоя, хорошо промывают водой и охлаждают в круглодонной колбе смесью льда с солью. Через 8 час. тщательно отсасывают от масла выделившиеся кристаллы 4-нитротолуола и для полной очистки его перегоняют (т. к. 230° , т. п. 54°).

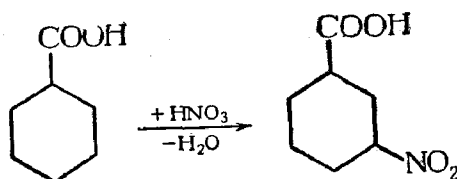
Маслянистый маточник фракционируют; фракция, переходящая между 216 и 220° , состоит главным образом из 2-нитротолуола, который после вторичной перегонки может быть получен в совершенно чистом виде (т. к. 218°). При сильном охлаждении остатков от перегонки из них может быть выделено еще некоторое количество 4-нитротолуола.

Выход: смеси нитротолуолов ок. 95—96%.

Приблизительное соотношение изомеров: 60% 1,2-, 4% 3- и 36% 4-изомера; 3-изомер в лабораторных условиях не выделяют.

24. 3-Нитробензойная кислота

М. в. 167



Исходные материалы

	г	мл
Бензойная кислота	24,4	
H_2SO_4 (1,84)	115,0	
KNO_3	49,0	
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	65,0	
HCl (10%)		325,0

Посуда

Стакан фарфоровый (2000)
Прибор для перегонки
с паром
Колба круглодонная (2000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

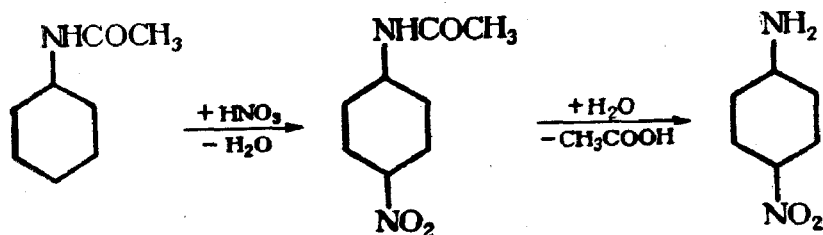
115 г H_2SO_4 (1,84) нагревают в стакане до 70° ; удаляют горелку и вносят в кислоту при хорошем перемешивании смесь 24,4 г тщательно измельченной бензойной кислоты и 49 г порошкообразного KNO_3 (температура не выше 80°). Смесь нагревают при постоянном перемешивании до 90° и продолжают нагревание при этой температуре до тех пор, пока нитросоединение не выделится на поверхности в виде маслообразного слоя. После охлаждения затвердевшая кристаллическая масса может быть разделена на два слоя — верхний, представляющий собой нитробензойную кислоту, и нижний, состоящий из смеси KHSO_4 и H_2SO_4 . Сырую нитробензойную кислоту промывают водой и отгоняют непрореагировавшую бензойную кислоту с водяным паром. К остатку прибавляют горячий раствор 65 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (до слабощелочной реакции), добавляют ок. 1 л воды и кипятят до полного растворения. Горячий раствор фильтруют и дают ему остыть. Выделившуюся бариевую соль 3-нитробензойной кислоты отсасывают и разлагают кипячением с HCl (10%). Выпавшую после охлаждения кислоту отсасывают, промывают водой и перекристаллизуют из воды. Бесцветные иглы. Т. п. 141° .

Выход: 18,3 г (54,7%).

25. 4-Нитроацетанилид и 4-нитроанилин

М. в. 180

М. в. 138



Исходные материалы

	г	мл
Ацетанилид	13,5	
H ₂ SO ₄ (1,84)	64,0	
HNO ₃ (1,4)	9,0	
H ₂ SO ₄ (25%)		70,0
Раствор NaOH (10%)		150,0

Посуда

Колба (100)
 Стакан (1500)
 Колба круглодонная (150)
 Холодильник шариковый
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

1) Получение 4-нитроацетанилида

13,5 г хорошо измельченного ацетанилида растворяют в колбе в 48 г H₂SO₄ (1,84) (температура не выше 40°). В охлажденный до 5° раствор медленно приливают при постоянном перемешивании смесь 16 г H₂SO₄ (1,84) и 9 г HNO₃ (1,4). Температура не должна быть выше 15°. Реакционную смесь оставляют на 45 мин. и выливают затем в 1000 мл охлажденной льдом воды. Выпавший 4-нитроацетанилид отсасывают и промывают водой. Т. п. 207°.

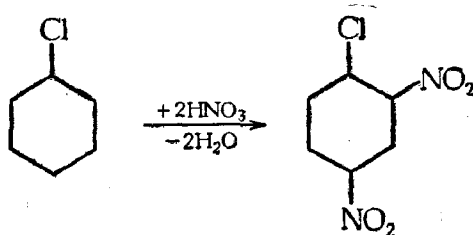
2) Получение 4-нитроанилина

Сырой 4-нитроацетанилид кипятят в круглодонной колбе с обратным холодильником с 70 мл H₂SO₄ (25%) до полного растворения. Горячий раствор фильтруют и подщелачивают раствором NaOH. По охлаждении отсасывают выпавшие кристаллы 4-нитроанилина, промывают их водой и перекристаллизовывают из воды. Т. п. перекристаллизованного 4-нитроанилина 147°.

Выход: (считая на ацетанилид) 10,8 г (78,4%).

26. 2,4-Динитрохлорбензол

М. в. 202



Исходные материалы

	г	мл
Хлорбензол (т.ж. 130—132°)	56,0	
HNO ₃ (1,5)	95,0	
Олеум (7%)	200,0	
Спирт		150,0

Посуда

Колба круглодонная (500)
 Делительная воронка (400)
 Колба (1000)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В круглодонную колбу вносят смесь 95 г HNO_3 (1,5) и 200 г олеума (7%). При постоянном перемешивании, внешнем охлаждении водой и температуре 50—55° в нитрующую смесь приливают небольшими порциями в течение 1 часа 56 г хлорбензола. Смесь нагревают на водяной бане, медленно поднимая температуру до 95°, и поддерживают ее затем 2 часа. Появление маслянистого слоя желтого цвета указывает на образование динитрохлорбензола.

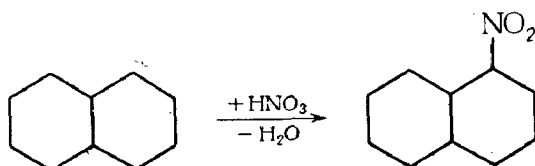
Реакционную смесь переносят в делительную воронку и промывают несколько раз водой до исчезновения в промывных водах кислой реакции (каждый раз по 200 мл горячей воды). Маслянистый слой выливают в 500 мл холодной воды. Затвердевший продукт отсасывают, сушат между листами фильтровальной бумаги и перекристаллизовывают из спирта.

Выход: 78,5 г (77,7%). Из промывных вод можно выделить еще до 21 г продукта.

Динитрохлорбензол представляет собой кристаллические иглы чисто желтого цвета. Т. п. 52°. Легко растворим в спирте, трудно — в воде. Динитрохлорбензол легко вызывает экзему; следует избегать дотрагиваться до него руками.

27. 1-Нитронафталин

М. в. 173



Исходные материалы

	г
Нафталин	12,8
HNO_3 (1,4)	10,5
H_2SO_4 (1,84)	30,0

Посуда

Стакан фарфоровый (100)
Чашка фарфоровая (200)

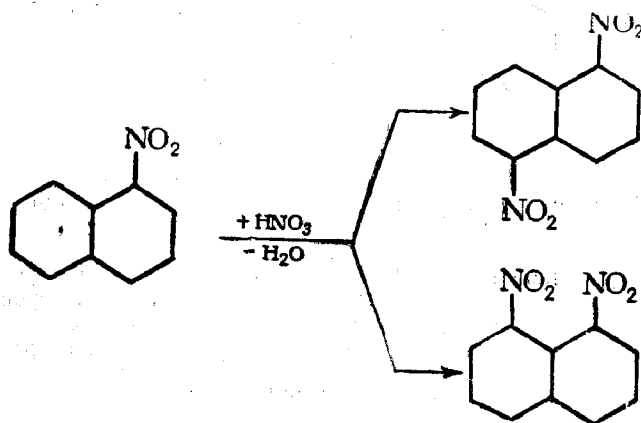
Продолжительность 1 день

В фарфоровом стакане смешивают 10,5 г HNO_3 (1,4) с 30 г H_2SO_4 (1,84) и вносят при механическом перемешивании 12,8 г хорошо измельченного нафталина. Смесь перемешивают сначала 4 часа при 50°, а затем 1 час при 60°.

После охлаждения реакционной массы полученный нитронафталин всплывает на поверхность кислоты в виде пористой лепешки. Лепешку отделяют, несколько раз сплавляют ее с горячей водой для удаления кислот и непрореагировавшего нафталина и затем выливают расплавленный продукт тонкой струей при сильном перемешивании в холодную воду, причем он застывает в виде мелких зерен. Т. п. 61°. Выход: 13 г (75,1%).

28. 1,5- и 1,8-динитронафталин

М. в. 218



Исходные материалы

1-Нитронафталин	43,0
H ₂ SO ₄ (1,84)	285,0
HNO ₃ (1,4)	35,0
Пиридин	—

Посуда

Стакан фарфоровый (500)
 Чашка фарфоровая (1500)
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера
 Воронка для горячего
 фильтрования

Продолжительность 1—2 дня

43 г 1-нитронафталина растворяют в стакане в 215 г H₂SO₄ (1,84) и приливают к раствору из капельной воронки при постоянном механическом перемешивании и охлаждении до 0° 105 г нитрующей смеси, приготовленной из 35 г HNO₃ и 70 г H₂SO₄. Прозрачный, красный первоначально, раствор делается по мере выделения динитронафталина белым и постепенно загустевает. По окончании реакции смесь выливают в воду, промывают нитропродукт сначала декантацией, а затем на воронке Бюхнера до полного удаления кислоты хорошо отсасывают, отжимают и высушивают на пористой тарелке.

Разделение 1,5- и 1,8-изомеров. Высушенную смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов растворяют при нагревании в 6 ч. пиридина и горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. Выделяющийся по охлаждению 1,5-динитронафталин отсасывают, а фильтрат упаривают до трети первоначального объема и выделяют из него таким образом 1,8-динитронафталин.

1,5-Динитронафталин, т. п. 216° (иглы).

1,8-Динитронафталин, т. п. 170° (крупные таблички).

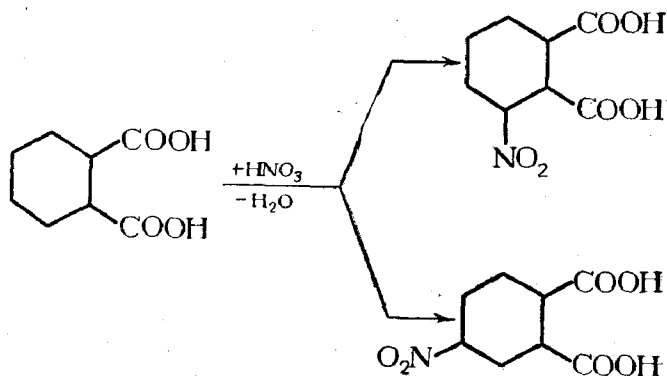
Выход смеси динитронафталинов очень колеблется, но всегда больше получается 1,8-динитроизомера. Разделение сопряжено с значительными потерями. Для получения из динитронафталина сернистых коричневых красителей в разделении изомеров нет необходимости.

29. 1-нитронафталин-6 и 7-сульфокислоты

(см. 1-нафтиламин-6 и 7-сульфокислоты стр. 47)

30. 3- и 4-нитрофталевые кислоты

М. в. 211



Исходные материалы

	г	мл
Фталева кислота	41,5	
H ₂ SO ₄ (1,84)	75,0	
HNO ₃ (1,5)	75,0	
Спирт		200,0
Эфир		500,0
KOH	12,0	
HCl (1,15)		20,0
Раствор Na ₂ CO ₃ (10%)	—	

Посуда

Колба круглодонная (200)
 Колбы (1000, 500, 500)
 Делительная воронка (250)
 Воронка Бюхнера
 Прибор для получения
 HCl (газ)

Продолжительность 2 дня

Смесь 41,5 г фталевой кислоты, 75 г H_2SO_4 (1,84) и 75 г HNO_3 (1,5) нагревают 2 часа в круглодонной колбе на водяной бане.

По охлаждении к реакционной смеси прибавляют 120 мл воды и оставляют ее на холоду 12 час. Выпавший осадок, состоящий из смеси 3- и 4-нитрофталевых кислот, отсасывают, хорошо отжимают и высушивают.

Сухой продукт извлекают эфиром. Эфир отгоняют, остаток после отгонки перекристаллизовывают 3 раза из воды и получают таким образом более трудно растворимую 3-нитрофталевую кислоту (светложелтые призмы). Т. п. 205—207° (с разложением).

Выход: 3-нитрофталевой кислоты 25,4 г (48%).

Водные растворы после перекристаллизации 3-нитрофталевой кислоты содержат 4-нитрофталевую кислоту и некоторое количество 3-нитрофталевой кислоты. Их выпаривают, остаток высушивают при 100°, растворяют в полуторакратном (по весу) количестве спирта, насыщают раствор сухим хлористым водородом и нагревают 3 часа на водяной бане. Полученный раствор выливают в воду и отделяют в делительной воронке выделяющиеся в виде масла эфиры нитрофталевых кислот.

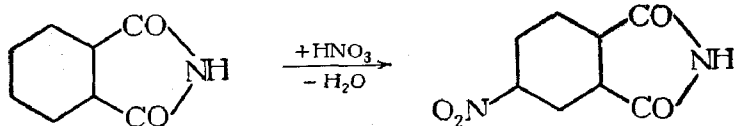
Смесь эфиров промывают раствором Na_2CO_3 (10%), причем нерастворимым остается диэтиловый эфир 4-нитрофталевой кислоты, а кислый эфир 3-нитрофталевой кислоты, образующийся при указанных условиях этерификации, переходит в раствор. После стояния эфир 4-нитрофталевой кислоты затвердевает; перекристаллизованный из спирта он плавится при 34—35°. Для омыления полученного эфира 4-нитрофталевой кислоты его растворяют в 60 мл спирта и смешивают постепенно с раствором 12 г КОН в 10 мл воды. После нагревания на водяной бане (10—15 мин.), отделяют фильтрованием выпавший осадок калиевой соли 4-нитрофталевой кислоты, растворяют его в воде и разлагают HCl (1,15). Выпадающая при подкислении чистая 4-нитрофталевая кислота плавится при 162°.

Выход: 13,7 г (26%).

Примечание. 4-Нитрофталевая кислота получается с гораздо лучшим выходом при омылении 4-нитрофталимида (см. синтез № 31).

31. 4-Нитрофталимид

М. в. 192



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Фталимид	14,7		Колба круглодонная широкогогорлая (250)
H_2SO_4 (1,84)	190,0		Стакан фарфоровый (700)
HNO_3 (1,5)	27,0		Воронка Бюхнера
Спирт		230,0	

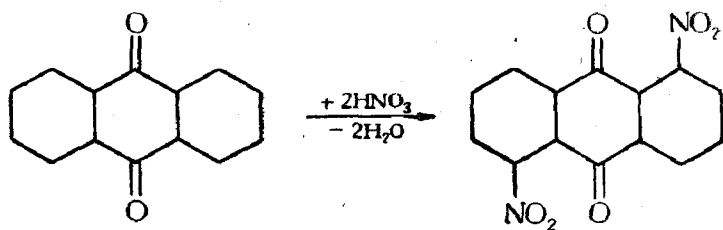
Продолжительность 1 день

190 г H_2SO_4 (1,84) смешивают с 27 г HNO_3 (1,5) и охлаждают смесь до 10°. Охлаждая реакционный сосуд льдом, быстро вносят при хорошем перемешивании 14,7 г фталимида. Раствор оставляют при температуре не выше 20° и через 5 час. выливают его при перемешивании в 450—500 мл смеси воды со льдом.

Выпавшее нитросоединение отсасывают, промывают водой и как можно лучше отжимают. Сырой осадок 4-нитрофталимида перекристаллизовывают из 230 мл спирта. Т. п. 197—198°. Выход: 11,5—14,6 г (60—67%)

32. 1,5-Динитроантрахинон

М. в. 298



Исходные материалы

	г	мл
Антрахинон	10,4	
H ₂ SO ₄ (1,84)	46,0	
HNO ₃ (1,5)	10,5	
Спирт		40,0

Посуда

Стакан фарфоровый (300)
Колба круглодонная (100)
Холодильник шариковый
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4 дня

10,4 г антрахинона растворяют в фарфоровом стакане при слабом нагревании в 46 г H₂SO₄ (1,84), охлажденной до 0°. Полученный раствор при хорошем перемешивании медленно приливают к 10,5 г HNO₃ (1,5), охлаждая стакан льдом. Смесь оставляют на 4 дня (стакан накрывают). Затем реакционную массу выливают в 250 мл ледяной воды и отделяют фильтрованием выпадающий желтый осадок, состоящий из смеси динитроантрахинонов (1,5- 1,6- 1,7- и 1,8-изомеры). Для выделения 1,5-динитроантрахинона промытый и высушенный осадок кипятят в колбе с обратным холодильником с 40 мл спирта. Горячий раствор фильтруют (с отсасыванием); на воронке остается нерастворимый чистый 1,5-динитроантрахинон. Т. п. 420—422°. Выход: 9—10 г (63—70%).

После отгонки спирта из фильтрата можно выделить 2—3 г смеси 1,6- и 1,7-динитроантрахинонов.

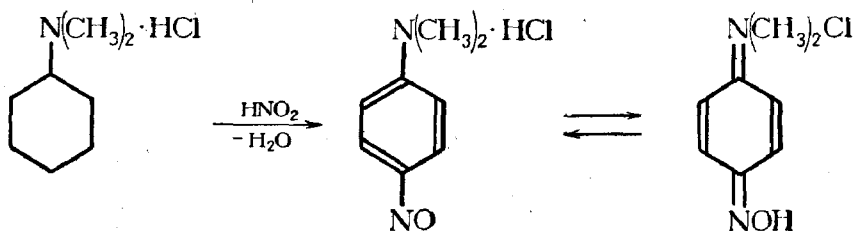
33. 1-Нитро-3,6,8-нафталинтрисульфокислота

(см. 1-амино-3, 6, 8-нафталинтрисульфокислота, стр. 50).

РЕАКЦИЯ НИТРОЗИРОВАНИЯ

34. 4-Нитрозодиметиланилин

М. в. 150.



Исходные материалы

	г	мл
Диметиланилин	24,2	
NaNO ₂	15,0	
HCl (1,19)	50,0	
Спирт		15,0
Раствор Na ₂ CO ₃ (5%)		—
Эфир		50,0

Посуда

Стакан толстостенный (500)
Капельная воронка
Делительная воронка
Воронка Бюхнера

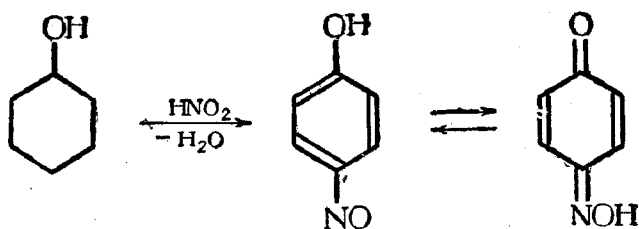
Продолжительность 1 день

50 г HCl (1,19) смешивают в толстостенном стакане с 24,2 г диметиланилина, прибавляют 150—200 г льда и медленно при постоянном перемешивании и температуре не выше 10° приливают из капельной воронки в течение 1—1,5 часа раствор 15 г NaNO₂ в 50 мл воды. Смесь окрашивается в оранжевый цвет, и из нее выпадают желтые кристаллы солянокислого нитрозодиметиланилина. Через 1—2 часа осадок отсасывают, хорошо отжимают, промывают спиртом и высушивают при комнатной температуре. Т. п. 177°. Выход: 34,3 г (89%).

Для выделения свободного основания нитрозодиметиланилина солянокислую соль обрабатывают в делительной воронке раствором Na₂CO₃ (5%) и эфиром. Основание переходит в эфирный слой и может быть получено после отгонки эфира в виде больших зеленых чешуек (т. п. 80°). Основание можно перекристаллизовать из петролейного эфира.

35. 4-Нитрозофенол

М. в. 123



Исходные материалы

	г
Фенол	47,0
NaOH	20,0
NaNO ₂	41,0
H ₂ SO ₄ (1,84)	95,0

Посуда

Стакан толстостенный (2000)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

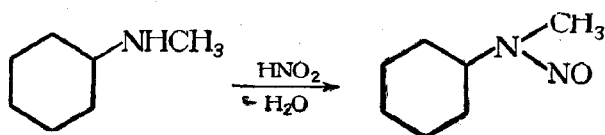
95 г H₂SO₄ (1,84) смешивают в толстостенном стакане с 750 г льда и, постоянно перемешивая, при температуре не выше 1—2° из капельной воронки к ней постепенно приливают раствор 47 г фенола, 20 г NaOH и 41 г NaNO₂ в 500 мл воды.

Раствор фенолята приливают в течение 1—1,5 часа и затем оставляют смесь на 2 часа. Выделившийся нитрозофенол отсасывают, промывают ледяной водой и высушивают при 50—60°.

Перекристаллизованный из воды нитрозофенол (иглы) плавится с разложением при 120—130°. Выход: 42—43 г (67,8—70%).

36. N-Нитрозометиланилин

М. в. 136



Исходные материалы

	г	мл
Метиланилин	21,4	
HCl (1,19)		29,0
NaNO ₂	14,0	
Бензол		40,0

Посуда

Стакан толстостенный (200)
Капельная воронка
Делительная воронка
Прибор для перегонки под вакуумом

Продолжительность 0,5 дня

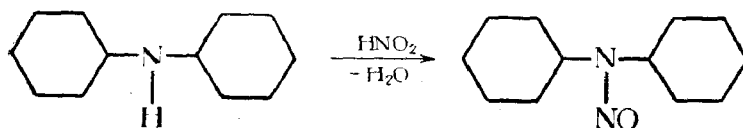
21,4 г метиланилина смешивают в толстостенном стакане с 29 мл HCl (1,19) и 100 г льда. К смеси при хорошем перемешивании приливают из капельной воронки (температура не выше 10°) в течение 5—10 мин. раствор 14 г NaNO₂ в 50 мл воды.

Перемешивание продолжают еще 1 час. Маслянистый слой отделяют в делительной воронке, а водную часть извлекают 2 раза бензолом (по 20 мл каждый раз).

Бензол отгоняют при обыкновенном давлении, а остаток перегоняют под вакуумом. N-нитрозометиланилин получается в виде желтой жидкости. Т. к. 135—137° (13 мм). Выход: 24—26 г (87—93%).

37. N-Нитрозодифениламин

М. в. 198



Исходные материалы

	г	мл
Дифениламин	50,7	
Спирт		250,0
HCl (1,19)		40,0
NaNO ₂	25,0	

Посуда

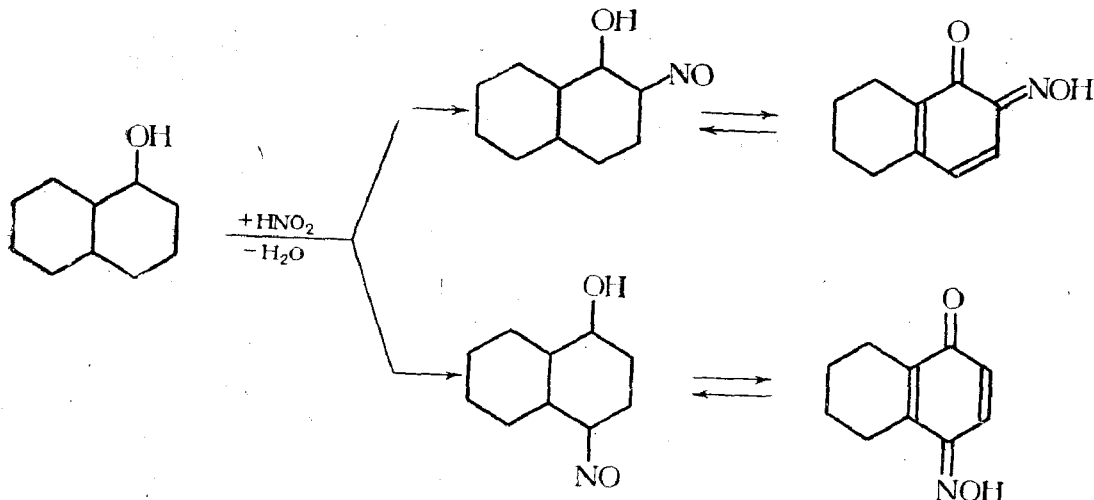
Стакан (400)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 0,5 дня

К охлажденному до 0° раствору 50,7 г дифениламина в 250 мл спирта прибавляют в один прием 35—40 мл HCl (1,19). Тотчас же, прежде чем успеет выделиться солянокислый дифениламин, быстро приливают раствор 25 г NaNO₂ в 35 мл воды и хорошо перемешивают. Выпавший осадок N-нитрозодифениламина отсасывают и перекристаллизовывают из спирта. Т. п. 66—67°. Выход: 45—48 г (76—81%).

38. 2-Нитрозо-1-нафтол и 4-нитрозо-1-нафтол

М. в. 173



Исходные материалы

	г	мл
1-Нафтол	28,8	
ZnCl ₂ (безводный)	28,8	
NaNO ₂	14,5	
Спирт		300,0
KOH	8,6	
HCl (1,19)		60,0

Посуда

Колба круглодонная (500)
Холодильник шариковый
Капельная воронка
Стакан фарфоровый (1000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревают 28,8 г 1-нафтола, 28,8 г безводного ZnCl_2 и 180 мл спирта. К кипящей смеси приливают из капельной воронки раствор 14,5 г NaNO_2 в 60 мл воды и продолжают нагревание 2—3 часа. По охлаждении из раствора выпадает смесь красной цинковой соли 2-нитрозо-1-нафтола и желтых кристаллов 4-нитрозо-1-нафтола. Осадок отсасывают, промывают спиртом, замешивают с небольшим количеством воды (до получения равномерной пасты) и разлагают цинковую соль HCl (1,19). При этом выделяются нитрозосоединения, которые отделяют фильтрованием и тщательно отмы-вают от солей цинка. 1,2- и 1,4-изомеры разделяют переводением их в калийные соли. Для этого смесь нитрозосоединений обрабатывают раство-ром 8,6 г KOH в 90 мл спирта. Калийная соль 1,4-изомера переходит в рас-твор, а калийная соль 1,2-изомера остается в осадке; через несколько часов ее отсасывают, промывают спиртом и растворяют в горячей воде.

При подкислении HCl полученного раствора 2-нитрозо-1-нафтол выпа-дает в виде зеленовато-желтых игл. Т. п. 147—148°.

Выход: 8,6 г (24,8%).

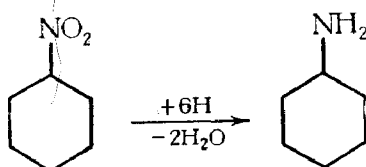
Для выделения 1,4-изомера, остающегося как в маточном растворе после отделения цинковой соли 1,2-изомера, так и в спиртовом фильтрате после отделения калийной соли 1,2-изомера, оба эти раствора разбавляют в отдельности трех-четырекратным количеством воды. Выпадающее из маточника нитрозосоединение быстро отделяют фильтрованием. Разбавлен-ный водой спиртовый раствор калийной соли 4-нитрозо-1-нафтола разла-гают подкислением HCl и отсасывают выделяющееся нитрозосоединение. 4-Нитрозо-1-нафтол может быть перекристаллизован из воды. Т. п. 190° (чешуйки).

Выход: 11,4 г (33%).

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОГРУППЫ

39. Анилин

М. в. 93



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Нитробензол	24,6		Колба круглодонная (500)
Железные стружки (мелкие)	40,0		Холодильник шариковый
HCl (1,19)		4,0	Капельная воронка
Na_2CO_3	3,0		Делительная воронка (500)
NaCl	60,0		Прибор для перегонки с паром
Эфир		200,0	Колба Бюрца (50)

Продолжительность 1 день

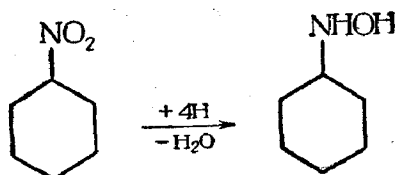
В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 40 г мелких железных стружек, 60 мл воды и 4 мл HCl (1,19). Смесь кипятят 10 мин. (для активации железа) и затем в продолжение 45 мин., при кипении, приливают из капельной воронки, сильно взбалтывая колбу, 24,6 г нитробензола. Происходит сильное разо-гревание: нитробензол восстанавливается до анилина, а железо окисляется до Fe_3O_4 . Нагревание продолжают до тех пор, пока стекающий из холо-

дильника погон не обесцветится и не исчезнет запах нитробензола (2—3 часа). Реакционную смесь подщелачивают 3 г Na_2CO_3 , заменяют обратный холодильник прямым и отгоняют анилин с водяным паром. К полученному отгону прибавляют NaCl (20% по весу от общ.го объема отгона) и извлекают эфиром анилин. Эфирный раствор сушат 3—4 часа прокаленным Na_2SO_4 и после отгонки эфира перегоняют анилин с воздушным холодильником, собирая фракцию от 180 до 185°.

Выход: 17 г (91%).

40. Фенилгидроксиламин

М. в. 109



Исходные материалы

Нитробензол	24,6
NH_4Cl	12,5
Цинковая пыль (85%-ная)	31,0
NaCl	150,0

Посуда

Стакан (1000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В стакане смешивают 12,5 г NH_4Cl , 400 мл воды и 24,6 г нитробензола. При энергичном перемешивании к смеси прибавляют в течение 15—20 мин. 31 г 85%-ной цинковой пыли. По мере того как идет восстановление, температура повышается до 60—65°. Реакция заканчивается через 15 мин. после внесения цинковой пыли (температура перестает повышаться).

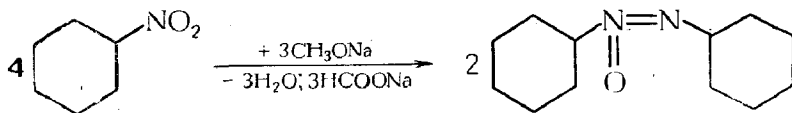
Горячую реакцию массу отсасывают от ZnO . Осадок промывают 50 мл горячей воды; промывную воду присоединяют к основному фильтрату, насыщают полученный раствор NaCl (ок. 150 г) и охлаждают смесью соли и льда. Кристаллы фенилгидроксиламина (длинные светложелтые иглы) отсасывают. Полученный сырой продукт может быть очищен от примеси минеральных веществ растворением в эфире. Т. п. 81°.

Выход: 14—15 г (62—67%).

При хранении фенилгидроксиламин быстро разлагается.

41. Азоксибензол

М. в. 198



Исходные материалы

Нитробензол	12,3	мл
Спирт метиловый	150,0	
NaOH	20,0	
HCl (1,19)	50,0	

Посуда

Колба круглодонная (200)
Холодильник шариковый
Стакан (150)
Воронка Бюхнера

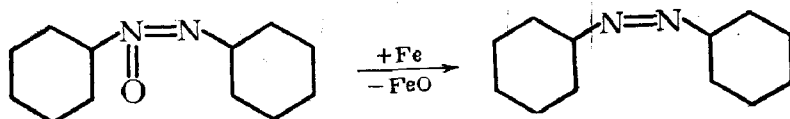
Продолжительность 0,5 дня

12,3 г нитробензола смешивают в колбе со 100 мл метилового спирта и 20 г NaOH и кипятят 6 час. с обратным холодильником на водяной бане. Нагревание прекращают после того, как взятая проба при разбавлении водой перестанет пахнуть нитробензолом. Спирт отгоняют, остаток переносят в стакан, промывают водой и подкисляют HCl. Выделяющееся на дне стакана масло быстро образует кристаллический осадок, который отсасывают и промывают водой. Сырой азоксибензол перекристаллизовывают из метилового спирта. Желтые иглы. Т. п. 36°.

Выход: 19,5—19,8 г (почти количественный).

42. Азобензол

М. в. 182



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Азоксибензол	9,9		Реторта (30—40)
Железные опилки (мелкие)	10,0		Часовое стекло
Спирт		50,0	
Продолжительность 0,5 дня			

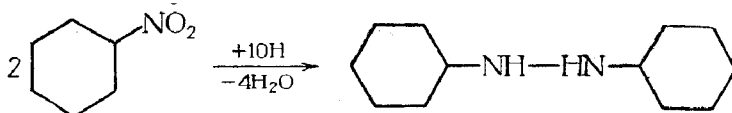
9,9 г чистого сухого азоксибензола тщательно смешивают с 10 г совершенно сухих обезжиренных мелких железных опилок. Смесь нагревают в реторте небольшим пламенем. Образующиеся желтые пары азобензола конденсируются в горле реторты в виде красной жидкости, которую собирают на часовое стекло, где она быстро затвердевает (затвердевающий в горле реторты азобензол можно расплавить нагреванием).

Полученный твердый красный продукт представляет собой совершенно чистый азобензол. Перекристаллизованный из спирта, он плавится при 28°.

Выход: ок. 6 г (62%).

43. Гидразобензол

М. в. 184



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Нитробензол	24,6		Колба круглодонная (750)
NaOH	27,0		Холодильник шариковый
Цинковая пыль	70,0		Воронка Бюхнера
Спирт		500,0	Двухрогий форштосс

Продолжительность 1 день

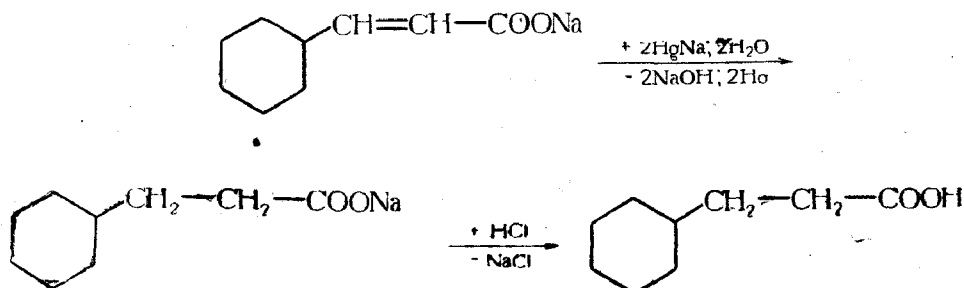
Смесь 24,6 г нитробензола, 27 г NaOH, 100 мл воды и 50 мл спирта загружают в круглодонную колбу, снабженную тонким двухрогим форштоссом, боковая трубка которого соединена резиновой трубкой с обратным холодильником так, чтобы колбу удобно было сильно встряхивать. Через вертикальную трубку форштосса вносят при сильном встряхивании маленькими порциями (по 3—4 г) цинковую пыль (каждый раз после внесения отверстие форштосса закрывают пробкой). Восстановление может проходить очень бурно, поэтому перед каждой новой прибавкой выжидают, пока реакция не ослабеет. Содержимое колбы окрашивается сначала в красный цвет (азобензол), а затем становится светложелтым. Если реакция почему-либо не идет, колбу нагревают на кипящей водяной бане. По окончании восстановления приливают 350 мл спирта и нагревают на водяной бане до кипения. Горячий раствор отделяют фильтрованием от цинковой пыли и промывают осадок 30 мл горячего спирта. После охлаждения фильтрата льдом из него выпадают почти бесцветные кристаллы гидразобензола, которые через 1 час отсасывают, промывают спиртом (50%), хорошо отжимают и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Перекристаллизованный из спирта гидразобензол плавится при 125—126°.

Выход: 15 г (81,5%).

44. Гидрокоричная кислота

М. в. 150



Исходные материалы

	г	мл
Коричная кислота	14,8	
Раствор NaOH (10%)		50,0
Амальгама натрия (2,5%)	300,0	
HCl (1,19)		60,0

Посуда

Стакан толстостенный (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 0,5 дня

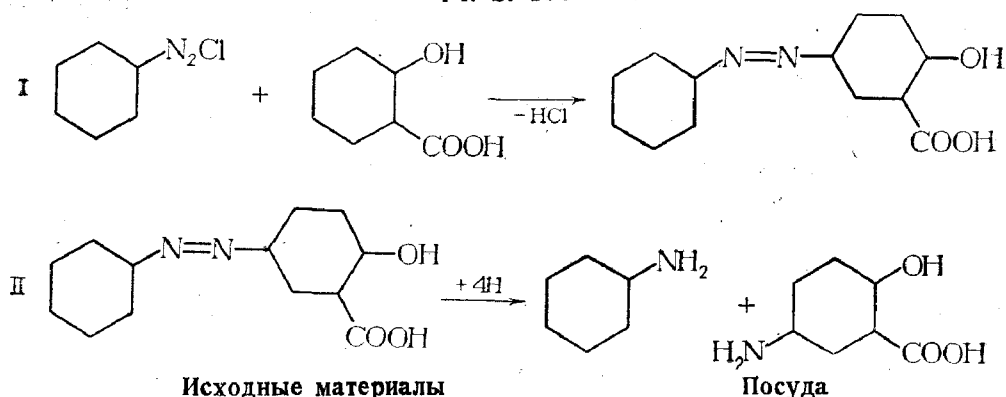
В толстостенный стакан, снабженный механической мешалкой, помещают 14,8 г коричной кислоты и 150 мл воды и приливают небольшой избыток (ок. 50 мл) раствора NaOH (10%). К полученному раствору при хорошем перемешивании прибавляют постепенно, небольшими кусочками, ок. 300 г амальгамы натрия (2,5%). По окончании реакции раствор сливают с ртути и подкисляют HCl, причем гидрокоричная кислота выделяется в виде быстро затвердевающего при охлаждении масла. Продукт перекристаллизовывают из воды. Т. п. 46—47°.

Выход. 10,5—13,5 г (70—90%).

Примечание. Амальгаму натрия готовят внесением небольших кусочков металлического натрия в сухую ртуть. Перед тем как вносить следующую порцию натрия, следует выждать, пока не прореагирует предыдущая. Работать под тягой! Пары ртути очень ядовиты!

45. 4-Аминосалициловая кислота

М. в. 153



Исходные материалы

	г	мл
Анилин	18,6	
HCl (1,19)		125,0
NaNO ₂	14,0	
Na ₂ CO ₃	6,0	
Салициловая кислота	27,6	
Раствор NaOH (36%)		113,0
Na ₂ S ₂ O ₄	80,0	

Посуда

Стакан толстостенный (300)
Воронка Бюхнера
Прибор для перегонки с паром

Продолжительность 1 день

1) Получение азокрасителя

18,6 г анилина растворяют в смеси 45 мл HCl (1,19) и 45 мл воды. К охлажденному до 0° раствору приливают при хорошем перемешивании раствор 14 г NaNO₂ в 40 мл воды (температура не выше 2°). Через 10 мин. после конца диазотирования избыток HCl удаляют осторожным внесением Na₂CO₃ (ок. 4 г), причем раствор должен все же давать слабокислую реакцию (конго).

Раствор диазосоединения приливают к охлажденному до 0° раствору 27,6 г салициловой кислоты в 33 мл NaOH (36%) и 67 мл воды, к которому добавлено еще 2 г Na₂CO₃ (температура не выше 5°).

Через 2 часа выпавший моноазокраситель отделяют фильтрованием.

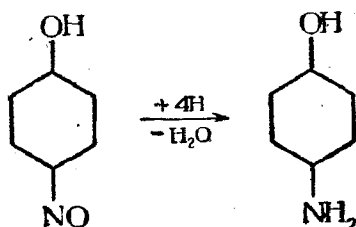
2) Восстановление моноазокрасителя

Отфильтрованный влажный краситель замешивают с 80 мл раствора NaOH (36%) и нагревают до 80°. При этом осадок полностью растворяется. В раствор при хорошем размешивании и температуре 80—90° в течение 15 мин. вносят 80 г Na₂S₂O₄. Обесцвечивание смеси указывает на полноту восстановления. Если окраска не исчезает, то прибавляют еще немного Na₂S₂O₄. Образовавшийся анилин отгоняют с водяным паром. Содержимое перегонной колбы фильтруют через складчатый фильтр и горячий фильтрат подкисляют под тягой HCl (1,19) до слабокислой реакции (ок. 80 мл HCl), причем из него начинает выпадать 4-аминосалициловая кислота. Через 12 час. осадок отсасывают, промывают и сушат при 100—110°. Т. п. 280°.

Выход: 26—28 г (85—91%).

46. 4-Аминофенол

М. в. 109



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
4-нитрозофенол	43,0		Стакан (300)
Раствор NaOH (20%)		70,0	Воронка Бюхнера
Na ₂ S·9H ₂ O	65,0		Аппарат Киппа (для CO ₂)
Раствор BaCl ₂ (10%)		—	
Раствор виннокаменной кислоты (10%)		—	

Продолжительность 2 дня

Полученный из 47 г фенола сырой 4-нитрозофенол (см. синтез № 35, стр. 32) размешивают в стакане с 35 мл воды и добавляют 70 мл раствора NaOH (20%). Смесь хорошо размешивают 20 мин. и постепенно приливают к ней горячий раствор Na₂S, приготовленный из 65 г Na₂S·9H₂O и 65 мл воды (температура не выше 40—50°). Смесь нагревают 30 мин. на водяной бане (температура раствора не выше 50°). По окончании восстановления охлаждают до 30° и нейтрализуют свободную щелочь, пропуская в раствор ток CO₂. Для определения конца нейтрализации к небольшой пробе приливают раствор BaCl₂ (10%), несколько капель фенолфталеина и 1—2 капли раствора виннокаменной кислоты (10%) — исчезновение окраски служит указанием на отсутствие NaOH. По окончании нейтрализации стакан закрывают и оставляют на ночь. Кристаллы 4-аминофенола отсасывают, промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе. Т. п. 178—186°.

Выход: 26,6—28,7 г (70—75%).

4-Аминофенол очень легко окисляется. На этом свойстве основано применение его для крашения мехов и как проявителя в фотографии (родинал). Его N-метилловый эфир (метол) служит также хорошим проявителем.

4-Аминофенол можно получить восстановлением 1,4-нитрофенола FeSO₄. Для этого растворяют 13,9 г 1,4-нитрофенола в смеси 50 мл NH₄OH (25%) и 50 мл воды. Приготовленный раствор понемногу вносят при постоянном помешивании в кипящий раствор 195 г FeSO₄ в 400 мл воды.

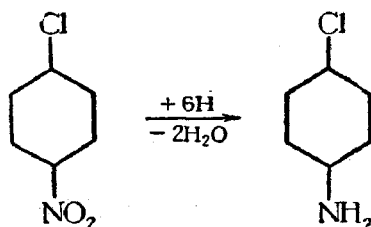
Смесь все время должна оставаться щелочной, для чего прибавляют постепенно еще 100 мл NH₄OH (25%). Раствор отделяют фильтрованием от бурого осадка, который промывают небольшим количеством воды. Фильтрат упаривают до четверти первоначального объема, охлаждают и отсасывают выпадающие кристаллы. Препарат перекристаллизовывают из возможно меньшего количества воды.

Выход: 8—9 г (80%).

С хорошим выходом 4-аминофенол может быть получен перегруппировкой фенолгидроксилана при помощи серной кислоты.

47. 4-Хлоранилин

М. в. 128



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
4-Нитрохлорбензол	15,7		Колба круглодонная (500)
Железные опилки	30,0		Воронка Бюхнера
Уксусная кислота (40%)		4,0	Прибор для перегонки с паром
Na ₂ CO ₃	2,5		

Продолжительность 2 дня (1 день)

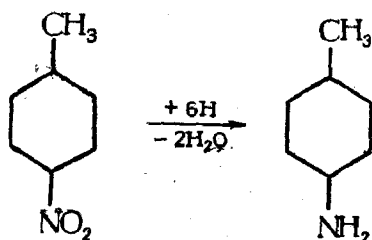
В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, приливают 140 мл воды и 4 мл уксусной кислоты (40%). Смесь нагревают до кипения и при энергичном перемешивании вносят в 3—4 приема 30 г обезжиренных железных опилок. Через 15 мин. при продолжающемся кипячении и перемешивании прибавляют постепенно 15,7 г 4-нитрохлорбензола. Восстановление ведут обычно около 1 часа; конец его устанавливают, нанося каплю реакционной смеси на фильтровальную бумагу: в том случае, если восстановление прошло полностью, вытек на фильтровальной бумаге должен быть бесцветным. Охладив реакционную смесь до 70—75°, в нее прибавляют 2,5 г Na_2CO_3 и нагревают до кипения еще 15 мин. Полученный 4-хлоранилин отгоняют с водяным паром, причем муфту холодильника наполняют горячей водой (4-хлоранилин плавится при 70° и может забить трубку холодильника). Приемник, в который был собран отогнанный 4-хлоранилин, оставляют на ночь, затем осадок отсасывают и сушат при 50°. Т. п. 70°.

Выход: 9,4 г (74%).

Примечание. Проведение пробы на вытек см. стр. 109.

48. 4-Толуидин

М. в. 107



Исходные материалы

	г	мл
4-Нитротолуол	54,8	
Железные опилки (мелкие)	60,0	
HCl (1,19)		5,0
Na_2CO_3	5,0	

Посуда

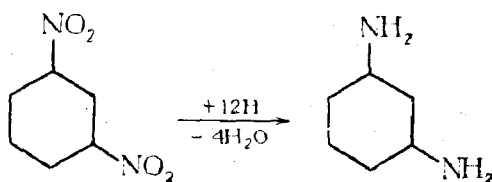
Колба круглодонная трехгорлая (1000)
Холодильник шариковый
Прибор для перегонки с паром

Продолжительность 1 день

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вносят 60 г мелких, обезжиренных железных опилок и 475 мл воды. Пускают в ход мешалку, при слабом нагревании приливают 5 мл HCl (1,19) и постепенно вносят через третье, закрывающееся пробкой горло колбы 54,8 г 4-нитротолуола, регулируя скорость его прибавления так, чтобы реакция протекала все время при 90°. Нагревание продолжают до тех пор, пока взятая проба после подкисления и разбавления водой не перестанет пахнуть нитротолуолом. Затем к реакционной смеси прибавляют 5 г Na_2CO_3 и перегоняют 4-толуидин с водяным паром. Если отогнанный 4-толуидин чист, то он быстро закристаллизовывается; загрязненный продукт получается в виде масла, которое для очистки перегоняют с воздушным холодильником. Т. к. 198°; т. п. 45°. Выход: 35 г (84%).

49. 1,3-Фенилендиамин

М. в. 108



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Динитробензол	8,4	
Железные опилки (мелкие)	56,0	
HCl (1,19)		4,0
Na ₂ CO ₃	3,0	

Колба круглодонная трех-
горлая (250)
Холодильник шариковый
Воронка Бюхнера
Чашка фарфоровая

Продолжительность 2 дня

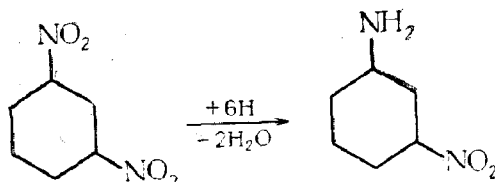
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вносят 56 г мелких, обезжиренных железных опилок, 80 мл воды и 4 мл HCl (1,19).

При энергичном перемешивании смесь нагревают до 100—110° и при кипении небольшими порциями (по 0,5 г), с промежутками по 2—3 мин., прибавляют 8,4 г динитробензола, следя за тем, чтобы образующаяся в момент внесения нитросоединения пена не выбрасывалась из колбы. Кипячение продолжают еще 5—10 мин., прибавляя в колбу, в случае сильного испарения жидкости, воду для сохранения первоначального объема. К горячему, окрашенному в слабокоричневый цвет, но быстро темнеющему раствору прибавляют 2—3 г Na₂CO₃ (до сильнощелочной реакции) и кипятят несколько минут до полного осаждения железа. Проба раствора не должна давать черного осадка после прибавления Na₂S. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, а раствор упаривают на водяной бане до трети первоначального объема и оставляют его кристаллизоваться при 0° (лучше при —10°), внося для затравки кристалл 1,3-фенилендиамина. Выпавшие бесцветные, но быстро темнеющие на воздухе кристаллы отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Т. п. 63°. Качество препарата может быть улучшено перегонкой его под вакуумом (5—10 мм). Свободное основание кристаллизуется с 1/2 мол. воды.

Выход: 4,8 г (89%).

50. 3-Нитроанилин

М. в. 138



Исходные материалы

Посуда

	г
1,3-Динитробензол	16,8
Na ₂ S · 9H ₂ O	42,0

Стакан фарфоровый (400)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, нагревают 100 мл воды и вносят при 85° и энергичном перемешивании 16,8 г 1,3-динитробензола. В полученную эмульсию приливают из капельной воронки в продолжение 10 мин. раствор 42 г Na₂S · 9H₂O в 40 мл воды, причем динитробензол частично восстанавливается и превращается в 3-нитроанилин.

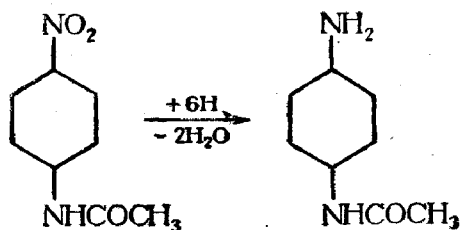
Реакцию считают законченной, когда проба при действии раствора FeSO₄ или CuSO₄ дает на фильтровальной бумаге черное пятно. Если это окрашивание не исчезает 20 сек., смесь тотчас же охлаждают до 20° внесением 100 г льда и через 3—4 часа отсасывают выпавший 3-нитроанилин.

Сырой 3-нитроанилин перекристаллизовывают из воды. Т. п. 112°.

Выход: 9,2 г (67%).

51. N-Ацетил-1,4-фенилендиамин

М. в. 150



Исходные материалы

	г	мл
4-Нитроацетанилид	18,0	
Железные опилки (мелкие)	27,5	
Уксусная кислота (40%)		17,0
Раствор Na_2CO_3 (10%)		—
Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$		—

Посуда

Стакан фарфоровый (200)
Чашка фарфоровая (100)
Воронка Бюхнера

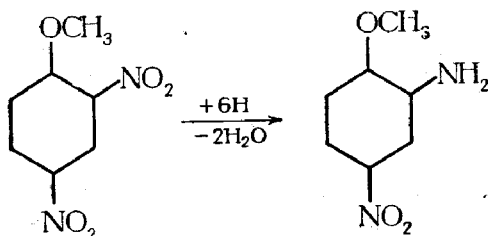
Продолжительность 1 день

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, вносят 27,5 г мелких железных опилок, 17 мл уксусной кислоты (40%) и 50 мл воды и смесь нагревают в течение нескольких минут до кипения. Затем при энергичном перемешивании и непрерывном нагревании вносят небольшими порциями 18 г 4-нитроацетанилида. Скорость прибавления регулируют так, чтобы проба жидкости на фильтровальной бумаге давала бы все время бесцветное пятно. Смесь кипятят еще 10 мин., все время добавляя испаряющуюся воду, затем охлаждают до 70° и осторожно нейтрализуют раствором Na_2CO_3 (10%) до слабощелочной реакции. Для полного осаждения железа к реакционной смеси приливают раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ до тех пор, пока проба на фильтровальной бумаге не будет более давать темного пятна при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Выпавшее железо и окись железа отсасывают и раствор упаривают на голом огне до объема 40 мл. При охлаждении N-ацетил-1,4-фенилендиамин выкристалливывается в виде прекрасных длинных игл, хорошо кристаллизующихся из воды.

Выход: 8,2 г (54,7%).

52. 2-Амино-4-нитроанизол

М. в. 168



Исходные материалы

	г	мл
Динитроанизол	9,9	
Спирт		40,0
NH_4OH (25%)		10,0
H_2S (газ)		

Посуда

Колба (150)
Аппарат Киппа (для H_2S)
Воронка Бюхнера (маленькая)

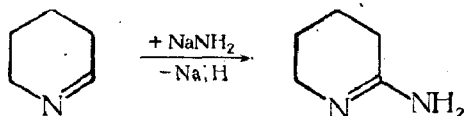
Продолжительность 1 день

9,9 г динитроанизола растворяют при нагревании в 40 мл спирта. Раствор быстро охлаждают (часть продукта при этом выпадает), прибавляют 5—10 мл NH_4OH (25%) и при нагревании на водяной бане пропускают H_2S . После того как первоначально темный цвет раствора станет светлым, восстановление заканчивают. Реакционную смесь разбавляют 200 мл воды, отсасывают выпадающий в виде желтых хлопьев осадок 2-амино-4-нитроанизола, промывают его водой и сушат при 60—70°. Т. п. 113—114°. Выход: ок. 4 г (47,8%).

Примечание. Восстановление динитроанизола Na_2S дает меньшие выходы 2-амино-4-нитроанизола. Операцию проводят под хорошей тягой.

53. 2-Аминопиридин

М. в. 94



Исходные материалы

	г	мл
Пиридин	15,8	
Ксилол		50,0
NaNH_2	16,0	
Раствор Na_2CO_3 (10%)	35,0	
Бензол	—	

Посуда

Колба круглодонная (150)
Холодильник шариковый
Делительная воронка (150)
Колба перегонная (саблеобразная)
Хлоркальциевая трубка с CaCl_2

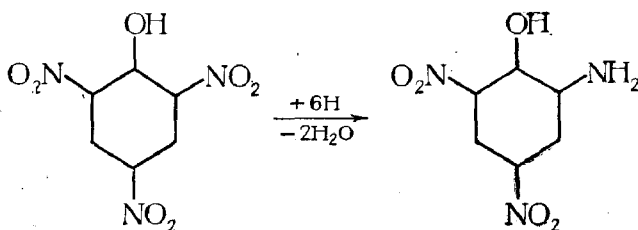
Продолжительность 1 день

15,8 г высушенного над KOH и свежеперегнанного пиридина смешивают с 50 мл высушенного над металлическим натрием ксилола и 16 г растертого под ксилолом NaNH_2 . Смесь нагревают 7 час. на масляной бане при 145—150° в колбе с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. Охладив реакционную массу, к ней осторожно приливают 35 мл холодного раствора Na_2CO_3 (10%), взбалтывают в делительной воронке и отделяют водный слой от ксилола. Водный раствор еще несколько раз извлекают бензолом, присоединяют бензольные вытяжки к основному ксилольному раствору и сушат их над KOH . После отгонки растворителей аминопиридин перегоняют под вакуумом из саблеобразной колбы. Т. к. 96° (13 мм).

Аминопиридин, перекристаллизованный из лигронна, плавится при 57°. Выход: 9,4—11,1 г (50—59%).

54. Пикраминовая кислота

М. в. 199.



Исходные материалы

	г
Пикриновая кислота	11,5
Na_2CO_3	3,5
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20,0
HCl (1,19)	17,0
NaCl	4,0

Посуда

Стакан фарфоровый (250)
2 капельные воронки
Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 1 день

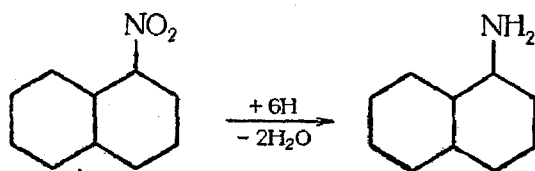
В фарфоровом стакане, снабженном механической мешалкой, при 50° растворяют 11,5 г пикриновой кислоты и 3,5 г Na_2CO_3 в 120 мл воды. По окончании выделения CO_2 к раствору при хорошем размешивании приливают из капельной воронки в течение получаса раствор 20 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл воды и одновременно из другой капельной воронки раствор 9 г HCl (1,19) в 30 мл воды. Приливание кислоты регулируют так, чтобы оно закончилось минутой позже, чем приливание раствора Na_2S . Реакционную смесь продолжают перемешивать без нагревания еще полчаса и оставляют на 12 час. Выпавший осадок натриевой соли пикраминовой кислоты отсасывают, промывают 10 мл насыщенного раствора NaCl и растворяют в 200 мл воды.

Полученный раствор фильтруют и выливают тонкой струей при хорошем перемешивании в нагретую до 90° смесь 8 мл HCl (1,19) с 40 мл воды. Чистую пикраминовую кислоту отсасывают через 12 час., промывают небольшим количеством воды, тщательно отжимают и сушат при 80°. Т. п. 168°.

Выход: 8,3 г (83%).

55. 1-Нафтиламин

М. в. 143



Исходные материалы

	г	мл
1-Нитронафталин	17,5	
Железные опилки	20,0	
HCl (1,19)		1,0

Посуда

Стакан фарфоровый (200)
Прибор для перегонки
с перегретым паром
Колба Клайзена (50)

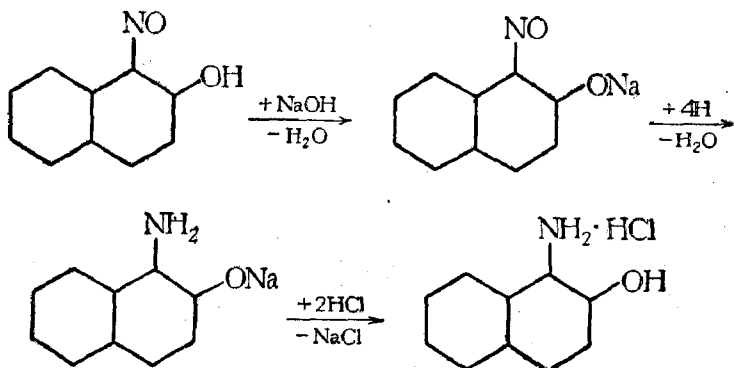
Продолжительность 1 день

В фарфоровый стакан, снабженный механической мешалкой, вносят 20 г железных опилок, 100 мл воды и 1 мл HCl (1,19). Смесь нагревают и, хорошо размешивая, при 50° прибавляют небольшими порциями в течение 2 час. 17,5 г 1-нитронафталена (температура не выше 50°). Нагревание продолжают еще полчаса, реакционную смесь подщелачивают Na_2CO_3 и отгоняют 1-нафтиламин с перегретым до 250° водяным паром. По охлаждении отгона 1-нафтиламин отделяют от воды фильтрованием или декантацией, сплавляют и сушат при 110°. Для дальнейшей очистки 1-нафтиламин можно перегнать под вакуумом. Т. п. 50°.

Выход: 11 г (76,9%).

56. 1-Амино-2-нафтол

М. в. 159



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
1-Нитрозо-2-нафтол	17,3		Стакан фарфоровый (1000)
Раствор NaOH (20%)		110,0	Стакан (1000)
Na ₂ S ₂ O ₄ (85%-ный, технический)	45,0		Воронка Бюхнера
HCl (1,19, техническая)		150,0	
Эфир	—		

Продолжительность 2 дня (1 день)

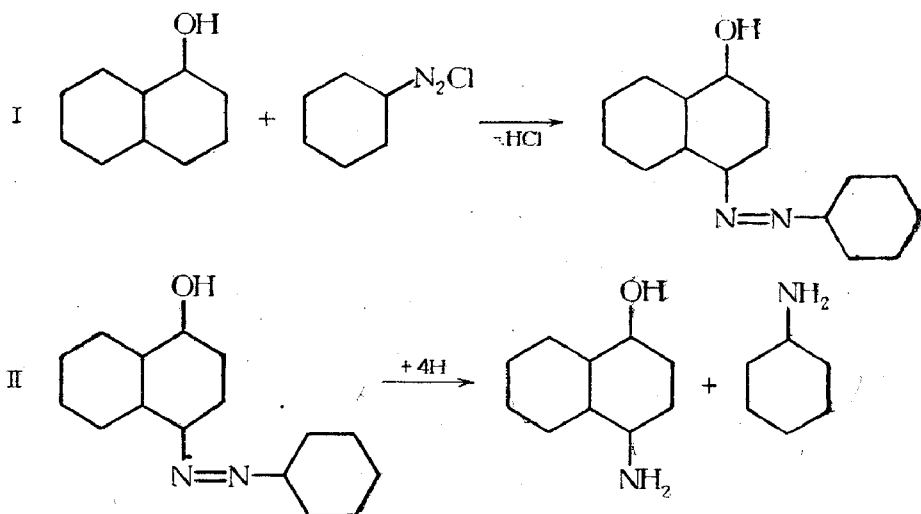
В фарфоровый стакан, снабженный механической мешалкой, помещают 17,3 г 1-нитрозо-2-нафтола, 110 мл воды и 25 мл раствора NaOH (20%), размешивают до почти полного растворения нитрозосоединения (ок. 30 мин.) и добавляют еще 85 мл раствора NaOH (20%). Раствор нагревают до 35° и вносят при постоянном перемешивании 45 г технического Na₂S₂O₄ (85%-ного). Температура реакционной смеси медленно поднимается до 60—65°, и через полчаса после внесения Na₂S₂O₄ восстановление заканчивается (раствор должен стать совершенно прозрачным и светложелтым). Реакционную смесь охлаждают до 20° льдом и приливают к ней при перемешивании 40 мл технической HCl (1,19). Выпавший белый осадок 1-амино-2-нафтола как можно быстрее отсасывают, тщательно отжимают и переносят в фарфоровый стакан, содержащий 180 мл воды и 20 мл HCl (1,19).

Смесь тщательно перемешивают, нагревают в течение 10 мин. до 85—90° и продолжают перемешивание при этой температуре 1 час. Горячую смесь фильтруют (с отсасыванием), фильтрат охлаждают до 35—40° и красный раствор приливают, пропуская его через складчатый фильтр, к 90 мл HCl (1,19). Через 2—3 часа выпавшую солянокислую соль 1-амино-2-нафтола отсасывают, промывают HCl (20%), а затем эфиром и сушат на воздухе.

Выход: 13—14,5 г (66—74%).

57. 1,4-Аминонафтол

М. в. 159



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Анилин	9,2		2 стакана фарфоровых (250)
HCl (1,19)		175,0	Стакан фарфоровый (400—450)
NaNO ₂	7,2		Колба (300)
1-Нафтол	14,5		Воронка Бюхнера
Раствор NaOH (10%)		320,0	
Na ₂ S ₂ O ₄ (85%-ный, технический)	40,0		
Раствор Na ₂ SO ₃ (1%)	—		

Продолжительность 1 день

9,3 г анилина растворяют в фарфоровом стакане (250) в смеси 38 мл HCl (1,19) и 150 г мелкого льда и прибавляют раствор 7,2 г NaNO₂ в 40 мл воды. Полученное диазосоединение вливают тонкой струей при энергичном размешивании в охлажденный льдом до 0—5° раствор 14,5 г 1-нафтола в 70 мл NaOH (10%) и 150 мл воды. Через 3 часа после окончания сочетания выпавший бензол-азо-1-нафтол отсасывают, промывают 100 мл воды и хорошо отжимают.

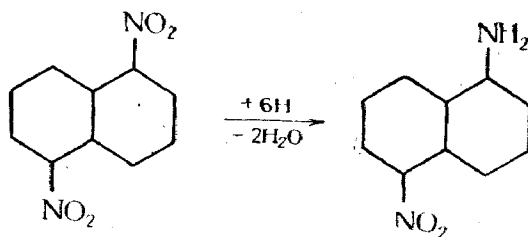
Сырой бензол-азо-1-нафтол помещают в фарфоровый стакан (400), снабженный механической мешалкой, растворяют в 250 мл NaOH (10%) и к полученному темнокрасному раствору прибавляют при энергичном перемешивании 40 г технического Na₂S₂O₄ (85%). Смесь размешивают ок. 1,5 часа, причем температура поднимается до 50° и раствор постепенно обесцвечивается, а на его поверхности всплывает маслянистый слой анилина. Внесением 50 г льда смесь охлаждают до 20° и приливают к ней при перемешивании 46 мл HCl (1,19). Выпадающий осадок 1,4-аминонафтола быстро отсасывают и промывают водой, содержащей SO₂. Быстро темнеющий на воздухе осадок переносят в колбу, обрабатывают смесью 200 мл воды и 3 мл HCl (1,19) и нагревают 45 мин. при хорошем перемешивании. 1,4-Аминонафтол почти полностью переходит в раствор; его отделяют фильтрованием от нерастворимого осадка (2,5—3 г), охлаждают фильтрат до 25° и осаждают солянокислую соль 1,4-аминонафтола прибавлением 88 мл HCl (1,19). Через 2—3 часа светлосерый осадок отсасывают, промывают HCl (15%) и высушивают на пористой тарелке.

Выход: 10,3—11,2 г (65—74%).

Примечание. Для получения воды, содержащей SO₂, раствор Na₂SO₃ (1%) подкисляют HCl (1%) до слабокислой реакции.

58. 1-Амино-5-нитронафталин

М. в. 188.



Исходные материалы

	г	мл
1,5-Динитронафталин	10,9	
Спирт		55,0
NH ₄ OH (25%)		17,0
HCl (20%)		28,0
H ₂ S(газ)		

Посуда

Колба круглодонная (150)
Аппарат Киппа (для H₂S)
Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 1 день

10,9 г 1,5-динитронафталена растворяют в 55 мл спирта, добавляют к раствору 7 мл NH₄OH (25%) и насыщают его H₂S до тех пор, пока привес не будет равен 4,6—4,7 г (ок. 3 г-мол H₂S на 1 г-мол динитронафталена).

Раствор разбавляют водой, осадок отсасывают и обрабатывают 28 мл HCl (20%). Полученный раствор солянокислого аминонитронафталена отделяют фильтрованием от непрореагировавшего динитронафталена и выделяют основание прибавлением 10 мл NH₄OH (25%). Красные иглы; т. п. 118—119°, 1-амино-5-нитронафталин удобнее всего выделять в форме сернокислой соли.

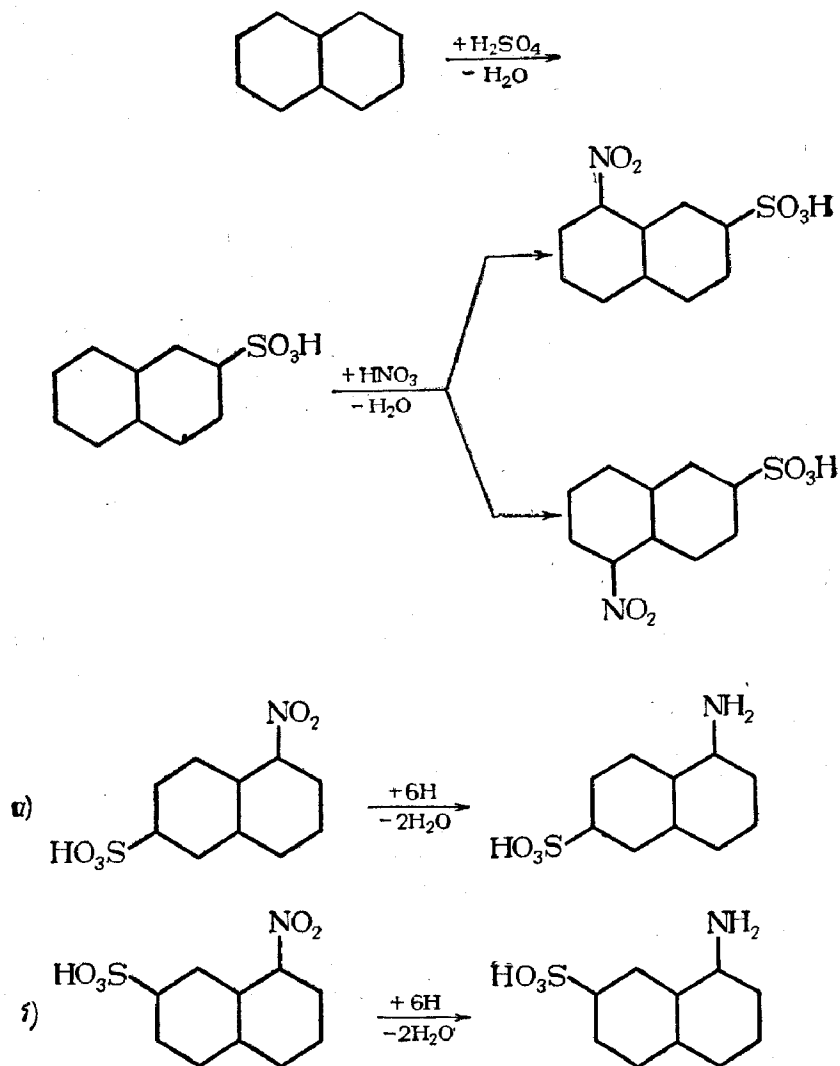
Выход: 5,2 г (55%).

59. 1-Нафтиламин-6 и 7-сульфоокислоты

(кислоты Клеве)

М. в. 223

1) Получение 1-нитронафталин-6-сульфоокислоты и 1-нитронафталин-7-сульфоокислоты



Исходные материалы

Посуда

Нафталин	128,0	Стаканы фарфоровые
H_2SO_4 (1,84)	206,0	(4000, 1000 и 300)
H_2SO_4 (85%)	150,0	Капельная воронка
HNO_3 (90%)	103,0	Воронка Бюхнера (большая)
MgCO_3	45,0	
CaCO_3	320,0	

Продолжительность 2 дня

В фарфоровом стакане (1000), снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, расплавляют 128 г нафталина и при 165° и непрерывном перемешивании приливают в течение полчаса 206 г H_2SO_4 (1,84). Нагревание продолжают полчаса при той же температуре, охлаждают до 60° и разбавляют реакционную смесь 150 г H_2SO_4 (85%). Продолжая

перемешивание, в загустевшую массу при 55° приливают из капельной воронки 103 г HNO₃ (90%), причем смесь очень быстро становится жидкой и температуру можно снизить, не боясь затвердевания, сначала до 25°, а затем и до 10—15° (температура 55° слишком высока для нитрования).

Прибавление HNO₃ заканчивают в течение 2,5 час., реакцию смесь оставляют на 12 час. и затем выливают ее в 2 л воды.

К полученному кислому раствору нитронафталинсульфокислот добавляют 45 г MgCO₃ (количество, достаточное для перевода свободных сульфокислот в их магниевые соли) и нейтрализуют H₂SO₄ внесением CaCO₃ (ок. 320 г) до исчезновения кислой реакции (конго), отсасывают выпавший CaSO₄ и промывают его холодной водой, а фильтрат, содержащий магниевые соли нитронафталинсульфокислот, не выделяя их из раствора, восстанавливают железом (см. ниже).

2) Получение 1-нафтиламин-6 и 7-сульфокислот

Исходные материалы		Посуда
г	мл	
Магниевые соли нитронафталинсульфокислот		Стакан фарфоровый (200)
Железные опилки	320,0	Воронка Бюхнера
Уксусная кислота (40%)	20,0	Чашка фарфоровая (2000)
NaCl	100,0	Капельная воронка
MgCO ₃	50,0	
HCl (1,19)	150,0	
H ₂ SO ₄ (40%)	—	

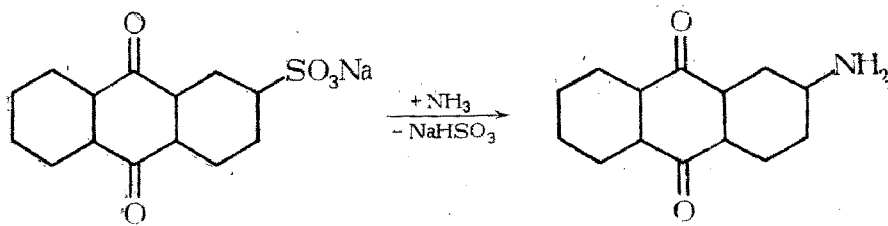
Продолжительность 1 день

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и капельной воронкой, помещают 320 г железных опилок, 20 мл уксусной кислоты (40%) и 500 мл воды и при хорошем перемешивании сильно кипятят смесь 5 мин. Раствор магниевых солей нитронафталинсульфокислот подкисляют H₂SO₄ (40%) до слабокислой реакции (конго) и приливают его затем в продолжение часа к смеси железа, уксусной кислоты и воды, которую продолжают все время нагревать до температуры кипения и непрерывно перемешивать. После прибавления нитросульфокислот реакцию смесь кипятят до полного обесцвечивания (0,5—1 час) и нейтрализуют ее затем MgCO₃ до слабой, но ясно щелочной реакции (лакмус). Выпавшие гидраты окиси железа отделяют фильтрованием и промывают, а фильтрат вместе с промывными водами упаривают в фарфоровой чашке до объема ок. 1 л, затем добавляют 300 мл насыщенного раствора NaCl и оставляют на холоду 12 час. Выпавший осадок, представляющий собой труднорастворимую натриевую соль 1-нафтиламин-7-сульфокислоты, отсасывают, а 1,6-кислоту выделяют из маточного раствора в свободном состоянии, подкисляя его HCl (1,19). 1-Нафтиламин-6-сульфокислота выпадает лишь после стояния в продолжение 2—3 дней.

Выход: 1-нафтиламин-7-сульфокислоты 70 г (28%). 1-Нафтиламин-6-сульфокислоты 80 г (36%).

60. 2-Аминоантрахинон

М. в. 223



Исходные материалы

Аппаратура и посуда

	г	мл
Натриевая соль 2-антрахиносulфо-кислоты	31,0	
NH ₄ OH (25%)	400,0	
CaCl ₂ (безводный)	25,0	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	40,0	
HCl (5%)		200,0

Автоклав вращающийся
 Стакан (1000)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

Во вращающемся автоклаве нагревают 10 час. при 190—195° смесь 31 г натриевой соли 2-антрахиносulфо-кислоты, 400 г NH₄OH (25%), 25 г безводного CaCl₂ и 40 г MgCl₂·6H₂O (давление поднимается до 44 ат).

После охлаждения содержимое автоклава выливают, смывают автоклав небольшим количеством воды и фильтруют окрашенную в красный цвет реакцию смесь.

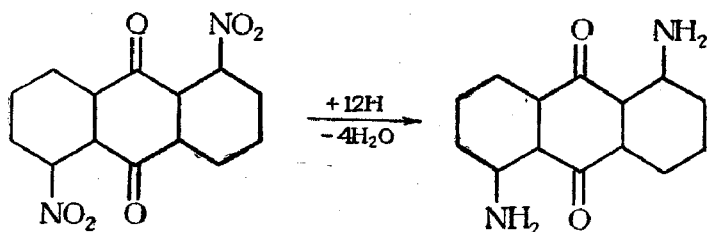
Осадок кипятят с 200 мл HCl (5%), отсасывают нерастворимый в разбавленной кислоте аминоантрахинон и тщательно промывают его водой. Полученный 2-аминоантрахинон сушат при 90°.

Выход: 12,5 г (56%).

2-Аминоантрахинон может быть перекристаллизован из большого количества нитробензола; в этом случае он получается в виде мелких красных игл с т. п. 302°. Его ацетильное производное плавится при 262°.

61. 1,5-Диаминоантрахинон

М. в. 238



Исходные материалы

Посуда

	г
1,5-Динитроантрахинон	9,9
Na ₂ S	28,0

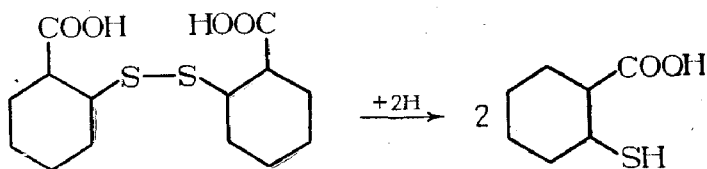
Колба круглодонная (1500)
 Воронка Бюхнера (маленькая)
 Стакан (150)

Продолжительность 1 день

9,9 г хорошо измельченного 1,5-динитроантрахинона размешивают с 60 мл воды и полученную взвесьвливают в профильтрованный раствор 28 г Na₂S в 100 мл воды. К образовавшейся темной, тягучей массе приливают 800 мл кипящей воды и смесь 30 мин. нагревают в круглодонной колбе до кипения. По охлаждении из раствора выпадает красный осадок 1,5-диаминоантрахинона, его отсасывают, промывают 500 мл воды и сушат при 100—110°. Т. п. выше 300°. Выход: 7 г (91%).

62. Тиосалициловая кислота

М. в. 154



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Дитиосалициловая кислота	15,3	
Цинковая пыль	14,0	
Уксусная кислота (техническая, 95—98%)		150,0
Раствор NaOH (25%)		28,0
HCl (1,19)		20,0

Колба круглодонная (300)
 стакан фарфоровый (1000)
 Холодильник шариковый
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

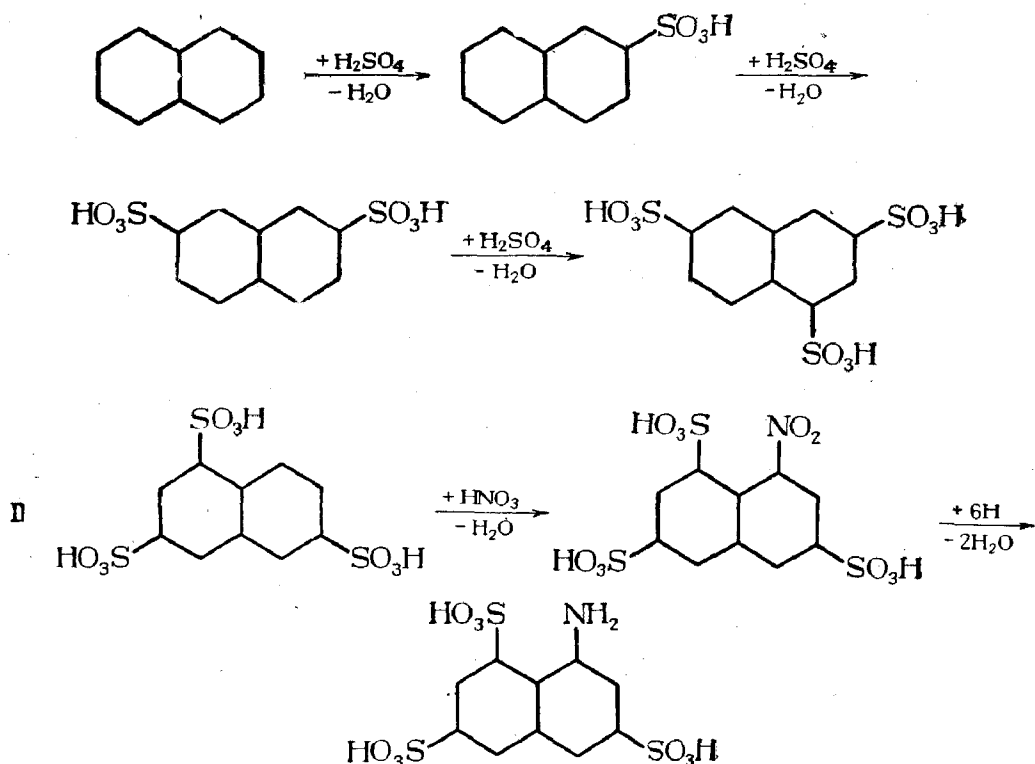
В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, вносят 15,3 г дитиосалициловой кислоты, 14 г цинковой пыли, 150 мл технической уксусной кислоты, (95—98%) и смесь кипятят 4 часа. Реакционную массу охлаждают, выпавший осадок отсасывают, промывают водой, переносят в фарфоровый стакан, размешивают со 100 мл воды и нагревают до кипения. Горячий раствор сильно подщелачивают 28 мл раствора NaOH (25%), кипятят еще 20 мин. и отделяют фильтрованием от нерастворимого осадка.

Раствор подкисляют HCl (конго). Осадок тиосалициловой кислоты отсасывают, промывают водой и сушат при 100—110°. Т. п. 162—163°.

Выход: 11—13 г (73—86%).

63. 1-Амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислота

М. в. 383



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Нафталин	128,0	
Моногидрат	260,0	
Олеум (60%)	420,0	
HNO ₃ (1,4)	103,0	
Железные опилки	180,0	
CaCO ₃	50,0	
HCl (15%)		500,0
H ₂ SO ₄ (1,84)	40,0	
NaCl	200,0	

Стаканы фарфоровые
 (5000, 1000 и 500)
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера (большая)

Продолжительность 2 дня

1) Получение 1,3,6-нафталинтрисульфокислоты

В фарфоровом стакане (1000), прикрытом крышкой с отверстиями для мешалки, термометра и капельной воронки, расплавляют 128 г нафталина и при 165° в течение 10 мин. приливают из капельной воронки при хорошем перемешивании 260 г моногидрата. Температуру снижают до 125° и продолжают нагревание при непрерывном перемешивании 3,5—4 часа. К реакционной массе приливают затем 420 г олеума (60%), причем температура может подняться до 140°, и нагревают еще 6 час. при 170°.

2) Получение 1-нитро-3,6,8-нафталинтрисульфокислоты

Реакционную массу охлаждают до 15°, стакан помещают в сосуд со льдом и из капельной воронки постепенно в течение 3 час. приливают 103 г HNO_3 (1,4). Температура не должна быть выше 15—20°. Смесь оставляют на 10 час. при 25°, после чего выливают в 1,5 л воды; при этом выделяется большое количество окислов азота и раствор разогревается до 70—80° (*тяга!*).

(3) Получение 1-амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислоты

Водный кислый раствор нитросульфокислоты охлаждают до 0° внесением 1,5 кг льда и при непрерывном перемешивании вносят в него в один прием 180 г железных опилок. Смесь непрерывно перемешивают 8 час. (нужно следить за тем, чтобы вначале температура сильно не поднималась, под конец реакции она может повыситься до 50°). По окончании восстановления жидкость нагревают в фарфоровом стакане (5000) до 70°, сливают раствор с непрореагировавшего железа и выделяют 1-амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислоту прибавлением NaCl (20% по весу от объема раствора). Через 10 час. выпавший осадок отсасывают и промывают 500 мл HCl (15%).

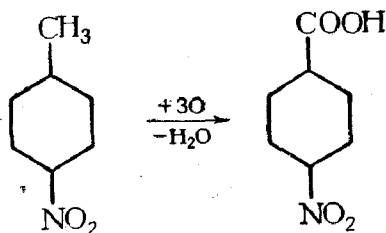
Осадок растворяют при нагревании в 1000 мл воды, нейтрализуют CaCO_3 (ок. 50 г), отделяют фильтрованием раствор от выпавшего CaSO_4 и гидратов окиси железа и осаждают из фильтрата 1-амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислоту добавлением 150 г NaCl и 40 г H_2SO_4 (1,84). Через 6 час. осадок отсасывают и отжимают.

Выход: ок. 50% (ок. 200 г сухой кислоты, отвечающей 34 г NaNO_2)

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ

64. 4-Нитробензойная кислота

М. в. 167



Исходные материалы

4-Нитротолуол
 H_2SO_4 (70%)
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Раствор Na_2CO_3 (10%)
 HCl (1,19)

Посуда

2	Стакан фарфоровый (200)
13,7	Колба круглодонная (500)
55,0	Воронка Бюхнера
31,0	Прибор для перегонки
—	с паром
—	

Продолжительность 1 день

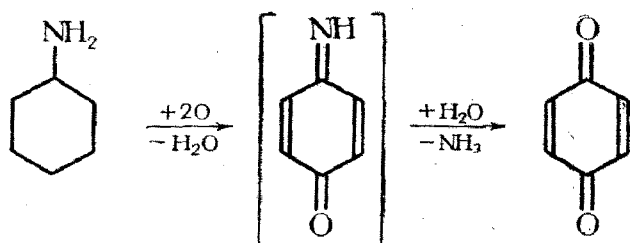
В фарфоровый стакан, снабженный механической мешалкой и термометром, вносят смесь 55 г H_2SO_4 (70%) и 13,7 г 4-нитротолуола.

Стакан нагревают на водяной бане до 80—90°, пускают в ход мешалку и постепенно прибавляют 31 г измельченного $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем скорость его внесения регулируют так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 80—90°. Смесь нагревают еще час при 90°, переносят в колбу и отгоняют непрореагировавший нитротолуол с водяным паром. После охлаждения содержимое колбы застывает в густую зеленую массу, представляющую собой загрязненные солями хрома кристаллы 4-нитробензойной кислоты. Кристаллы отсасывают и растворяют в растворе Na_2CO_3 (10%). Раствор натриевой соли нитробензойной кислоты отделяют фильтрованием от $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и разлагают прибавлением HCl (1,19). Выпавшую чистую 4-нитробензойную кислоту отсасывают, промывают и сушат при 100—110°. Т. п. 238°.

Выход: 8,5—10,9 г (57,4—65,6%).

65. 1,4-Бензохинон

М. в. 108



Исходные материалы

	г	мл
Анилин	23,0	
H_2SO_4 (чистая, 1,84)		100,0
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70,0	
Эфир		1000,0

Посуда

Стакан фарфоровый (100)
Прибор для перегонки с паром
Колба круглодонная (500)
Воронка Бюхнера
Капельная воронка

Продолжительность 2 дня

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, растворяют 23 г анилина в смеси 100 мл чистой H_2SO_4 (1,84) и 500 мл воды. Раствор охлаждают льдом до 0° и при хорошем перемешивании приливают к нему из капельной воронки раствор 30 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 75 мл воды (температура не выше 10°).

Реакционную смесь оставляют на ночь в холодном месте. На следующее утро приливают к ней при той же температуре раствор 40 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 120 мл воды. Через 6 час. темнокоричневый раствор фильтруют (с отсасыванием) и осадок промывают небольшим количеством воды.

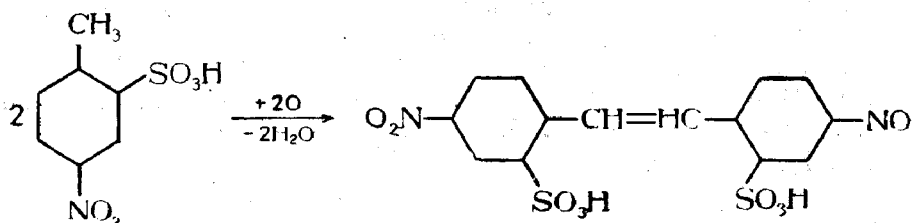
Фильтрат извлекают два раза эфиром (по 500 мл на каждое извлечение). Эфир отгоняют, остаток соединяют с осадком на фильтре и перегоняют с водяным паром. 1,4-Бензохинон перегоняется в виде прекрасных золотисто-желтых кристаллов. Его отделяют фильтрованием и сушат в эксикаторе. Т. п. 116°.

Выход: 14—16 г (52,4—60%).

1,4-Бензохинон можно получить в совершенно чистом состоянии, перекристаллизовав его из эфира.

66. 4,4'-Динитrostильбен-2,2'-дисульфокислота

М. в. 430



Исходные материалы

	г
Натриевая соль 4-нитро- толуол-2-сульфокислоты	23,9
Na ₂ CO ₃	7,0
Раствор NaOH (35%)	66,0
Раствор NaOCl (5%)	240,0
NaCl	40,0
Раствор NaCl (30%)	—

Посуда

2
 стакан фарфоровый (500)
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

23,9 г натриевой соли 4-нитротолуол-2-сульфокислоты растворяют в фарфоровом стакане при нагревании до 60° в растворе 7 г Na₂CO₃ в 70 мл воды, фильтруют и разбавляют 200 мл воды. В нагретый до 50° раствор при хорошем перемешивании приливают в течение получаса из капельной воронки 23 г раствора NaOH (35%), а затем в продолжение 3 час. смесь 240 г раствора NaOCl (5%) и 43 г раствора NaOH (35%). Температура смеси не должна быть выше 60°. Раствор оставляют при 55° 4 часа*, охлаждают до 15°, прибавляют 40 г NaCl и оставляют на ночь.

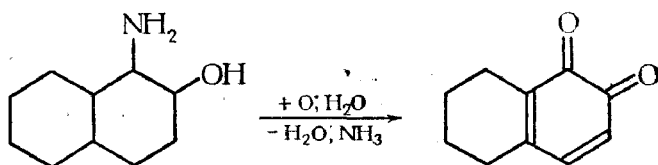
Желтый, кристаллический осадок натриевой соли 4,4'-динитrostильбен-2,2'-дисульфокислоты отсасывают, промывают небольшим количеством раствора NaCl (30%) и сушат при 100—110°.

Выход: 14,2 г (58,8%).

67. 1,2-Нафтохинон

(β-нафтохинон)

М. в. 158



Исходные материалы

	г	мл
Солянокислая соль 1-амино-2-нафтола	9,8	
HCl (1,19)		10,0
FeCl ₃ ·6H ₂ O	28,0	

Посуда

Стакан (500)
 Колба (500)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В колбе нагревают 300 мл воды, подкисленной 1 мл HCl (1,19) и при 35° быстро растворяют 9,8 г чистой солянокислой соли 1-амино-2-нафтола, раствор фильтруют, помещают в колбу и за один прием при энергичном переме-

* Раствор должен до конца давать реакцию на свободный хлор с иодкрахмальной бумагой.

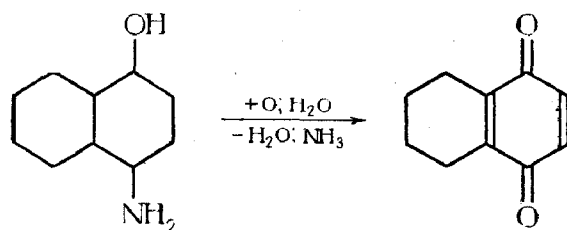
шивании приливают окисляющий раствор, приготовленный растворением 28 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды и 9 мл HCl (1,19). Растворение проводят при нагревании и затем раствор охлаждают внесением 20—30 г льда. Сразу же после прибавления окислителя выпадает объемистый желтый кристаллический осадок 1,2-нафтохинона, его отсасывают, хорошо промывают водой, переносят в стакан, размешивают для лучшей промывки с 200 мл воды, нагретой до 30° , и вновь отсасывают. 1,2-Нафтохинон сушат при комнатной температуре. Желтые иглы. Т. п. $145\text{--}147^\circ$.

Выход: 7,4 г (93%).

68. 1,4-Нафтохинон

(α -нафтохинон)

М. в. 158



Исходные материалы

	г	мл
Солянокислая соль		
1,4-аминонафта	9,8	
H_2SO_4 (1,84)	26,0	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10,0	
Эфир		200,0

Посуда

2 колбы (500)
Воронка Бюхнера
Воронка для горячего
фильтрования

Продолжительность 1 день

В колбе размешивают несколько минут смесь 9,8 г чистой солянокислой соли, 1,4-аминонафта и 250 мл воды, нагретой до 30° . После растворения большей части продукта добавляют 26 г H_2SO_4 (1,84) и смесь нагревают до кипения, пока не растворится вся выпавшая в осадок сернокислая соль амина. Розоватый горячий раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования в колбу с раствором 10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 150 мл воды. Сильным взбалтыванием колбы хорошо смешивают оба раствора; 1,4-нафтохинон немедленно выделяется в виде массы желтых игл.

После охлаждения до 25° осадок отсасывают, промывают и сушат при 50° . Неочищенный продукт плавится при $124\text{--}125^\circ$.

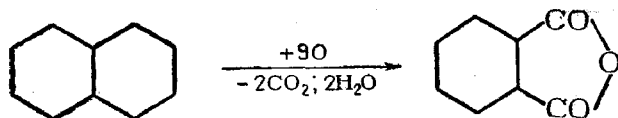
Выход: 7,5—7,8 г (95—98%).

1,4-Нафтохинон очищают, растворяя его при нагревании на паровой бане в 200 мл эфира. Раствор взбалтывают 10 мин. с костяным углем, отделяют фильтрованием уголь и нерастворимые примеси, отгоняют часть эфира и дают затем при охлаждении и стоянии выкристаллизоваться 1,4-нафтохинону. Яржжелтые призмы. Т. п. $124\text{--}125^\circ$.

Выход: очищенного 1,4-нафтохинона 6,3 г (80%).

69. Фталевый ангидрид

М. в. 148



Исходные материалы

Нафталин
Моногидрат
HgSO₄

г
128,0
222,0
64,0

Посуда

Реторта (300)
Воронка Бюхнера
Стакан (500)

Продолжительность 1 день

128 г нафталина и 64 г HgSO₄ растворяют при нагревании в 222 г моногидрата. Раствор переносят в реторту и постепенно нагревают. Окисление начинается ок. 250°. Из потемневшего раствора нафталинсульфокислоты выделяются SO₂ и CO₂ (*тяга*).

Температуру повышают до 280—300° и нагревают до полного затвердения реакционной массы. Полученная фталевая кислота или ее ангидрид, а также часть „сульфопталевой“ кислоты отгоняются вместе с H₂SO₄ и выделяющимися газами. Фталевая кислота, собранная в приемник, почти нацело выделяется при охлаждении и может быть отделена от жидкой части отгона фильтрованием.

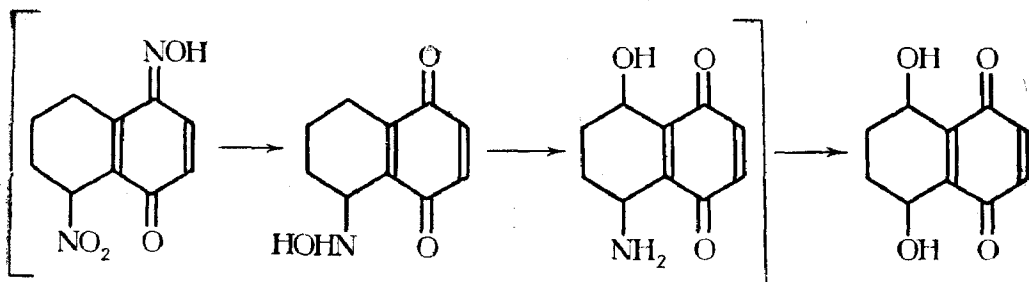
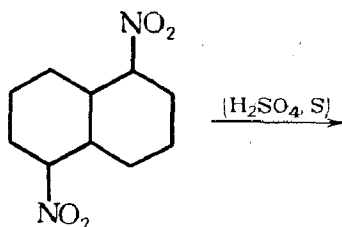
Выход: в лаборатории очень колеблется и редко превышает 50% (считая на нафталин).

Примечание. Фталевую кислоту получают в технике окислением нафталина кислородом воздуха в присутствии катализатора (V₂O₅) при 400—410°.

70. Нафтазарин

(5,8-диокси-1,4-нафтохинон)

М. в. 190



Исходные материалы

1,5-Динитронафталин
Моногидрат
Серный цвет
Олеум (40%)

г
21,8
440,0
11,0
110,0

Посуда

Колба (500)
Стакан фарфоровый (200)
Чашка фарфоровая (2000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

В колбу помещают 440 г моногидрата и растворяют в нем 21,8 г хорошо измельченного 1,5-динитронафталина.

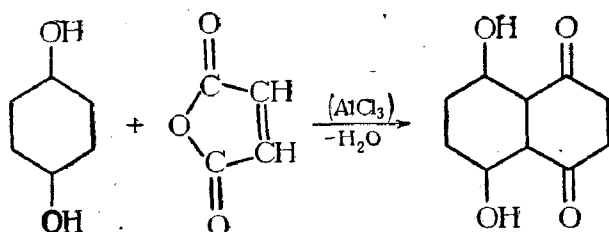
В полученный раствор приливают при перемешивании синий раствор S₂O₈* (температура не выше 40—45°). Полученный темнооранжевый раствор

* Приготавливают непосредственно перед внесением, растворяя 11 г серного цвета в 110 г олеума (40%).

нафтазарина, который должен окрашиваться при разбавлении водой в синий цвет, выливают на 1 кг толченого льда, добавляют еще лед или воду до получения раствора чисто синего цвета и отделяют фильтрованием выделившуюся серу. Фильтрат нагревают в фарфоровой чашке до тех пор, пока цвет его не станет буро-красным. По охлаждении из раствора выпадают буро-красные кристаллы нафтазарина. Осадок отсасывают, промывают и высушивают. Перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты нафтазарин получается в виде призматических буро-красных кристаллов.

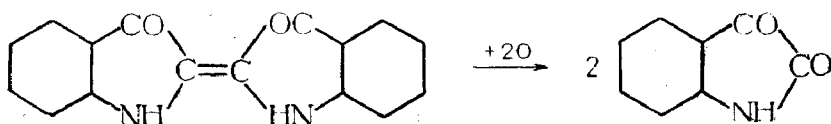
Выход: колеблется и не превышает 50%.

Долгое время нафтазарину приписывали строение 7,8-диокси-1,4-нафтохинона. В 1928 г. Цалп и Охварт синтезировали это соединение из гидрохинона и малеинового ангидрида и окончательно установили его строение.



71. Изатин

М. в. 147



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Индиго	26,2		Колба (1000)
HNO ₃ (1,35)	23,0		Воронка Бюхнера
Раствор КОН (5%)		130,0	Чашка фарфоровая (500)
HCl (20%)		30,0	

Продолжительность 1 день

26,2 г индиго хорошо замешивают в фарфоровой чашке с 40 мл кипящей воды, переливают горячую смесь в колбу (чашку споласкивают 10 мл кипящей воды) и постепенно, в течение 20 мин. при хорошем перемешивании приливают 23 г HNO₃ (1,35), следя за тем, чтобы реакция не проходила слишком бурно. Смесь нагревают до кипения 2 мин., добавляют 550 мл воды и снова нагревают, причем находящийся в осадке изатин растворяется. Горячий раствор фильтруют и дают ему охладиться. Выпадающий из фильтрата в виде масла изатин быстро затвердевает, его отсасывают и промывают водой.

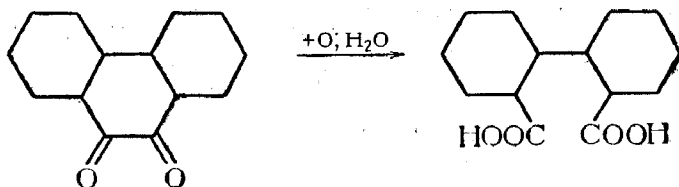
Выход: 11,7—13 г (40—45%).

Для очистки полученный изатин растворяют на холоду в 130 мл раствора КОН (5%) и раствор постепенно подкисляют HCl (20%). Сначала начинают выпадать темноокрашенные примеси. Время от времени в течение подкисления берут пробы, фильтруют их и наблюдают цвет фильтрата. Когда последний станет чисто желтым и из него при дальнейшем подкислении будет выделяться осадок чисто красного цвета, раствор фильтруют (с отсасыванием), темный осадок отбрасывают, а из фильтрата осаждают чистый изатин дальнейшим прибавлением HCl (20%).

Изатин можно перекристаллизовать из спирта. Т. п. 200—202° (призмы).

72. Дифеновая кислота

М. в. 242



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Фенантренхинон	41,6		Стакан фарфоровый (200)
$K_2Cr_2O_7$	170,0		Колба круглодонная (2000)
H_2SO_4 (1,84)	250,0		Воронка Бюхнера
Раствор $NaHSO_3$ (36%)		45,0	Холодильник шариковый
HCl (1,19)	—	—	
Раствор Na_2CO_3 (15%)	—	—	
Na_2CO_3	—	—	

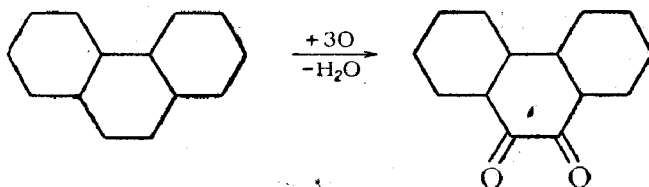
Продолжительность 1 день

41,6 г фенантренхинона растворяют в растворе $NaHSO_3$ (36%), разлагают бисульфитное соединение прибавлением Na_2CO_3 до слабощелочной реакции и выпавший осадок отделяют фильтрованием. Сырую пасту вносят в смесь 170 г $K_2Cr_2O_7$, 250 г H_2SO_4 (1,84) и 500 мл воды и нагревают в колбе с обратным холодильником до тех пор, пока окрашенный осадок (хинон) не сделается бесцветным. По охлаждении осадок отсасывают, растворяют в растворе Na_2CO_3 (15%) и фильтруют. Дифеновую кислоту выделяют из фильтрата подкислением HCl. Дифеновая кислота может быть перекристаллизована из воды. Т. п. 228—229° (листочки).

Выход: 33,5 г (69%).

73. Фенантренхинон

М. в. 208



Исходные материалы

Посуда

	г	
Фенантрен	17,8	Чашка фарфоровая (200)
H_2SO_4 (1,84)	180,0	Воронка Бюхнера
$K_2Cr_2O_7$	108,0	
Раствор $NaHSO_3$ (36%)	—	

Продолжительность 1 день

В фарфоровой чашке растворяют при нагревании 54 г $K_2Cr_2O_7$ в 250 мл воды и осторожно прибавляют 180 г H_2SO_4 (1,84).

В раствор небольшими порциями вносят 17,8 г фенантрена, причем происходит бурная реакция — фенантрен плавится, жидкость сильно вспенивается и зеленеет. По окончании реакции смесь слегка подогревают и осторожно при перемешивании прибавляют еще 54 г хорошо истолченного $K_2Cr_2O_7$. Смесь нагревают до кипения 0,5—1 час.

По охлаждении добавляют 400 мл воды, отсасывают окрашенный в желто-красный цвет осадок и промывают его водой.

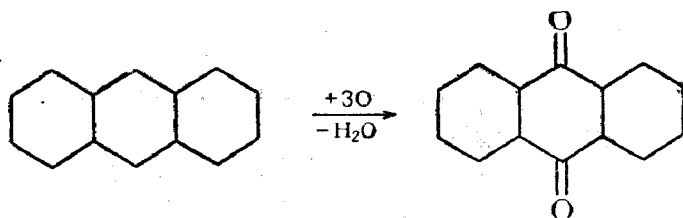
Для выделения фенантренихиона осадок обрабатывают при 50° раствором NaHSO_3 (36%). Фенантренихин в форме бисульфитного соединения переходит в раствор, его отделяют фильтрованием от окрашенных в темный цвет примесей и разлагают прибавлением H_2SO_4 (1,84) и небольшого количества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Фенантренихин осаждается из раствора в виде тонких желтых волокнистых игл. Его отсасывают, промывают и высушивают при 100—110°. Т. п. 205°.

Выход: 10,6 г (51%).

74. Антрахинон

М. в. 208

1-й способ



Исходные материалы

Антрацен
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 H_2SO_4 (1,84)
 H_2SO_4 (50%)

г
 35,6
 73,0
 75,0
 215,0

Посуда

Стакан фарфоровый (1000)
 Прибор для перегонки
 с перегретым паром
 Воронка Бюхнера
 Капельная воронка

Продолжительность 1 день

35,6 г возогнанного, еще сырого антрацена, замешивают в фарфоровом стакане с мешалкой с 700 мл воды и 73 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Смесь нагревают до 80° и при хорошем перемешивании приливают из капельной воронки в течение 6 час. 215 г H_2SO_4 (50%). Затем нагревают еще 2 часа до кипения, добавляя испаряющуюся воду. По охлаждении осадок отсасывают и хорошо промывают. Полученный антрахинон содержит много примесей. Для очистки его высушивают, измельчают и нагревают *под тягой* при 120° с двухкратным по весу количеством H_2SO_4 (1,84) до прекращения выделения SO_2 (обычно ок. 3 час.). Массу охлаждают до 80° и при этой температуре приливают к ней по каплям в продолжение 1 часа количество воды, необходимое для разбавления H_2SO_4 до концентрации, равной 30%. Выделившийся антрахинон, после охлаждения, отсасывают, тщательно промывают водой и перегоняют с перегретым водяным паром при 240—260°. Зеленовато-желтый порошок. Т. п. 286°.

Выход: 37,5 г (90%).

2-й способ

Исходные материалы

Антрацен 17,8
 Уксусная кислота (ледяная) 1200,0
 CrO_3 75,0

Посуда

Колба круглодонная (1000)
 Стакан фарфоровый (2000)
 Холодильник шариковый
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера

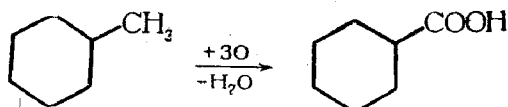
Продолжительность 1 день

17,8 г тонко измельченного антрацена растворяют в 600 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят в колбе с обратным холодильником, прибавляя по каплям в течение часа 75 г CrO_3 , растворенных в 400 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь выливают в 150 мл воды, отсасывают желтый осадок, промывают его водой, сушат и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

Выход: 16,6—17,6 г (80—85%).

75. Бензойная кислота

М. в. 122



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Толуол	9,2		Колба круглодонная
KMnO_4	32,0		трехгорлая (1000)
HCl (1,19)		10,0	Холодильник шариковый
			Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 1 день

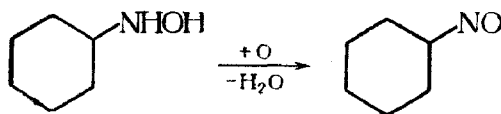
В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, нагревают до 95° смесь 9,2 г толуола и 700 мл воды. При хорошем перемешивании постепенно вносят 32 г хорошо измельченного KMnO_4 и кипятят реакционную смесь до полного обесцвечивания (4—5 час.). Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, осадок MnO_2 промывают небольшим количеством горячей воды, а фильтрат, содержащий калийную соль бензойной кислоты, подкисляют HCl .

После охлаждения выпавшую бензойную кислоту отделяют фильтрованием и сушат при $80\text{—}90^\circ$. Т. п. $120\text{—}121^\circ$.

Выход: 10,2 г (83,3%).

76. Нитрозобензол

М. в. 107



Исходные материалы

Посуда

	г	
Фенилгидроксиламин	10,9	Стакан (1000)
H_2SO_4 (1,84)	20,0	Колба круглодонная (750)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	11,0	Воронка Бюхнера
		Прибор для перегонки с паром

Продолжительность 1 день

К охлажденной льдом смеси 20 г H_2SO_4 (1,84) и 160 мл воды прибавляют при энергичном перемешивании 10,9 г свежеприготовленного фенилгидроксиламина и затем сразу приливают раствор 11 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 550 мл воды. Выделяющийся в виде желтых хлопьев нитрозобензол отсасывают и промывают.

вают водой. Осадок переносят в колбу и перегоняют нитрозобензол с водяным паром. Переходящие с паром капли зеленого масла застывают уже в холодильнике в виде белых кристаллов, которые удаляют стеклянной палочкой. Кристаллы нитрозобензола отсасывают, хорошо отжимают и высушивают в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Перекристаллизованный из спирта нитрозобензол довольно стоек и плавится при 68° .

Выход: 5,5—7,0 г (50—65%).

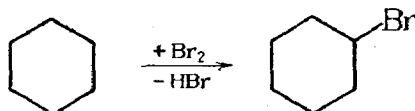
Все нитрозопроизводные в твердом состоянии бесцветны и зеленого или синего цвета в расплавленном состоянии или в парах. Твердая бесцветная форма является димером, который деполимеризуется при растворении или нагревании и переходит в окрашенную мономерную форму.

Таким образом, нитрозогруппа является одним из самых интенсивных хромофоров.

РЕАКЦИИ ВВЕДЕНИЯ ГАЛОИДА И ЗАМЕЩЕНИЯ ЕГО НА ДРУГИЕ ГРУППЫ

77. Бромбензол

М. в. 157



Исходные материалы

Посуда

Бензол	78,0
Бром	166,0
Железные опилки (крупные)	2,0

Колба круглодонная (500)
с обратным холодиль-
ником и капельной во-
ронкой (желательно
все на шлифах)
Прибор для перегонки с паром
Делительная воронка
Колба Вюрца

Продолжительность 2 дня

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, верхний конец которого соединен изогнутой трубкой с наполненным водой сосудом для поглощения HBr , наливают 78 г бензола и прибавляют 2 г крупных железных опилок. Из капельной воронки приливают при хорошем перемешивании 166 г брома. Скорость прибавления брома регулируют так, чтобы реакция, сопровождающаяся выделением HBr , протекала не слишком бурно. Под конец колбу подогревают на водяной бане, пока весь бром не вступит в реакцию.

Реакционную смесь перегоняют с водяным паром, причем сначала отгоняется жидкий бромбензол, а затем в холодильнике появляются кристаллы дибромбензола, который собирают в отдельный приемник.

Бромбензол отделяют в делительной воронке от воды, сушат над CaCl_2 и перегоняют, собирая фракцию кипящую, от 152 до 158° .

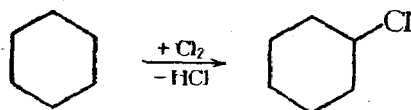
Выход: 70—80 г (44,5—50%).

Оставшийся в перегонной колбе дибромбензол соединяют с дибромбензолом, полученным при перегонке с водяным паром, отжимают его и перекристаллизовывают из спирта.

Дибромбензол плавится при 89° .

78. Хлорбензол

М. в. 113



Исходные материалы

Бензол	78,0
Железные опилки (мелкие)	1,0
Хлор (в бомбе)	

Посуда

Колба круглодонная (250)
Холодильник шариковый
Колба Вюрца (150)
Дефлегматор
Колба (500)

Продолжительность 2 дня

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, нагревают до кипения 78 г чистого сухого бензола с 1 г мелких железных опилок.

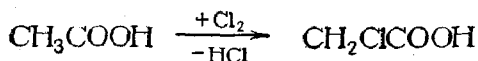
При 79° через жидкость при хорошем перемешивании начинают пропускать из бомбы хлор, предварительно промытый и высушенный пропусканием через промывную склянку с H_2SO_4 (1,84) и колонку с CaCl_2 . Скорость тока хлора регулируют так, чтобы через склянку с H_2SO_4 проходило 3—4 пузырька газа в 1 сек. Выделяющийся во время реакции HCl отводят при помощи изогнутой трубки в колбу с водой, где он полностью поглощается (конец трубки не должен касаться воды во избежание перебрасывания). Пропускание хлора продолжают до тех пор, пока не будет поглощено 90% теоретически необходимого его количества, что соответствует 32 г привеса (если пропускание вести дальше, образуется больше дихлорбензола). По окончании хлорирования реакционной смеси дают отстояться, сливают ее с железа и фракционируют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую от 126 до 133°.

Полученный продукт перегоняют вторично. Т. к. чистого хлорбензола 131—132°.

Выход: 91,5 г (81,6%).

79. Монохлоруксусная кислота

М. в. 95



Исходные материалы

Уксусная кислота (ледяная)	120,0
Фосфор красный	
Хлор (в бомбе)	10,0

Посуда

Колба круглодонная (250)
с обратным холодильником
Колба Вюрца (250)
Воронка Бюхнера
Колба (500)

Продолжительность 2—3 дня

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, нагревают на водяной бане смесь из 120 г ледяной уксусной кислоты и 10 г красного фосфора и затем при освещении, лучше всего на ярком солнечном свете, пропускают из бомбы ток хлора, промытого H_2SO_4 (1,84) и высушенного над CaCl_2 . Скорость пропускания регулируют так, чтобы через

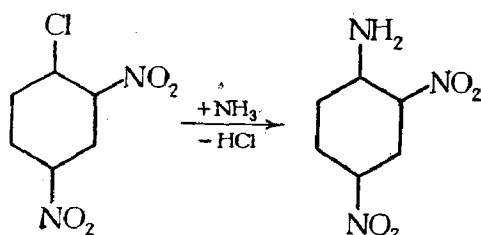
склянку с H_2SO_4 проходило 3—4 пузырька газа в 1 сек. Выделяющийся HCl отводят при помощи изогнутой трубки, соединенной с верхним концом холодильника, в поглотительный сосуд с водой (конец трубки не должен касаться воды). Хлорирование продолжают до тех пор, пока взятая проба, смешанная с небольшим количеством ледяной воды, не начнет застывать. Скорость процесса хлорирования зависит главным образом от интенсивности освещения.

Продукт реакции фракционируют, собирают фракцию, кипящую от 150 до 200°, и охлаждают ее до 0°. Хлоруксусная кислота закристалливается, и ее быстро отсасывают. Маточник вторично перегоняют и получают еще некоторое количество кристаллов хлоруксусной кислоты. Обычно полученную кислоту перегоняют повторно. Т. к. 185—186°; т. п. 63°.

Выход: колеблется между 66,5—100 г (32—52%).

80. 2,4-Динитроанилин

М. в. 183



Исходные материалы

	г	мл
Динитрохлорбензол	50,0	
Ацетат аммония	18,0	
Спирт		500,0
Аммиак (в бомбе)		

Посуда

Колба круглодонная двухгорлая (200)
Холодильник шариковый
Колба (1000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

Смесь 50 г динитрохлорбензола и 18 г ацетата аммония помещают в двухгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, через второе отверстие в колбу вводят стеклянную трубку, конец которой почти доходит до поверхности реакционной массы, и пропускают из бомбы ток NH_3 , нагревая смесь на масляной бане до 170°.

Подводимый в колбу NH_3 пропускают через склянку Тищенко с раствором КОН (12 г КОН в 10 мл воды) и регулируют ток газа так, чтобы через склянку проходило 3—4 пузырька в 1 сек. Нагревание и пропускание NH_3 продолжают 6 час., затем колбу охлаждают, разбивают застывшую массу стеклянной палочкой и кипятят ее со 100 мл воды.

Горячую смесь фильтруют и твердый остаток растворяют в 500 мл кипящего спирта, затем добавляют воды до начала помутнения. Через 12 час. выпавшие кристаллы отсасывают. Т. п. 175—177°.

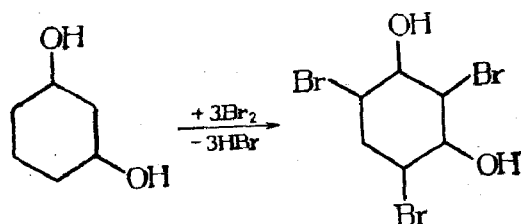
После вторичной перекристаллизации из спирта 2,4-динитроанилин плавится при 180°.

Выход: 31—35 г (68—76%).

Атом хлора 2,4-динитрохлорбензола сравнительно легко замещается аминогруппой. Поэтому 1,4-динитроанилин можно получить сплавлением 2,4-динитрохлорбензола с мочевиной без применения автоклава.

В качестве побочного продукта реакции образуется циануровая кислота

81. 2,4,6-Трибромрезорцин
(1,3,-диокси-2,4,6-трибромбензол)
М. в. 347



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Резорцин	5,5		Стакан (150)
Уксусная кислота (ледяная)		25,0	Капельная воронка
Бром	24,0		Воронка Бюхнера (маленькая)

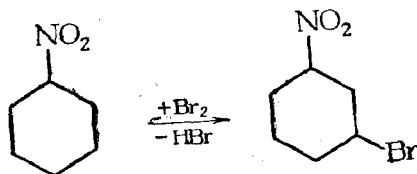
Продолжительность 1 день

Растворяют 5,5 г резорцина в 25 мл ледяной уксусной кислоты и приливают из капельной воронки на холоду 24 г брома. Смесь оставляют на 1—2 часа, затем разбавляют ее водой и отсасывают осадок.

После перекристаллизации из воды 2,4,6-трибромрезорцин плавится при 111° (иглы).

Выход: 16,5 г (95,3%).

82. 1-Нитро-3-бромбензол
М. в. 202



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Нитробензол	24,6		Колба круглодонная трехгорлая
Бром		18,0	Холодильник шариковый
Железные опилки (мелкие)	2,7		Капельная воронка
Раствор NaHSO ₃ (36%)		5,0	Прибор для перегонки с паром

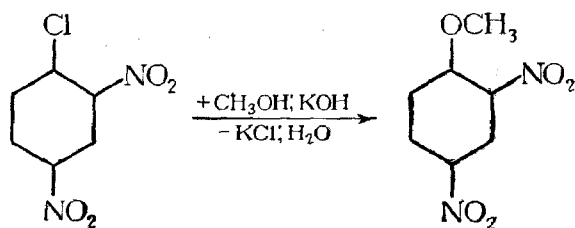
Продолжительность 1 день

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 24,6 г нитробензола и нагревают колбу на масляной бане. При 135—145° и постоянном перемешивании в колбу вносят в три приема по 6 мл брома и 0,9 г мелких железных опилок (всего 18 мл брома и 2,7 г железных опилок). После прибавления каждой порции реакционную массу нагревают 1 час. После внесения всего брома нагревание продолжают еще около часа и выливают смесь в 150 мл воды, к которой добавлено 5 мл раствора NaHSO₃ (36%). Смесь перегоняют с водяным паром (первые фракции отгона содержат непрореагировавший нитробензол и их собирают отдельно). Желтые кристаллы 1-нитро-3-бромбензола отделяют фильтрованием и отжимают. Т. п. 51,5—52°; т. к. 117—118° (при 9 мм).

Выход: 25—33 г (60—75%).

83. 2,4-Динитроанизол

М. в. 198



Исходные материалы

Динитрохлорбензол	2	мл
Спирт метиловый	6,7	25,0
KOH	2,0	

Посуда

Колба круглодонная (150)
с обратным холодильником
Капельная воронка
Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 1 день

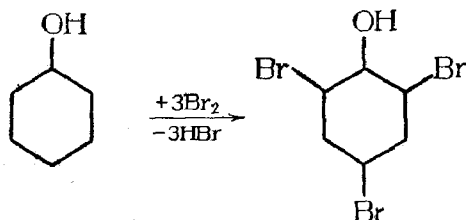
В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при нагревании 6,7 г динитрохлорбензола в 15 мл метилового спирта.

К охлажденному раствору при перемешивании медленно приливают из капельной воронки 2 г KOH, растворенного в 10 мл метилового спирта. Реакция начинается тотчас же по прибавлении щелочи, и содержимое колбы окрашивается в вишневокрасный цвет. Реакционную смесь нагревают 1—1,5 часа на водяной бане и оставляют на холоду. Через 2 часа выпавшие кристаллы 2,4-динитроанизола отсасывают, промывают и сушат при 80°. Т. п. 86°.

Выход: 6,2 г (93,3%).

84. 2,4,6-Трибромфенол

М. в. 331



Исходные материалы

Фенол	2	4,7
Бром	25,0	

Посуда

Стакан (600)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 0,5 дня

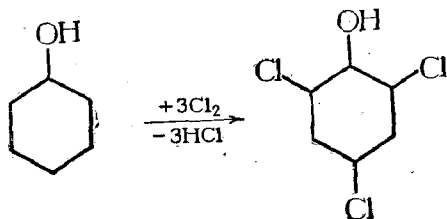
4,7 г фенола растворяют в 250 мл воды и к раствору приливают из капельной воронки бромную воду* до тех пор, пока жидкость не примет исчезающей желтой окраски. Выпавший белый хлопьевидный осадок отсасывают и перекристаллизовывают из спирта (50%). Т. п. 95°.

Выход: 16,9 г (96%).

* Насыщенный раствор 25 г брома.

85. 2,4,6-Трихлорфенол

М. в. 198



Исходные материалы

	г	мл
Фенол	9,4	
Раствор NaOH (40%)	10,0	
Раствор NaOCl (содержание активного хлора 0,5%)		400,0
Раствор Na ₂ SO ₃ (25%)		30,0
HCl (1,19)		20,0

Посуда

Колба (1000)
Воронка Бюхнера
Прибор для перегонки с паром

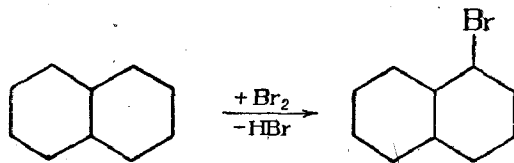
Продолжительность 1 день

9,4 г фенола растворяют на холоду в 20 мл воды и 10 г раствора NaOH (40%); полученный раствор вливают в 400 мл раствора NaOCl. Жидкость нагревают на водяной бане при 75—80° до начинающегося помутнения и быстро охлаждают. Осадок растворяют добавлением воды и к холодному раствору осторожно приливают раствор Na₂SO₃ (25%) до тех пор, пока взятая проба при добавлении HCl будет давать белый, а не красный осадок (ок. 30 мл). 2,4,6-Трихлорфенол осаждают подкислением HCl и расплавляют осадок, нагревая его вместе с маточным раствором на водяной бане. После охлаждения закристаллизовавшийся продукт отсасывают и очищают перегонкой с водяным паром. 2,4,6-Трихлорфенол кристаллизуется в виде игл. Т. п. 67—68°.

Выход: 16,8 г (81%).

86. 1-Бромнафталин

М. в. 207



Исходные материалы

	г
Нафталин	128,0
Бром	162,0

Посуда

Стакан (500)
Капельная воронка
Делительная воронка
Прибор для перегонки с перегретым паром
Колба Вюрца (50)

Продолжительность 2 дня

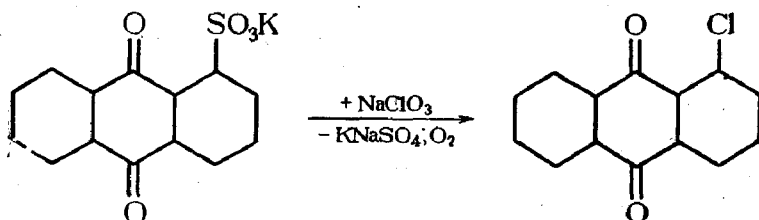
В стакане нагревают 128 г растертого нафталина с 150 мл воды. При 40—50° к смеси при механическом перемешивании приливают из капельной воронки, трубка которой доходит до дна стакана, 162 г брома (температура не выше 50°).

Перемешивание продолжают до исчезновения желтой окраски смеси. Выделившееся тяжелое масло отделяют в делительной воронке от воды. 1-Бромнафталин для очистки подвергают перегонке с перегретым до 130° паром, который увлекает с собой нафталин, НВг и другие примеси (всего отгоняют 200—250 мл). Отделенный от основных примесей 1-бромнафталин сушат над CaCl₂ и перегоняют под вакуумом, собирая фракцию, кипящую при 145—148° (20 мм).

Выход: 112—122 г (53—59%).

87. 1-Хлорантрахинон

М. в. 243



Исходные материалы

Калийная соль 1-антрахинон-
сульфокислоты
NaClO₃

г

6,5

6,5

Посуда

Колба круглодонная
(1000) с обратным хо-
лодильником
Капельная воронка
Воронка Бюхнера (маленькая)

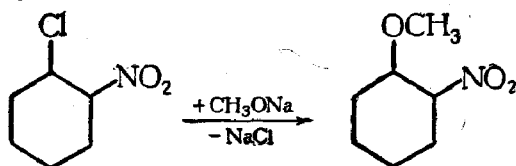
Продолжительность 1 день

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и механической мешалкой, вносят 6,5 г калийной соли 1-антрахинонсульфокислоты и 300 мл воды. Раствор нагревают до кипения и в кипящую жидкость при энергичном перемешивании по каплям в течение часа приливают раствор 6,5 г NaClO₃ в 50 мл воды, причем тотчас же начинают выделяться кристаллы 1-хлорантрахинона. Реакционную смесь нагревают до кипения 1 час; осадок 1-хлорантрахинона отсасывают, промывают горячей водой и сушат. Т. п. 160—162°.

Выход: 4,7 г (94,4%).

88. 2-Нитроанизол

М. в. 153



Исходные материалы

1,2-Нитрохлорбензол
(т. п. 32°; т. к. 243°)
Натрий
Спирт метиловый

г

мл

158,0

23,0

600,0

Аппаратура и посуда

Автоклав на 1 л (рабочее
давление не менее
15 атм)
Колба Вюрца (250)

Продолжительность 2 дня

23 г металлического натрия растворяют в 600 мл метилового спирта, загружают раствор в автоклав и вносят в него 158 г чистого 1,2-нитрохлорбензола. Автоклав закрывают, поднимают в течение часа температуру до 120°, выдерживают 3 часа и нагревают еще 1 час при 128° (давление 8—10 ат).

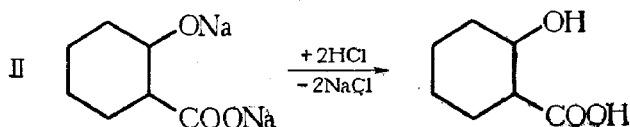
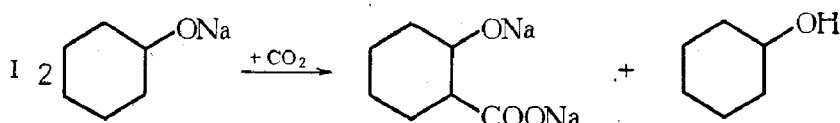
По окончании реакции отгоняют через вентиль, соединенный с холодильником, метиловый спирт, продукт реакции выгружают из автоклава, промывают его 2 раза пятикратным по весу количеством горячей воды и перегоняют под вакуумом. 2-Нитроанизол кипит при 141° (15 мм). Т. п. 9,5°.

Выход: 136 г (88%).

РЕАКЦИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ И КОНДЕНСАЦИИ

89. Салициловая кислота

М. в. 138



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Фенол (чистый; кристаллический)	47,0		Чашка фарфоровая (150) ¹
NaOH (х. ч.)	19,5		Реторта тубулированная (200)
HCl (1,19)		50,0	Аппарат Киппа (для CO ₂)
			Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

19,5 г NaOH растворяют в фарфоровой чашке в 20 мл воды и понемногу прибавляют к раствору 47 г чистого кристаллического фенола. Для удаления воды чашку с реакционной смесью осторожно нагревают на сетке при постоянном перемешивании. Как только поверхность жидкости начнет покрываться коркой фенолята натрия, чашку берут щипцами и продолжают нагревать на голом пламени до тех пор, пока содержимое ее не превратится в сухой порошок. Если при этом получится спекшаяся масса, ее растирают в ступке и вновь нагревают. Совершенно сухой фенолят всыпают в тубулированную реторту через тубус, в который вставлена трубка для пропускания CO₂; конец реторты опускают в пробирку.

Реторту глубоко погружают в масляную баню, нагревают до 110° и начинают пропускать в нее CO₂, предварительно высушенный H₂SO₄. Конец трубки, по которой поступает CO₂, должен быть на 1 см выше поверхности фенолята.

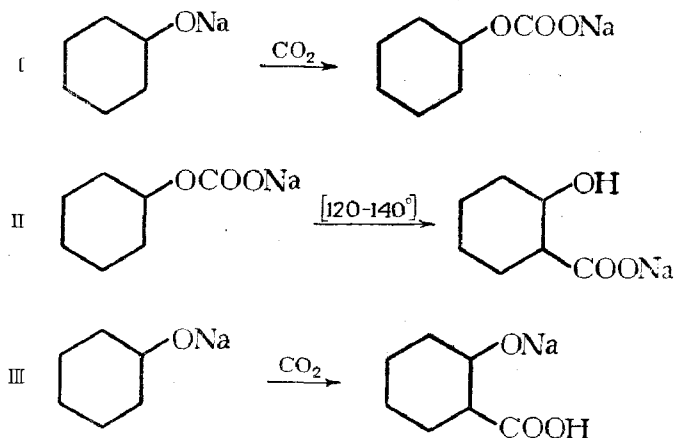
CO₂ пропускают в течение 1 часа при 110°, затем температуру медленно поднимают (на 20° в час) так, чтобы через 4 часа она достигла 190—195° и, наконец, нагревают еще 1 час при 200°, непрерывно пропуская CO₂. По охлаждении удаляют остатки фенолята, скопившиеся в отводной трубке реторты, осторожным ее нагреванием.

Содержимое реторты растворяют в 200 мл воды и приливают к раствору 50 мл HCl (1,19).

Раствор вместе с выпавшей салициловой кислотой нагревают до 30°, фильтруют и осадок отмывают от не вошедшего в реакцию фенола. Перекристаллизованная из воды с костяным углем салициловая кислота плавится при 156°.

Выход: 21,5—25,8 г (54,6—65,5%).

Выход более 50% показывает, что образование салициловой кислоты частично идет не по приведенной выше схеме, а по схемам (I—III) или (III):



Вместе с салициловой кислотой всегда образуется немного 4-оксибензойной кислоты. Если применять фенолят калия, то главным продуктом реакции является 4-оксибензойная кислота.

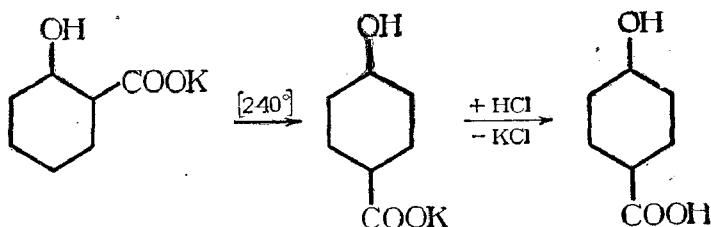
При наличии в лаборатории автоклава салициловую кислоту очень удобно готовить следующим способом. Смесь 1 ч. фенола и 3 ч. K_2CO_3 , измельченных и совершенно сухих, нагревают в автоклаве с CO_2 при температуре 130—160° и давлении 6—8 ат.

Реакцию считают оконченной, когда по прекращении доступа CO_2 в автоклав давление в нем остается неизменным. Содержимое автоклава растворяют в воде и салициловую кислоту выделяют подкислением HCl .

Способ неоднократно проверен В. М. Родионовым и распространен им на другие фенолы и нафтолы.

90. 4-Оксибензойная кислота

М. в. 138



Реакция состоит в перегруппировке салициловой кислоты в ее изомер—4-оксибензойную кислоту. Этот переход происходит лишь при нагревании калийной соли и не проходит с салицилатом натрия.

Исходные материалы

	г	мл
Салициловая кислота	13,8	
K_2CO_3	8,5	
HCl (1,19)		15,0

Посуда

Чашка фарфоровая (100)
Колба круглодонная (300)
Воронка Бюхнера (маленькая)

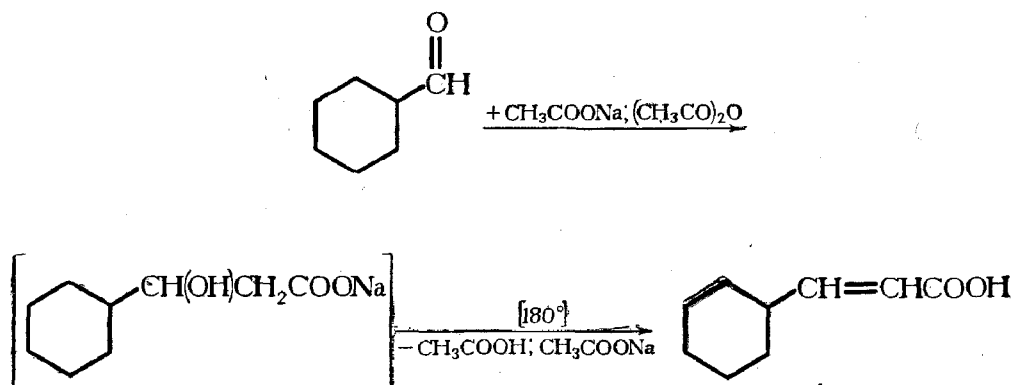
Продолжительность 1 день

В фарфоровую чашку помещают смесь 13,8 г салициловой кислоты и 30 мл воды и при перемешивании осторожно добавляют 8,5 г K_2CO_3 . Раствор упаривают на кипящей водяной бане до образования пастообразной массы и сушат при $105-110^\circ$ в сушильном шкафу. Хорошо измельченный сухой порошок помещают в круглодонную колбу и нагревают на масляной бане 1,5 часа при 240° . Полученный продукт растворяют в 200 мл горячей воды, подкисляют щелочной раствор HCl (1,19), кипятят с 1 г костяного угля и горячим фильтруют. После охлаждения осадок отсасывают и сушат при $100-110^\circ$. Полученная 4-оксibenзойная кислота плавится при $208-211^\circ$.

Выход: 4,8—6,2 г (35—45%).

91. Коричная кислота

М. в. 148



Исходные материалы

Посуда

	г
Бензальдегид	21,2
Ацетат натрия (безводный)	10,0
Уксусный ангидрид	30,0

Колбы круглодонные (75 и 1000)
Холодильник шариковый
Воронка Бюхнера
Прибор для перегонки с паром

Продолжительность 1 день

Смесь из 21,2 г свежеперегнанного бензальдегида, 10 г мелко растертого безводного ацетата натрия и 30 г уксусного ангидрида нагревают 8 час. при 180° на масляной бане в круглодонной колбе (75), снабженной обратным холодильником.

Полученный продукт еще горячим переливают в круглодонную колбу (1000) и отгоняют с водяным паром непрореагировавший бензальдегид.

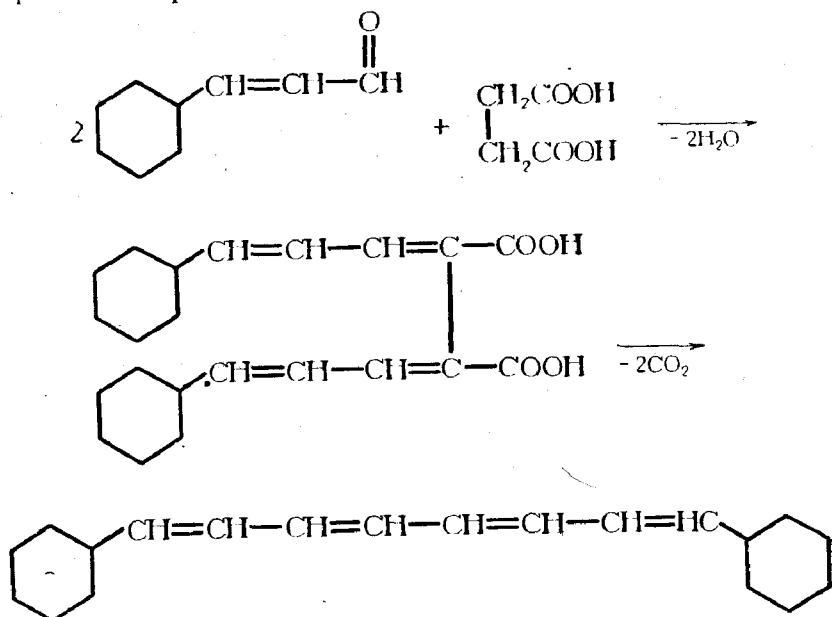
Полученный раствор коричной кислоты кипятят с костяным углем и горячим фильтруют. По охлаждении из фильтрата выпадает в виде блестящих табличек коричная кислота, которая после перекристаллизации из воды плавится при 133° .

Выход: 15,8 г (53,8%).

Лучший выход коричной кислоты получается при конденсации бензальдегида с малоновой кислотой в присутствии пиперидина.

Особенно интересным случаем конденсации альдегидов с кислотами является реакция взаимодействия ненасыщенных альдегидов с янтарной кислотой. Так, при конденсации

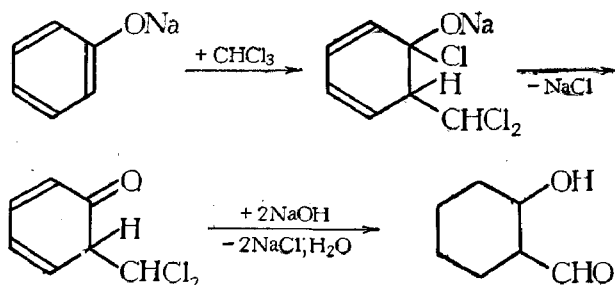
коричного альдегида с янтарной кислотой, с последующим декарбоксилированием, был приготовлен дифенилок татетраен:



Коричная кислота существует в двух изомерных формах, *цис*- и *транс*-, которые обе встречаются в природе; обычная форма—*транс*-; *цис*-изомер называется аллокоричной кислотой. Оба изомера димеризуются под действием солнечного света с образованием труксилловых кислот, производных циклобутана, встречающихся в растениях (например, в листьях кока).

92. Салициловый альдегид

М. в. 122



Исходные материалы

	г	мл
Фенол	47,0	
NaOH	95,0	
Хлороформ	70,0	
Раствор NaHSO ₃ (36%)	90,0—100,0	
Эфир	400,0—500,0	
Спирт	100,0	
HCl (1,19)	—	
H ₂ SO ₄ (20%)	—	

Посуда

Колба круглодонная (100)
 Колба трехгорлая (1000)
 Прибор для перегонки с паром
 Делительная воронка
 Воронка Бюхнера (маленькая)
 Колба Вюрца (50)
 Капельная воронка
 Холодильник шариковый

Продолжительность 1 день

К раствору 95 г NaOH в 150 мл воды, находящемуся в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, прибавляют 47 г фенола. Смесь нагревают на водяной бане и при 50—60°, перемешивая, постепенно приливают 70 г хлороформа. Кипячение продолжают еще полчаса и затем отгоняют с водяным паром непрореагировавший хлороформ. Остаток в колбе сильно подкисляют

HCl и отгоняют с водяным паром салициловый альдегид и непрореагировавший фенол. После отгонки их извлекают из дистиллата эфиром и для выделения салицилового альдегида обрабатывают эфирную вытяжку раствором NaHSO_3 (36%).

Осадок кристаллического бисульфитного соединения промывают небольшим количеством спирта и эфиром и разлагают нагреванием с H_2SO_4 (20%). Выделившийся альдегид извлекают эфиром, эфирную вытяжку сушат прокаленным Na_2SO_4 и фракционируют.

Салициловый альдегид получается в виде бесцветной жидкости, кипящей при 195° .

Выход: 12—15 г (20—25%).

Остаток после отгонки салицилового альдегида с паром содержит наряду со смолистыми примесями некоторое количество 4-оксибензальдегида. Для его выделения горячий раствор фильтруют и фильтрат по охлаждению извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным Na_2SO_4 , и растворитель отгоняют. Альдегид остается в почти совершенно чистом состоянии.

Окончательную очистку проводят перекристаллизацией из воды или через хорошо растворимое в воде бисульфитное соединение.

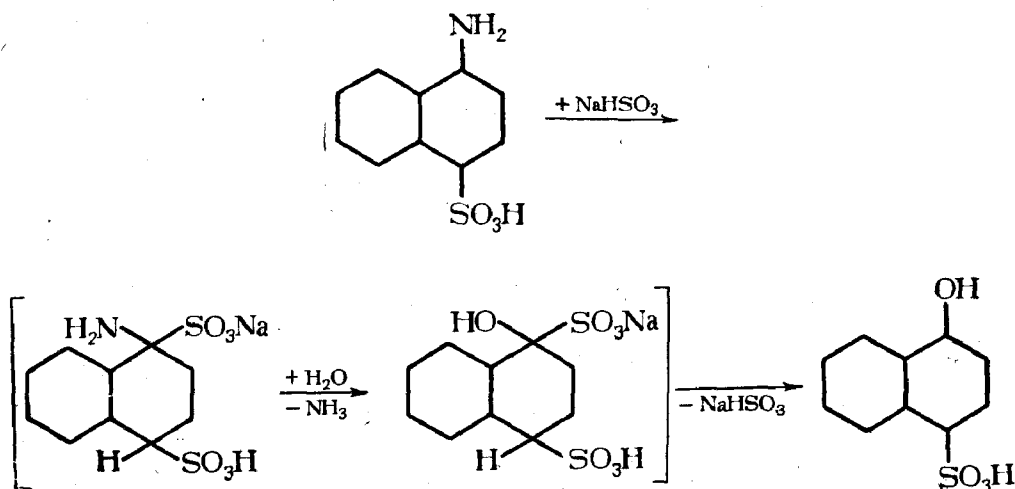
Т. п. перекристаллизованного 4-оксибензальдегида $115\text{—}116^\circ$.

Выход: 1,5—2,5 г (2,5—5%).

93. 1-Нафтол-4-сульфокислота

(кислота Невиль-Винтера)

М. в. 224



Исходные материалы

	г	мл
Нафтионат натрия	24,5	
Раствор NaHSO_3 (25% SO_2)	150,0	
Раствор NaOH (30%)	75,0	
HCl (1,19)	75,0—100,0	

Посуда

Колба круглодонная (1000)
Холодильник шариковый
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, смешивают 24,5 г нафтионата натрия, 50 мл воды и 150 г раствора NaHSO_3 (25% SO_2). Смесь нагревают до кипения 12 час. и затем обрабатывают раствором NaOH (30%) до щелочной реакции (тиазоловая бумага или лакмус).

Раствор кипятят до полного прекращения выделения NH_3 и затем подкисляют HCl (1,19) до кислой реакции (конго).

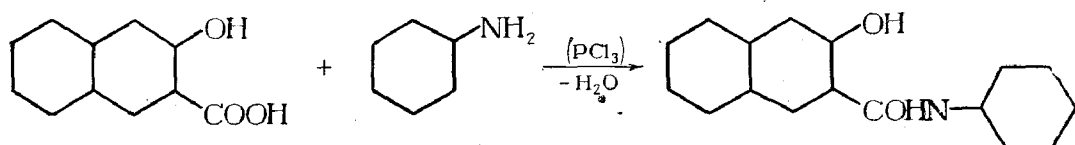
Выпавший по охлаждению кристаллический осадок 1-нафтол-4-сульфокислоты отсасывают и для полного отделения от непрореагировавшей нафтионовой кислоты еще раз растворяют в щелочи, раствор фильтруют и снова подкисляют. Т. п. 170° .

Выход: 18 г (80%).

94. Анилид 2,3-оксинафтойной кислоты

(азотол А; (нафтол AS)

М. в. 263



Исходные материалы

2,3-Оксинафтойная кислота	18,8 ^г
Анилин	10,0
Бензин (т. к. 110—140°)	220,0
PCl_3	18,0
Раствор Na_2CO_3 (10%)	—

Посуда

Колба круглодонная (300—350) с обратным холодильником и мешалкой
Капельная воронка
Прибор для перегонки с паром
Воронка Бюхнера
Ртутный затвор

Продолжительность 2 дня

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой с ртутным затвором, помещают 18,8 г 2,3-оксинафтойной кислоты, 10 г анилина и 200 г бензина.

Смесь нагревают на масляной бане; при 90 — 95° и хорошо перемешивании приливают из капельной воронки небольшими порциями 18 г PCl_3 , растворенного в 20 г бензина. После 4—6-часового нагревания при 110 — 130° выделение HCl прекращается, смесь охлаждают, нейтрализуют до слабощелочной реакции раствором Na_2CO_3 (10%) и отгоняют с водяным паром бензин и непрореагировавший анилин. Оставшийся в колбе анилид 2,3-оксинафтойной кислоты отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход: 23—24,4 г (85—90%).

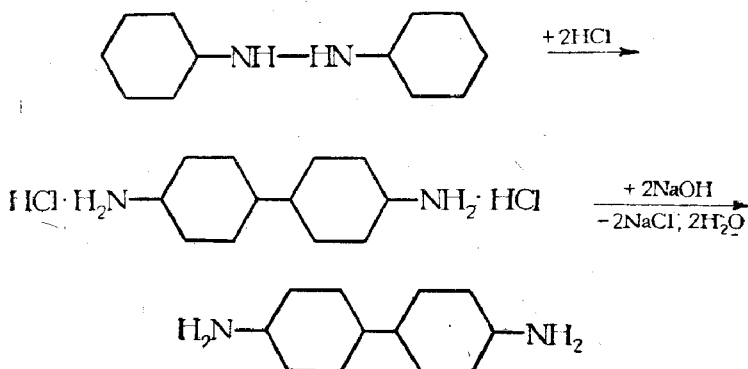
При подкислении фильтрата можно получить не вошедшую в реакцию 2,3-оксинафтойную кислоту.

95. Бензидин

(4,4'-диаминодифенил)

М. в. 184

1-й способ



Исходные материалы

	г	мл
Гидразобензол	9,2	
HCl (1,19)		25,0
Раствор NaOH (40%)		30,0

Посуда

Колба (150)
Воронка Бюхнера (маленькая)

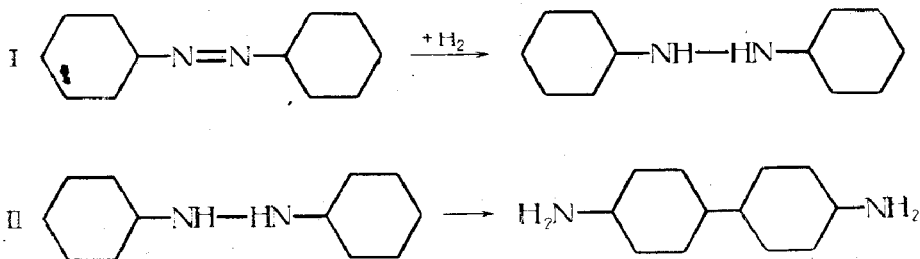
Продолжительность 0,5 дня

9,2 г гидразобензола смешивают с 25 мл HCl (1,19) и 50 мл воды. Смесь взбалтывают при комнатной температуре (в случае разогревания—охладить льдом) до полного растворения, нагревают 10 мин. до кипения и теплый раствор фильтруют.

После охлаждения нейтрализуют солянокислый раствор небольшим избытком NaOH (40%), отсасывают выделившееся основание и промывают его водой. Полученный бензидин перекристаллизовывают из воды или из спирта. Блестящие перламутровые листочки. Т. п. 128°.

Выход: 7,4 г (80%).

2-й способ



Исходные материалы

	г	мл
Азобензол	9,1	
Спирт		50,0
HCl (1,19)		200,0
Цинковая пыль	65,0—75,0	

Посуда

Колба круглодонная (250)
Холодильник шариковый
Стакан (500)
Воронка Бюхнера (маленькая)

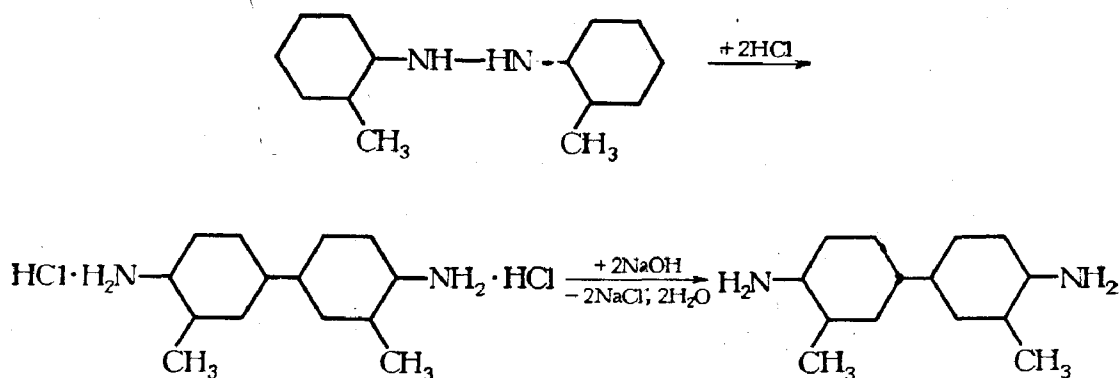
Продолжительность 1 день

9,1 г азобензола смешивают в круглодонной колбе с 50 мл спирта и к раствору прибавляют 50 мл HCl (1,19) и 50 мл воды. Колбу присоединяют к обратному шариковому холодильнику, нагревают до кипения спирта и через холодильник маленькими порциями вносят цинковую пыль (или зернистый цинк) до полного обесцвечивания жидкости. Горячий раствор

фильтруют и к фильтрату прибавляют 150 мл HCl (1,19). Выпадающий солянокислый бензидин охлаждают извне ледяной водой для полноты осаждения, отсасывают и промывают HCl (1,19). Выделение свободного основания и его перекристаллизацию производят, как в первом способе.

96. Толидин

М. в. 212



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
2,2'-Гидразотолуол	10,6	
HCl (1,19)		15,0
Раствор NaOH (40%)		15,0—20,0
Спирт		50,0

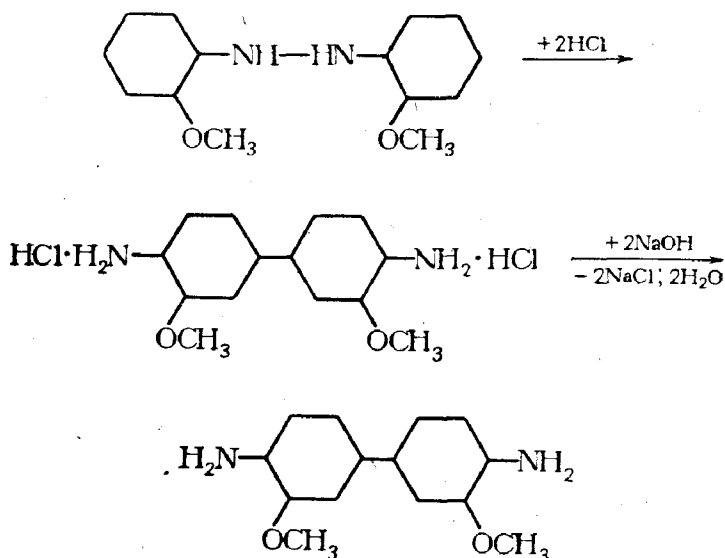
Колба (100)
Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 0,5 дня

10,6 г 2,2'-гидразотолуола смешивают в колбе с 15 мл HCl (1,19) и 20 мл воды. Смесь взбалтывают сначала при комнатной температуре, затем осторожно нагревают (очень часто происходит бурная реакция!). Гидразосоединение полностью растворяется. Горячий раствор фильтруют; при охлаждении из него выкристаллизовывается солянокислая соль толидина, которую разлагают раствором NaOH (40%). Выделившееся основание отсасывают, промывают и очищают перекристаллизацией из спирта. Блестящие перламутровые листочки. Т. п. 125°. Выход: 8,7 г (82%).

97. Дианизидин

М. в. 244



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Гидразо-2,2'-метоксибензол	6,1		Колба (250)
HCl (1,19)		25,0	Воронка Бюхнера (маленькая)
Раствор NaOH (40%)		—	
Спирт		30,0	

Продолжительность 2 дня

6,1 г гидразо-2,2'-метоксибензола смешивают с 25 мл воды и 25 мл HCl (1,19). Смесь оставляют на 2 дня.

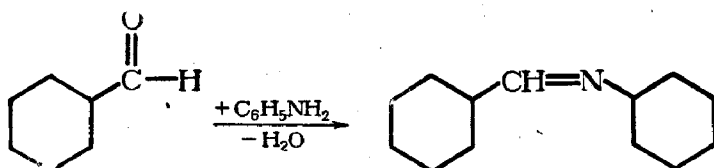
Гидразосоединение за это время полностью растворяется. К солянокислому раствору приливают (до щелочной реакции) раствор NaOH (40%), выделившееся основание дианнзида отсасывают, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Т. п. 131° (листочки).

Выход: 3,1 г (50%).

98. Бензилиденанилин

(основание Шиффа)

М. в. 181



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Бензальдегид	10,6		Колба круглодонная (50)
Анилин	9,3		Стакан фарфоровый (100)
Спирт		40,0	Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 1 день

В круглодонной колбе смешивают 9,3 г анилина с 10,6 г бензальдегида и смесь нагревают 1 час на масляной бане при 125°.

Реакционную массу, не охлаждая, выливают при хорошем перемешивании в ледяную воду и отделяют фильтрованием быстро затвердевающий бензилиденанилин. Т. п. 48—50°.

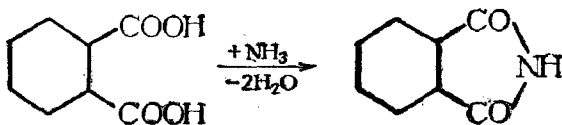
Выход: неочищенного продукта 18,5—19,5 г.

Полученный сырой бензилиденанилин растворяют при нагревании в 40 мл спирта. К горячему раствору добавляют по каплям воду до появления мути, вновь нагревают до ее исчезновения и быстро охлаждают. Осадок бензилиденанилина отсасывают и сушат при комнатной температуре. Т. п. 50—51°.

Выход: чистого бензилиденанилина 15,4—15,7 г (85—86%).

99. Фталимид

М. в. 147



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Фталевая кислота	16,6	
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	16,6	
Уксусная кислота (ледяная)		40,0
Раствор Na_2CO_3 (10%)		—

Колба круглодонная (150)
Холодильник
Стакан (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

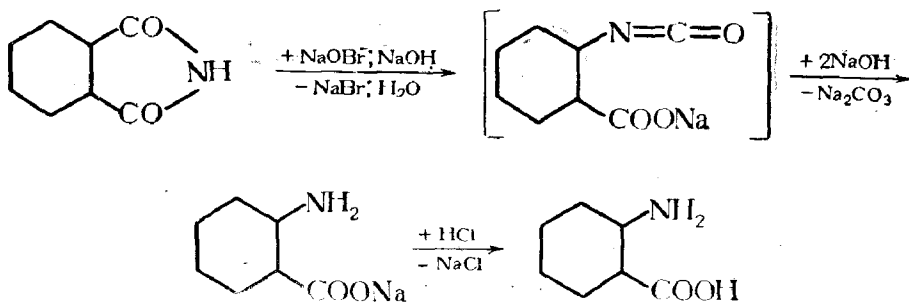
16,6 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осторожно вносят в 40 мл ледяной уксусной кислоты. После прекращения выделения CO_2 к раствору прибавляют 16,6 г фталевой кислоты (или ее ангидрида) и нагреванием смеси в круглодонной колбе с прямым холодильником отгоняют 30—35 мл уксусной кислоты. Содержимое колбы переносят в стакан, размешивают с холодной водой и осадок отсасывают. Полученный фталимид обрабатывают раствором Na_2CO_3 (10%) до щелочной реакции для отделения непрореагировавшей фталевой кислоты, снова отсасывают и хорошо промывают водой. Т. п. 238°.

Выход: 13,2—14 г (90—96%).

Если вместо фталевой кислоты применять ее ангидрид, то выход еще более увеличивается и приближается к количественному. Реакция с успехом может быть распространена на всевозможные производные фталевой кислоты.

100. Антраниловая кислота

М. в. 137



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Фталимид	14,7	
Бром		6,0
NaOH	42,0	
Раствор NaHSO_3 (36%)		5,0
HCl (1,19)		20,0
Уксусная кислота		15,0—20,0

Стакан (200—300)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

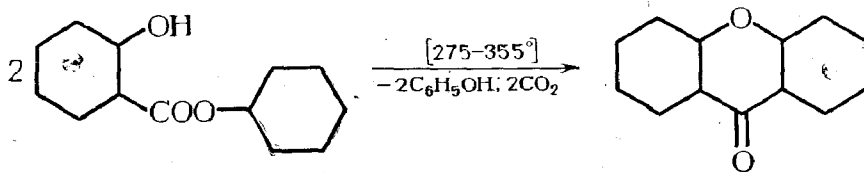
К охлажденному в стакане до -10° раствору 30 г NaOH в 100 мл воды при перемешивании медленно приливают из капельной воронки 6 мл брома и затем вносят в щелочной раствор 14,7 г хорошо измельченного фталимида, размешанного с 20 мл воды.

Охладительную смесь удаляют и при комнатной температуре добавляют 12 г измельченного NaOH. Смесь нагревают до 80° , фильтруют не охлаждая, к фильтрату прибавляют 5 мл раствора NaHSO_3 (36%) и после охлаждения нейтрализуют свободную щелочь 15—20 мл HCl (1,19) до исчезновения щелочной реакции (фенолфталеиновая бумага). Затем осаждают антраниловую кислоту уксусной кислотой. Выпавшую антраниловую кислоту через 2—3 часа отделяют фильтрованием, промывают небольшим количеством воды и сушат при $100-110^{\circ}$. Т. п. 144° .

Выход: 12,2 г (88%).

101. Ксантон

М. в. 196



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Фениловый эфир салициловой кислоты	428,0	
Раствор NaOH (5%)		350,0
Спирт метиловый		220,0
Спирт этиловый		450,0

Колба Клайзена (1000)
с широкой отводной
трубкой длиной 20—25 см
Чашка фарфоровая (1000)
Воронка Бюхнера
Ступка

Продолжительность 1 день

В колбу Клайзена с широкой отводной трубкой длиной 20—25 см, снабженную 2 термометрами, из которых один доходит до дна колбы, а другой до отводной трубки, помещают 428 г фенилового эфира салициловой кислоты (салола).

Колбу постепенно нагревают. При $275-285^{\circ}$ начинает отгоняться фенол. Нагревание регулируют так, чтобы температура паров была все время ниже 170° и ни в коем случае не выше 175° . При этом фенол отгоняется со скоростью не более 5—10 капель в минуту. Температура жидкости постепенно повышается и через 6—7 час. достигает $350-355^{\circ}$. Отгонка фенола к этому моменту почти прекращается. Вес погона 190—195 г. Приемник меняют, вынимают термометр из жидкости и содержимое колбы как можно скорее перегоняют. Перегонку продолжают до тех пор, пока смолистый остаток не начнет пениться; пары к концу перегонки становятся темножелтого цвета с зеленой флуоресценцией.

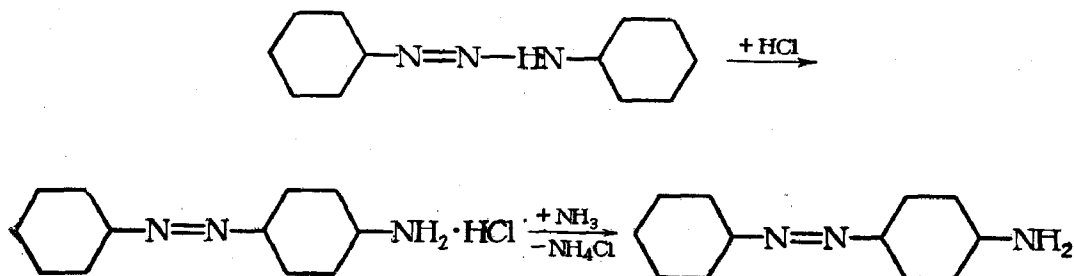
Погон весит 142—146 г, его, еще расплавленным, выливают в фарфоровую чашку, дают остыть и растирают в ступке с 90 мл раствора NaOH (5%). Затем, добавив к смеси еще 260 мл раствора NaOH (5%), ее нагревают на водяной бане 10—15 мин. По охлаждении осадок отсасывают, отмывают от щелочи и сушат. Полученный продукт очищают 10—15 мин. кипячением с 220 мл метилового спирта. Ксантон при этом не растворяется. После охлаждения его отделяют фильтрованием, промывают метиловым спиртом и сушат. Т. п. $170-179^{\circ}$.

При перекристаллизации из спирта ксантон получается в виде бледножелтых игл. Т. п. $173-174^{\circ}$.

Выход: 119—123 г (61—63%).

102. Аминоазобензол

М. в. 197



Исходные материалы

	г	мл
Диазоаминобензол	9,8	
Анилин	25,5	
Анилин солянокислый	6,0	
HCl (1,19)		60,0
NH ₄ OH (25%)		60,0—100,0

Посуда

Колба (300)
 Стакан (250)
 Воронка Бюхнера

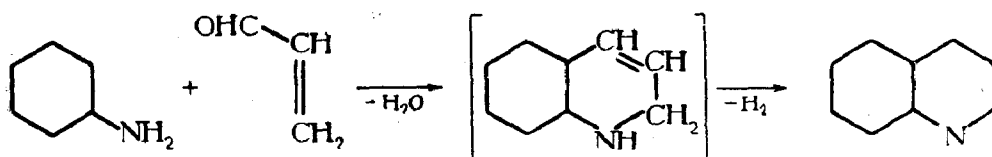
Продолжительность 1 день

Смесь 9,8 г диазоаминобензола, 25,5 г анилина и 6 г солянокислого анилина нагревают 1 час на водяной бане при 40° и оставляют на ночь при комнатной температуре. На другой день раствор выливают на смесь 60 мл HCl (1,19) и 60 г льда. По охлаждении из раствора выпадают окрашенные в синевато-стальной цвет кристаллы солянокислого аминоазобензола. Через 2—3 часа осадок отсасывают, растворяют в спирте и переводят в свободное основание действием NH₄OH (25%) (слабощелочная реакция). Аминоазобензол кристаллизуется в виде желтых призм. Т. п. 127°.

Выход: 8 г (82%).

103. Хинолин

М. в. 129



Исходные материалы

	г	мл
Анилин	31,0	
Нитробензол	20,0	
Глицерин (безводный)	100,0	
H ₂ SO ₄ (1,84)		45,0
HCl (1,19)		50,0
ZnCl ₂	30,0	
HCl (2%)		75,0
Эфир		500,0
Раствор NaOH (35%)		—

Посуда

Колба круглодонная (1500)
 Прибор для перегонки с паром
 Колба Вюрца (250)
 Делительная воронка (1000)
 Холодильник шариковый

Продолжительность 1 день

В круглодонной колбе смешивают 20 г нитробензола, 31 г анилина и 100 г безводного глицерина и добавляют к смеси при взбалтывании 45 мл H₂SO₄ (1,84). Колбу соединяют с шариковым холодильником и нагревают на сетке. Как только выделение пузырьков газа, внезапно поднимающихся из жидкости, укажет, что реакция началась, горелку сейчас же убирают и дают пройти основной бурной реакции без внешнего нагревания. После

прекращения кипения смесь нагревают еще 3 часа, разбавляют водой и отгоняют с паром непрореагировавший нитробензол.

Оставшуюся в перегонной колбе жидкость подщелачивают раствором NaOH (35%) и отгоняют с водяным паром хинолин и непрореагировавший анилин. Дестиллат извлекают эфиром и после отгонки растворителя обрабатывают смесь оснований 50 мл HCl (1,19) и 200 мл воды. К теплomu раствору прибавляют 30 г ZnCl₂, растворенного в 50 мл HCl (20%).

Выкристаллизовавшуюся после охлаждения двойную соль хинолина и хлорида цинка отсасывают, при охлаждении льдом, промывают HCl (20%) и разлагают раствором NaOH (35%).

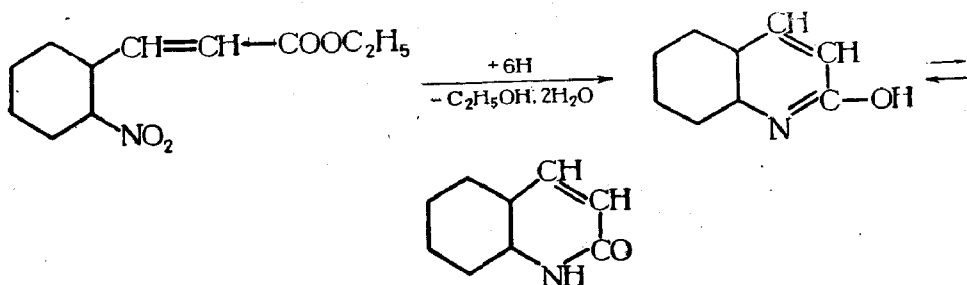
Выделившийся хинолин вторично перегоняют с водяным паром и извлекают из дестиллата эфиром. Отогнав эфир, хинолин перегоняют, собирая фракцию 235—237°.

Выход: 24—25 г (55,8—57,8%).

104. 1-Оксихинолин

(карбостирил)

М. в. 145



Исходные материалы

	г	мл
Этиловый эфир 2-нитрокоричной кислоты	22,1	
Спиртовый раствор (NH ₄) ₂ S (10%)		400,0
Раствор NaOH (5%)		100,0

Аппаратура и посуда

Склянка для нагревания под давлением (1—2 ат)
Воронка Бюхнера
Аппарат Киппа (для CO₂)

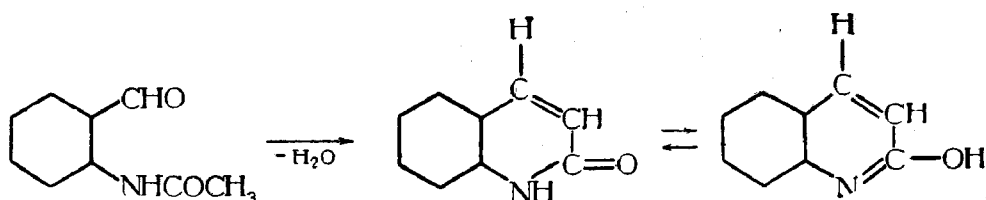
Продолжительность 1 день

22,1 г этилового эфира 2-нитрокоричной кислоты нагревают 6 час. в склянке для нагрева под давлением (1—2 ат) с 400 мл спиртового раствора (NH₄)₂S (10%) на водяной бане. После охлаждения из раствора выпадает некоторое количество оксистрила, который отсасывают. Окрашенный в коричневый цвет фильтрат выпаривают досуха и обрабатывают остаток раствором NaOH (5%). Раствор фильтруют и осаждают из него 1-оксихинолин пропусканием CO₂.

После перекристаллизации из спирта 1-оксихинолин получается в виде тонких белых игл. Т. п. 199—200°.

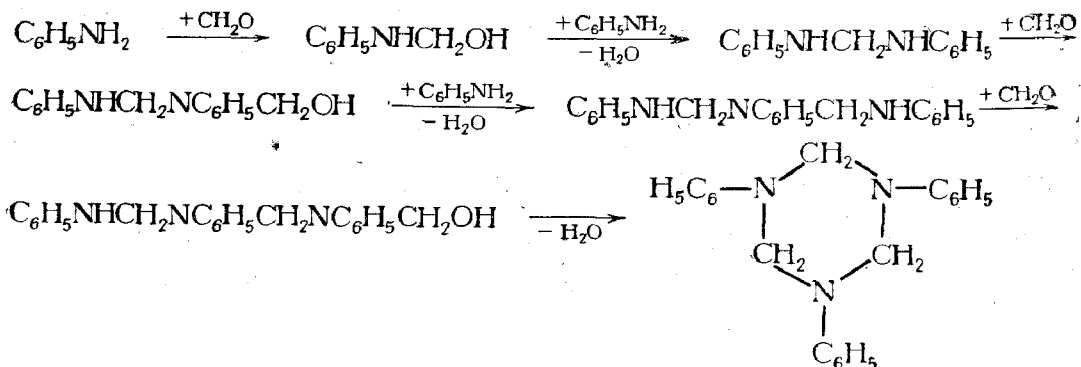
Выход: 5,2—6 г (36—42%).

1-Оксихинолин получается также при кипячении 1,2-ацетиаминобензальдегида с разбавленным раствором NaOH. Выход почти количественный. Реакция идет по схеме:



105. Ангидроформальдегиданилин

M. B. 315



Исходные материалы

Аппаратура и посуда

	г	мл
Анилин	9,3	
Спирт		50,0
Раствор формалина (40%)		100,0
Лигроин		—

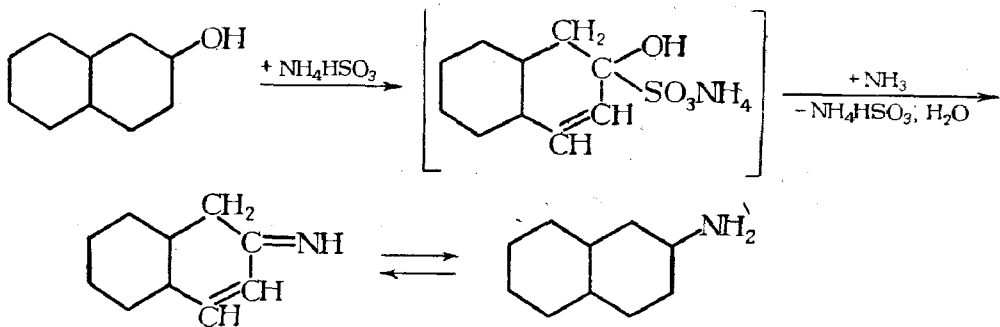
Банка стеклянная с при-
тертой пробкой
Болталка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

Смесь 9,3 г анилина, 50 мл спирта и 100 мл раствора формалина (40%) хорошо взбалтывают 6 час. Выпавший осадок ангидроформальдегиданилина отсасывают, промывают спиртом и сушат. Перекристаллизованный из лигроина ангидроформальдегиданилин плавится при 143° (иглы).
Выход: 12,5 г (90%).

106. 2-Нафтиламин

M. B. 143



Исходные материалы

Аппаратура и посуда

2-Нафтол	14,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	60
NH_4OH (200%)	12,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20
Na_2CO_3	6
HCl (300%)	11

Автоклав с мешалкой
Воронка Бюхнера
Колба круглодонная (200)
Ступка

Продолжительность 3 дня

14,4 г нафтола, 60 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3^*$ и 12,5 г NH_4OH (20%) нагревают 8 час. на масляной бане в автоклаве с мешалкой при 150° (давление ок. 6 ат).

* Для получения раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 25 г NH_4OH (200%) насыщают SO_2 и к раствору прибавляют еще 25 г NH_4OH (200%).

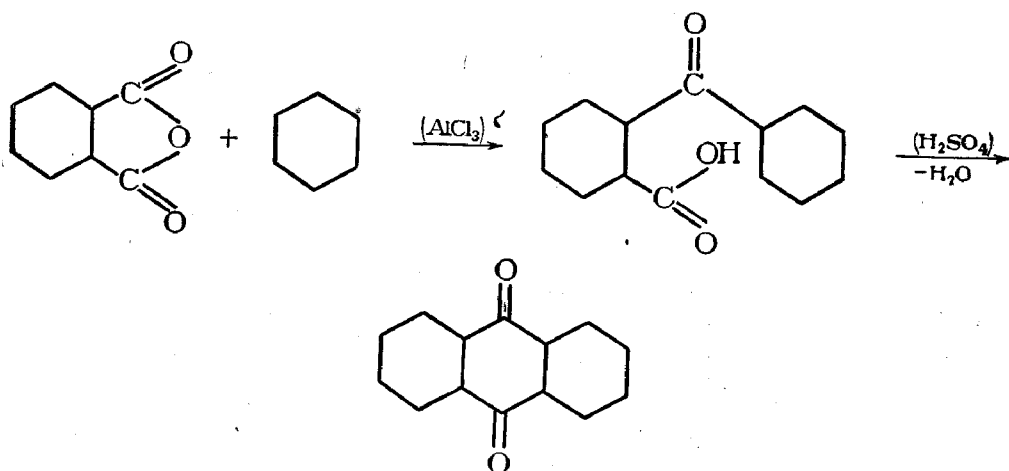
После охлаждения отсасывают полученный 2-нафтиламин, растирают его в ступке и тщательно промывают водой. Осадок растворяют при нагревании в смеси 11 г HCl (30%) со 150 мл воды и теплый раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего 2-нафтола. 2-Нафтиламин осаждают в виде сернокислой соли, прибавляя к фильтрату раствор 20 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды. Через 12 час. осадок отделяют фильтрованием и промывают водой.

Для выделения свободного 2-нафтиламина осадок сернокислой соли замешивают со 100 мл воды и обрабатывают раствором 6 г Na_2CO_3 . Для ускорения разложения труднорастворимого сульфата смесь нагревают при помешивании до 80°. Выделившийся 2-нафтиламин отсасывают, хорошо промывают водой и сушат при 80°. Т. п. 111° (сухой препарат).

Выход: 13 г (90%).

107. Антрахинон

М. в. 208



Исходные материалы

	г	мл
Фталевый ангидрид	14,8	
Бензол чистый		75,0
AlCl_3 (безводный)	30,0	
HCl (1,19)		35,0
H_2SO_4 (1,84)		50,0
Лигроин	—	
Уксусная кислота (ледяная)	—	
Раствор Na_2CO_3 (10%)	—	

Посуда

Колбы круглодонные (100 и 500)
Холодильник шариковый
Прибор для перегонки с паром
Воронка Бюхнера

Предолжительность 2 дня

1) Получение 1,2-бензоилбензойной кислоты

В круглодонную колбу (500) с обратным холодильником, соединенным изогнутой трубкой с поглотительным сосудом для выделяющегося HCl, помещают 14,8 г фталевого ангидрида и 75 мл чистого бензола. Смесь охлаждают и вносят в нее 30 г безводного AlCl_3 .

Содержимое колбы хорошо перемешивают, и если реакция не начинается, нагревают несколько секунд на кипящей водяной бане до начала выделения HCl. После прекращения основной реакции нагревают полчаса на водяной бане и охлаждают. Реакционную смесь разлагают водой со льдом, подкисляют 20 мл HCl (1,19) и отгоняют с водяным паром непрореагировавший бензол.

Остающаяся в перегонной колбе не вполне чистая бензоилбензойная кислота выделяется в виде масла, которое при охлаждении быстро затвердевает. Для очистки ее растворяют при нагревании в 75 мл раствора Na_2CO_3 (10%), фильтруют и выделяют свободную кислоту из фильтрата подкислением HCl .

Перекристаллизованная из лигроина бензоилбензойная кислота плавится при $127-128^\circ$.

Выход: 17—20 г (74—88%).

2) Получение антрахинона

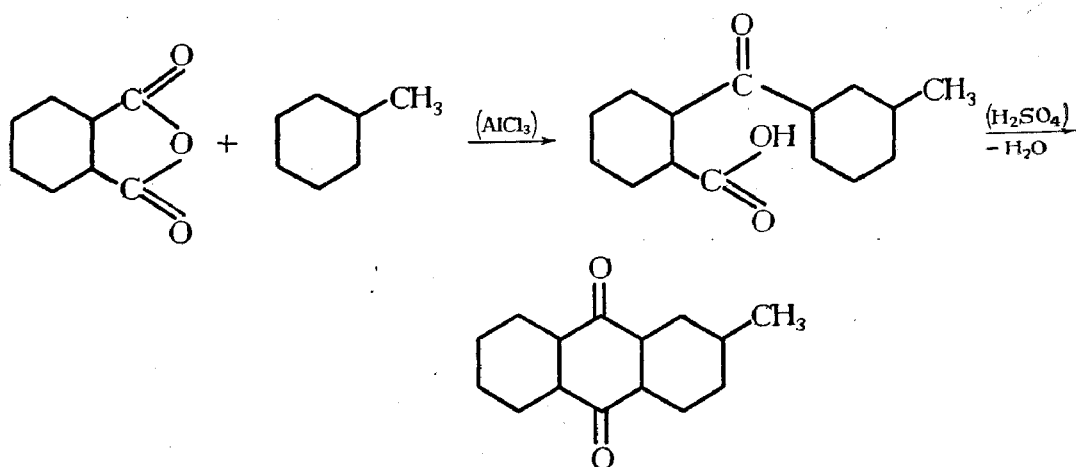
11,3 г 1,2-бензоилбензойной кислоты нагревают в колбе (100) 1 час на водяной бане с 50 мл H_2SO_4 (1,84). 1,2-Бензоилбензойная кислота переходит в раствор, и цвет его из красного постепенно делается коричневым.

Полученный антрахинон выделяют, выливая горький раствор на лед (ок. 500 г). Осадок отделяют фильтрованием, хорошо промывают водой и небольшим количеством NH_4OH (20%) и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Т. п. 286° .

Выход: 7,9 г (76%).

108. 2-Метилантрахинон

М, в. 222



Исходные материалы

	г	мл
Фталевый ангидрид	74,0	
Толуол	375,0	
AlCl_3 (безводный)	150,0	
Раствор Na_2CO_3 (10%)		150,0
HCl (1,19)		15,0
H_2SO_4 (1,84)		75,0
Ксилол		—
Спирт		—

Посуда

Колба круглодонная (750)
Холодильник шариковый
Колба (150)
Прибор для перегонки с паром
Воронка Фюхнера
Стакан (250)

Продолжительность 2 дня

1) Получение 2-толуилбензойной кислоты

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 74 г фталевого ангидрида и 375 г толуола и в продолжение 1,5 часа вносят 150 г безводного AlCl_3 . Содержимое колбы хорошо перемешивают и после того, как пройдет основная реакция, нагревают 3—4 часа на водяной бане при $60-70^\circ$. После охлаждения реакционную массу разлагают водой со льдом и отгоняют непрореагировавший толуол с водяным паром.

Выделяющуюся в виде кристаллической массы 2-толуилбензойную кислоту отделяют фильтрованием и переводят в натриевую соль нагреванием с раствором Na_2CO_3 (10%).

Раствор фильтруют и свободную кислоту выделяют подкислением HCl (1,19). Перекристаллизованная из спирта 2-толуилбензойная кислота плавится при 146° (призмы).

Выход: 118—120 г (почти количественный).

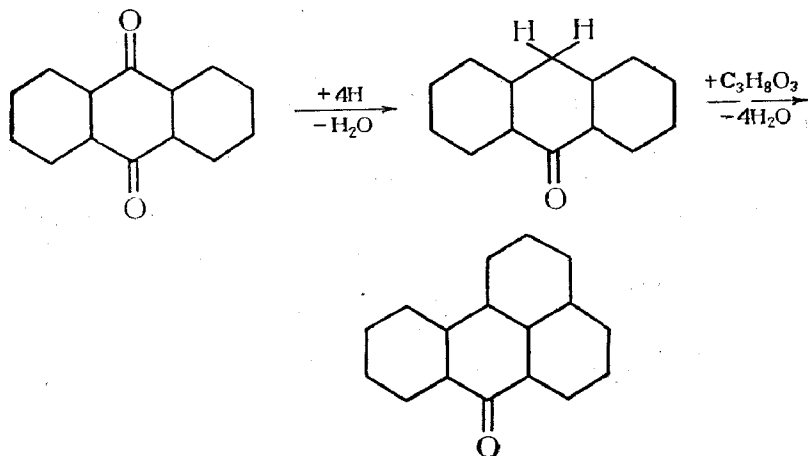
2) Получение 2-метилантрахинона

12 г 2-толуилбензойной кислоты смешивают в колбе (150) с 75 мл H_2SO_4 (1,84). При хорошем перемешивании смесь постепенно нагревают до $120\text{--}125^\circ$, выдерживают при этой температуре 1 час и выливают затем в ледяную воду. Осадок отсасывают и тщательно промывают горячей водой и небольшим количеством NH_4OH (20%). Промытый осадок растворяют при нагревании в кислоте и осаждают из раствора спиртом. Зеленовато-желтый порошок. Т. п. $176\text{--}177^\circ$.

Выход: 7,7—8,8 г (70—80%).

109. Бензантрон

М. в. 230



Исходные материалы

	г	мл
Антрахинон	10,4	
H_2SO_4 (1,84)	160,0	
Медь (порошок)	7,0	
Глицерин	14,0	
Раствор NaOH (1%)		200,0
Тетрахлорэтан		25,0
Спирт		120,0

Посуда

Колба круглодонная
трехгорлая (500)
Капельная воронка
Чашка фарфоровая (600)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2. дня

В трехгорлой круглодонной колбе, снабженной термометром, мешалкой и капельной воронкой, растворяют при перемешивании 10,4 г антрахинона в 160 г H_2SO_4 (1,84). К окрашенному в красный цвет раствору приливают 10 мл воды и затем в течение 1,5 часа при нагревании на масляной бане до $38\text{--}42^\circ$ вносят 7 г осажденной порошкообразной меди. После полного растворения меди (ок. 3 час.) прибавляют в течение 30 мин. смесь 14 г глицерина и 140 мл воды, поднимая температуру до $85\text{--}90^\circ$. Смесь выдерживают 1 час при 120° . После охлаждения до $70\text{--}80^\circ$ реакционную

массу выливают при перемешивании в 400 мл кипящей воды и полученную взвесь кипятят 1 час. Темнозеленый осадок бензантрона отсасывают, промывают водой и кипятят 40 мин. с 200 мл раствора NaOH (1%), отсасывают, промывают и сушат при 120°.

Выход: 9,7—10,2 г (86,6—88,6%).

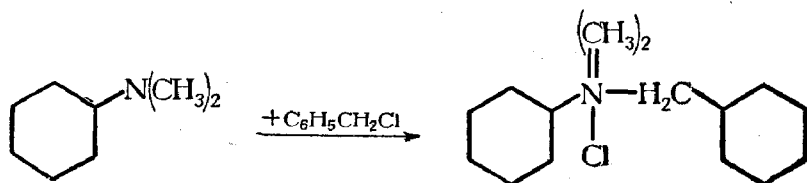
Бензантрон очищают растворением при кипячении в тетрахлорэтано. Раствор нагревают с костяным углем, фильтруют и осаждают бензантрон спиртом (26 мл тетрахлорэтана и 120 мл спирта). Желтые иглы. Т. п. 170—171°.

Выход: 6,9—7,4 г (60—65%).

110. Лейкотроп

(хлористый диметилбензилфениламмоний)

М. в. 247



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Диметиланилин	12,1	
Хлористый бензил	12,6	
Эфир		50,0
Спирт		50,0

Чашка фарфоровая (50)
Колба (50)
Воронка Бюхнера
(маленькая)

Продолжительность 1 день

12,1 г диметиланилина смешивают в фарфоровой чашке на холоду с 12,6 г хлористого бензила. Через 2—4 часа смесь закристалливается, ее промывают эфиром для удаления непрореагировавшего диметиланилина и хлористого бензила и перекристаллизовывают из воды или спирта. Т. п. 110° (пластинки).

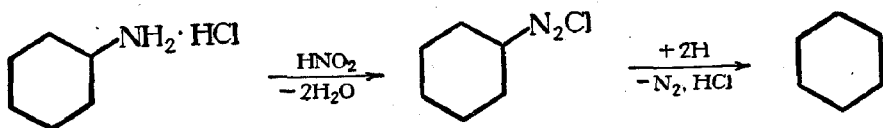
Выход: 23 г (93%).

РЕАКЦИЯ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

(Общие указания к проведению реакции диазотирования см. стр. 108).

111. Бензол

М. в. 78



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Анилин	9,3	
HCl (1,19)		30,0
NaNO ₂	7,2	
SnCl ₂ ·2H ₂ O	27,0	
NaOH	35,0	

Стаган (200)
Колба круглодонная (500)
Прибор для перегонки с паром
Делительная воронка
Колба Вюрца (5)

Продолжительность 1 день

В стакане растворяют 9,3 г анилина в 30 мл HCl (1,19) и 50 мл воды. Раствор охлаждают до 0° внесением льда и диазотируют раствором 7,2 г NaNO₂ в 30 мл воды (после прибавления NaNO₂ раствор должен давать реакцию на иодкрахмальную бумагу и кислую реакцию на бумагу конго).

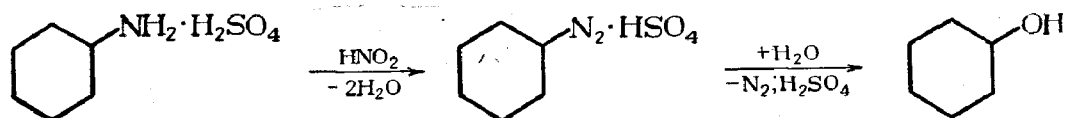
К диазораствору осторожно приливают при охлаждении раствор Sn(ONa)₂*.

После прекращения выделения азота образовавшийся бензол отгоняют с водяным паром. Воду отделяют в делительной воронке, бензол сушат CaCl₂ и перегоняют. Т. к. 81°.

Выход: 1,9—3,3 г (26—34%).

112. Фенол

М. в. 94



Исходные материалы

	г	мл
Анилин	9,3	
H ₂ SO ₄ (1,84)		10,0
NaNO ₂	7,2	
NaCl	15,0	
Эфир		50,0

Посуда

Стакан фарфоровый (200)
Прибор для перегонки
с паром
Делительная воронка
Колба Вюрца (10—15)

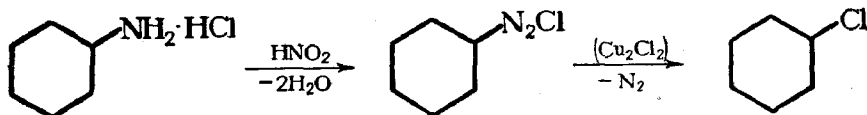
Продолжительность 1 день

9,3 г анилина растворяют в 10 мл H₂SO₄ (1,84) и 50 мл воды. Раствор охлаждают до 0° внесением льда и диазотируют раствором 7,2 г NaNO₂ в 30 мл воды (проба на бумагу конго и на иодкрахмальную бумагу). Диазораствор нагревают на водяной бане до 40—50° и после прекращения выделения азота отгоняют с водяным паром образовавшийся фенол. Дестиллат насыщают NaCl и извлекают отогнанный фенол эфиром. После сушки эфирного раствора безводным Na₂SO₄ и отгонки эфира фенол фракционируют. Т. к. 183°.

Выход: 6—7 г (64,5—75%).

113. Хлорбензол

М. в. 112



Исходные материалы

	г	мл
Анилин	31,0	
HCl (1,19)	76,0	
NaNO ₂	23,0	
Раствор SnCl ₂ (25%)		120,0
Раствор NaOH (5%)		50,0

Посуда

Стакан (300)
Колба круглодонная (1000)
Прибор для перегонки с паром
Колба Вюрца (70)
Холодильник шариковый

Продолжительность 1 день

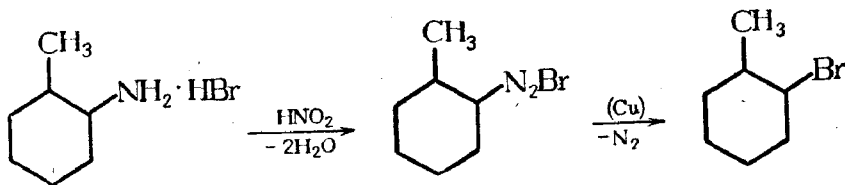
* Приготавливают смешиванием раствора 27 г SnCl₂·2H₂O в 30 мл воды с раствором 35 г NaOH в 70 мл воды.

В стакане растворяют 31 г анилина в смеси 76 г HCl (1,19) и 200 мл воды, охлаждают до 0° и диазотируют раствором 23 г NaNO₂ в 60 мл воды. Диазораствор приливают к 200 мл раствора Cu₂Cl₂* (25%) и смесь нагревают на водяной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником до прекращения выделения азота. Образовавшийся хлорбензол перегоняют с водяным паром, отделяют в делительной воронке от воды, промывают раствором NaOH (5%), сушат над CaCl₂ и перегоняют. Т. к. 130°.

Выход: 26 г (70%).

114. 2-Бромтолуол

М. в. 171



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
2-Толуидин	35,6	
HBr (40%)		200,0
NaNO ₂	23,0	
Медь (порошок)	1,0	
NaOH	2,0	
H ₂ SO ₄ (1,84)	5,0	

Колба круглодонная (750)
Холодильник шариковый
Прибор для перегонки с паром
Делительная воронка
Колба Вюрца (50)

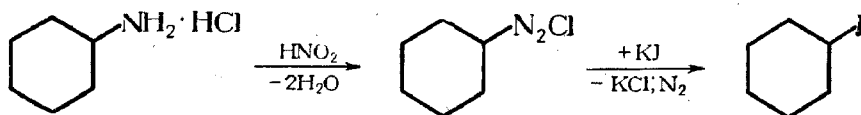
Продолжительность 1 день

К охлажденному в круглодонной колбе до 10° раствору 35,6 г 2-толуидина в 200 мл HBr (40%) понемногу прибавляют 23 г порошкообразного NaNO₂. После прибавления каждой порции NaNO₂ колбу закрывают пробкой и взбалтывают до исчезновения бурых паров (температура не выше 10°). По окончании диазотирования прибавляют 1 г чистого порошка меди, соединяют колбу с шариковым холодильником и осторожно нагревают до начала реакции. Затем смесь охлаждают до прекращения бурного выделения азота. Реакцию заканчивают, нагревая полчаса смесь на водяной бане. Образовавшийся 2-бромтолуол перегоняют с водяным паром. Погон подщелачивают 2 г NaOH и 2-бромтолуол отделяют в делительной воронке от воды. Полученный продукт взбалтывают с 5 г H₂SO₄ (1,84), промывают водой, сушат над CaCl₂ и перегоняют. Т. к. 178—181°.

Выход: 24—28 г (43—47%).

115. Иодбензол

М. в. 204



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Анилин	9,3	
H ₂ SO ₄ (1,84)		10,0
NaNO ₂	7,2	
KJ	27,0	
Раствор NaOH (10%)		30,0

Колба (500)
Холодильник шариковый
Прибор для перегонки с паром
Делительная воронка
Колба Вюрца (150)

Продолжительность 1 день

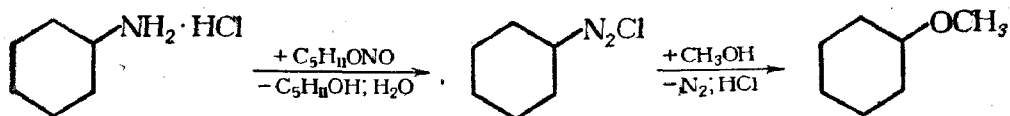
* Для приготовления раствора Cu₂Cl₂ раствор 26,5 г NaHSO₃ и 17,5 г NaOH в 200 мл воды быстро приливают к раствору 125 г CuSO₄·5H₂O и 35,5 г NaCl в 400 мл воды. Выпавший осадок Cu₂Cl₂ промывают декантацией и растворяют в 200 мл HCl (1,19).

Охлажденный до 0° раствор 9,3 г анилина в 10 мл H_2SO_4 (1,84) и 60 мл воды диазотируют раствором 7,2 г NaNO_2 в 40 мл воды. К диазораствору осторожно приливают раствор 27 г KJ в 20 мл воды и смесь оставляют на холоду один час, а затем нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане. По окончании выделения азота смесь подщелачивают раствором NaOH (10%), отгоняют иодбензол с водяным паром, отделяют его в делительной воронке от воды, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Т. к. 189—190°.

Выход: 20 г (почти количественный).

116. Анизол

М. в. 108



Исходные материалы

	г	мл
Анилин солянокислый	43,0	
Спирт метиловый		600,0
Амилнитрит	50,0	
Эфир		400,0

Посуда

Стакан (750)
Воронка Бюхнера
Колба (500) с шариковым
холодильником
Прибор для перегонки
с паром
Колба Вюрца (50)

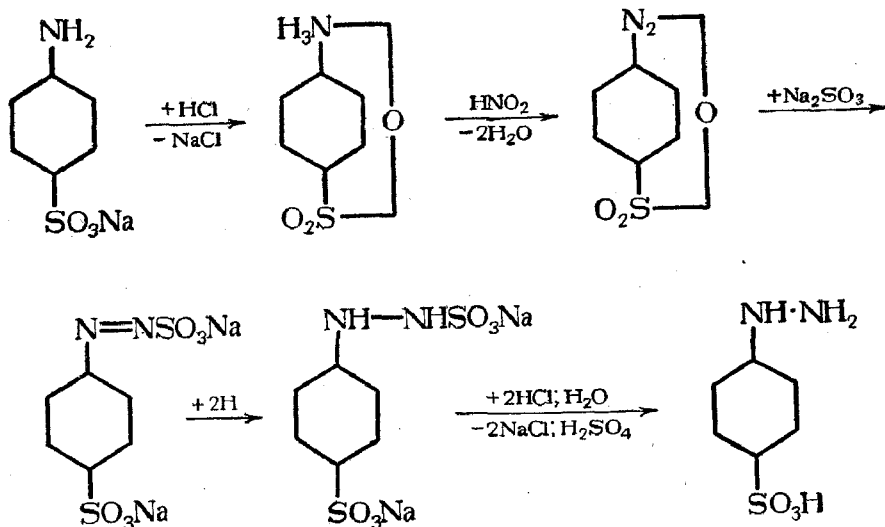
Продолжительность 1—2 дня

В стакане растворяют 43 г солянокислого анилина в 300 мл метилового спирта (безводного) при внешнем охлаждении льдом диазотируют 50 г амилнитрита. Через 10—15 мин. после прибавления амилнитрита к смеси добавляют 300—400 мл эфира и полностью выделяют из раствора хлористую соль фенилдиазония. Осадок отделяют фильтрованием, промывают эфиром и нагревают с 300 мл метилового спирта в колбе с обратным холодильником на водяной бане. После прекращения выделения азота спирт отгоняют. Остаток перегоняют с водяным паром. Анизол отделяют в делительной воронке от воды, сушат CaCl_2 и перегоняют. Т. к. 154°.

Выход: 25,2 г (70%).

117. Фенилгидразин-4-сульфокислота

М. в. 188



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Сульфаниловая кислота	17,3		Стакан (200)
Na_2CO_3	5,5		Воронка Бюхнера
H_2SO_4 (1,84)	12,0		
NaNO_2	7,2		
Раствор NaHSO_3 (37%)	0,0		
Раствор NaOH (35%)		18,0	
HCl (1,19)	80,0		
Цинковая пыль	9,0—18,0		

Продолжительность 1 день

17,3 г сульфаниловой кислоты растворяют в стакане при нагревании в растворе 5,5 г Na_2CO_3 в 60 мл воды, охлаждают до 10° , прибавляют 12 г H_2SO_4 (1,84) и при $10\text{--}15^\circ$ диазотируют раствором 7,2 г NaNO_2 в 20 мл воды. Через 30 мин. выпавшую диазосульфаниловую кислоту отделяют фильтрованием и вносят в смесь 40 г раствора NaHSO_3 (37%) и такого количества раствора NaOH (35%), чтобы достичь щелочной реакции получающегося раствора Na_2SO_3 (ок. 9—18 мл).

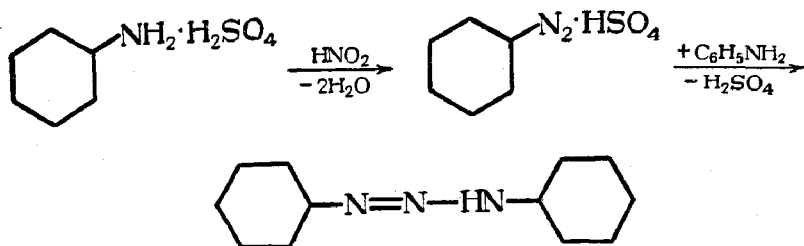
Охлажденную до 5° смесь соли диазония и раствора Na_2SO_3 оставляют на час, затем нагревают до кипения и к кипящему раствору под тягой приливают 80 г HCl (1,19) (кислая реакция, конго).

Подкисление ведут постепенно (в продолжение 30—40 мин.), иначе выделяющийся SO_2 не успевает полностью восстановить диазосоединение. Для полного обесцвечивания раствора иногда приходится добавлять 9—18 г цинковой пыли (в этом случае горячий раствор следует отфильтровать от непрореагировавшей цинковой пыли). Через 4—6 час. вся фенилгидразин-4-сульфо кислота выпадает в осадок и ее отсасывают.

Выход: 17,1 г (91%).

118. Диазоаминобензол

М. в. 197



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Анилин	19,0		Стакан (500)
H_2SO_4 (1,84)		10,0	Воронка Бюхнера
NaNO_2	7,2		
Ацетат натрия (кристаллический)	50,0		
Спирт		100,0	

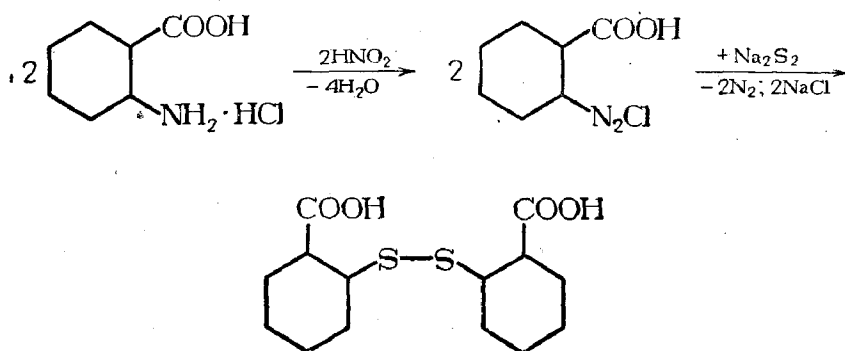
Продолжительность 1 день

К охлажденному в стакане до 0° раствору 19 г анилина в 10 мл H_2SO_4 (1,84) и 100 мл воды приливают раствор 7,2 г NaNO_2 в 20 мл воды, причем только половина взятого анилина превращается при этом в диазосоединение. Затем к реакционной смеси прибавляют 50 г кристаллического ацетата натрия, растворенного в 150 мл воды. Через полчаса выпавший осадок диазоаминобензола отсасывают, отжимают, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Т. п. 98° .

Выход: 39—39,2 г (почти количественный).

119. Дитиосалициловая кислота

М. в. 306



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Na ₂ S · 9H ₂ O	23,0	
Серы	3,5	
Раствор NaOH (25%)		16,0
Антралиловая кислота	13,7	
HCl (1,19)		70,0
NaNO ₂	7,0	
Na ₂ CO ₃	6,0	

Стаканы (500 и 300)
Воронка Бюхнера
Капельная воронка

Продолжительность 1 день

26 г Na₂S · 9H₂O и 3,5 г мелко растертой серы растворяют в стакане (300) при нагревании и перемешивании в 30 мл воды; к раствору прибавляют 16 мл раствора NaOH (25%) и охлаждают полученный раствор Na₂S₂ сначала холодной водой, а затем смесью льда с солью.

13,7 г антралиловой кислоты смешивают в стакане (500) с 50 мл воды и 28 мл HCl (1,19), охлаждают смесь до 3° и по каплям при постоянном перемешивании в течение 10 мин. приливают раствор 7 г NaNO₂ в 25 мл воды (температура не выше 5°, что достигают внесением льда).

По окончании диазотирования раствор должен давать синее окрашивание иодкрахмальной бумаги. Диазораствор приливают в охлажденный до 5° раствор Na₂S₂, к которому прибавляют 100 г льда (температура не выше 5°), и смесь оставляют при комнатной температуре до окончания выделения азота (ок. 2 час.).

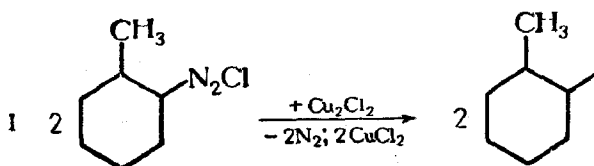
Раствор подкисляют (конго) 15 мл HCl (1,19), отделяют фильтрованием осадок дитиосалициловой кислоты и промывают его водой. Для удаления избытка серы дитиосалициловую кислоту растворяют при кипячении в растворе 6 г Na₂CO₃ в 200 мл воды. Горячую смесь фильтруют и осаждают дитиосалициловую кислоту из раствора прибавлением HCl (1,19). Осадок отсасывают и хорошо промывают.

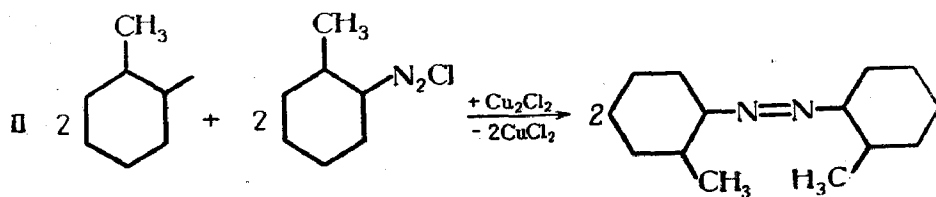
Выход: 14 г (91,5%).

120. 2,2'-Азотолуол

(2,2'-диметилазобензол)

М. в. 210





Исходные материалы

Посуда

	г	мл
2-Толуидин	11,0	
HCl (18%)		100,0
NaNO ₂	7,0	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	28,5	
Спирт		50,0
NH ₄ OH (25%)		30,0
Гидроксиламин солянокислый	7,0	

Стакан (2000)
Колба (100)
Воронка Бюхнера

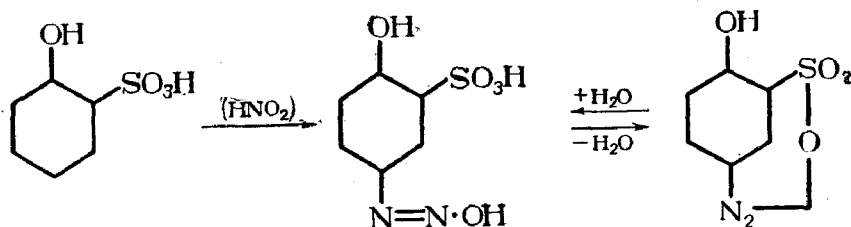
Продолжительность 1 день

11 г 2-толуидина растворяют в колбе при нагревании в 100 мл HCl (18%), раствор охлаждают до 0° и диазотируют раствором 7 г NaNO₂ в 28 мл воды. Диазораствор разбавляют ледяной водой до 1 л, фильтруют и в течение 5 мин. приливают к охлажденному раствору раствор CuOH* (если образуется густая пена, ее удаляют добавлением 1 мл эфира). Реакционную смесь оставляют при перемешивании на 1 час, затем отделяют фильтрованием выпавший осадок азотолуола и промывают его последовательно водой, HCl (2—3%), водой, раствором NaOH (5%) и снова водой. Полученный продукт перекристаллизовывают из спирта с костяным углем. 2,2'-Азотолуол плавится при 55—56°.

Выход: 6 г (60%).

121. 4-Диазофенол-2-сульфокислота

М. в. 200



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Бариевая соль 1,2-фенол-сульфокислоты	3,1	
H ₂ SO ₄ (25%)		25,0
NaNO ₂	5,0	
Раствор Na ₂ CO ₃ (10%)		—
HNO ₃ (1,4)		50,0

Стаканы (200 и 250)
Воронка Бюхнера (маленькая)

Продолжительность 1 день

3,1 г бариевой соли 1,2-фенолсульфокислоты растворяют в стакане (200) в 20 мл воды и к раствору добавляют 3 мл H₂SO₄ (25%). Осадок

* Для приготовления раствора CuOH 28,5 г CuSO₄·5H₂O растворяют при нагревании в 100 мл воды и прибавляют к теплomu раствору сначала 30 мл NH₄OH (25%), а затем раствор 7 г солянокислого гидроксиламина в 20 мл воды.

BaSO_4 отделяют фильтрованием и промывают, а фильтрат вместе с промывными водами нейтрализуют раствором Na_2CO_3 (10%) до исчезновения кислой реакции (конго).

Затем вносят 5 г NaNO_2 , охлаждают до 0° и по каплям приливают 20 мл H_2SO_4 (25%). В начале прибавления кислоты наблюдается слабое выделение газов, которое затем прекращается.

Реакционную смесь оставляют на полчаса в охлаждающей смеси, затем отделяют фильтрованием осадок 4-дiazофенол-2-сульфокислоты и сушат его в эксикаторе.

Выход: 1,7 г (85%).

Чистую 4-дiazофенол-2-сульфокислоту можно получить следующим способом.

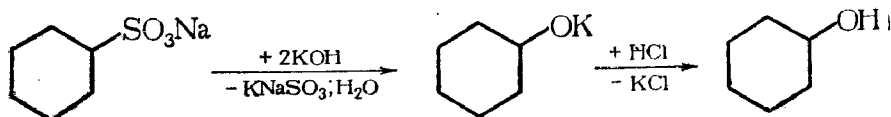
10 г 4-дiazофенол-2-сульфокислоты замешивают с 50 мл воды и осторожно растворяют в растворе Na_2CO_3 (10%). Раствор подкисляют HNO_3 , осадок отделяют фильтрованием, растворяют при нагревании в 50 мл HNO_3 (1,4) и выливают в 200 мл ледяной воды. Diazосоединение выпадает в виде прекрасных кристаллов, которые отсасывают через 2—3 часа и промывают водой.

Примечание. Эта реакция распространяется и на другие производные сульфифенолов. Из 4-фенолсульфокислоты получается свыше 50% 2-diazофенол-4-сульфокислоты. С хорошим выходом diaзотируется таким образом сульфосалициловая кислота.

РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕНОЛЬНОГО ГИДРОКСИЛА

122. Фенол

М. в. 94



Исходные материалы

	г	мл
КОН	35,0	
Натриевая соль бензол- сульфокислоты	18,0	
HCl (1,19)		50,0
Эфир		100,0

Посуда

Стакан железный (100)
Противень железный (150)
Стакан фарфоровый
(100—115)
Колба Вюрца (50)
Делительная воронка

Продолжительность 2 дня

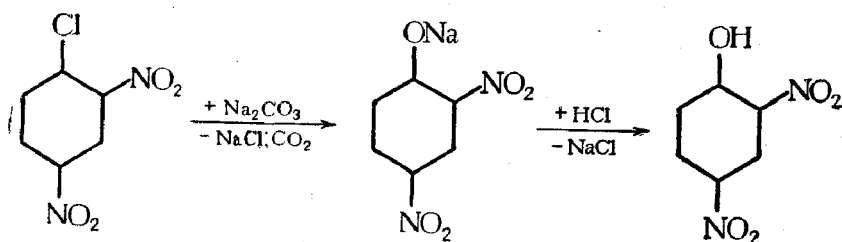
35 г КОН и 5 мл воды нагревают в железном стакане. При 250° и хорошем перемешивании* быстро вносят в расплавленную щелочь 18 г порошкообразной натриевой соли бензолсульфокислоты (температура 230 — 250°). Сплавление продолжают при той же температуре 1 час и затем горячий плав выливают на противень. По охлаждении продукт реакции растворяют в небольшом количестве воды и подкисляют раствор HCl (1,19). Выделившийся в виде маслянистого слоя фенол экстрагируют 2—3 раза эфиром, эфирный раствор сушат безводным Na_2SO_4 , эфир отгоняют и фенол фракционируют. Т. к. 179 — 181° .

Выход: 6,7 г (63,8—74,5%).

* Для этой цели удобнее всего пользоваться термометром, защищенным металлической гильзой.

123. 2,4-Динитрофенол

М. в. 184



Исходные материалы

	г	мл
Динитрохлорбензол	10,1	
Na ₂ CO ₃	12,5	
HCl (1,19)		25,0
Спирт		50,0

Посуда

Колба круглодонная (200)
с шариковым холо-
дильником
Стакан (300)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

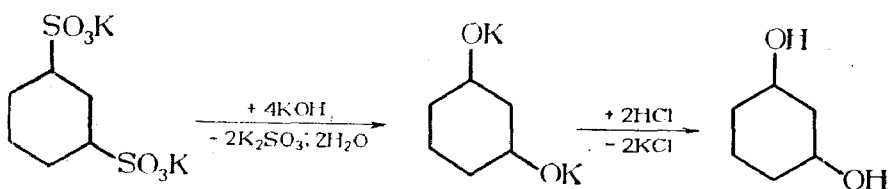
В колбе с обратным холодильником кипятят 12 час. смесь 10,1 г динитрохлорбензола и 12,5 г Na₂CO₃, растворенных в 100 мл воды. Реакцию заканчивают, когда весь маслянистый слой расплавленного динитрохлорбензола перейдет в раствор. Желтый раствор подкисляют HCl (1,19), выделяющиеся кристаллы 2,4-динитрофенола отделяют фильтрованием, промывают водой и сушат при 60—70°. Перекристаллизированный из спирта 2,4-динитрофенол плавится при 114° (светложелтые пластинки).

Выход: 8,4 г (91%).

124. Резорцин

(1,3-диоксибензол)

М. в. 110



Исходные материалы

	г	мл
Калийная соль 1,3-бензолдисульфокислоты	31,4	
KOH	180,0	
HCl (1,19)		300,0
Эфир		300,0—500,0

Посуда

Тигель никелевый или
серебряный (250)
Стакан (500)
Делительная воронка
Колба Клайзена (75)

Продолжительность 1 день

31,4 г калийной соли 1,3-бензолдисульфокислоты расплавляют при 180° в никелевом или серебряном тигле со 180 г KOH. Смесь нагревают 45 мин. при 180—200°, сплав выливают в 200 мл воды, подкисляют (конго)

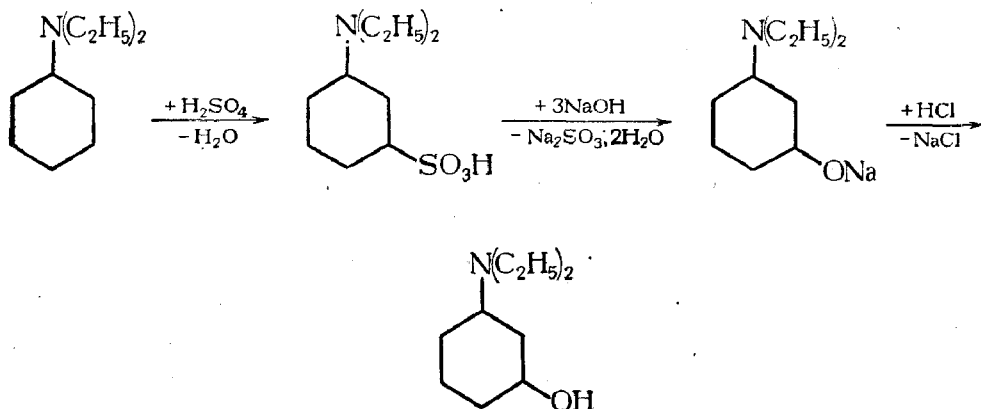
HCl (1,19) и резорцин из раствора извлекают эфиром. Эфирный раствор высушивают над прокаленным Na_2SO_4 и эфир отгоняют. Оставшийся в колбе резорцин закристаллизовывается; для полной очистки его перегоняют под вакуумом. При 16 мм резорцин кипит при 178° . Т. п. $110-111^\circ$.

Выход: 8,4—8,8 г (77—80%).

Резорцин легкорастворим в эфире и глицерине; труднорастворим в хлороформе; в воде и спирте его растворимость равна 1:1; не стоек на свету.

125. N-Диэтил-3-аминофенол

М. в. 165



Исходные материалы

	г	мл
Диэтиланилин	14,9	
Олеум (30%)	105,0	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	75,0	
Na_2CO_3	75,0	
NaOH	15,0	
HCl (1,19)		35,0
Эфир		150,0
Спирт		35,0

Посуда

Колба круглодонная (150)
Чашка фарфоровая (200)
Воронка Бюхнера
Стакан железный или
тигель никелевый (100)
Стакан (200)
Делительная воронка
Колба Клаузена (100)
Аппарат Киппа (для CO_2)

Продолжительность 2 дня

1) Получение натриевой соли диэтиланилин-3-сульфо кислоты

14,9 г диэтиланилина осторожно вносят при перемешивании и охлаждении в 105 г олеума (30%). Смесь нагревают в круглодонной колбе при $40-50^\circ$ до тех пор, пока не исчезнет весь диэтиланилин [проба должна полностью растворяться в растворе NaOH (5%)]. По окончании сульфирования реакцию массу выливают в воду, нейтрализуют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (до исчезновения кислой реакции, конго), выпавший CaSO_4 отсасывают и прибавлением Na_2CO_3 переводят кальциевую соль сульфокислоты в натриевую. Отделив фильтрованием осадок CaCO_3 , раствор натриевой соли диэтиланилин-3-сульфокислоты выпаривают досуха или высаливают продукт NaCl.

Выход: 19 г (ок. 75%).

2) Получение N-диэтил-3-аминофенола

15 г NaOH расплавляют в железном стакане с 5 мл воды. При 270° и хорошем перемешивании (термометром, защищенным гильзой) вносят 12,5 г сухой натриевой соли диэтиланилин-3-сульфокислоты. Стакан закрывают крышкой и сплавление продолжают еще 45 мин.—1 час при 300° .

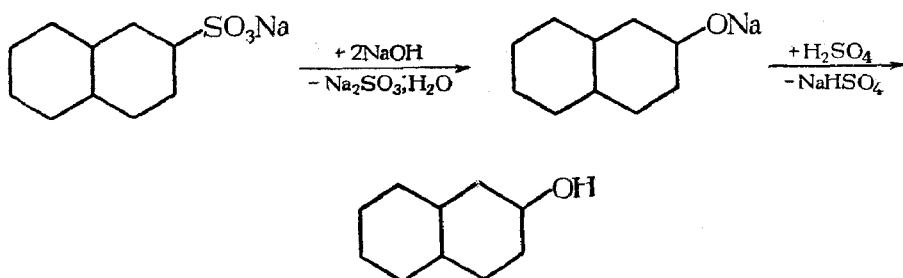
Сплав растворяют в воде, раствор подкисляют HCl (1,19), фильтруют и выделяют свободный диэтиламинофенол прибавлением раствора Na_2CO_3 (10%) до слабощелочной реакции.

Из раствора диэтиламинофенол извлекают эфиром. Эфир отгоняют и остаток перегоняют в токе CO_2 . Т. к. 276—281°. Перекристаллизированный из спирта N-диэтил-3-аминофенол плавится при 74°.

Выход: 3,7—4,1 г (45—50%).

126. 2-Нафтол

М. в. 144



Исходные материалы

	г	мл
Натриевая соль 2-нафталинсульфокислоты	23,0	
NaOH	20,0	
H_2SO_4 (50%)		5,0

Посуда

Стакан железный или медный
Противень железный
Стакан (300)
Колба Клайзена с широкой отводной трубкой (100)

Продолжительность 1 день

20 г NaOH расплавляют в железном стакане с 6 мл воды. При 270° и постоянном перемешивании (термометром, защищенным гильзой) вносят в течение 45 мин. 23 г сухой хорошо измельченной натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты. Температуру медленно повышают и к концу внесения сульфосоли достигают 318°.

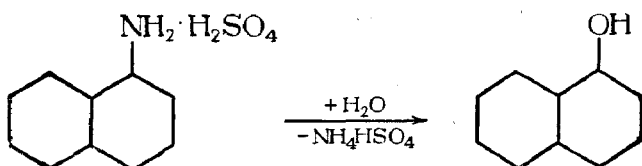
При этой температуре плавление продолжают еще 15 мин. Горячий плав выливают на железный противень. По охлаждении застывшую массу измельчают и растворяют при нагревании в 200 мл воды. Кипящий раствор частично нейтрализуют H_2SO_4 (50%) до исчезновения реакции на тиазоловую бумагу и быстро отделяют фильтрованием от смолистых примесей. Фильтрат нейтрализуют при перемешивании H_2SO_4 (50%) до кислой реакции (лакмус) и охлаждают. Выпавший 2-нафтол отсасывают, промывают водой и сушат. Для получения вполне чистого продукта 2-нафтол перегоняют под вакуумом или с перегретым водяным паром.

Выход: неперегнанного 2-нафтола 13,4 г (93%); после перегонки получается 11,8 г продукта с т. п. 122°.

127. 1-Нафтол

М. в. 144

1) Получение 1-нафтола из 1-нафтиламина



Исходные материалы

	г
1-Нафтиламин	143,0
H_2SO_4 (1,84)	110,0

Аппаратура и посуда

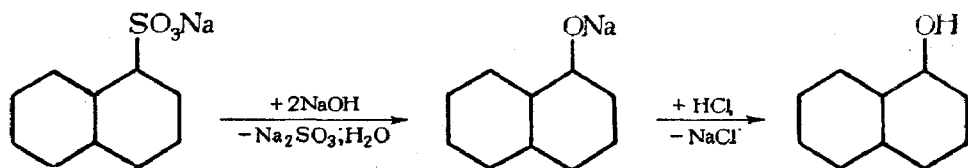
Автоклав
Воронка Бюхнера
Колба Клайзена (200)

Продолжительность 2 дня

Смесь 143 г 1-нафтиламина, 110 г H_2SO_4 (1,84) и 1 л воды нагревают 8 час. в автоклаве на масляной бане при 200° (давление 14 ат). После охлаждения осадок отделяют фильтрованием от маточного раствора, содержащего $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, расплавляют при перемешивании с небольшим количеством воды, охлаждают и отсасывают. Полученный 1-нафтол почти химически чист. Для окончательной очистки его перегоняют под вакуумом. Т. п. 94° .

Выход: 135—137 г (94—95%).

2) Получение 1-нафтола из 1-нафталинсульфокислоты



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Натриевая соль 1-нафталинсульфокислоты	23,0	
NaOH	65,0	
HCl (1,19)		150,0

Тигель железный или медный (100)
Противень железный
Воронка Бюхнега
Колба Клайзена (25)

Продолжительность 1 день

65 г NaOH расплавляют в железном или медном тигле с 5 мл воды и при 270° постепенно вносят при хорошем перемешивании (термометром, защищенным гильзой) 23 г натриевой соли 1-нафталинсульфокислоты. Под конец внесения соли температуру поднимают до 315° и нагревают еще 15—30 мин. Горячий плав выливают на железный противень, застывшую массу измельчают и растворяют при нагревании в 200—250 мл воды.

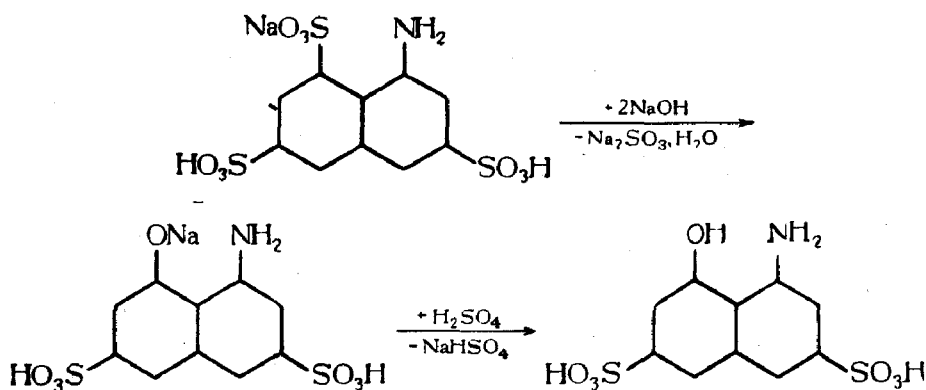
Раствор подкисляют HCl (1,19). После охлаждения отсасывают выпавший 1-нафтол и очищают его перегонкой под вакуумом. Т. п. 94° (иглы).

Выход: 7,2 г (ок. 50%).

128. 1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота

(Аш-кислота)

М. в. 319



Исходные материалы

Аппаратура и посуда

	г
Натриевая соль 1-амино-3, 6, 8-трисульфокислоты нафталена	202,5
NaOH	165,0
H_2SO_4 (50%)	410,0
Раствор NaCl (10%)	—

Автоклав с мешалкой (500 или 1000)
Стакан фарфоровый или стеклянный (2000)

Продолжительность 1 день

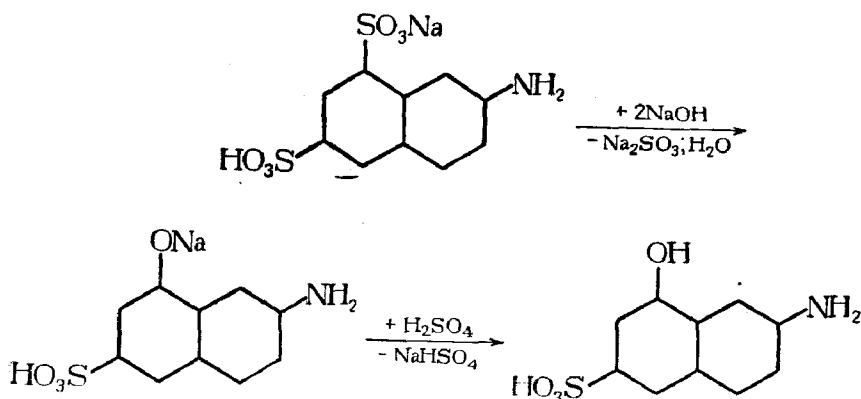
В автоклав с мешалкой загружают 202,5 г сухой кислой натриевой соли 1-амино-3,6,8-трисульфокислоты нафталина (или соответствующее 28 г NaNO_2 количество сырой пасты), 165 г NaOH и 165 мл воды. Смесь нагревают при постоянном перемешивании 8 час. при $178-180^\circ$ (давление ок. 7 ат). После охлаждения спускают избыточное давление, содержимое автоклава переносят в стакан и растворяют в 1 л воды. Раствор при нагревании подкисляют (конго) 410 г H_2SO_4 (50%). Выпадает белый кристаллический осадок 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты. Через 4-5 час. осадок отсасывают, промывают раствором NaCl (10%), подкисленным HCl (1%), хорошо отжимают и сушат при 100° .

Выход: 86%-ной 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты 125 г (или 122 г — 100%-ной) — (76%).

129. 2-Амино-8-нафтол-6-сульфокислота

(γ-кислота)

М. в. 239



Исходные материалы

Мононатриевая соль 2-нафтил-
амин-3,8-дисульфо-
кислоты

NaOH

H_2SO_4 (1,84)

2

165,0

220,0

250,0

Аппаратура и посуда

Автоклав с мешалкой

Стакан фарфоровый (2000)

Всрнка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

Смесь 165 г чистой мононатриевой соли 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты (количество, соответствующее 35 г NaNO_2), 220 г NaOH и 120 мл воды нагревают 7 час. при $205-210^\circ$ в автоклаве с мешалкой (давление поднимается до 14 ат). После охлаждения спускают избыточное давление, переносят содержимое автоклава в фарфоровый стакан и растворяют в 1 л воды.

Раствор подкисляют (конго) H_2SO_4 (1,84) до ясно кислой реакции (ок. 250 г кислоты) и оставляют на 4 часа.

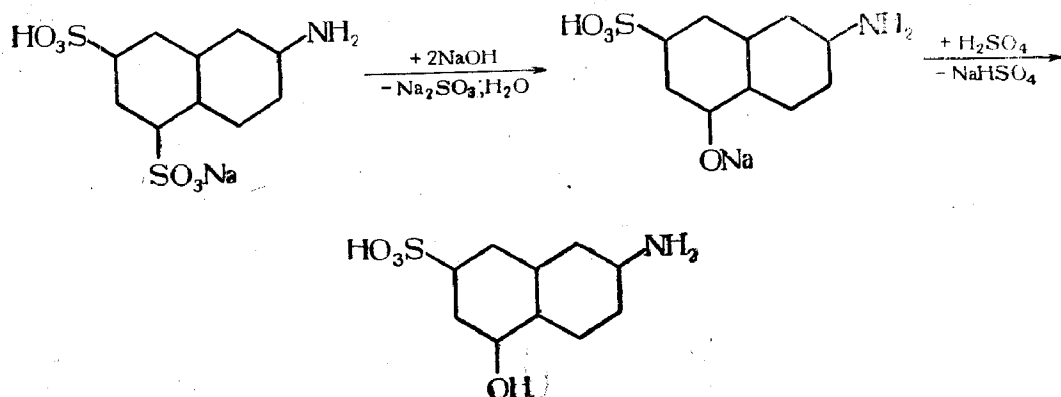
2-Амино-8-нафтол-6-сульфокислоту отсасывают, промывают холодной водой и сушат при 100° .

Выход: 90%-ной 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты 105 г (или 95 г — 100%-ной) — (80%).

130. 2-Амино-5-нафтол-7-сульфокислота

(И-кислота)

М. в. 239



Исходные материалы

Посуда

Мононатриевая соль 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты
 NaOH
 H₂SO₄ (1,84)

165,0
 220,0
 250,0

См. синтез № 129

Продолжительность 2 дня

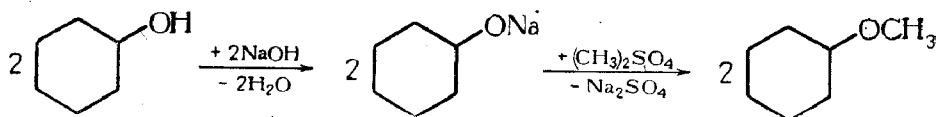
165 г чистой сухой мононатриевой соли 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты, 220 г NaOH и 160 г воды загружают в автоклав с мешалкой и нагревают при постоянном перемешивании 7 час. при 200—205° (давление достигает 14 ат). По охлаждении спускают избыточное давление и сплав растворяют при нагревании в 1 л воды. Раствор подкисляют (конго) H₂SO₄ (1,84) до резко кислой реакции (ок. 250 г кислоты) и оставляют на 4 часа. Выпавшую 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоту отсасывают, хорошо промывают холодной водой и сушат при 100°.

Выход: 92%-ной 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты 105 г; (или 97,8 г —100%-ной) —(82%).

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ

131. Анизол

М. в. 108



Исходные материалы

Посуда

Фенол	г	мл
NaOH	47,0	
Диметилсульфат	20,0	
Эфир	31,5	100,0

Колба круглодонная
 трехгорлая (500)
 Холодильник шариковый
 Капельная воронка
 Колба Вюрца (100)

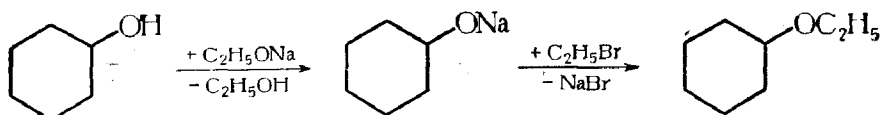
Продолжительность 1 день

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают раствор 23,5 г фенола и 10 г NaOH в 100 мл воды. Раствор при перемешивании охлаждают смесью льда с солью ниже 10° и приливают из капельной воронки в течение часа 31,5 г диметилсульфата, все время охлаждая реакционную массу. Смесью нагревают полчаса на водяной бане и затем приливают из капельной воронки в течение 15 мин. раствор 23,5 г фенола и 10 г NaOH в 100 мл воды. Реакционную смесь кипятят 5 час. с обратным холодильником и охлаждают. Образовавшийсяанизол в делительной воронке отделяют от воды*, промывают водой, сушат над CaCl₂ и фракционируют. Т. к. 153—154°.

Выход: 38,8—40,5 г (72—75%).

132. Фенетол

М. в. 122



Исходные материалы

	г	мл
Фенол	47,0	
Спирт		290,0
Натрий	11,5	
Бромистый этил	60,0	
Эфир		150,0

Посуда

Колба круглодонная (500)
с шариковым холо-
дильником
Форштосс двухрогий
Капельная воронка
Колба Вюрца (100)

Продолжительность 1 день

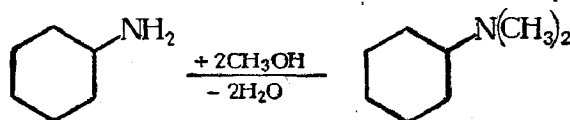
В круглодонную колбу, соединенную при помощи двухрогового форштосса с обратным холодильником, помещают 250 мл спирта и осторожно вносят в нее через второе отверстие форштосса небольшими кусочками при охлаждении 11,5 г металлического натрия.

После растворения натрия приливают 47 г фенола, растворенного в 40 мл спирта, и из капельной воронки, вставленной в отверстие форштосса — 60 г бромистого этила. Смесью нагревают 2 часа на водяной бане, затем отгоняют спирт, к остатку добавляют 100—150 мл воды; полученный фенетол извлекают эфиром и эфирный раствор сушат CaCl₂. Эфир отгоняют и фенетол фракционируют, собирая фракцию, кипящую при 170—173°.

Выход: 45,7 г (75%).

133. Диметиланилин

М. в. 121



Исходные материалы

	г
Анилин	93,0
Спирт метиловый	105,0
H ₂ SO ₄ (1,84)	9,4
Раствор NaOH (30%)	25,0
NaCl	50,0—100,0

Аппаратура и посуда

Автоклав
Прибор для перегонки с паром
Делительная воронка (500)
Колба Вюрца (200)
Дефлегматор

Продолжительность 2 дня

* Водный раствор можно извлечь эфиром, из эфирного раствора удастся выделить еще 0,9—1,8 г анизол.

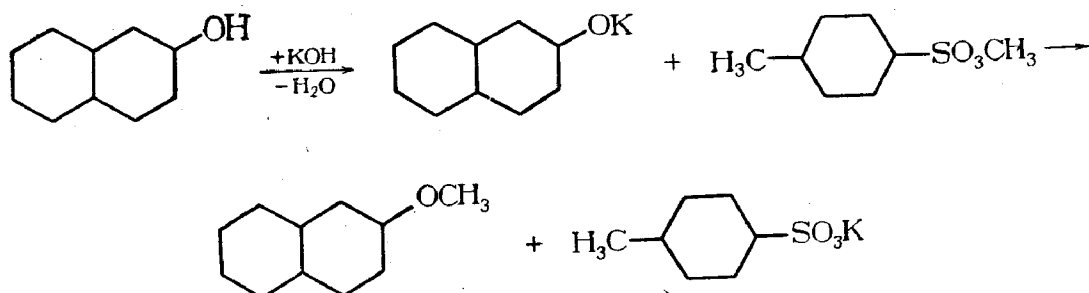
93 г свежеперегнанного анилина смешивают с 105 г чистого метилового спирта и 9,4 г H_2SO_4 (1,84). Смесь загружают в автоклав и нагревают на масляной бане сначала до 200° , а потом 6 час. при 250° (давление поднимается до 30 ат). Автоклав охлаждают, добавляют 25 г раствора NaOH (30%) и нагревают смесь 5 час. при 170° для разрушения образовавшихся во время реакции четвертичных аммониевых соединений. Полученный продукт перегоняют с водяным паром; отогнанный в смеси с водой диметиланилин высаливают NaCl, отделяют от воды в делительной воронке и перегоняют с дефлегматором. Т. к. 192° .

Выход: 117 г (96,7%).

134. Метилловый эфир 2-нафтола

(неролин)

М. в. 158



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
2-Нафтол	14,4	
KOH	5,6	
Метилловый эфир 1,4-толуол- сульфокислоты	19,0	
Спирт		150,0
Эфир		150,0

Колба круглодонная (500)
с шариковым холо-
дильником
Делительная воронка (500)
Колба Вюрца (300)

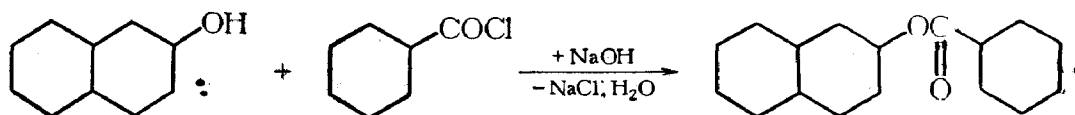
Продолжительность 1 день

14,4 г 2-нафтола растворяют в 100 мл спирта, прибавляют 5,6 г KOH и 19 г метилового эфира 1,4-толуолсульфокислоты и нагревают 3 часа на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Затем отгоняют на водяной бане спирт, остаток разбавляют водой и извлекают эфиром метилловый эфир 2-нафтола, который после отгонки растворителя перекристаллизовывают из спирта. Т. п. 72° .

Выход: 12,6 г (80%).

135. Бензонафтол

М. в. 248



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
2-Нафтол	7,2	
Хлористый бензонил	7,5	
NaOH	2,5	
Спирт		50,0
Раствор NaOH (2 - 3%)		—

Колба круглодонная (150)
Холодильник шариковый
Воронка Бюхнера

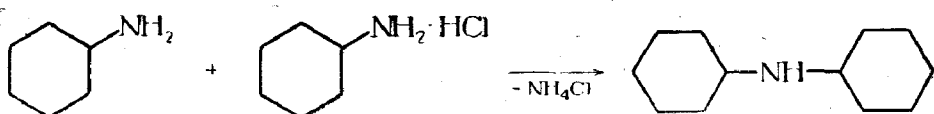
Продолжительность 1 день

7,2 г 2-нафтола и 2,5 г NaOH растворяют в 50 мл воды. К холодному раствору приливают 7,5 г хлористого бензоила и смесь нагревают 2 часа в колбе с обратным холодильником. После охлаждения полученный бензонафтол отсасывают, промывают раствором NaOH (2—3%) и водой и высушивают. Перекристаллизованный из спирта бензонафтол плавится при 107°.

Выход: ок. 10 г (82—83%).

136. Дифениламин

М. в. 169



Исходные материалы

	г	мл
Анилин	93,0	
Анилин солянокислый	130,0	
HCl (1,19)		70,0
Раствор Na ₂ CO ₃ (5%)		

Аппаратура и посуда

Эмалированный автоклав
Чашка фарфоровая (2000)
Прибор для перегонки
с перегретым паром

Продолжительность 2 дня

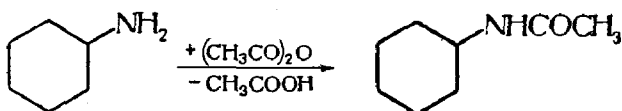
Смесь 93 г анилина и 130 г солянокислого анилина нагревают 20 час при 230° в эмалированном автоклаве с термометром (давление поднимается до 6 ат). После 2-часового нагревания осторожно спускают через вентиль имевшуюся в загруженных продуктах воду (малейшее количество ее сильно вредит реакции). Эту операцию повторяют еще 3 раза в продолжение следующего часа. По окончании нагревания автоклав охлаждают, содержащее его переносят в фарфоровую чашку и обрабатывают 1 л воды. Смесь нагревают до 80°, подкисляют (конго) 70 мл HCl (1,19) и через 12 час. отделяют от воды застывший в виде твердой лепешки дифениламин, затем его еще раз расплавляют в подкисленной HCl воде, охлаждают, отсасывают и промывают раствором Na₂CO₃ (5%). Сырой дифениламин очищают перегонкой с перегретым до 300° паром. Т. п. 51°.

Выход: чистого дифениламина 100 г (69%).

Дифениламин — очень устойчивое соединение. Его можно перегонять при обыкновенном давлении.

137. Ацетанилид

М. в. 135



Исходные материалы

	г
Анилин	18,6
Уксусный ангидрид	22,0
Спирт (50%)	50,0

Посуда

Колба круглодонная (100)
Стакан (500)
Всрнка Еюхнера
Холодильник шариковый

Продолжительность 1 день

В круглодонной колбе с обратным холодильником нагревают до кипения 2 часа смесь из 18,6 г свежеперегнанного анилина и 22 г уксусного ангидрида. Реакционную массу выливают в 300—350 мл воды, подкисленной 3 мл HCl; выпавшие по охлаждению кристаллы ацетанилида отсасывают, промывают водой и сушат при 50—60°.

Выход: 25 г (99,5%).

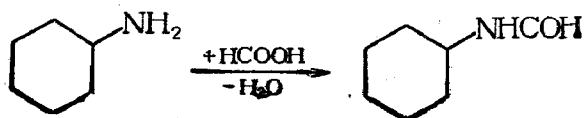
Перекристаллизованный из спирта (50%) ацетанимид плавится при 112°.

Ацетанимид в небольших количествах можно получать следующим образом: 0,5—1 мл анилина встряхивают с 2—3 мл воды, сразу приливают 1 мл уксусного ангидрида и сильно встряхивают.

Образующийся ацетанимид застывает в густую кашу (лекционный опыт).

138. Форманилид

М. в. 121



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Анилин	18,6	
Муравьиная кислота (50%)	20,0	
Эфир	100,0	

Колба (100) с шариковым
холодильником
Стакан (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

Смесь 18,6 г анилина и 20 мл муравьиной кислоты (50%) нагревают 2—3 часа в колбе с обратным холодильником и горячей выливают при перемешивании в воду. Форманилид выделяется в виде масла, которое быстро затвердевает при охлаждении.

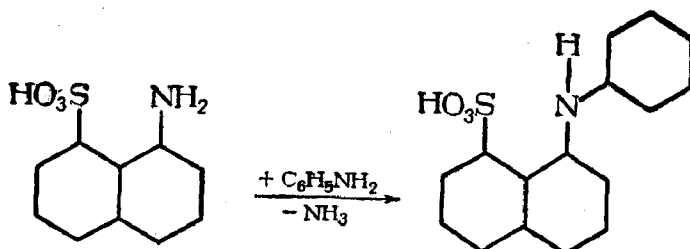
Выход: 21,5 г (90%).

Перекристаллизованный из эфира форманилид плавится при 46°.

139. 1-Фенилнафтиламин-8-сульфокислота

(фенилпери-кислота)

М. в. 299



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
1-Нафтиламин-8-сульфокислота	22,3	
Анилин	70,0	
Раствор NaOH (25%)	15,0—20,0	
HCl (1,19)	15,0—20,0	

Колба круглодонная (150)
Стакан (250)
Воронка Бюхнера
Прибор для перегонки
с паром

Продолжительность 2,5 дня

Смесь 22,3 г 1-нафтиламин-8-сульфокислоты и 70 г анилина нагревают 24 часа при 160° на масляной бане в колбе с обратным воздушным холодильником. По окончании нагревания избыток анилина отгоняют под вакуумом, разлагают анилиновую соль 1-фенилнафтиламин-8-сульфокислоты точно рассчитанным количеством раствора NaOH (25%), свободный анилин отгоняют с водяным паром и подкислением HCl (1,19) выделяют из раствора 1-фенилнафтиламин-8-сульфокислоту.

Выход: 21,9—23,9 г (78—80%).

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

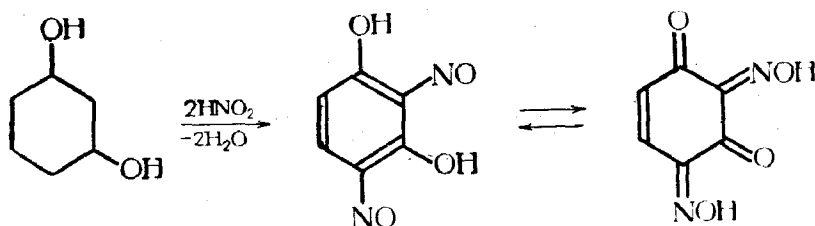
НИТРОЗО- И НИТРОКРАСИТЕЛИ

1. Резорциновый зеленый

-(2,4-динитрозорезорцин)

М. в. 168

(С. J. № 1)



Исходные материалы

	г	мл
Резорцин	5,5	
NaNO ₂	6,9	
H ₂ SO ₄ (1,84)		6,0

Посуда

Стакан толстостенный (500)
Капельная воронка,
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1,5—2 часа

В толстостенном стакане растворяют 5,5 г резорцина в 250 мл воды со льдом. Полученный раствор при 0° смешивают с раствором 6,9 г NaNO₂ в 10 мл воды. К смеси при механическом размешивании приливают в течение 20 мин. холодный раствор 6 мл H₂SO₄ (1,84) в 75 мл воды. Во время реакции температура жидкости не должна превышать +5° (если охлаждение необходимо, то к смеси прибавляют лед). Буровато-желтый кристаллический осадок красителя отсасывают, промывают ледяной водой и высушивают при комнатной температуре на пористой тарелке или на фильтровальной бумаге. Выход: ок. 7,5 г (ок. 90%).

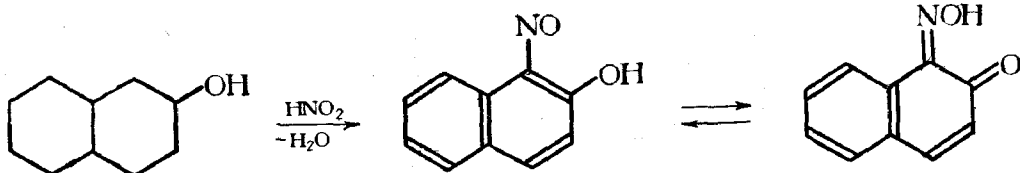
Динитрозорезорцин при нагревании до 155° темнеет и при 165° разлагается со вспышкой.

2. Виридон

(1-нитрозо-2-нафтол)

М. в. 173

(С. J. № 2)



Исходные материалы

	г	мл
2-Нафтол	10,0	
NaNO ₂	6,0	
Раствор NaOH (35%)		10,0
H ₂ SO ₄ (40%)		20,0

Посуда

Колба (200)
Стакан толстостенный (500)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

10 г 2-нафтола растворяют при нагревании в колбе в 10 мл NaOH (35%), добавляют 100 мл воды и раствор 6 г NaNO₂ в 15 мл воды. Перелив полученную смесь в толстостенный стакан, ее охлаждают до 0°, прибавляя лед до общего объема 200—225 мл.

При хорошем механическом размешивании приливают по каплям в течение 1—1,5 часа ок. 20 мл H₂SO₄ (40%). Температура массы все время должна быть ок. 0°. К концу приливания H₂SO₄ раствор должен давать ясно выраженную кислую реакцию (конго) и посинение иодкрахмальной бумаги.

Смесь размешивают 1 час при 0—3°, осадок красителя отсасывают, тщательно промывают на воронке холодной водой и сушат на пористой тарелке или на фильтровальной бумаге.

Выход: 10—11 г (83—91%).

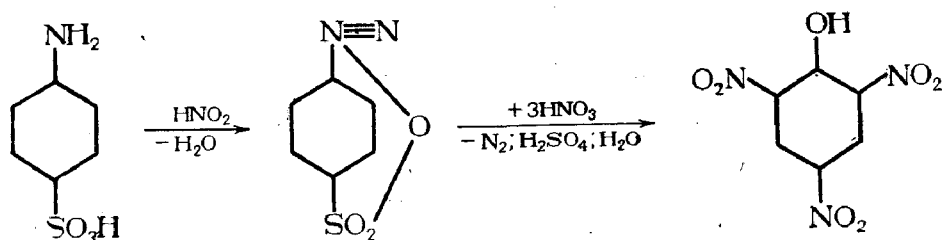
1-Нитрозо-2-нафтол представляет собой порошок коричневато-бурого цвета.

3. Пикриновая кислота

(2,4,6-тринитрофенол)

(С. J. № 7)

М. в. 229



Исходные материалы

	г	мл
Сульфаниловокислый натрий	9,5	
NaNO ₂	3,5	
H ₂ SO ₄ (1,84)		6,0
HNO ₃ (1,4)		28,0
Спирт		150,0
Раствор Na ₂ CO ₃ (10%)		—
H ₂ SO ₄ (10%)		—

Посуда

Стакан (200)
Колба круглодонная (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 7—8 час.

Раствор 9,5 г сульфаниловокислого натрия в 30 мл воды смешивают в стакане с раствором 3,5 г NaNO₂ в 30 мл воды. В охлажденную льдом смесь приливают раствор 6 мл H₂SO₄ (1,84) в 20 мл воды.

Вскоре выделяется белый кристаллический осадок диазобензолсульфокислоты, который отделяют фильтрованием, промывают холодной водой и отсасывают досуха (*осторожно!*).

5,5 г полученного диазосоединения смешивают в круглодонной колбе с 1 мл воды и прибавляют 28 мл HNO₃ (1,4). Смесь нагревают на водяной бане до начала реакции (65—70°). Когда бурное выделение красно-бурых паров прекратится, смесь нагревают до кипения. Раствор постепенно становится светложелтым, и из него выделяется масло желтого цвета. Нагревание продолжают до тех пор, пока жидкость не окрасится в темный цвет, после чего ее разбавляют водой. Осадок отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта.

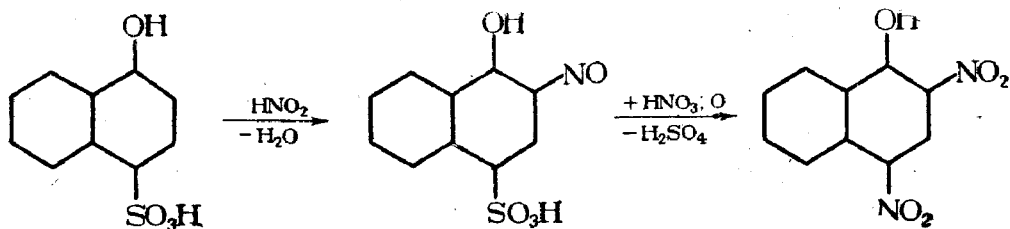
Лимонно-желтые призмы или листочки с т. п. 122,5°.

4. Желтый Марциуса

(2,4-динитронафтол-1)

М. в. 234

(С. J. № 9)



Исходные материалы

	г	мл
Натриевая соль 1,4-нафтолсульфокислоты	12,5	
H ₂ SO ₄ (1,84)		27,0
HNO ₃ (1,4)		13,0
NaNO ₂	3,8	

Посуда

Колба круглодонная (300)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 5—6 час.

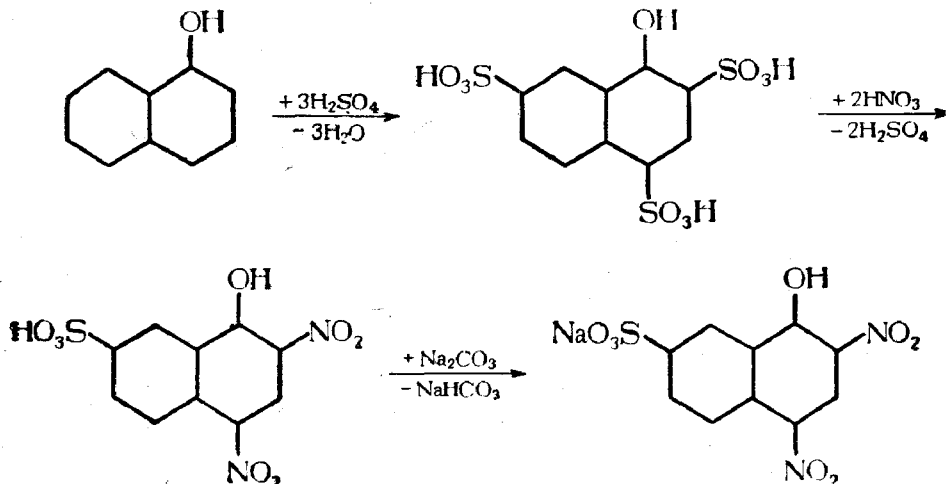
12,5 г натриевой соли 1,4-нафтолсульфокислоты растворяют на холоду в круглодонной колбе в смеси 27 мл H₂SO₄ (1,84) и 150 мл воды. В холодный раствор по каплям и при помешивании вливают раствор 3,8 г NaNO₂ в 15 мл воды, а затем постепенно из капельной воронки добавляют 13 мл HNO₃ (1,4). Раствор, вначале коричневого цвета, после нагревания на водяной бане окрашивается сперва в мутнофиолетовый, затем в желтый цвет и из него выделяются кристаллы динитронафтола. Осадок отсасывают, промывают холодной водой и для очистки растворяют в растворе Na₂CO₃ (10%), фильтруют, нагревают до кипения и подкисляют H₂SO₄ (10%). Выделившийся по охлаждении 2,4-динитронафтол-1 отсасывают и сушат. Т. п. 138°. Для получения натриевой соли динитронафтола его растворяют в растворе Na₂CO₃ (10%) и высаливают натриевую соль насыщенным раствором NaCl. Осадок отсасывают и сушат.

Выход: 6—7 г (50—55%).

5. Нафтоловый желтый С

М. в. 336

(С. J. № 10)



Исходные материалы			Посуда
	г	мл	
1-Нафтол	7,5		Колба круглодонная (100)
H ₂ SO ₄ (1,84)		20,0	Стакан фарфоровый (250)
Моногидрат	25,0		Воронка Бюхнера
NaNO ₃	12,2		
Na ₂ CO ₃	9,0		
NaCl	10—12		

Продолжительность 2 дня

В круглодонной колбе нагревают до 50° смесь 20 мл H₂SO₄ (1,84) и 25 г моногидрата и вносят в нее при размешивании 7,5 г 1-нафтола. Массу нагревают 4 часа при 95°, затем еще 4 часа при 110° и оставляют на ночь. На другой день содержимое колбы выливают в фарфоровый стакан, содержащий 70 г льда, добавляют воды до получения раствора с уд. в. 1,4 и охлаждают до 10°. В раствор при постоянном механическом размешиваниивливают концентрированный раствор 12,2 г NaNO₃ (температура не выше 45—55°; если необходимо, применять наружное охлаждение!). Когда разогревание прекратится, реакцию смесь оставляют на 10—12 час. Выпавший осадок отсасывают и для получения натриевой соли растворяют при 30° в 90—100 мл воды, фильтруют, подщелачивают Na₂CO₃ (ок. 9 г) и высаливают 10—12 г NaCl. Краситель отсасывают и сушат при 40—50°.

Выход: ок. 16 г (ок. 90%).

СТИЛЬБЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

6. Солнечный желтый

(прямой желтый)

(формула точно не установлена)

(С. J. № 624)

Исходные материалы			Посуда
	г	мл	
Натриевая соль 4-нитротолуол-2-сульфокислоты	16,5		Стакан фарфоровый или
Раствор NaOH (30%)		25,0	стеклянный (100)
Na ₂ CO ₃	1,5		Воронка Бюхнера
HCl (1,19)	—		

Продолжительность 12 час.

16,5 г натриевой соли 4-нитротолуол-2-сульфокислоты замешивают в стеклянном или фарфоровом стакане в густую пасту с 60 мл воды, которую подщелачивают 1—1,5 г Na₂CO₃. При тщательном механическом размешивании в массу вливают 25 мл раствора NaOH (30%). Размешивают на холоду еще 1 час и реакцию смесь, при продолжающемся перемешивании, постепенно подогревают:

В течение	1-го	часа	до	30°
"	"	2-го	"	40°
"	"	3-го	"	50°
"	"	4-го	"	60°
"	"	5-го	"	70°
"	"	6-го	"	80°

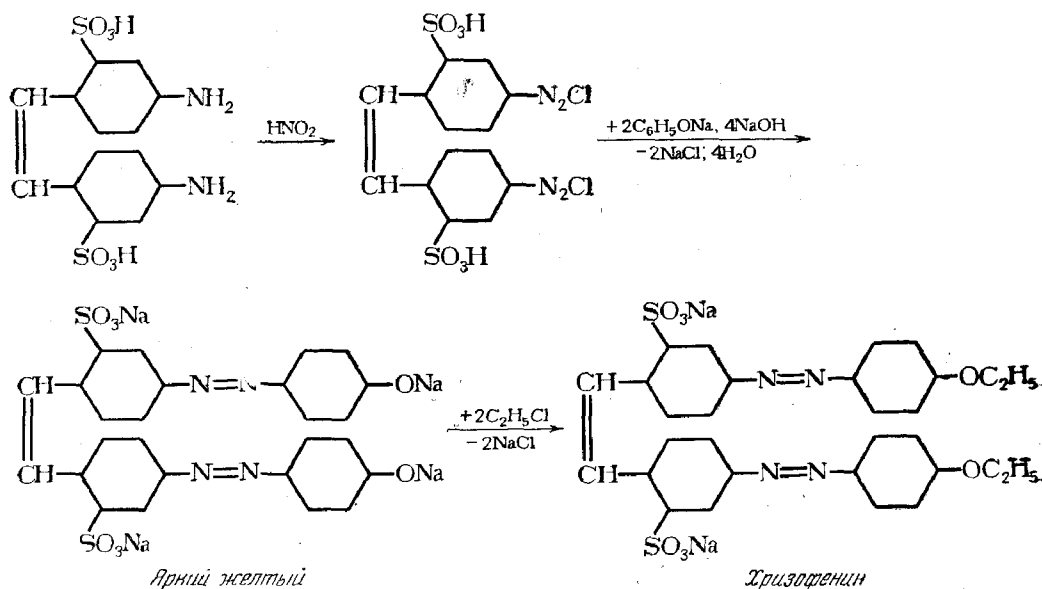
Горячую массу красителя при размешивании осторожно нейтрализуют HCl (1,19) и при температуре ок. 80° отсасывают и хорошо отжимают.

Выход: пасты концентрированного красителя 35—40 г.

7. Хризофенин

М. в. 680

(С. J. № 631)



Исходные материалы

Аппаратура и посуда

	г	мл
4,4'-Диаминотилбенди- сульфокислота (100%-ная)	6,8	
Na ₂ CO ₃	22,0	
HCl (30%)		30,0
NaNO ₂	3,4	
Фенол	4,0	
Раствор NaOH (30%)		5,0
Спирт		60,0
Хлористый этил	8,0	
NaCl	—	

Стакан фарфоровый (250)
Воронка Бюхнера*
Автоклав

Продолжительность 2–2,5 дня

1) Диазотирование 4,4'-диаминотилбендисульфокислоты и сочетание с фенолом

6,8 г 100%-ной 4,4'-диаминотилбендисульфокислоты растворяют в стакане при нагревании в растворе 2,2 г Na₂CO₃ в 40 мл воды. По охлаждении раствора кислоту вновь осаждают прибавлением 10 мл HCl (30%). Добавляя лед, температуру понижают до 5° и при механическом размешивании диазотируют 2 часа раствором 3,4 г NaNO₂ в 20 мл воды.

По окончании диазотирования в растворе должен обнаруживаться небольшой, но вполне заметный избыток азотистой кислоты (проба на иод-крахмальную и конго бумаги).* Прибавлением льда температуру снижают до 0° и добавляют раствор 4 г фенола в 10 мл воды. В хорошо размешиваемую суспензию диазосоединения и фенола очень быстро, в один прием, вливают раствор 10 г Na₂CO₃ в 40 мл воды. Добавление льда должно быть соразмерено так, чтобы температура после введения Na₂CO₃ повысилась приблизительно до 8°. Постепенно, при продолжающемся размешивании,

* См. стр. 108.

образуется прозрачный раствор, из которого через некоторое время выпадает часть образовавшегося красителя. Через 2 часа раствор нагревают до 70° , прибавляют 20 г NaCl и ок. 20 мл HCl (30%) до полного выделения красителя (желтый цвет красителя при этом не должен переходить в голубой). Раствору дают медленно охладиться, осадок отсасывают и тщательно отжимают. Вес пасты красителя ок. 30—35 г.

2) Этилирование яркого желтого (получение хризофенина)

Пасту яркого желтого размешивают с 2 — 3 мл воды и обрабатывают 10 г Na_2CO_3 и 5 мл раствора NaOH (30%). Тестообразную смесь загружают в автоклав с мешалкой или вращающийся автоклав типа Фирца, добавляют 60 мл спирта и 8 г хлористого этила. При непрерывном размешивании смесь нагревают 10 час. при 100° (максимальное давление 6 ат). По охлаждению и спуске остаточного давления (если это необходимо) содержимое автоклава разбавляют двойным объемом раствора NaCl (10%), отделяют фильтрованием хорошо кристаллизующийся краситель и сушат его при $40\text{--}50^{\circ}$.

Выход: 11—12 г (80—85%).

АЗОКРАСИТЕЛИ

Общие указания

Диазотирование. Диазотирование проводят в конической колбе или в стакане при размешивании стеклянной палочкой или механической мешалкой (если диазотирование длится более 10 мин., то применение механической мешалки обязательно).

При аккуратной работе можно применять тонкостенную стеклянную посуду, а в случае, когда амин до диазотирования приходится растворять при нагревании, — это желательно. Толстостенные стаканы применяют при длительном механическом размешивании.

Для охлаждения раствора до $0\text{--}5^{\circ}$ реакционный сосуд погружают в баню со льдом или же, если это оговорено, вносят в раствор кусочки льда.

Нитрит натрия (обычно 15—20%-ный раствор) в случае когда его количества невелики, можно прибавлять постепенно от руки или пользоваться капельной воронкой.

Наличие в реакционной массе избытка минеральной кислоты контролируют красной бумагой конго.

Избыток азотистой кислоты в реакционной массе устанавливают по посинению белой иодкрахмальной бумаги при нанесении на нее капли испытуемой жидкости (следует всегда пользоваться свежей иодкрахмальной бумагой и хранить ее в герметически закрытых банках).

В отсутствие минеральной кислоты иодкрахмальная бумага остается белой; поэтому обязательна параллельная проба на бумагу конго.

При очень большом избытке азотистой кислоты образовавшаяся первоначально синяя окраска может исчезнуть, но в этом случае по краям на бумаге видна бурая окраска.

Некоторые диазосоединения сами способны вызывать посинение иодкрахмальной бумаги, однако синяя окраска при этом появляется постепенно.

Только быстрое появление синей окраски иодкрахмальной бумаги указывает на наличие избыточной азотистой кислоты или, соответственно, нитрита натрия.

Проверять наличие азотистой кислоты в реакционной массе следует возможно чаще.

После загрузки всего нитрита натрия реакционную массу некоторое время перемешивают, сохраняя при этом указанную в рецепте температуру.

Если при соблюдении всех указанных в рецептуре условий диазораствор получается мутным или с осадком (обычно диазоаминосоединения), то его следует профильтровать, пользуясь для этого воронкой Бюхнера, на фильтр которой предварительно кладут несколько кусочков чистого льда.

Процесс сочетания. Процесс сочетания, т. е. взаимодействие диазосоединения с азосоставляющей (амином, фенолом, нафтолом, аминафтолом и их сульфокислотами), удобнее всего проводить в стеклянном толстостенном стакане, снабженном механической мешалкой. Необходимое понижение температуры можно легко достигнуть наружным охлаждением (ледяная баня) или внесением в реакционную массу кусочков льда.

При процессе сочетания необходим тщательный контроль реакции среды.

Во время процесса сочетания следует периодически определять наличие в реакционной массе диазосоединения и азосоставляющей (проба на вытек).

Проба на вытек. Каплю реакционной массы наносят на кусочек белой фильтровальной бумаги, причем, обычно в центре, образуется окрашенное пятно от выделившегося красителя и вокруг него бесцветный вытек. Если бесцветный вытек не образуется, то можно нанести каплю исследуемого раствора на щепотку мелкоистолченного NaCl или же исследуемую пробу предварительно высолить NaCl или CH_3COONa .

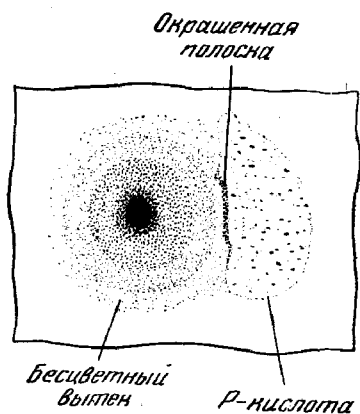
При определении содержания диазосоединения, бесцветный вытек на фильтровальной бумаге приводят в соприкосновение с раствором какой-либо азосоставляющей, быстро вступающей в сочетание (чаще всего для этой цели применяют свежеприготовленные слабощелочные растворы 2-нафтола, аш-кислоты или Р-кислоты). Для этого раствор азосоставляющей наносят стеклянной палочкой рядом с вытеком на фильтровальной бумаге. При наличии диазосоединения в месте соприкосновения вытеков образуется окрашенная (оранжевая, красная, фиолетовая или синяя) полоска.

Для контроля присутствия азосоставляющей, испытание бесцветного вытека в вышеописанных условиях проводят раствором активного диазосоединения (чаще всего получаемого из анилина или 4-нитроанилина).

Выделение красителя из раствора (высаливание). Высаливание проводят NaCl, который в мелко истолченном состоянии постепенно при размешивании вносят в раствор красителя (не более 200 г на 1 л раствора). Критерием полноты высаливания служит проба на вытек на белой фильтровальной бумаге: капля раствора должна давать в центре темное пятно осажденного красителя, вокруг которого образуется бесцветный или слабо окрашенный вытек.

Фильтрация и высушивание осадка красителя. Применение фильтров из ткани облегчает фильтрацию. Рекомендуется применять либо один фильтр из плотной бязи, либо два фильтра из более редкой ткани, например, миткаля. Сушку пасты красителя рекомендуется проводить при температуре не выше 80°.

Примечание. В схемах реакций диазотирования над стрелкой указана только формула азотистой кислоты.



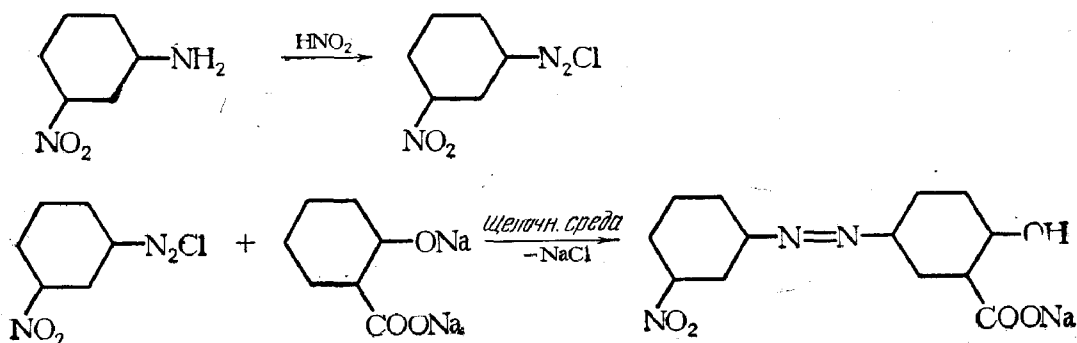
Проба на вытек

Моноазокрасители

8. Ализариновый желтый

М. в. 309

(С. J. № 36),



Исходные материалы

	г	мл
3-Нитроанилин	5,0	
HCl (1,19)		17,0
NaNO ₂	3,0	
Салициловая кислота	5,0	
Na ₂ CO ₃	15,0	
Раствор NaCl (10%)	—	

Посуда

Колба или стакан (150—200)
 Стакан толстостенный (400)
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 3—4 часа

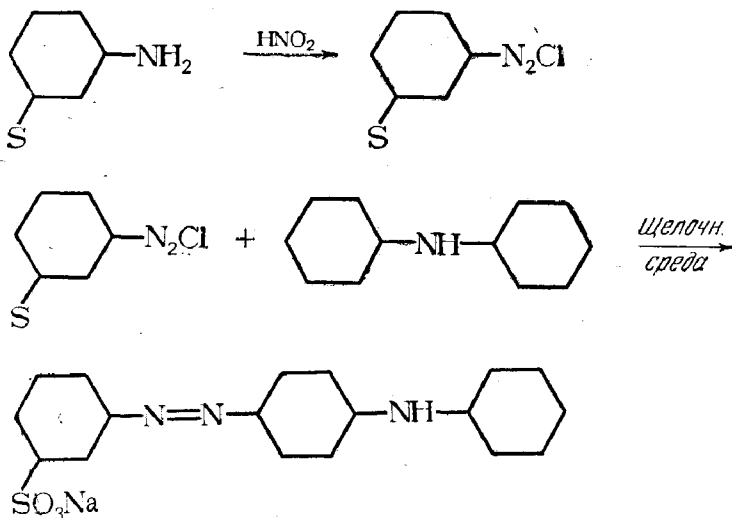
5 г 3-нитроанилина всыпают в колбу или стакан (150—200), приливают 75 мл воды и 17 мл HCl (1,19) и легким нагреванием добиваются полного растворения. Охладив полученный раствор до 0—1° внесением льда, его диазотируют обычным способом раствором 3 г NaNO₂ в 10 мл воды.

Диазораствор, который при нормальном ходе диазотирования должен получиться прозрачным (если появляется небольшая муть или осадок, раствор необходимо профильтровать), приливают при хорошем размешивании к находящемуся в толстостенном стакане и охлажденному до 0° раствору 5 г салициловой кислоты и 15 г Na₂CO₃ в 75 мл воды. Желтый осадок красителя по окончании процесса сочетания отсасывают, слегка промывают раствором NaCl (10%) и сушат при 40—50°. Выход: 5—6 г.

9. Кислотный метаниловый желтый

М. в. 375

(С. J. №138)



Исходные материалы		Посуда
	г	мл
Метаниловокислый натрий	3,0	Колба (100)
HCl (1,19)	5,0	Стакан (100)
NaNO ₂	1,2	Стакан толстостенный (250)
Дифениламин	2,2	Капельная воронка
Зеленое мыло	0,7	Воронка Бюхнера
Na ₂ CO ₃	10,0	
NaCl	—	

Продолжительность 1,5 дня

1) Диазотирование метаниловой кислоты

3 г метаниловокислого натрия растворяют в стакане в 15 мл воды, раствор охлаждают льдом до 0°, добавляют 5 мл HCl (1,19) и диазотируют раствором 1,2 г NaNO₂ в 5 мл воды. Диазотирование длится при механическом размешивании и температуре 0° ок. 1 часа.

2) Приготовление эмульсии дифениламина

2,2 г дифениламина вносят в колбу с 25 мл воды, нагревают до кипения и, добавив в кипящую массу 0,7 г зеленого мыла, продолжают нагревание до образования ровной эмульсии.

3) Получение красителя

Охладив эмульсию внесением льда до 3—4°, ее переносят в толстостенный стакан и в течение 15—20 мин. при механическом размешивании приливают диазораствор; размешивание продолжают еще 3—4 часа. Добавив затем до слабокислой реакции (конго) Na₂CO₃, размешивают еще 3—4 часа и оставляют на ночь. Избыток диазосоединения обычно остается и на другой день (при температуре стояния 0—2°), но он быстро входит в реакцию в щелочной среде. Для этого прибавляют постепенно (в течение 1 часа) раствор 1 г Na₂CO₃ в 10 мл воды и после часового размешивания краситель высаливают прибавлением NaCl, отсасывают и сушат.

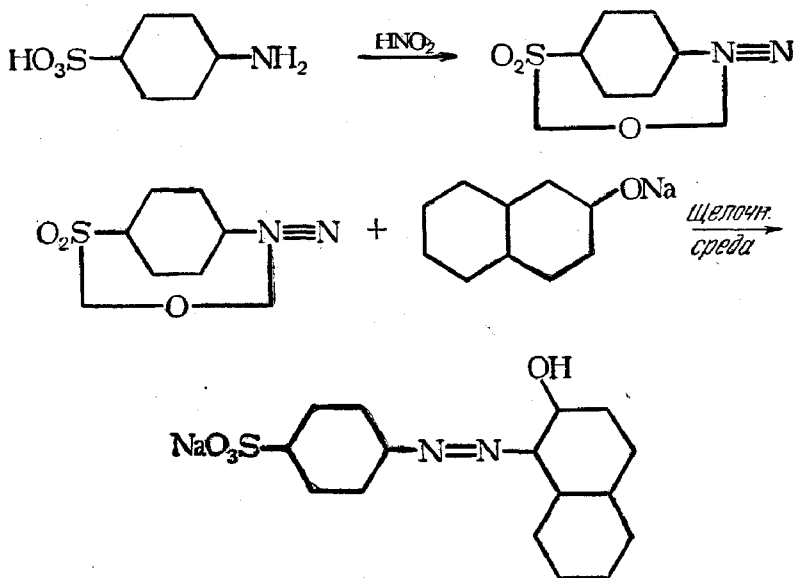
Выход: 3—4 г.

10. Кислотный оранжевый

(оранж 2Б)

М. в. 350

(С. J. № 151)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Сульфаниловокислый натрий	7,7		Колбы (100 и 300—400)
NaNO ₂	2,7		Стакан фарфоровый (150—200)
H ₂ SO ₄ (1,84)		3,5	Стакан толстостенный (500)
2-Нафтол	5,5		Воронка Бюхнера
NaOH	7,0		
NaCl	—		

Продолжительность 5—6 час.

7,7 г сульфаниловокислого натрия и 2,7 г NaNO₂ растворяют в колбе (100) в 40 мл воды. Охладив раствор льдом до 1—2°, при хорошем размешивании вливают его в охлажденную до той же температуры смесь 3,5 мл H₂SO₄ (1,84) и 35 мл воды, находящуюся в фарфоровом стакане. Образовавшуюся кристаллическую кашу диазосульфаниловой кислоты при хорошем размешивании постепенно прибавляют к раствору 5,5 г 2-нафтола и 7 г NaOH в 85 мл воды (раствор готовят в толстостенном стакане). Спустя некоторое время из раствора оранжевого цвета выкристаллизовывается краситель в форме золотистых листочков. Перенеся содержимое стакана в колбу (300—400), нагревают до растворения осадка, фильтруют и высаливают краситель NaCl (15 г на 100 мл раствора). Через час осадок отсасывают и сушат при 40—50°.

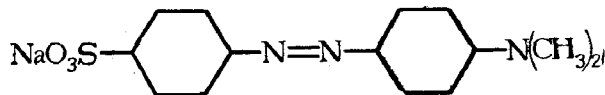
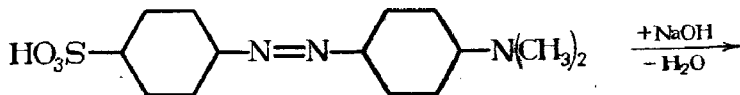
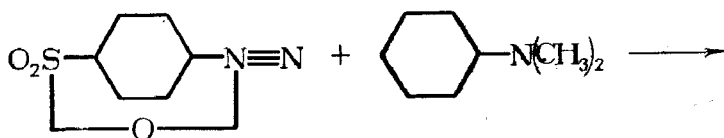
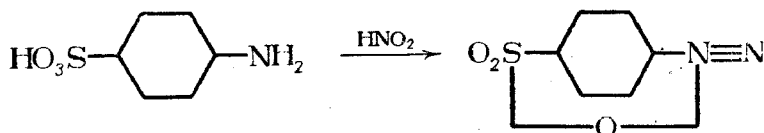
Выход: не менее 8 г.

11. Метилловый оранжевый

(гелиантин)

М. в. 327

(С. J. № 142)



Исходные материалы

Посуда

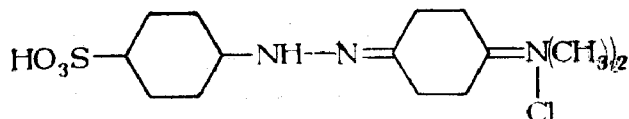
	г	мл	
Сульфаниловая кислота	10,0		См. синтез № 10, стр. 111.
Диметиланилин	6,0		
NaNO ₂	4,0		
HCl (1,19)	—	6,0	

Продолжительность 4—5 час.

10 г сульфаниловой кислоты диазотируют, как указано выше (см. стр. 111) 6 г диметиланилина растворяют в смеси 45 мл воды с 6 мл HCl (1,19) охлаждают до 0—4° и при размешивании приливают диазораствор. Смесь после часового размешивания подщелачивают раствором NaOH (фенолфталеин), после чего очень скоро начинает выделяться натриевая соль красителя (красивые оранжево-коричневые листочки). Через 5—6 час. осадок отсасывают и для получения его в весьма чистом состоянии перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Готовый краситель сушат при 30—40°.

Выход: почти количественный.

Желто-оранжевые кристаллы. С кислотами (например с HCl) желто-оранжевая натриевая соль красителя дает четвертичное аммониевое соединение хиноидного строения и интенсивного красного цвета:

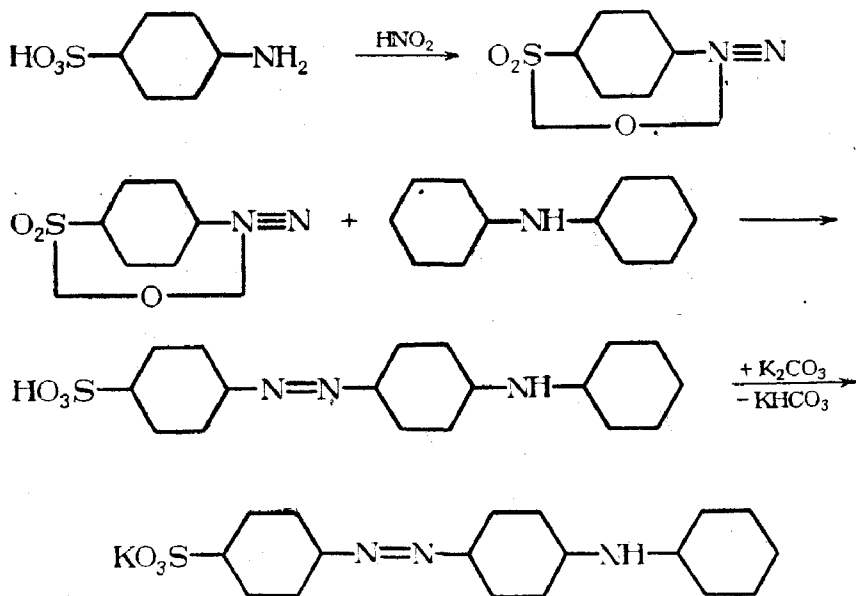


Натриевая соль употребляется как индикатор в ацидиметрии в интервале pH = 3,1 — 4,4 (красный — желтый).

12. Тропеолин

М. в. 391

(С. J. № 143)



Исходные материалы

	г	мл
Сульфаниловая кислота	5,2	
Na ₂ CO ₃	1,6	
H ₂ SO ₄ (1,84)		2,0
NaNO ₂	2,2	
Спирт		25,0
Дифениламин	3,8	
HCl (1,19)		1,0
K ₂ CO ₃	3,0	

Посуда

Стакан фарфоровый или толстостенный стеклянный (200)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 3 дня

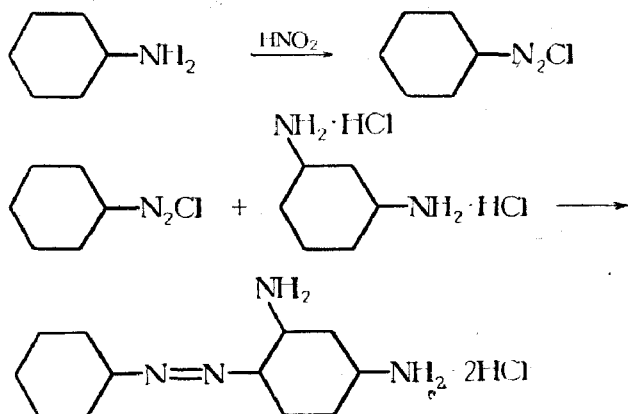
5,2 г чистой сульфаниловой кислоты и 1,6 г Na_2CO_3 растворяют в 30 мл воды и при помешивании осторожно подкисляют 2 мл H_2SO_4 (1,84). Охладив раствор до 12° , его при механическом размешивании диазотируют раствором 2,2 г NaNO_2 в 5 мл воды. Через час осадок диазосульфаниловой кислоты отделяют фильтрованием, промывают маточным раствором и смешивают с 25 мл спирта. К охлажденной до 12° смеси прибавляют при размешивании 3,8 г тонко измельченного дифениламина. Образование красителя начинается только после введения 1 мл HCl (1,19). При этом держат массу 1 час при 12° , два часа при 14° , два часа при 18° и, наконец, при 35° (на водяной бане); размешивают еще 5—6 час. и оставляют на ночь. На другой день реакционную массу разбавляют 100 мл воды при 50° . Нерастворимую кислоту красителя отсасывают и хорошо промывают на фильтре холодной водой до тех пор, пока цвет промывных вод не станет чисто желтым. После этого ее снимают с фильтра, причем твердая во время переработки масса приобретает жидкую консистенцию. Блестящее серовато-голубое тесто замешивают с 20 мл воды, кипятят и добавляют 3 г K_2CO_3 . Прекрасно кристаллизующаяся калийная соль тропеолина почти нацело выделяется из раствора после 24-часового стояния. Ее отсасывают и сушат при 100° .

Выход: калийной соли красителя ок. 7,5 г.

13. Хризоидин

М. в. 285

(С. J. № 142)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Анилин	5,0	16,0	Стакан толстостенный (1000)
HCl (1,19)			Стакан фарфоровый (1000)
1,3-Фенилендиамин	6,3		Капельная воронка
NaNO_2	4,1		Воронка Бюхнера
HCl (10%)		70	
Ацетат натрия		—	
NaCl (чистый)	70		

Продолжительность 2 дня

5 г анилина растворяют в толстостенном стакане в смеси 16 мл HCl (1,19) и 350 мл воды. Раствор охлаждают внесением 125—150 г льда до $0-3^\circ$ и при помешивании осторожно из капельной воронки приливают раствор 4,1 г NaNO_2 в 250 мл воды (трубка капельной воронки погружена в жидкость).

Диазораствор приливают к охлажденному до $2-3^\circ$ раствору 6,3 г 1,3-фенилендиамина в 70 мл HCl (10%) (последний можно заменить раствором 9,8 г хлоргидрата 1,3-фенилендиамина в том же объеме воды,

находящемся в фарфоровом стакане). Жидкость при этом окрашивается в слабый красно-оранжевый цвет, и начинается выделение кристаллов красителя. После 15 мин. размешивания приливают медленно, по каплям, раствор ацетата натрия до тех пор, пока реакция не станет слабо минеральнокислой.

Тотчас же начинается интенсивное образование красителя, и через 2 часа сочетание обычно полностью оканчивается (проба с раствором Р-кислоты).

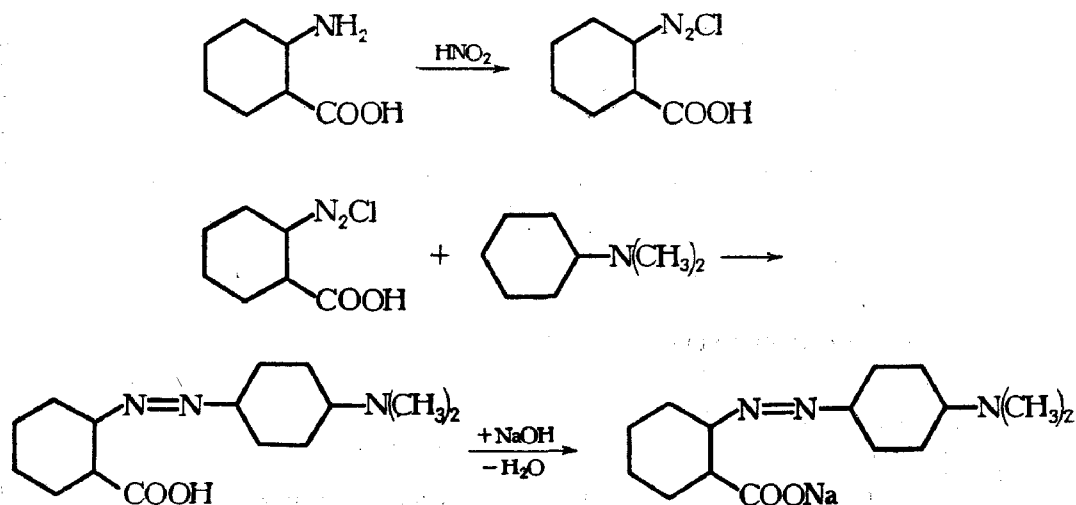
Смесь нагревают до кипения, фильтруют и к фильтрату добавляют ок. 70 г NaCl (чистого). Хлопьевидный осадок красителя можно или отфильтровать сразу, или перевести в кристаллическое состояние 10—15-часовым нагреванием высолненного раствора на водяной бане (иногда на это требуется до 20 час). Отделенный фильтрованием осадок красителя сушат при 50—60°.

Выход: 8—10 г.

14. Метилловый красный

М. в. 301

(С. J. № 211)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Антралиловая кислота	8,0	
Раствор NaOH (8%)		25,0
NaNO ₂	4,0	25,0
HCl (8%)		25,0
Диметиланилин	6,0	50,0
HCl (4%)		
NaCl		

2 стакана (150)
 Стакан толстостенный (250)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 7—8 час.

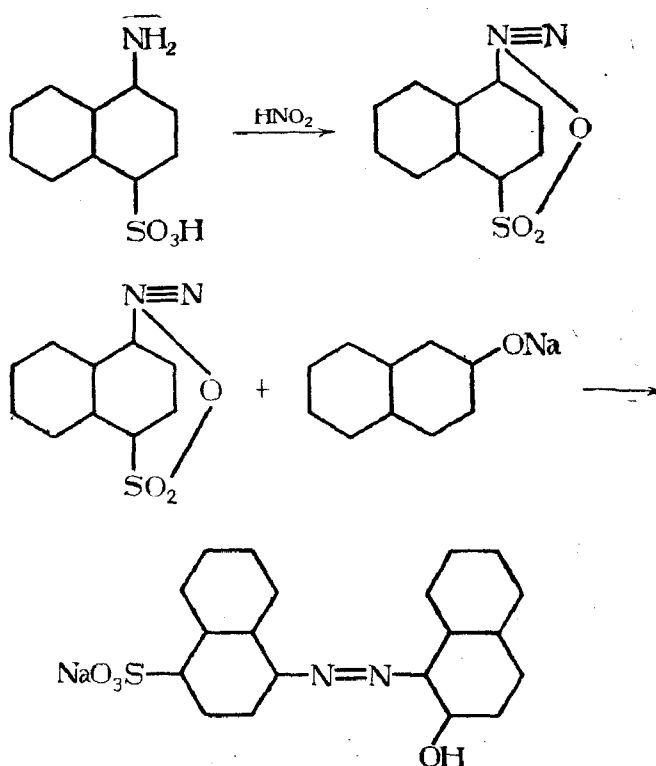
8 г антралиловой кислоты растворяют в стакане в 25 мл раствора NaOH (8%) и прибавляют раствор 4 г NaNO₂ в 50 мл воды. Охладив полученный раствор льдом, его приливают к 25 мл раствора HCl (8%), находящемуся в стакане.

Диазораствор размешивают 10—15 мин. и вносят его при перемешивании в охлажденный в толстостенном стакане раствор 6 г диметиланилина в 50 мл HCl (4%). Через час раствор подщелачивают NaOH. Натриевая соль красителя обычно вскоре начинает выделяться в осадок (если этого не наблюдается, то ее высаливают NaCl), который через 3—4 часа отсасывают и сушат при 40°. Выход: 8,5—12 г.

15. Красный прочный

М. в. 400

(С. J. № 176)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Нафтионат натрия (чистый)	5,6		Колба (200)
NaNO_2	1,7		Стакан (200)
H_2SO_4 (1,84)		3,0	Стакан фарфоровый (750)
2-Нафтол	3,8		
NaOH	2,6		
NaCl	—		

Продолжительность 2 дня

5,6 г чистого нафтионата натрия и 1,7 г NaNO_2 растворяют в колбе в 75 мл воды, охлаждают льдом до 0° и при размешивании медленно приливают в стакан с охлажденной льдом смесью 3 мл H_2SO_4 (1,84) и 25 мл воды. Большая часть образовавшегося диазосоединения выделяется в виде светложелтых кристаллов. Реакционную массу по окончании диазотирования, на что требуется несколько часов (проба с диазотированным 4-нитроанилином не должна давать цветной реакции), приливают при размешивании к находящемуся в фарфоровом стакане и охлажденному до 0° раствору 3,8 г 2-нафтола и 2,6 г NaOH в 100 мл воды. К загустевшей массе темнокрасного цвета через 2 часа добавляют равный объем воды и подогревают до растворения. Из профильтрованного раствора при медленном охлаждении краситель выделяется в кристаллической форме. Его отсасывают и сушат при $30-40^\circ$. Значительные количества красителя можно получить еще дополнительно при высаливании фильтрата NaCl .

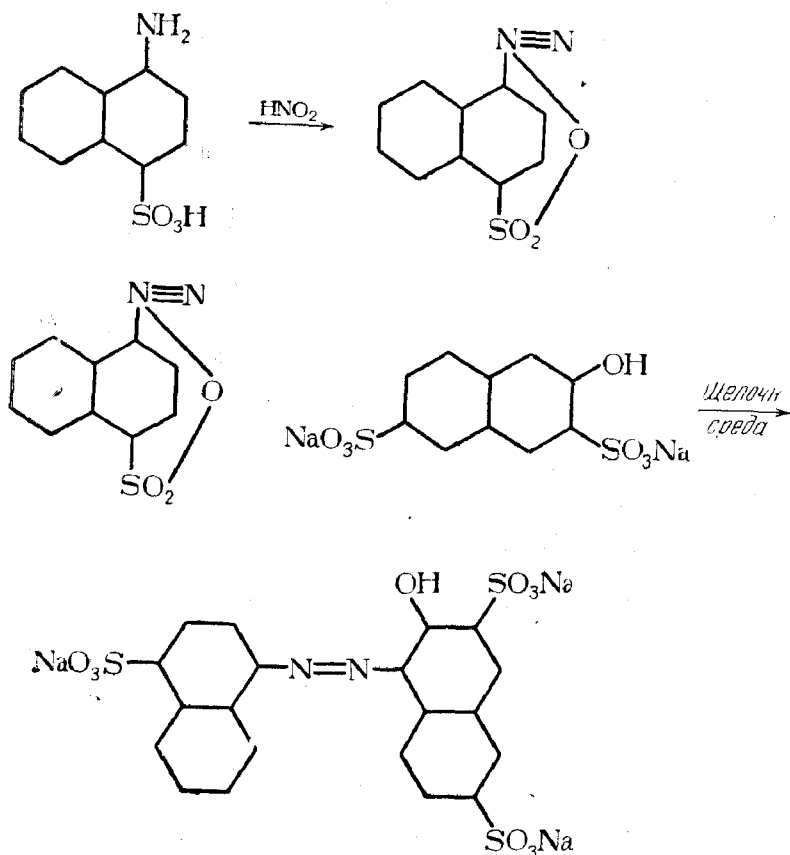
Суммарный выход красителя очень хороший.

16. Кислотный красный С

(прочный красный НС)

М. в. 604

(С. J. № 184)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Нафтионат натрия (чистый)	6,0	
HCl (1,19)		6,0
NaNO ₂	2,0	
Р-соль	8,8	
Na ₂ CO ₃	7,0	
NaCl	75,0	

Стакан (100)
 Стакан толстостенный (500)
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 8—10 час.

6 г чистого нафтионата натрия растворяют при 30° в 6 мл HCl (1,19) и 40 мл воды; при этой же температуре и размешивании его диазотируют раствором 2 г NaNO₂ в 10 мл воды. Диазотирование длится 2—2,5 часа (проба на иодкрахмальную и конго бумаги).

Диазораствор охлаждают до 10—12° и медленно (в течение часа) при размешивании приливают в толстостенный стакан к охлажденному до той же температуры раствору 8,8 г Р-соли в 200 мл воды, в который предварительно добавляют 7 г Na₂CO₃ и 50 г NaCl.

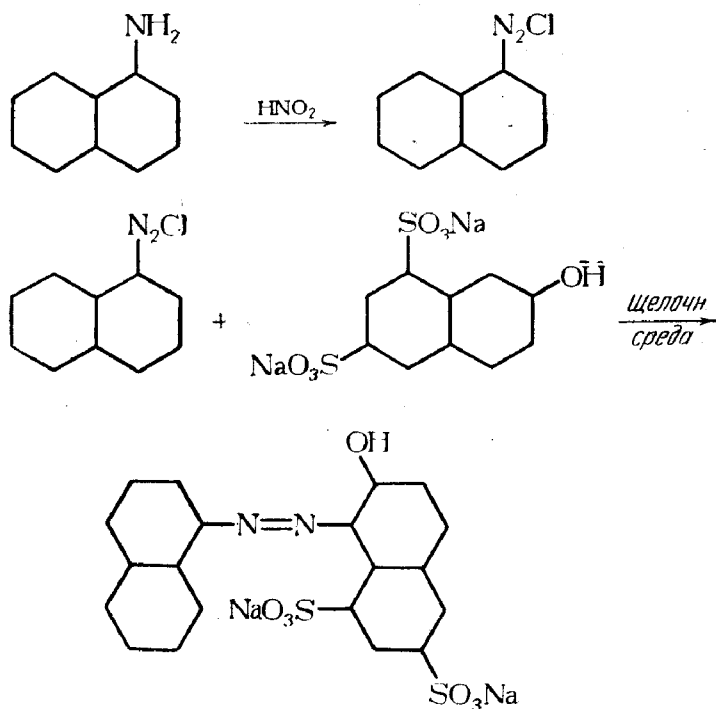
Раствор образовавшегося красителя контролируют через 30 мин. при помощи раствора диазо-4-нитроанилина: проба должна показать избыток Р-соли. После 2-часового размешивания готовый краситель высаливают 20—25 г NaCl, отсасывают и сушат при 40—50°.

Краситель часто высаливается плохо, и его выход получается незначительным.

17. Пунцовый кристаллический 6Р

М. в. 502

(С. J. № 89)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
1-Нафтиламин	3,6		Стакан (250—350)
HCl (1,19)		6,5	Стакан толстостенный (500—700)
NaNO_2	2,2		Капельная воронка
Г-соль	8,5		Воронка Бюхнера
Na_2CO_3	9,0		
NaCl	—		

Продолжительность 1—1,5 дня

3,6 г 1-нафтиламина растворяют при нагревании в стакане (250—350) в смеси 6,5 мл HCl (1,19) и 150 мл воды и охлаждают льдом до 0° (солянокислая соль нафтиламина при этом частично выделяется в кристаллической форме).

В полученный раствор медленно приливают по каплям и при размешивании раствор 2,2 г NaNO_2 в 15 мл воды. Диазораствор при механическом размешивании вносят в охлажденный до 0° раствор 8,5 г Г-соли и 9 г Na_2CO_3 в 150 мл воды, который находится в толстостенном стакане. Образование красителя заканчивается через 5—6 час. (проба на бумаге с Р-солью). В кристаллической форме в процессе сочетания краситель выделяется лишь частично, и главную его массу получают высаливанием NaCl. Осадок отсасывают и сушат при $50\text{—}60^\circ$.

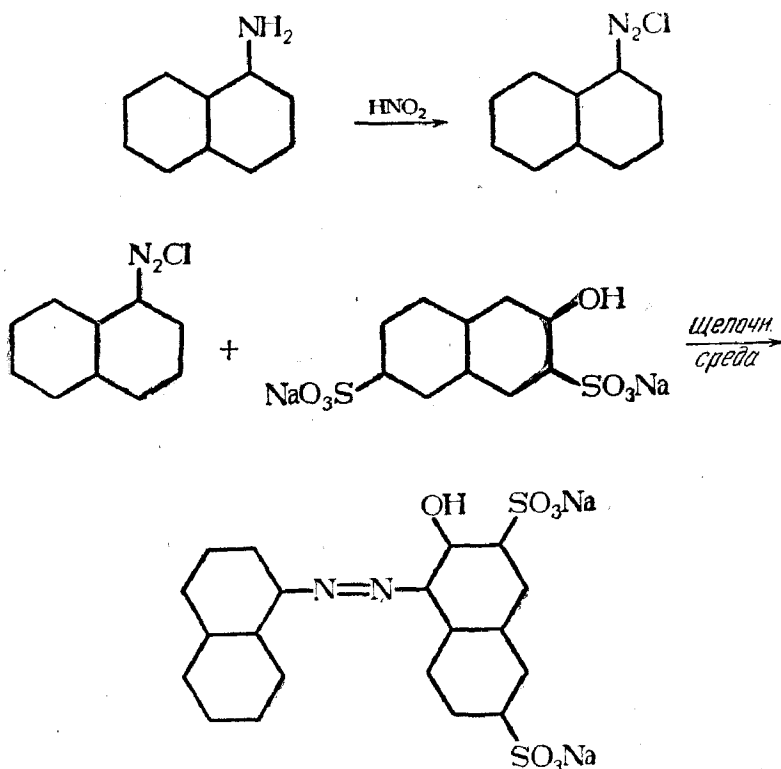
Выход: 6—8 г.

18. Кислотный бордо

(бордо AT)

М. в. 502

(С. J. № 88)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
1-Нафтиламин	3,6		Стакан (250—350)
HCl (1,19)		6,5	Стакан толстостенный (500)
NaNO ₂	2,2		Капельная воронка
P-соль	8,5		Воронка Бюхнера
Na ₂ CO ₃	9,0		
NaCl	—		

Продолжительность 6—8 час.

Диазотирование 1-нафтиламина проводят так же, как и при получении пунцового кристаллического 6Р (стр. 118).

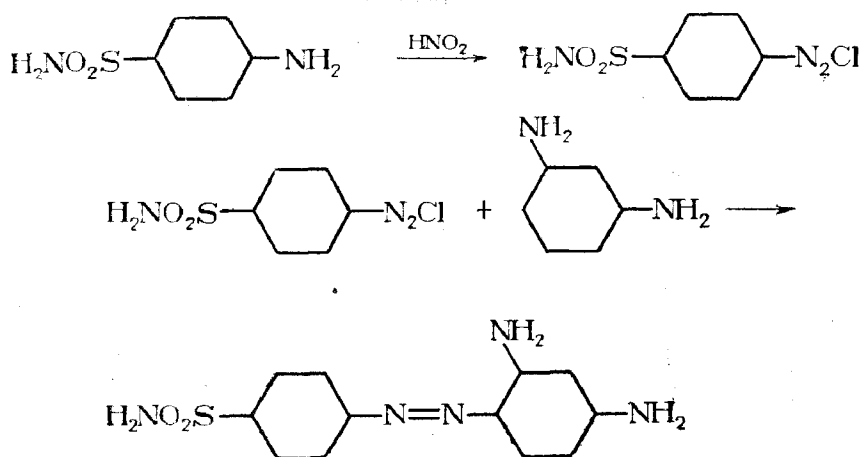
Диазораствор медленно в течение часа приливают по каплям к охлажденному до 8—9° в толстостенном стакане и хорошо размешиваемому механической мешалкой раствору 8,5 г Р-соли и 9 г Na₂CO₃ в 150 мл воды. Смесь 2—3 часа размешивают, краситель высаливают NaCl, отсасывают и сушат при 70—80°.

Выход: ок. 6 г.

19. Красный стрептоцид

(руберол)

М. в. 291



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Сульфаниламид (белый стрептоцид)	4,3	
HCl (1,19)		9,0
NaNO ₂	1,8	
1,3-Фенилендиамин	3,0	
NH ₄ OH (25%)		—

Стакан фарфоровый (100)
Колба круглодонная (100)
2 капельные воронки
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1,5¹дня

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и термометром, помещают 6,5 мл HCl (1,19), 4,3 г сульфаниламида (белого стрептоцида), 30 мл воды и 12—15 г льда. При 0° и энергичном размешивании приливают по каплям раствор 1,8 г NaNO₂ в 4 мл воды (пробы на иодкрахмальную и конго бумаги) и размешивают еще полчаса.

Одновременно с приготовлением диазораствора готовят раствор солянокислого 1,3-фенилендиамина: в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и двумя капельными воронками, помещают 3 г 1,3-фенилендиамина, 2,5 мл HCl (1,19), 15 мл воды и 5 г льда. К этому раствору прибавляют 1 мл NH₄OH (25%). В раствор при размешивании приливают по каплям диазораствор и одновременно, из другой капельной воронки, NH₄OH (25%) в таком количестве, чтобы реакция среды все время оставалась слабокислой (конго). Температура в процессе сочетания не должна быть выше 3°.

После введения всего диазораствора к реакционной смеси прибавляют до нейтральной реакции NH₄OH (12,5%), перемешивают 2 часа и отсасывают. Сырой продукт перекристаллизовывают из 10-кратного количества горячей воды, кипятят раствор 10 мин* и отделяют фильтрованием от смол. Фильтрат подкисляют до слабокислой реакции HCl. Выпавший темнокрасный осадок отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, затем спиртом и сушат при 80°.

Т. п. 242—251°. Растворим в горячей воде и метаноле.

Выход: ок. 6 г (ок. 85%).

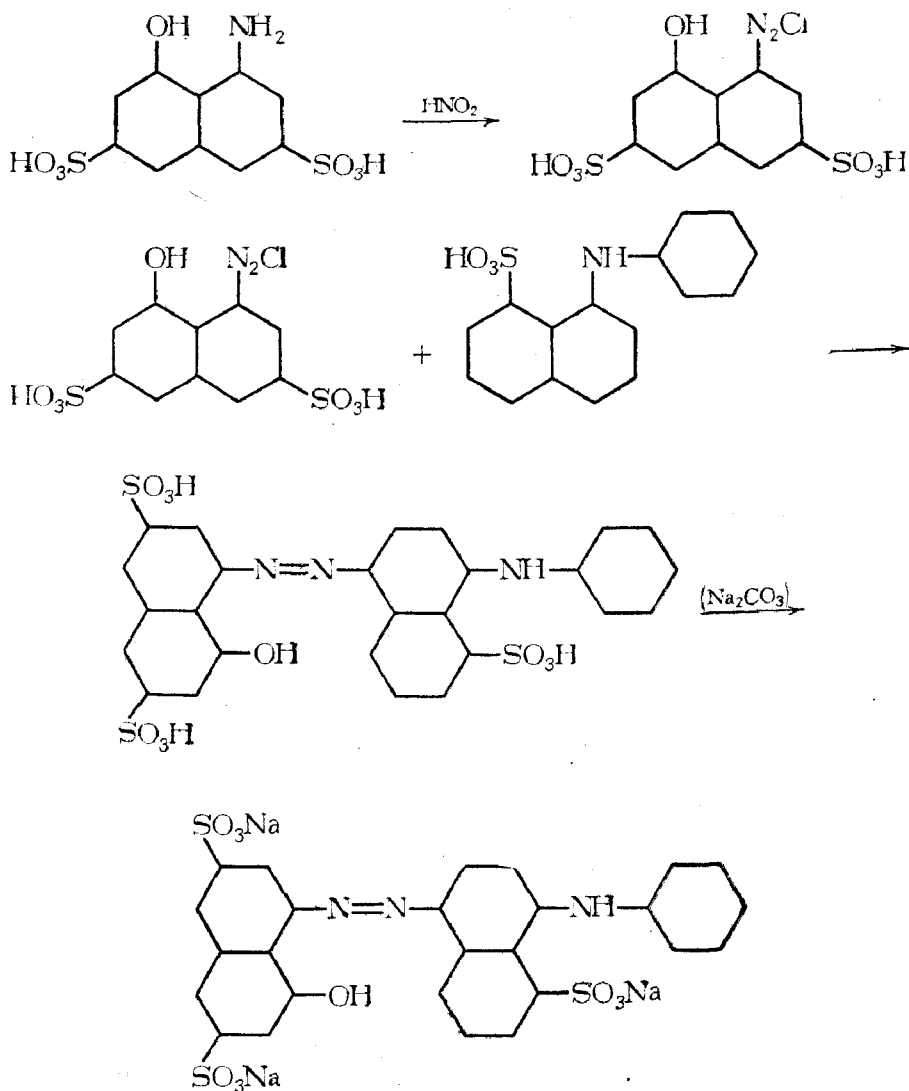
Примечание. Получение амида сульфаниловой кислоты (белого стрептоцида) см. проф. А. М. Беркенгейм, „Практикум по синтетическим лекарственным и душистым веществам и фоторактивам“, Госхимиздат, 1942 г., стр. 132.

20. Кислотный голубой

(сульфон кислотно-голубой АТБ)

М. в. 695

(С. J. № 208)



Исходные материалы

	г	мл
Аш-кислота (100%-ная)	8,5	
Na_2CO_3	10,0	
HCl (1,19)		10,0
Аммонийная соль фенол-перекислоты	8,0	
NaNO_2	1,8	
Ацетат натрия (кристаллический)	6,0	
Уксусная кислота (ледяная)		1,0
NaCl	50,0	

Посуда

Стакан (500)
Стакан фарфоровый или толстостенный стек-
лянный (1000)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1—2 дня

1) 8,5 г 100%-ной аш-кислоты и 1,5 г Na_2CO_3 растворяют в стакане в 250 мл воды, нагревают до 35° и в течение 10 мин. при размешивании добавляют 10 мл HCl (1,19). Продолжая размешивание, температуру под-

держивают на уровне 35° и сразу приливают раствор 1,8 г NaNO_2 в 50 мл воды через 10—15 мин. добавляют 25—30 г льда. При 27° диазосоединение аш-кислоты обычно выпадает в осадок.

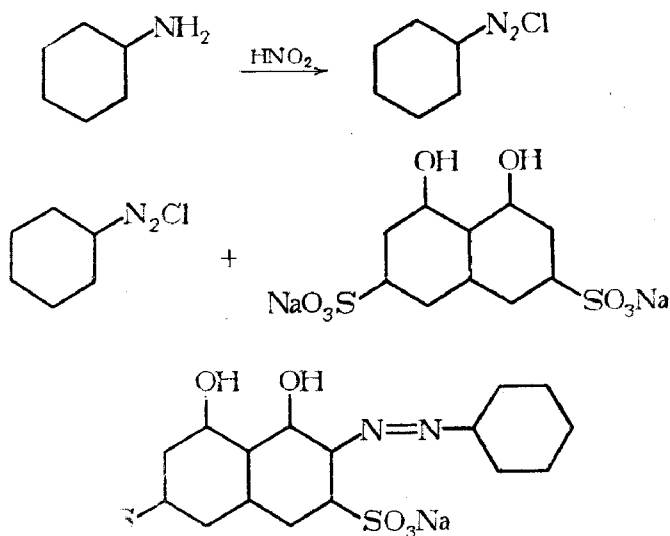
2) Одновременно с диазотированием аш-кислоты в фарфоровом или в толстостенном стеклянном стакане готовят раствор 8 г аммонийной соли 100%-ной фенилпери-кислоты в 125 мл нагретой до 60° воды [в случае свободной фенилпери-кислоты добавляют 3—4 мл NH_4OH (17—20%)], затем добавляют еще 100 мл воды и 6 г кристаллического ацетата натрия. Раствор охлаждают до 10° и, добавив 1 мл ледяной уксусной кислоты, приливают при механическом размешивании диазораствор аш-кислоты.

3) Для полноты сочетания раствор размешивают 5—6 час. и оставляют на ночь, затем его нейтрализуют 7—8 г Na_2CO_3 . Краситель высаливают 50 г NaCl , отсасывают и сушат при 80—100°. Выход: ок. 10 г.

21. Хромотроповый 2Р

М. в. 468

(С. J. № 29)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Анилин	4,7		2 стакана толстостенных (500)
HCl (1,19)		10,5	Капельная воронка
NaNO_2	4,0		Воронка Бюхнера
Хромотроповокислый натрий	18,0		
Ацетат натрия (кристаллический)	25,0		
NaCl	—		

Продолжительность 1—1,5 дня

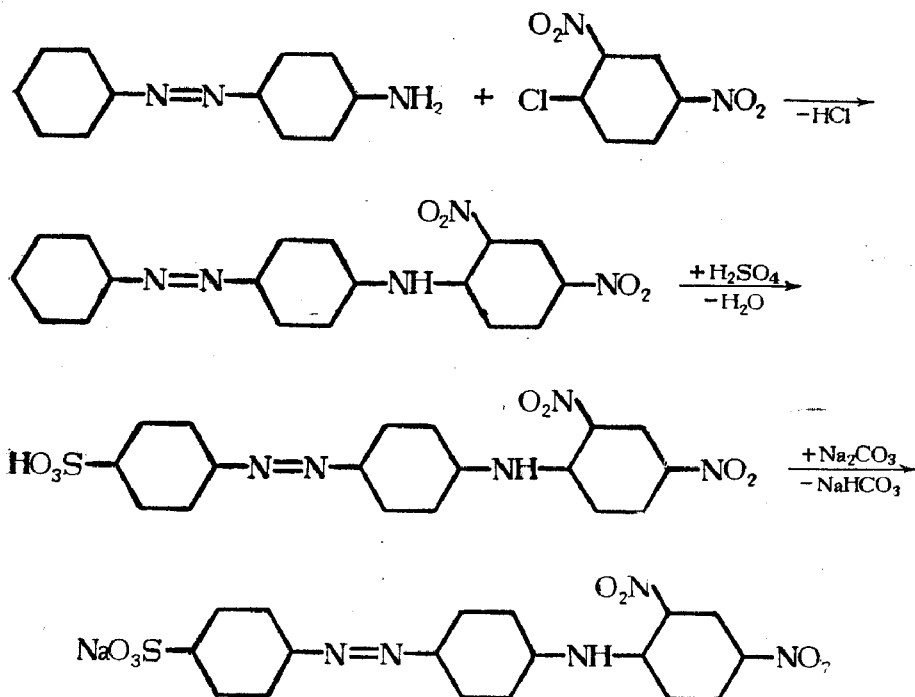
4,7 г анилина растворяют в смеси 10,5 мл HCl (1,19) и 250 мл воды. Охладив полученный раствор льдом до 0°, к нему при механическом размешивании приливают раствор 4 г NaNO_2 в 10 мл воды. После 30 мин. размешивания полученный диазораствор постепенно приливают к охлажденному до 3—4° раствору 18 г хромотроповокислого натрия и 25 г кристаллического ацетата натрия в 100 мл воды и размешивают полученную смесь еще 3—4 часа. Краситель высаливают NaCl , отсасывают и сушат при 40—50°. Выход: 12—16 г.

Примечание. Краситель окрашивает шерсть в кислой ванне в чистый красный цвет, при хромировании переходящий в темнофиолетовый.

22. Азофлавин ФФ

М. в. 465

(С. J. № 147)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
4-Аминоазобензол солянокислый (100%-ный)	10,0	
2,4-Динитрохлорбензол	10,0	
Ацетат натрия (кристаллический)	25,0	
Спирт (90%)		70,0
Моногидрат NaCl	30,0	
	—	

Стаканы (150 и 500)
Колба двухгорлая (200)
Холодильник шариковый
Колба (100)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Конденсация аминоазобензола с динитрохлорбензолом

10 г 100%-ного слегка влажного солянокислого 4-аминоазобензола тщательно размешивают с 10 г 2,4-динитрохлорбензола и 25 г кристаллического ацетата натрия в 60 мл спирта (90%). Смесь переносят в двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, и нагревают 6 час. на водяной бане. Продукт конденсации выделяется в форме красновато-коричневых кристаллов, которые горячими отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и сушат при 100°. Выход: ок. 11,5 г.

2) Сульфирование и получение готового красителя

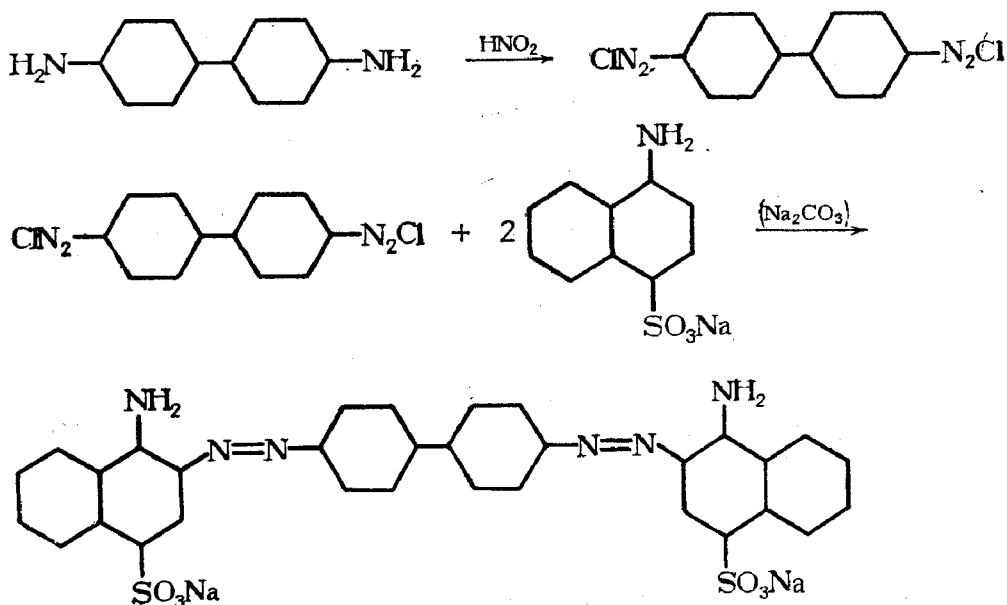
10 г продукта конденсации вносят в 30 г моногидрата, находящегося в колбе, снабженной механической мешалкой. Смесь размешивают 1 час при 30°, затем температуру массы осторожно поднимают до 45°. Реакция оканчивается через 1—2 часа [проба смеси должна полностью растворяться в растворе Na₂CO₃ (5—10%)]. Содержимое колбы выливают при размешивании в шестикратное количество воды и высаливают образовавшийся краситель NaCl. Осадок отсасывают, промывают на воронке растворителем NaCl (15%) и растворяют в небольшом объеме горячей воды с необходимым количеством Na₂CO₃. Из полученного раствора натриевую соль красителя высаливают NaCl (15% от объема), причем сперва получается коллоидного вида осадок, который вскоре становится кристаллическим и хорошо фильтрующимся. Краситель сушат при 60—70°. Выход: ок. 12 г.

Дисазокрасители

23. Конго красный

М. в. 696

(С. J. № 370)



Исходные материалы

	г	мл
Бензидин основание	3,1	
HCl (1,19)		8,0
NaNO ₂	2,5	
Нафтионат натрия	10,5	
Ацетат натрия	14,0	
Na ₂ CO ₃	—	
NaCl	—	

Посуда

Стакан (250)
Стакан толстостенный (500)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1—1,5 дня

1) Диазотирование бензидина

3,1 г тонко измельченного бензидина основания смешивают в стакане с 8 мл HCl (1,19) и 10 мл воды. К жидкой однородной кристаллической кашице прибавляют постепенно до полного растворения 75—150 мл горячей воды. Раствор охлаждают до 0—2° и при размешивании в течение 1 мин. приливают раствор 2,5 г NaNO₂ в 15 мл воды.

2) Получение красителя

Диазораствор, если его проба, пересыщенная ацетатом натрия, остается прозрачной, приливают при хорошем размешивании к находящемуся в толстостенном стакане охлажденному до 1—3° раствору 10,5 г нафтионата натрия в 160 мл воды, к которому прибавлено ок. 14 г ацетата натрия.

Во время размешивания темноокрашенная жидкость принимает постепенно кашицеобразный вид. Когда образование красителя окончено (проба с Р-солью), свободную кислоту красителя переводят в натриевую соль (красного цвета) прибавлением при нагревании Na₂CO₃. Раствор фильтруют и краситель высаливают NaCl (ок. 25 г на 100 мл жидкости).

Через 2—3 часа краситель отсасывают и сушат при 40—50°.

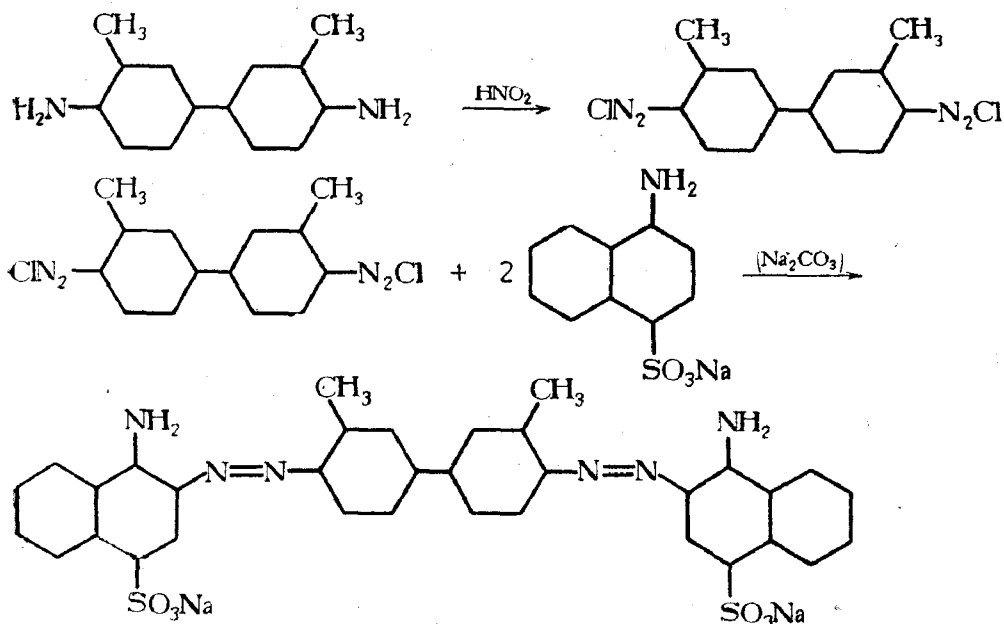
Выход: не меньше 6 г.

Примечание. Так как область перехода конго красного pH=3,0 (сине-фиолетовый) до 5,0 (красный), то этот краситель находит большое применение в лабораториях для отличия органических кислот от минеральных. Посинение бумаги конго вызывают лишь такие сильные органические кислоты, как муравьиная, щавелевая и монохлоруксусная. Конго красный имеет некоторое значение в медицинской практике.

24. Бензопурпурин 4Б

М. в. 724

(С. J. № 448)



Исходные материалы

	г	мл
Толидин основание	3,5	
HCl (1,19)		10,0
NaNO ₂	2,5	
Нафтионат натрия	9,0	
Na ₂ CO ₃	4,0	
NaCl	—	

Посуда

Стакан (100)
Стакан фарфоровый (200—250)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Диазотирование толидина

3,5 г чистого толидина основания смешивают в стакане с 10 мл HCl (1,19) и 15 мл воды. После хорошего размешивания раствор охлаждают льдом до 0—2° и в условиях, описанных при синтезе конго красного (стр. 124), диазотируют раствором 2,5 г NaNO₂ в 15 мл воды.

2) Получение красителя

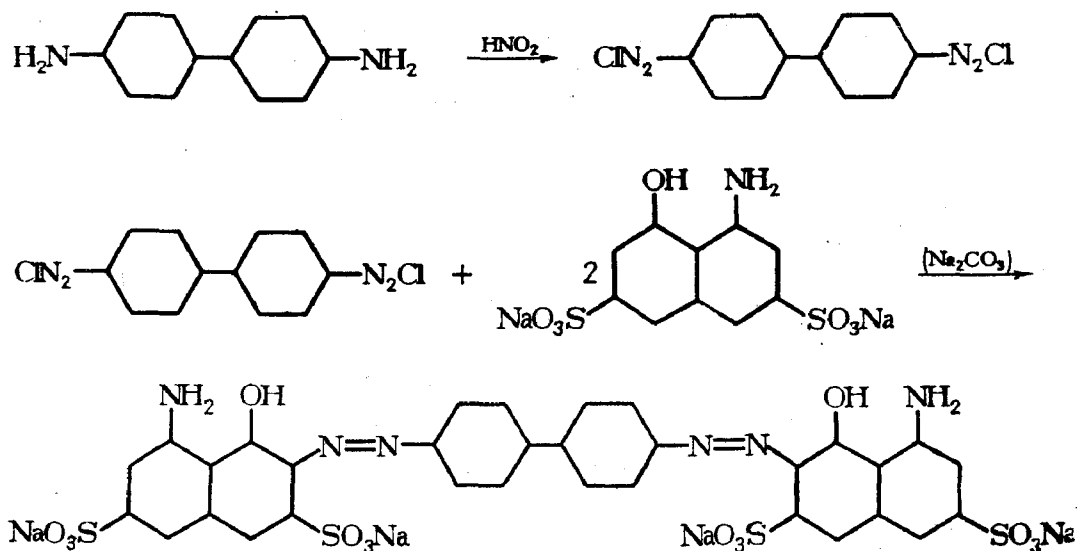
Диазораствор при размешивании медленно приливают к находящемуся в фарфоровом стакане и охлажденному до 0° раствору 9 г нафтионата натрия и 4 г Na₂CO₃ в 60 мл воды. Массу размешивают 2—3 часа и оставляют на ночь. На другой день раствор красителя медленно нагревают до 90° и при этой температуре высаливают NaCl. Через 2—3 часа краситель гасывают и сушат при 45—50°.

Выход: не менее 6 г.

25. Прямой синий

М. в. 932

(С. J. № 406)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Бензидин солянокислый (100%-ный)	5,1	
HCl (1,19)		8,0
NaNO ₂	2,8	
Na ₂ CO ₃	13,0	
Аш-кислота	13,6	
NaCl	—	

Колба (200)
 Стакан толстостенный (500)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 5—6 час.

1) Диазотирование солянокислого бензидина

5,1 г 100%-ного солянокислого бензидина растворяют в 100 мл воды и 8 мл HCl (1,19). Раствор охлаждают до 0—2° и в течение 1—2 мин., при тщательном механическом размешивании добавляют раствор 2,8 г NaNO₂ в 15 мл воды и размешивают еще полчаса.

2) Получение красителя

Усредненный добавкой 1 г Na₂CO₃ диализатор, имеющий температуру 0—5°, приливают при механическом размешивании к охлажденному до 0—2° в толстостенном стакане раствору 13,6 г аш-кислоты в 160 мл воды, содержащему 12 г Na₂CO₃ и 10 г NaCl. По окончании сочетания (проба с Р-солью) массу размешивают еще 2 часа, выделившийся краситель отсасывают (если выделение не полное, то добавляют еще NaCl) и сушат при 40—45°.

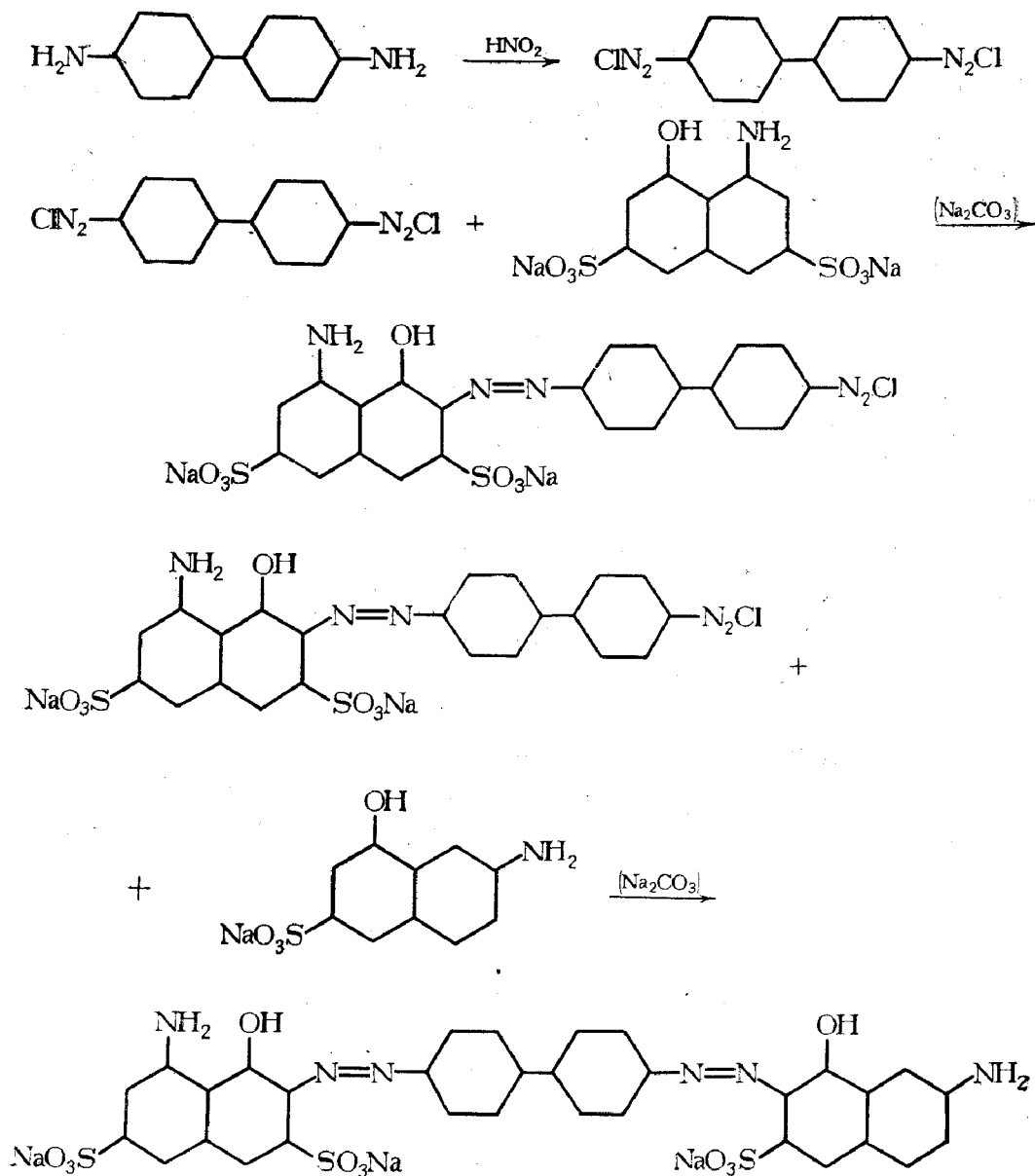
Выход: 9—10 г.

26. Прямой diaзочерный C

(анил diaзочерный БХ)

М. в. 829

(С. J. № 401)



Исходные материалы

	г	мл
Бензидин основание	2,0	
HCl (1,19)		5,7
NaNO ₂	1,5	
Ап-кислота (100%-ная)	3,7	
γ-Кислота (100%-ная)	2,7	
Na ₂ CO ₃	5,6	
NaCl	—	

Посуда

Стакан стеклянный/ или
фарфоровый (500)
2 колбы (150)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 6—8 час.

2 г чистого бензидина основания нагревают в стакане с 15 мл воды, размешивают полчаса и кипятят с 2,7 мл HCl (1,19). Затем добавкой 20 г льда охлаждают до 0°, прибавляют еще 3 мл HCl (1,19) и раствор 1,5 г NaNO₂ в 50 мл воды.

При температуре ок. 10—15° к диазораствору прибавляют 20 г льда, 4 г NaCl и для снижения кислотности раствора ок. 0,5 г Na₂CO₃.

К полученному раствору диазосоединения прибавляют 15 мл водного раствора, содержащего 3,7 г аш-кислоты (в пересчете на 100%-ную) и 2 г Na₂CO₃, размешивают 5 мин. и вносят в образовавшийся промежуточный продукт раствор 2,7 г γ-кислоты (100%-ной) и 2 г Na₂CO₃ в 15 мл воды.

Реакционную массу размешивают механической мешалкой 3—4 часа, высаливают краситель несколькими граммами NaCl и отсасывают осадок.

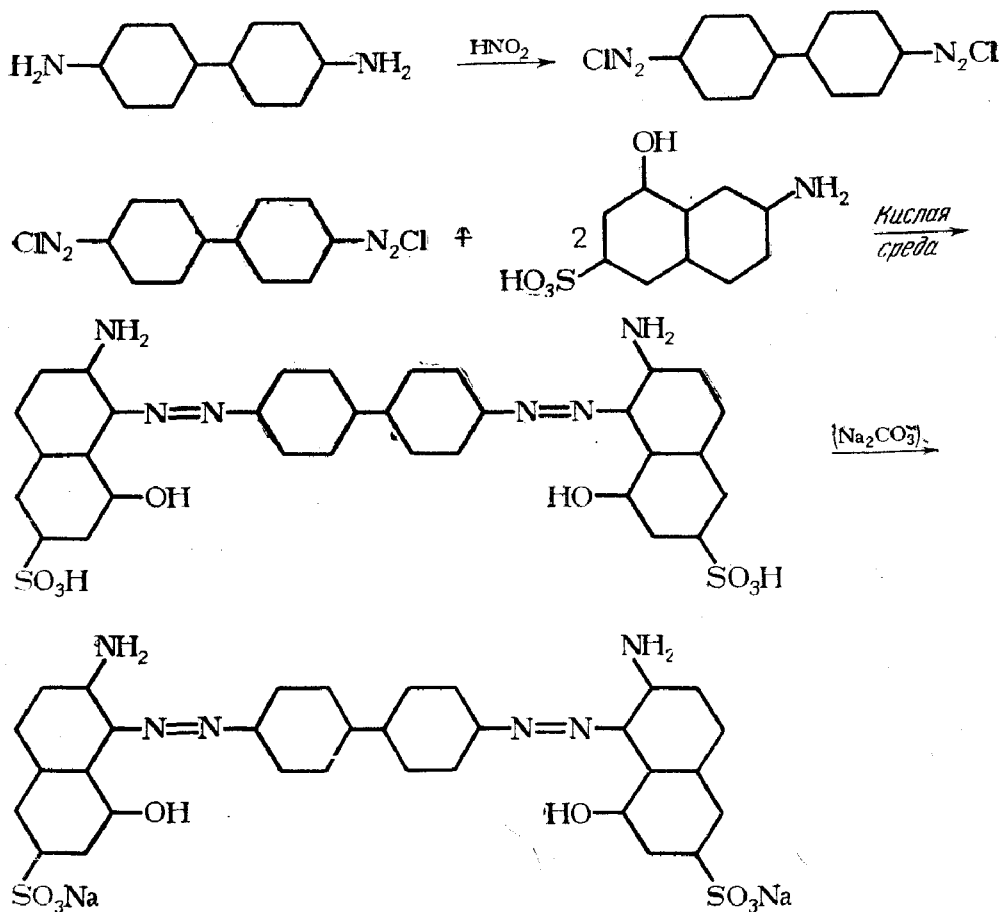
Выход: пасты ок. 56 г (содержит 30% красителя).

27. Прямой фиолетовый

(анил фиолетовый Н)

М. в. 728

(С. J. № 394)



Исходные материалы

	г	мл
Бензидин основание	4,6	
HCl (1,19)		12,0
NaNO ₂	3,8	
Ацетат натрия (кристаллический)	48,0	
Натриевая соль γ-кислоты	15,0	
Na ₂ CO ₃	—	
NaCl	—	

Посуда

Стакан фарфоровый (1000)
Стакан толстостенный (500)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

4,6 г бензидина основания диазотируют в толстостенном стакане в условиях, описанных при синтезе конго красного (стр. 124). Перед сочетанием прибавляют раствор 34 г кристаллического ацетата натрия в 250 мл воды. При этом реакция раствора должна оставаться слабокислой (конго).

Одновременно в фарфоровом стакане готовят раствор 15 г натриевой соли γ -кислоты в 100 мл горячей воды с добавкой 14 г кристаллического ацетата натрия. После полного растворения объем доводят до 250—300 мл, охлаждают до 1—2° и приливают при механическом размешивании раствор диазобензидина. После прибавления всего диазораствора реакцию контролируют раствором Р-соли.

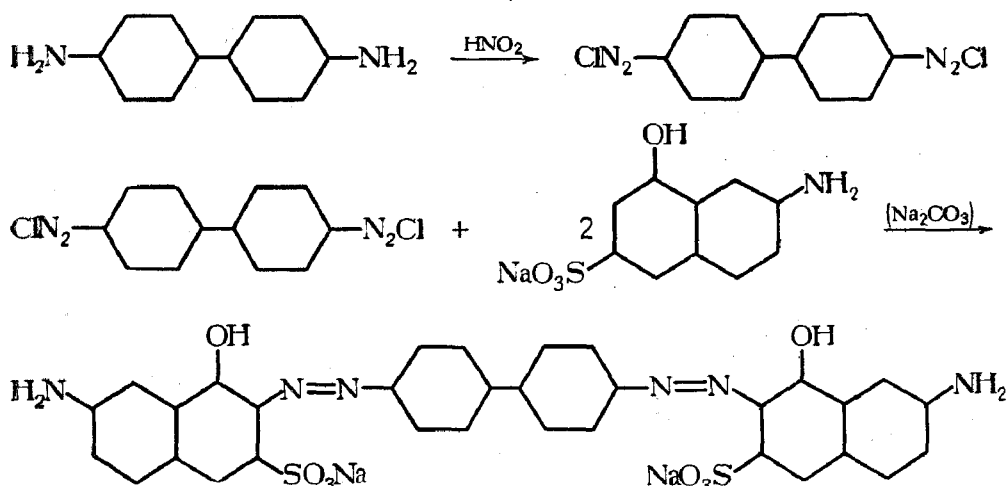
Образование красителя протекает обыкновенно достаточно полно в течение 15—20 час. Реакционную массу подщелачивают Na_2CO_3 , нагревают и высаливают краситель или насыщенным раствором NaCl или добавлением твердой соли. Краситель отсасывают (лучше через фильтр из ткани) и сушат при 45—50°.

Выход: 11—12 г.

28. Диаминовый черный РО

М. в. 728

(С. Ж. № 395)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Бензидин основание	3,1	
HCl (1,19)		8,0
NaNO_2	2,5	
γ -Кислота	10,0	
Na_2CO_3	14,0	
Раствор NaCl (10%)	—	

Стакан (250)
Стакан толстостенный (500)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 3—4 часа

3,1 г бензидина основания диазотируют в условиях, описанных в синтезе конго красного (стр. 124).

Диазораствор при 0—2° и механическом размешивании приливают к раствору 10 г γ -кислоты и 14 г Na_2CO_3 в 150 мл воды. Вскоре наблюдается образование темносинего осадка красителя.

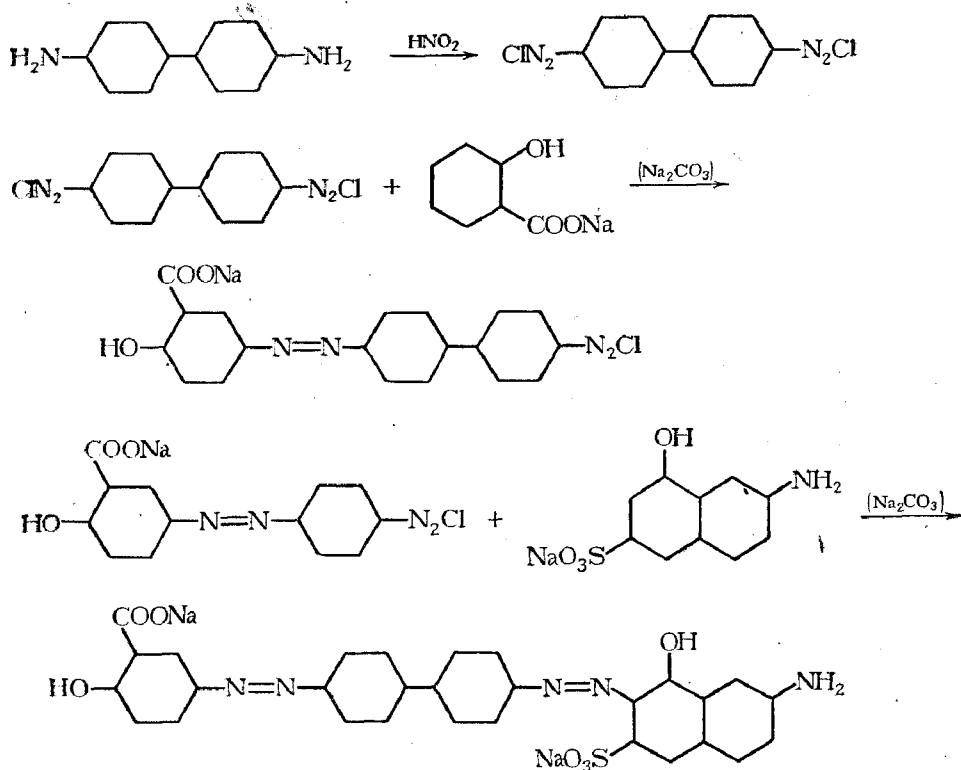
Сочетание оканчивается минут через 30. Краситель отсасывают через фильтр из бумажной ткани промывают раствором NaCl (10%) и сушат при 40—45°.

Выход: 9—10 г.

29. Диаминовый коричневый

М. В. 627

(С. J. № 421)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Бензидин основания	9,2		Стакан (200)
HCl (30%)		23,0	Стакан толстостенный (1000)
NaNO_2	7,5		Капельная воронка
Салициловая кислота	7,5		Воронка Бюхнера
Na_2CO_3	40,0		
γ -Кислота	15,0		

Продолжительность 1,5 дня

1) Получение „базиса“* — продукта сочетания бензидина с салициловой кислотой

9,2 г бензидина основания растворяют при нагревании в стакане в 50 мл воды и 23 мл HCl (30%); раствор охлаждают до 0—5° и быстро при размешивании приливают раствор 7,5 г NaNO_2 в 30 мл воды.

Прозрачный диазораствор светложелтого цвета прибавляют при механическом размешивании к находящемуся в толстостенном стакане раствору 7,5 г салициловой кислоты и 20 г Na_2CO_3 в 150 мл воды (температура не выше 5°).

Сочетание полностью заканчивается через час; продукт сочетания выпадает в виде желтовато-оранжевого осадка.

Проба на полноту сочетания. При нанесении капли раствора на фильтровальную бумагу вытек не должен давать синего окрашивания с щелочным раствором аш-кислоты.

* В технике аналогичные промежуточные продукты носят название „базис“.

2) Сочетание с γ -кислотой

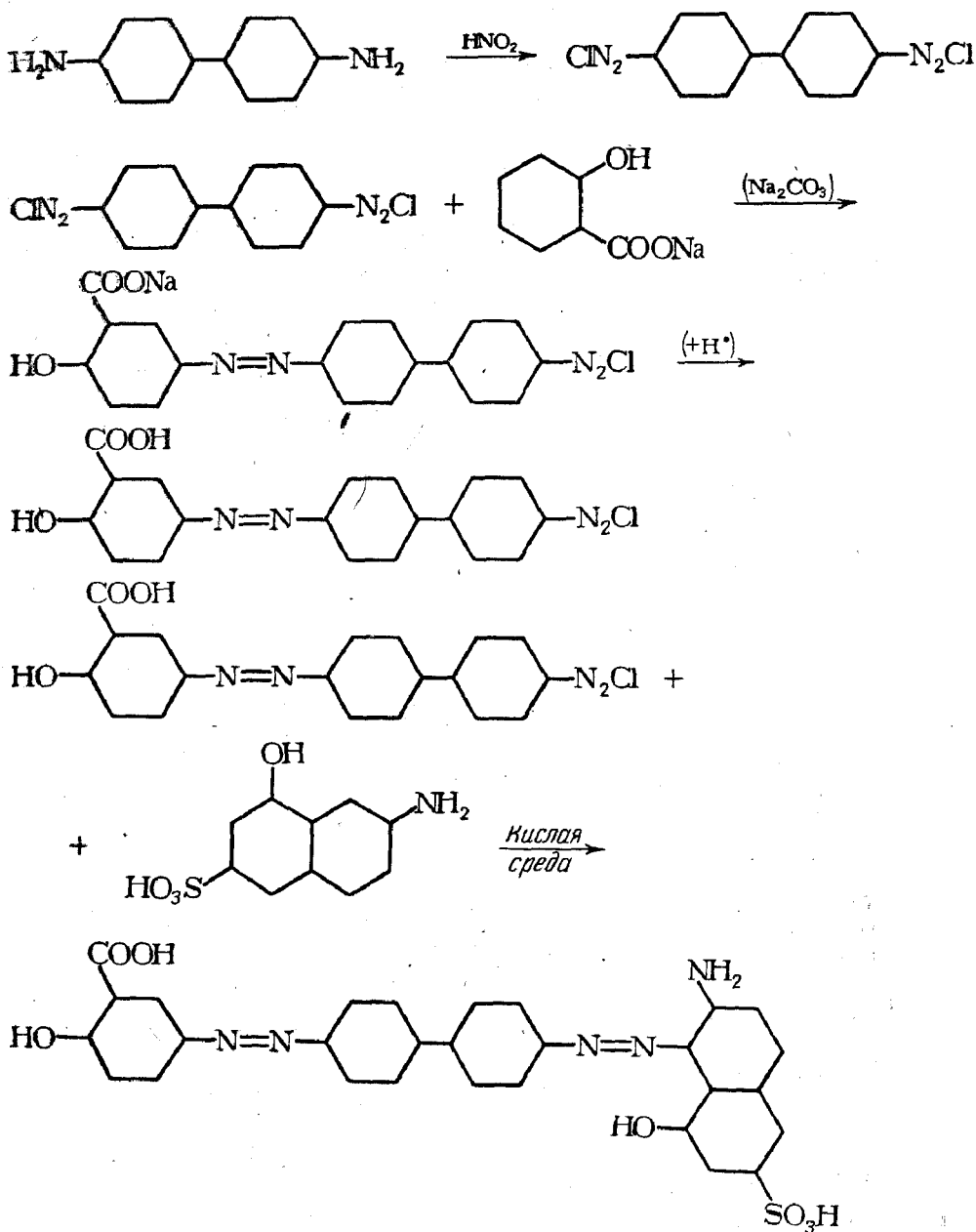
К полученному, как описано выше, раствору „базиса“ при энергичном размешивании и при температуре не выше 15° приливают раствор 15 г γ -кислоты в 200 мл раствора Na_2CO_3 (10%). Краситель отсасывают через 12 час. и сушат при $40-50^\circ$.

Выход: 15—18 г.

30. Диаминовый красный Ф

М. в. 583

(С. J. № 419)



Исходные материалы, посуда и продолжительность работы см. синтез № 29, стр. 130.

Базис (см. синтез 29, стр. 130), полученный в результате сочетания салициловой кислоты с диазобензидином, подкисляют уксусной кислотой и при размешивании приливают водный раствор 15 г γ -кислоты, обладающий отчетливо кислой реакцией (температура 12—28°). После 6 час. перемешивания раствор оставляют на ночь. Краситель высаливают из раствора добавлением NaCl, отсасывают (лучше через фильтр из ткани) и сушат при 40—45°.

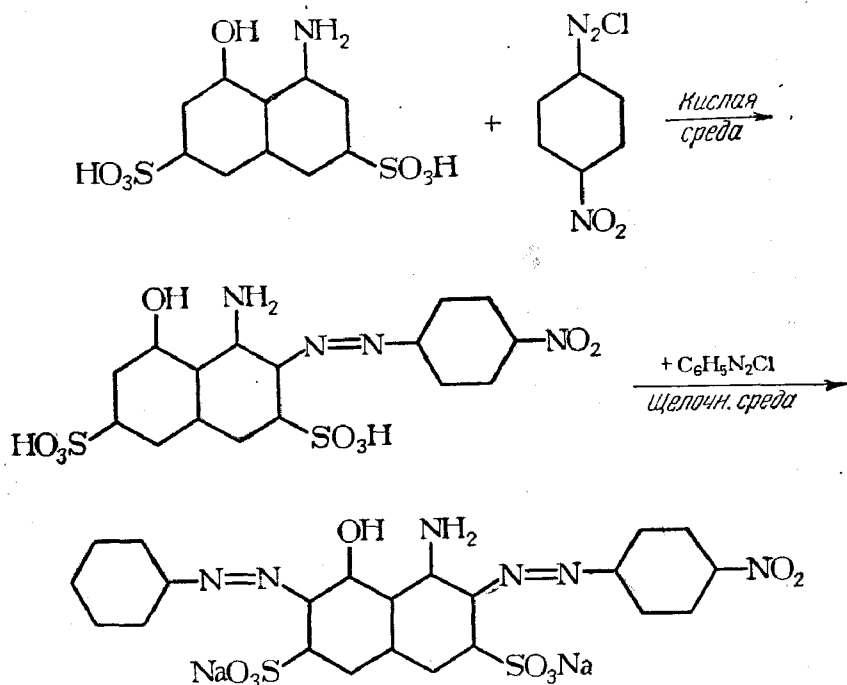
Выход: 15—18 г.

Примечание. Диаминовый красный Ф применяют для крашения шерсти по хромо-вой протраве, а хлопка непосредственно.

31. Кислотный сине-черный (нафтоловый сине-черный АТ 10Б)

М. в. 616

(С. J. № 246)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Анилин	1,9		2 стакана (100)
HCl (1,19)		10,5	Стакан (400)
NaNO ₂	2,8		Стакан фарфоровый (800)
4-Нитроанилин	2,8		Капельная воронка
Мононатриевая соль аш-кислоты	6,8		Воронка Бюхнера
Na ₂ CO ₃	6,0—8,0		

Продолжительность 6—8 час.

1) Приготовление раствора фенилдиазония

1,9 г анилина замешивают в стакане (100) с 6 мл горячей воды и затем тонкой струей приливают 5 мл HCl (1,19). Прибавлением льда температуру раствора понижают до 0° и при тщательном размешивании очень быстро диазотируют раствором 1,4 г NaNO₂ в 7 мл воды. Диазотирование заканчивается, когда капля раствора диазония реагирует на иодкрахмальную

и конго бумаги. (Диазотирование длится 2 мин.; в конце реакции температура раствора может достигнуть 5—7°. Общий объем диазораствора ок. 50 мл).

2) Приготовление раствора диазо-4-нитроанилина

2,8 г 4-нитроанилина растворяют при слабом нагревании в стакане (100) в 3,5 мл HCl (1,19) и 40 мл воды. Одновременно готовят в стакане (400) смесь 60 г льда, 100 мл воды, 2 мл HCl (1,19) и раствора 1,4 г NaNO₂ в 10 мл воды.

Смесь хорошо перемешивают (до полного разложения NaNO₂) и при продолжающемся хорошем размешивании приливают возможно быстрее еще теплый раствор солянокислого 4-нитроанилина (кусочки льда должны находиться в растворе до конца реакции). Через короткое время наблюдается почти полное растворение. Оставшиеся в незначительном количестве нерастворимые желтые хлопья диазоаминосоединения спустя 15 мин. отделяют фильтрованием.

3) Получение красителя

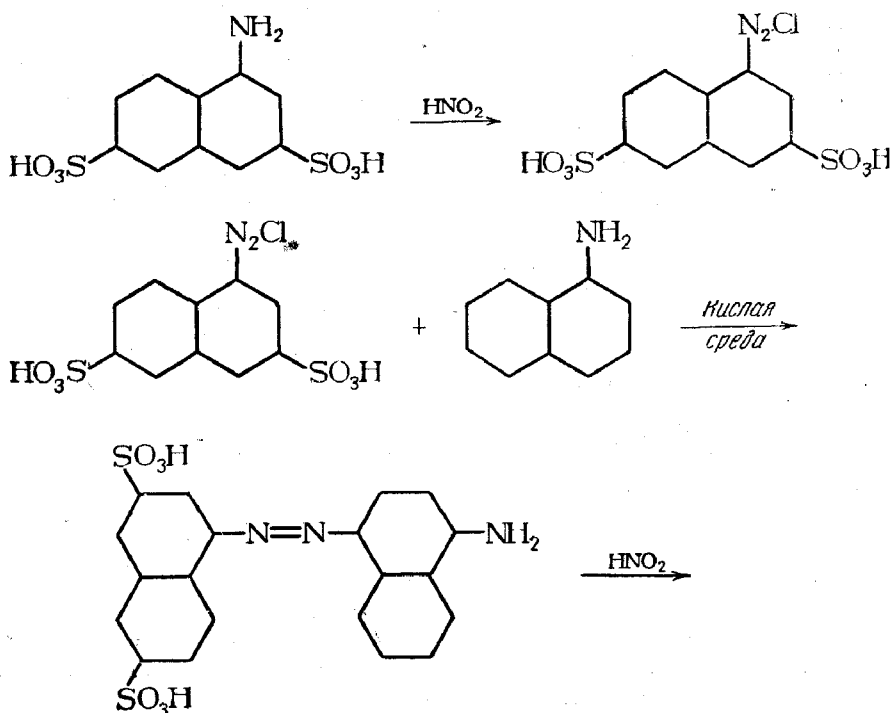
6,8 г моноватриевой соли аш-кислоты растворяют в фарфоровом стакане в 50 мл теплой воды с прибавлением щелочи или Na₂CO₃ (до щелочной реакции). Внесением льда раствор охлаждают до 10°, прибавляют до слабокислой реакции (конго) HCl (10%) и при энергичном механическом размешивании вливают раствор диазо-4-нитроанилина. Раствор 2 часа перемешивают, прибавляют к нему 6—8 г Na₂CO₃ (до щелочной реакции) и приливают в течение 1,5 часа раствор хлористого фенилдиазония. По окончании образования красителя реакционную смесь, объем которой должен равняться 400—600 мл, нагревают до 80° и краситель осторожно высаливают NaCl. Осадок отсасывают и сушат при 50—60°.

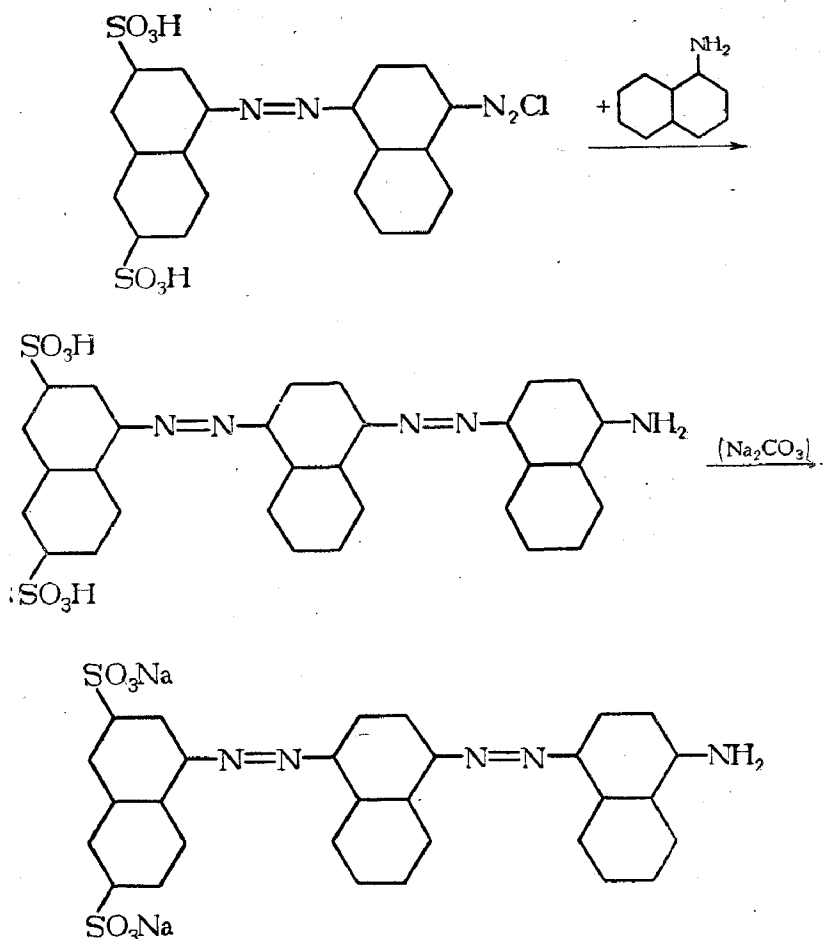
Выход: 6—8 г.

32. Нафтиламиновый черный Д

М. в. 635

(С. J. № 308)





Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Мононатриевая соль кислоты Фрейнда (80%-ная)	4,8		Стаканы (100-и 400—500)
HCl (1,19)		10,0	Воронка Бюхнера
NaNO_2	1,8		
1-Нафтиламин	3,6		
Na_2CO_3	7,8		
NaCl	—		

Продолжительность 2 дня

1) Диязотирование кислоты Фрейнда

4,8 г 80%-ной мононатриевой соли кислоты Фрейнда растворяют в 40 мл теплой воды с прибавлением 0,7 г Na_2CO_3 . Охладив раствор до 30° , прибавлением льда снижают температуру до 0° и прибавляют 4 мл HCl (1,19); часть сульфокислоты при этом обычно выпадает. Затем при очень хорошем размешивании в течение 1 мин. вливают раствор 0,9 г NaNO_2 в 5 мл воды (температура не выше 6°).

2) Первое сочетание с 1-нафтиламином

1,8 г чистого 1-нафтиламина растворяют в стакане (100) в 25 мл кипящей воды с добавкой 1,5 мл HCl (1,19), после чего раствор охлаждают при размешивании до 50° .

В большинстве случаев часть солянокислой соли 1-нафтиламина при этом выпадает. Раствор (вместе с осадком) тонкой струей вливают в размешиваемый и охлажденный до $2-3^\circ$ диазораствор. Смесь размешивают 3 часа механической мешалкой, прибавляют по каплям раствор 1,3 г Na_2CO_3 в 15 мл воды и оставляют на ночь.

3) Диазотирование моноазокрасителя и второе сочетание с 1-нафтиламином

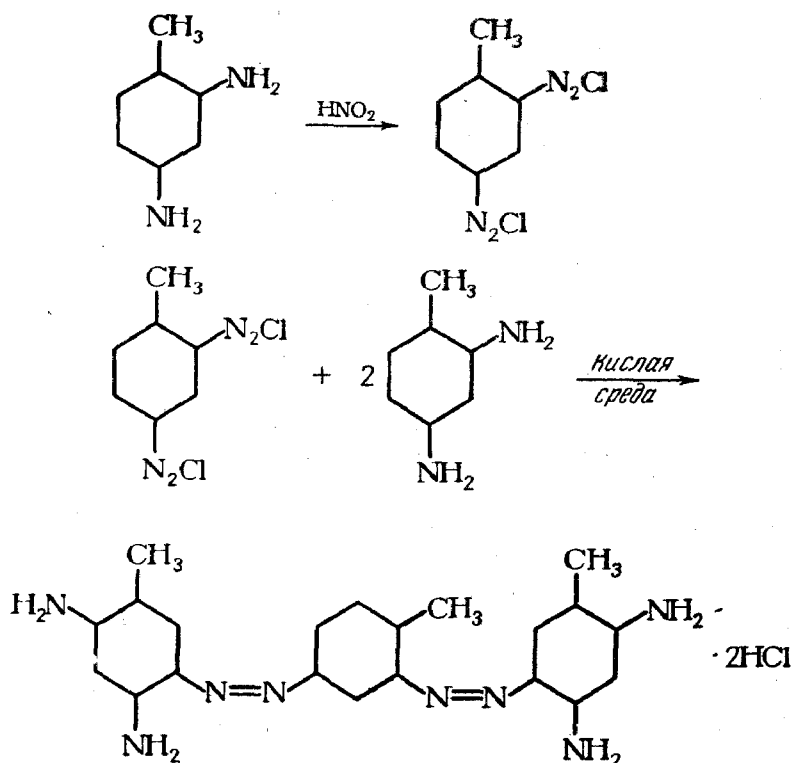
На другой день, влив 4 мл HCl (1,19) и понизив температуру добавлением льда до 0°, образовавшийся моноазокраситель диазотируют раствором 0,9 г NaNO₂ в 6 мл воды. Убедившись в полноте диазотирования, добавляют приготовленный в описанных выше условиях раствор 1,8 г 1-нафтиламина и через 3 часа вносят еще раствор 1,3 г Na₂CO₃ в 10 мл воды, перемешивают 5 часов, опять прибавляют раствор 4,5 г Na₂CO₃ в 15 мл воды, затем при продолжающемся размешивании смесь медленно нагревают до 80° и прибавлением NaCl (18% от объема) высаливают краситель, выделяющийся в хорошо фильтрующейся форме. Пасту сушат при 40—50°

Выход: 8—8,5 г.

33. Основной коричневый

М. в. 458

(С. J. № 332)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
2,4-Толуилендиамин	9,2		Стакан (600—700)
NaNO ₂	5,0		Капельная воронка
HCl (1,19)		13,0	Воронка Бюхнера
NaCl	75,0		

Продолжительность 1 день

9,2 г 2,4-толуилендиамина растворяют при 40° в 250 мл воды. По охлаждении к раствору добавляют 5 г NaNO₂ и добавлением льда устанавливают объем 400 мл. При непрерывном механическом размешивании, в течение 10 мин., под уровень жидкости вводят из капельной воронки смесь 13 мл HCl (1,19) с 10 мл воды. Раствор при этом тотчас же становится темнокоричневым. После 4—5 час. размешивания краситель высаливают 75 г NaCl и еще через 2—3 часа отсасывают, промывают маточным раствором и сушат при 30—35°.

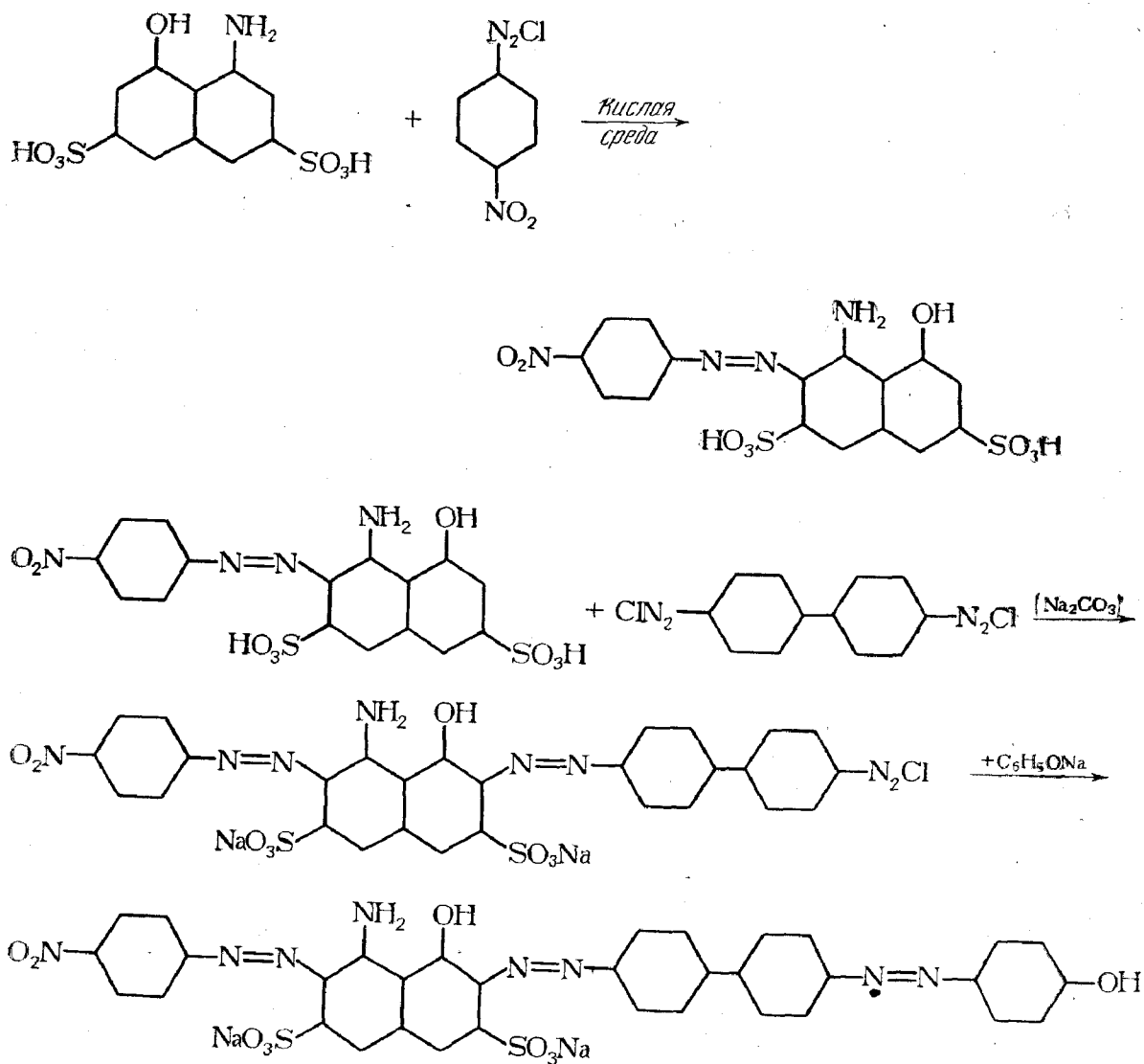
Выход: ок. 10 г.

Трисазокрасители

34. Прямой зеленый

М. в. 812

(С. J. № 593)



Исходные материалы

	г	мл
4-Нитроанилин	4,4	
HCl (1,19)		43,5
NaNO ₂	6,6	
Мононатриевая соль аш-кислоты (100%-ная)	10,2	
NaOH	3,3	
Na ₂ CO ₃	9,0	
Бензидин основание	5,5	
Фенол	3,2	
NaCl	100,0	

Посуда

2 стакана (100)
2 стакана (700)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Приготовление раствора диазо-4-нитроанилина

Раствор диазо-4-нитроанилина готовят, исходя из 4,4 г 4-нитроанилина, согласно описанию, проведенному при синтезе кислотного сине-черного (стр. 132).

2) Приготовление раствора аш-кислоты

10,2 г 100%-ной моноватриевой соли аш-кислоты и 1,8 г NaOH растворяют в стакане (100) в 75 мл воды. Полученный раствор должен быть слабощелочным.

3) Сочетание диазо-4-нитроанилина с аш-кислотой в кислой среде, получение „базиса“ *

К приготовленному в стакане (700) диазораствору при 0° в течение 20—30 мин. приливают при механическом размешивании раствор аш-кислоты. Раствор (коричневого цвета) размешивают 3—4 часа (проба после высаливания не должна показывать избытка ни диазо-, ни аш-кислоты). В массу добавляют раствор 1,5 г NaOH в 10 мл воды и 9 г Na₂CO₃. Щелочной раствор имеет сине-фиолетовый цвет.

4) Приготовление диазобензидина и сочетание его с „базисом“ и фенолом

5,5 г бензидина основания диазотируют в условиях, описанных при синтезе конго красного (стр. 124). В охлажденный до 4—5° раствор „базиса“ быстро вливают при механическом размешивании раствор диазобензидина. Смесь размешивают 5—8 мин. и быстро приливают охлажденный до 5—10° раствор 3,2 г фенола в 10 мл воды с добавкой 2 мл NH₄OH (25%).

5) Получение красителя

Прибавив фенол, раствор размешивают 4—5 час., после чего нагревают его до 85° и краситель высаливают NaCl (ок. 100 г).

После часового стояния выделившийся краситель отсасывают, промывают на фильтре водой (до зеленого вытека) и сушат при 45—50°.

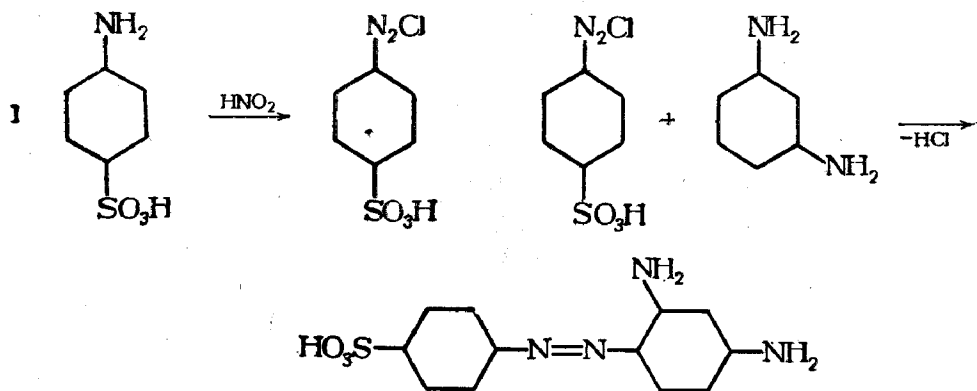
Выход: 8—12 г.

35. Прямой коричневый ЖХ

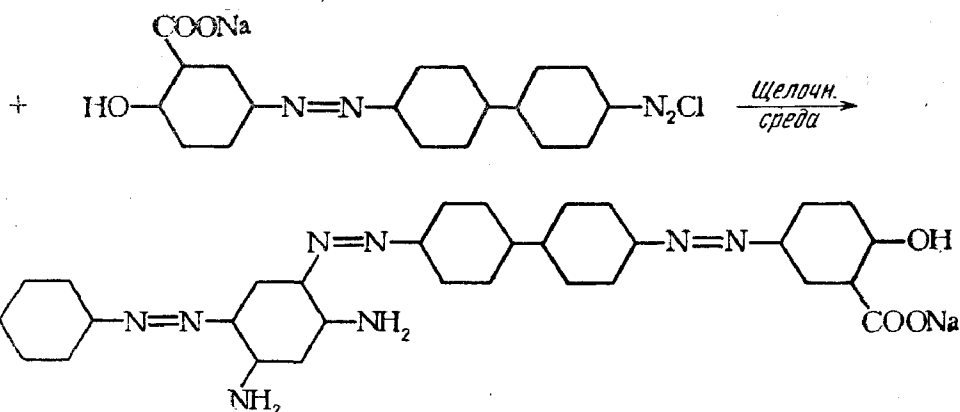
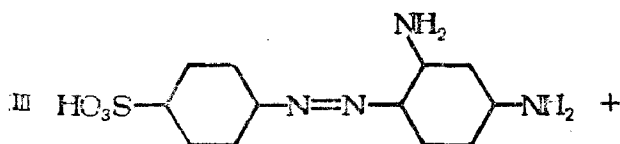
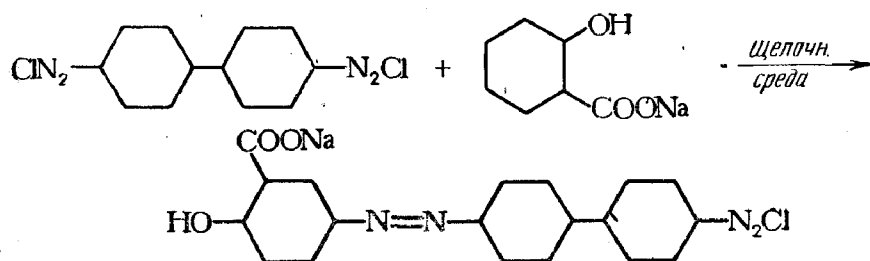
(прямой коричневый ДЗГ)

М. в. 680

(С. J. № 596)



* См. примечание на стр. 136.



Исходные материалы

	г
Сульфаниловая кислота	8,6
NaOH	11,0
HCl (1,19)	60,0
NaNO ₂	10,9
1,3-Фенилендиамин	5,0
Бензидин основание	9,2
Салициловая кислота	6,8
Na ₂ CO ₃	15,0
NaCl	—

Посуда

Стаканы (200 и 300)
Стакан толстостенный (1500—2000)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 3 дня

1) Диазотирование сульфаниловой кислоты

8,6 г сульфаниловой кислоты и 1 г NaOH растворяют в стакане (200) при нагревании в 35 мл воды. Затем прибавляют 60—70 г льда и 15 мл HCl (1,19) и при механическом размешивании приливают в течение часа раствор 3,4 г NaNO₂ в 10 мл воды.

После 10-минутного размешивания диазораствор готов для дальнейшего применения (проба на иодкрахмальную и конго бумаги).

2) Получение сульфохризоидина (1-й „базис“)*

5 г 1,3-фенилендиамина растворяют в стакане (300) в 25 мл воды, добавляют 30—40 г льда и медленно приливают раствор диазосульфанило-

* См. примечание на стр. 130.

вой кислоты. В процессе сочетания необходимо слечить, чтобы реакция была все время кислой (конго) и чтобы в смеси был избыток диамина (проба с диазо-4-нитроанилином дает оранжевый цвет) На другой день избыточную кислотность нейтрализуют Na_2CO_3 (по конго — отрицательная реакция, лакмус краснеет).

Массу нагревают до 55° и прибавляют к ней раствор 8 г NaOH в 30 мл воды. „Базис“ переходит в раствор и готов для дальнейшей комбинации.

3) Получение диазобензидаина

9,2 г бензидаина основания диазотируют в стакане (200) в условиях, описанных при синтезе конго красного (стр. 124). По окончании диазотирования избыточную кислотность нейтрализуют добавлением 1,5—2 г Na_2CO_3 (конго).

4) Получение 2-го „базиса“ (сочетание диазобензидаина с салициловой кислотой)

Поддерживая температуру раствора диазобензидаина внесением льда при $0-3^\circ$, к нему постепенно при размешивании приливают охлажденный до $0-2^\circ$ раствор 6,8 г салициловой кислоты и 2 г NaOH в 20 мл воды. Смесь хорошо размешивают 2,5—3 часа (температура $0-5^\circ$).

5) Получение красителя

К раствору 2-го „базиса“, перелитому в толстостенный стакан, добавляют раствор 10 г Na_2CO_3 в 40 мл воды и 125—130 г льда, что позволяет поддерживать температуру на уровне $0-3^\circ$. В охлажденный раствор 2-го „базиса“ приливают при механическом размешивании раствор сульфохризоидина. Массу перемешивают 4 часа, нагревают до 30° и, постепенно приливая смесь 20 мл HCl (1,19) с 20 мл воды, доводят среду до слабощелочной реакции. Затем добавляют 20—30 г NaCl и хорошо размешивают; через час краситель отсасывают и сушат при $35-40^\circ$.

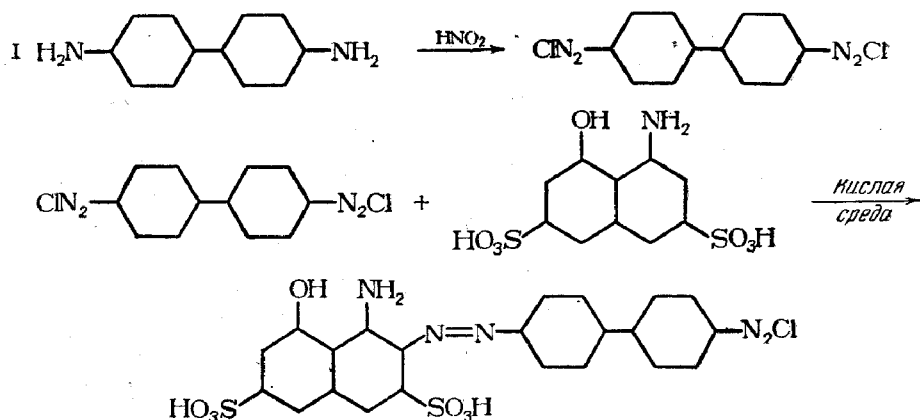
Выход: 12—15 г.

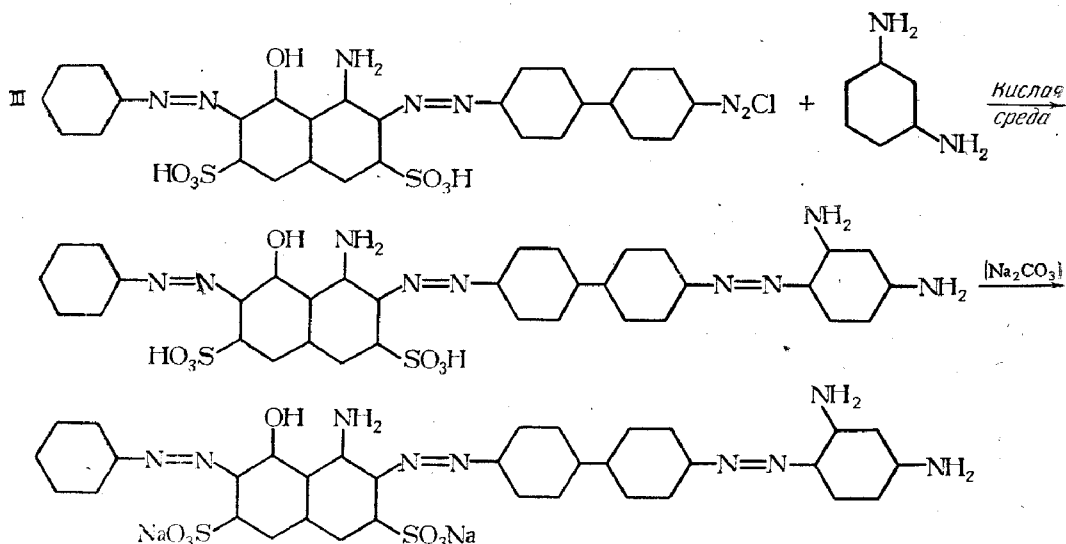
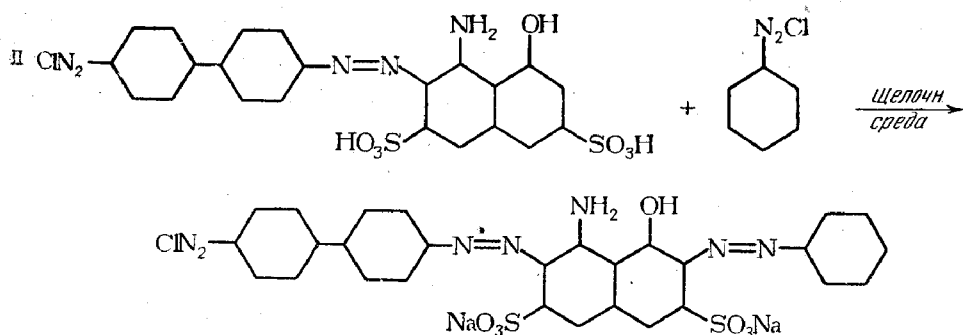
36. Прямой черный 3

(анил черный E)

М. в. 781

(С. J. № 581)





Исходные материалы

	г	мл
Бензидин основания	3,2	
HCl (1,19)		15,0
NaNO ₂	3,5	
Аш-кислота	5,8	
Na ₂ CO ₃	8,0	
Анилин	1,5	
1,3-Фенилендиамин	1,9	
NaCl	20,0	

Посуда

Стаканы (200 и 500)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Диназотирование бензидина и сочетание с аш-кислотой (1-й „базис“)*

3,2 г бензидина основания диазотируют в стакане (500) в условиях, описанных при синтезе конго красного (стр. 124), после чего температуру устанавливают в 10—12°. В диазораствор по каплям и при размешивании вводят в течение 20 мин. профильтрованный раствор 5,8 г аш-кислоты и 0,3 г Na₂CO₃ в 50 мл воды (раствор аш-кислоты должен быть определенно кислым на лакмус!). После 3 час. перемешивания при 12° осторожно по каплям приливают в течение 20 мин. раствор 1 г Na₂CO₃ в 10 мл воды, причем раствор все время должен сохранять минеральнокислую реакцию (конго). Если нужно, то добавляют еще немного раствора Na₂CO₃. После стояния в течение ночи пробы на вытек с аш-кислотой и диазо-4-нитроанилином должны показывать полное отсутствие как диазобензидина, так и аш-кислоты.

Продукт сочетания обычно выделяется в виде порошкообразного осадка.

* См. примечание на стр. 130.

2) Сочетание 1-го „базиса“ с фенилдиазонием (получение 2-го „базиса“)

1,5 г чистого анилина диазотируют в условиях, описанных при синтезе кислотного сине-черного (стр. 132), и полученный раствор соли диазония при 5° приливают к раствору 1-го „базиса“. Если нужно, добавляют немного льда.

К тщательно перемешиваемой смеси быстро добавляют раствор 4,4 г Na_2CO_3 в 20 мл холодной воды. При этом осадок обычно растворяется и затем через 15—20 мин. сочетание оканчивается (избытка Na_2CO_3 во избежание осложнения процесса сочетания побочными реакциями необходимо избегать).

3) Сочетание 2-го „базиса“ с 1,3-фенилендиамином

К полученному раствору дисазокрасителя (2-го „базиса“) добавляют при перемешивании 1,9 г чистого 1,3-фенилендиамина, растворенного в 10 мл воды. Сочетание проходит очень быстро. После часового размешивания температуру поднимают до 50°, прибавляют 1,7 г Na_2CO_3 и 20 г мелко истолченного NaCl и при непрерывном размешивании подкисляют 4—5 мл HCl (1,19) до полного выделения красителя. Полученный продукт фильтруют, тщательно отжимают на фильтре и сушат при 100°.

Выход: 10—12 г.

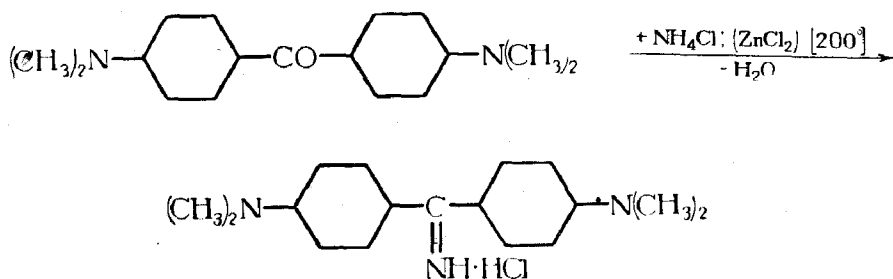
Примечание. 1,3-Фенилендиамин можно заменить эквивалентным количеством 2,4-толуилендиамина. При этом получают другой чрезвычайно ценный и распространенный краситель, известный под названием глубокого черного (С. J. № 582) и обладающий красноватым оттенком.

ДИ- И ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

37. Аурамин

М. в. 303

(С. J. № 655)



Исходные материалы

Кетон Михлера	г
ZnCl_2 (безводный)	10,0
NH_4Cl	10,0
NaCl	400,0

Посуда

Тигель фарфоровый или железный (50)
Стакан (100)
Стакан толстостенный или банка (5000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

Хорошо растертую в ступке смесь 10 г кетона Михлера, 10 г NH_4Cl и 10 г безводного ZnCl_2 нагревают при помешивании стеклянной палочкой в фарфоровом или железном тигле на масляной бане до 200° до тех пор, пока проба не будет растворяться целиком в теплой воде (обычно 1,5 часа).

По охлаждении плав темножелтого цвета измельчают и для удаления избытка неорганических солей обрабатывают на холоду 100 мл воды. Остаток отсасывают, нагревают с 4 л воды до 50°, фильтруют и из желтого фильтрата краситель высаливают NaCl (ок. 100 г соли на 1 л раствора аурамина).

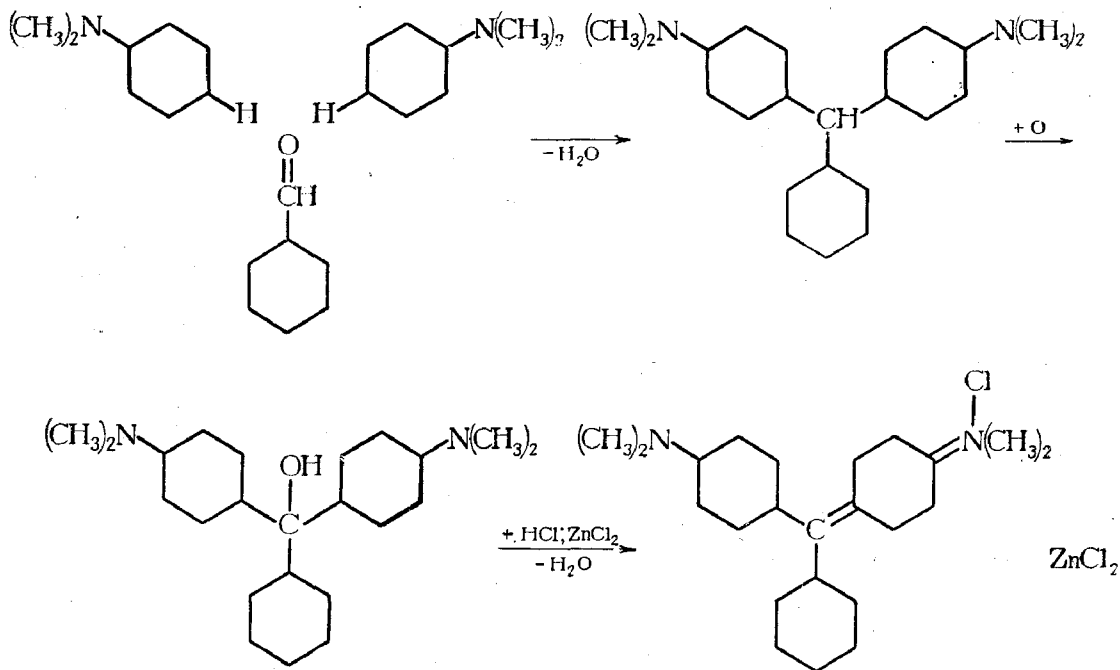
Аурамин выделяется в форме мелких желтых листочков или хлопьев, которые отделяют фильтрованием, промывают насыщенным раствором NaCl и сушат на глиняной тарелке или на фильтровальной бумаге.

Выход: 4—5 г (о7—4о%).

38. Малахитовый зеленый

М. в. 502

(С. J. № 657)



Исходные материалы

Пссуда

	г	мл
Диметиланилин (т. к. 192°)	12,5	
Бензальдегид	5,0	
HCl (8%)		40,0
ZnCl ₂ (безводный)	11,0	
PbO ₂	4,5	
Спирт		50,0
NaCl	—	

Чашка фарфоровая
Колба (500)
Колба круглодонная
(1000)
Прибор для перегонки
с паром
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Получение лейкооснования

В фарфоровой чашке на водяной бане при частом помешивании нагревают 4 часа смесь свежеперегнанных 12,5 г диметиланилина, 5 г бензальдегида и 5 г мелко истолченного безводного ZnCl₂. Для превращения в жидкое состояние получившуюся густую вязкую массу обливают горячей водой и еще горячей выливают в колбу. Не вступившие в реакцию диметиланилин и бензальдегид отгоняют с водяным паром. По охлаждении массы воду сливают, а остаток тщательно промывают несколько раз холодной водой. Затем в той же колбе лейкооснование растворяют в спирте

при нагревании на водяной бане, раствор фильтруют горячим и фильтрат оставляют на ночь в холодном месте. При этом основание обычно выделяется в виде почти бесцветных кристаллов. Их отсасывают, слегка промывают спиртом и сушат на фильтровальной бумаге на воздухе.

Выход: 10—12 г.

Примечание. Если основание не кристаллизуется, а выделяется в виде масла, что часто наблюдается уже после непродолжительного стояния фильтрованного раствора, то это говорит о том, что спирта взято слишком мало. В этом случае приливают еще немного спирта и нагревают до растворения масла.

2) Приготовление пасты перекиси свинца

8 г $Pb(C_2H_3O_2)_2$ [или эквивалентное количество $Pb(NO_3)_2$] растворяют в 40 мл воды и затем, добавив щелочи до образования плюмбита, приливают рассчитанное количество раствора $NaOCl$. Смесь размешивают 20 мин., нагревают до 70—75°, осадок PbO_2 отсасывают и промывают водой до нейтральной реакции.

3) Окисление лейкооснования

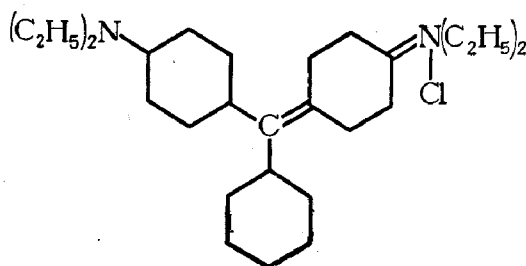
5,5 г сухого лейкооснования растворяют при нагревании в 40 мл HCl (8%). Почти бесцветный раствор разбавляют в круглодонной колбе 400 мл воды и при охлаждении льдом и постоянном перемешивании или взбалтывании вносят понемногу суспензию 4,5 г свежеприготовленной PbO_2 в 15 мл воды (приготовление см. п. 2). К полученному раствору красителя, который в случае необходимости фильтруют, прибавляют концентрированный раствор 6 г $ZnCl_2$ и двойную соль красителя и хлористого цинка высаливают насыщенным раствором $NaCl$ (проба на полноту выделения: слабо окрашенный или бесцветный вытек на фильтровальной бумаге). Осадок отсасывают, и для очистки растворяют еще раз в небольшом количестве горячей воды и по охлаждении еще раз высаливают в условиях, указанных выше.

Выход: 4,5—5 г (55—60%).

39. Основной яркозеленый

М. в. 530

(С. J. № 662)



Исходные материалы

Посуда

Диэтиланилин ²
Остальное см. синтез № 38, стр. 142.

См. синтез № 38

Продолжительность 2 дня

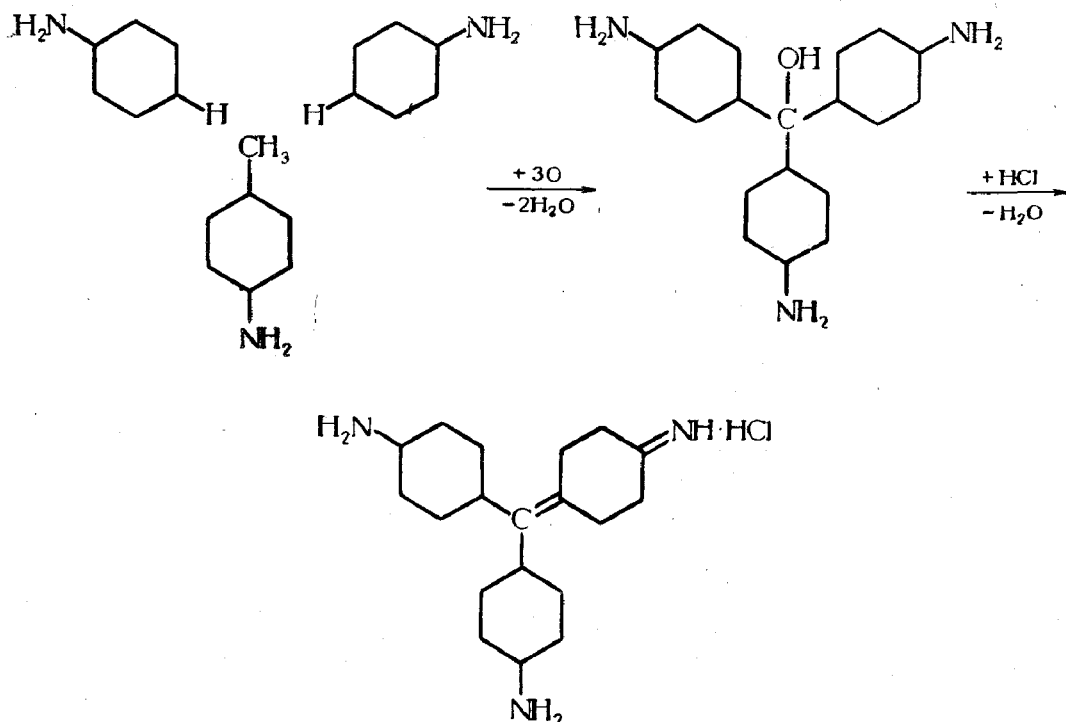
Основной яркозеленый получается совершенно аналогично малахитовому зеленому при замене диметиланилина эквимолекулярным количеством диэтиланилина. Выкраска основным яркозеленым обладает несколько более желтым оттенком, чем малахитовым зеленым, что вообще является особенностью этильных производных красителей ряда ди- и трифенилметана.

Основание красителя лучше всего выделять в форме сульфата ($C_{27}H_{32}N_2 \cdot H_2SO_4$), труднорастворимого в растворе Na_2SO_4 .

40. Парафуксин

М. в. 323

(С. J. № 676)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Анилин	19,0		Колба круглодонная
4-Толуидин	11,0		трехгорлая (100)
HCl (1,19)		23,0	Колба (1000)
Нитробензол	16,5		Прибор для отгонки с паром
Железные опилки	0,9		Стакан толстостенный (800)
Na ₂ CO ₃	15,0		Холодильник
NaCl	70,0		Воронка Бюхнера
HCl (2%)		500,0	

Продолжительность 2 дня

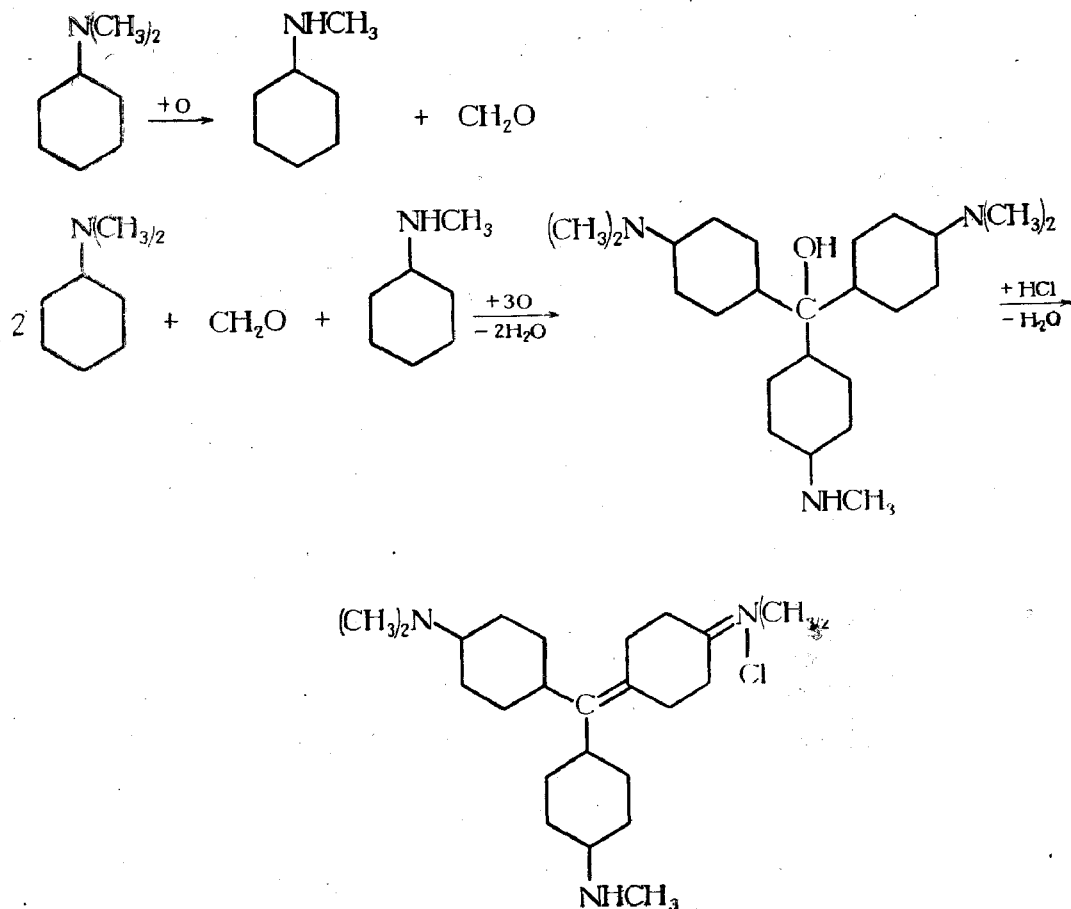
Смесь 19 г анилина, 11 г 4-толуидина и 23 мл HCl (1,19) загружают в круглодонную трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром. При работающей мешалке смесь нагревают на масляной бане до 135° и добавляют 16,5 г нитробензола и 0,9 г чистых железных опилок. Смесь выдерживают 6 час. при 185° и хорошем размешивании, затем массу дают охладиться до 40—50°, переносят в колбу, добавляют 300 мл воды и 15 г Na₂CO₃ и отгоняют с водяным паром непрореагировавшие амины и нитробензол. После охлаждения основание красителя отсасывают, промывают 2—3 раза небольшими количествами воды и затем при нагревании растворяют в 500 мл HCl (2%). Раствор нагревают до кипения, горячим фильтруют в стакан и выделяют краситель постепенным добавлением 50—70 г мелко истолченного чистого NaCl, периодически контролируя полноту выделения красителя (слабоокрашенный или бесцветный вытек на фильтровальной бумаге). Осадок парафуксина лучше отсосать на следующий день. Сушат краситель при 35—40°.

Выход: незначителен и непостоянен.

41. Метилловый фиолетовый

М. В. 394

(С. J. № 680)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Диметиланилин	10,0	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,0	
Фенол	1,0	
NaCl	60,0	
Известковое молоко		40,0
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5,0	
HCl (10%)		50,0

Колба (150)
 стакан (500)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

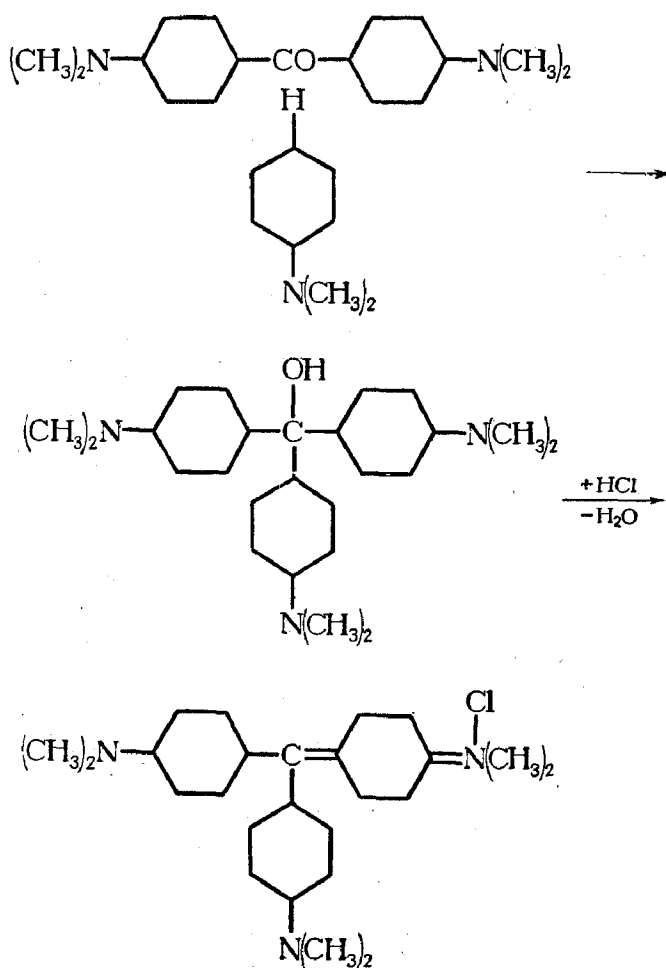
Смесь 10 г диметиланилина, 5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 60 г NaCl , 1 г фенола и 50 мл воды нагревают 4 часа при размешивании в колбе на водяной бане при 60°. Затем смесь выливают в стакан, прибавляют 40 мл известкового молока и фильтрованием отделяют осадок [CaSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и основание красителя]. Осадок с фильтра взбалтывают с раствором 5 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды и затем подкисляют 50 мл HCl (10%). Полученный раствор фильтруют в стакан и при помешивании стеклянной палочкой высаливают краситель NaCl . Обычно краситель выделяется по стенкам стакана в виде быстро застывающей смолы. После декантации слабоокрашенной жидкости метилловый фиолетовый механически снимают со стенок, собирают и сушат на фильтровальной бумаге.

Выход: незначителен и непостоянен.

42. Кристаллический фиолетовый

М. В. 408

(С. J. № 681)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Диметиланилин	12,5		Колба (50)
Кетон Михлера	5,0		Стаканы (500 и 1000)
POCl ₃	5,0		Прибор для перегонки с паром
HCl (1,19)		2,0	Холодильник
NaCl	—		Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

Смесь 12,5 г диметиланилина, 5 г кетона Михлера и 5 г POCl₃ нагревают в сухой колбе, снабженной обратным холодильником, 5 час. на сильно кипящей водяной бане. Окрашенный в синий цвет плав выливают в 100 мл воды, подщелачивают NaOH и непрореагировавший диметиланилин отгоняют с водяным паром. Застывшее основание красителя по охлаждении колбы отделяют фильтрованием, промывают водой и кипятят со смесью 250 мл воды и 2 мл HCl (1,19). Образовавшийся синий раствор фильтруют горячим от нерастворившегося красителя и последний подвергают описанной операции до почти полного растворения осадка.

По охлаждении раствор красителя высаливают NaCl; осадок отсасывают и перекристаллизовывают из небольшого количества горячей воды. По охлаждении кристаллический фиолетовый выделяется в форме довольно крупных кристалликов с зеленоватым отливом. Их отсасывают и сушат на фильтровальной бумаге.

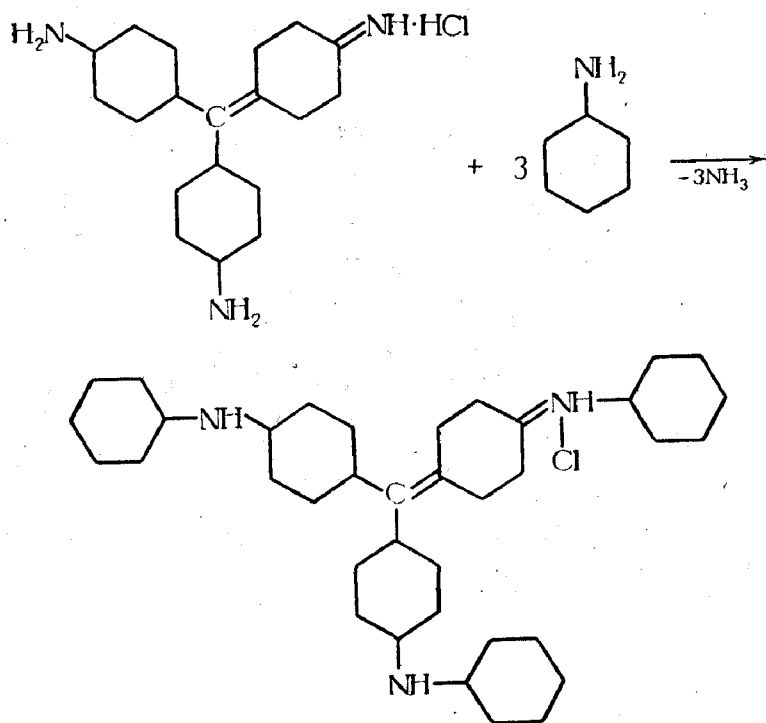
Выход: 5—6 г (67—81%).

43. Анилиновый голубой

(анилиновый синий)

М. в. 552

(С. J. № 688)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Фуксин	5,0		Колба (150)
Анилин	50,0		Стакан (200)
Ацетат натрия (безводный)	1,5		Всронка Бюхнера
Бензойная кислота	0,6		
HCl (1,14)		40,0	

Продолжительность 1 день

5 г фуксина, 50 г анилина, 1,5 г безводного ацетата натрия и 0,6 г бензойной кислоты вносят в колбу, снабженную пробкой с отверстиями для термометра и отводной трубки, для собирания отходящих воды, анилина и NH_3 . Смесь медленно нагревают на масляной бане и выдерживают (3—4 часа) при 180° до тех пор, пока несколько капель пробы, растворенных в спирте, не будут давать на фильтровальной бумаге чистого синего оттенка при дневном свете. Горячий плаз выливают в стакан и обрабатывают 40 мл HCl (1,14). Темносиний осадок горячим отсасывают и промывают горячей водой, слабо подкисленной HCl.

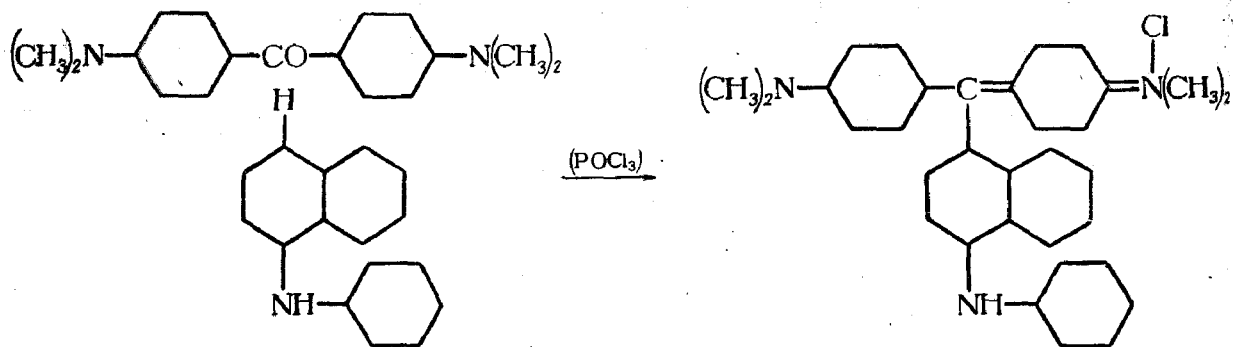
Готовый краситель сушат не выше чем при 80° .

Выход: ок. 6 г (ок. 70%).

44. Виктория голубая Б.

М. в. 505

(С. J. № 729)



Исходные материалы

	г	мл
Кетон Михлера	6,7	
Толуол		2,0
Фенил-1-нафтиламин	5,5	
POCl ₃	3,9	
Раствор NaOH (10%)		—

Посуда

Стаканы (50 и 500)
Прибор для перегонки
с паром

Продолжительность 4—6 час.

6,7 г кетона Михлера тщательно смешивают с 2 мл толуола и 5,5 г фенил-1-нафтиламина; массу переносят в стакан (50), добавляют 3,9 г POCl₃ и перемешивают при 75—80° до тех пор, пока масса не станет плотной и дальнейшее размешивание окажется невозможным (ок. 45 мин.).

Продукт реакции переносят в 10-кратное количество воды, кипятят для разрушения продукта, полученного за счет присоединения фосфорной кислоты, и затем прибавляют раствор NaOH (10%) до тех пор, пока масса не станет зеленого цвета с блестящим отливом. Оставшийся толуол отгоняют с водяным паром, жидкость с осадка декантируют и краситель сушат при 80—90°.

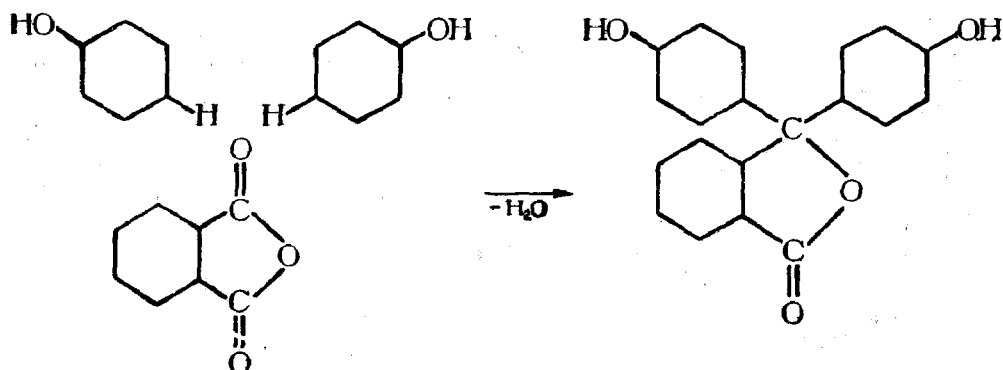
Выход: количественный.

ФТАЛЕИНОВЫЕ И КСАНТЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

45. Фенолфталейн

М. в. 318

(С. J. № 764)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Фталевый ангидрид	10,0		Колба (100)
Фенол	20,0		Стакан (200)
H ₂ SO ₄ (1,84)		4,0	Прибор для перегонки
Раствор NaOH (4—5%)		—	с паром
Уксусная кислота		—	Чашка фарфоровая
Спирт (абсолютный)		80,0	Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

Смесь 10 г фталевого ангидрида, 20 г фенола и 4 мл H₂SO₄ (1,84) помещают в колбу и нагревают 8—9 час. на масляной бане при 115—120° (термометр в плаве! Температура не должна, даже временно, превышать 120°). Горячую смесь выливают в 100 мл кипящей воды и отгоняют с водяным паром не вошедший в реакцию фенол. Твердый остаток отсасывают, промывают водой и растворяют в теплом растворе NaOH (4—5%). После охлаждения непрореагировавший фталевый ангидрид отделяют фильтрованием. Прибавляя уксусную кислоту к полученному темнокрасному фильтрату, осаждают фенолфталеин и, добавив несколько капель HCl, оставляют на ночь. Затем осадок, имеющий вид песка, отсасывают. Для дальнейшей очистки его сушат и кипятят 1 час с шестикратным количеством абсолютного спирта с добавкой костяного угля. Раствор фильтруют горячим и упаривают до двух третей первоначального объема. Охлаждают до +10°, при хорошем перемешивании разбавляют восьмикратным объемом холодной воды и через несколько секунд фильтруют через полотно от выделившихся капелек масла. Для отгонки спирта фильтрат нагревают 30 мин. в чашке на водяной бане, выделившиеся кристаллы отделяют фильтрованием и сушат при 80—90°. Т. п. 250—253°.

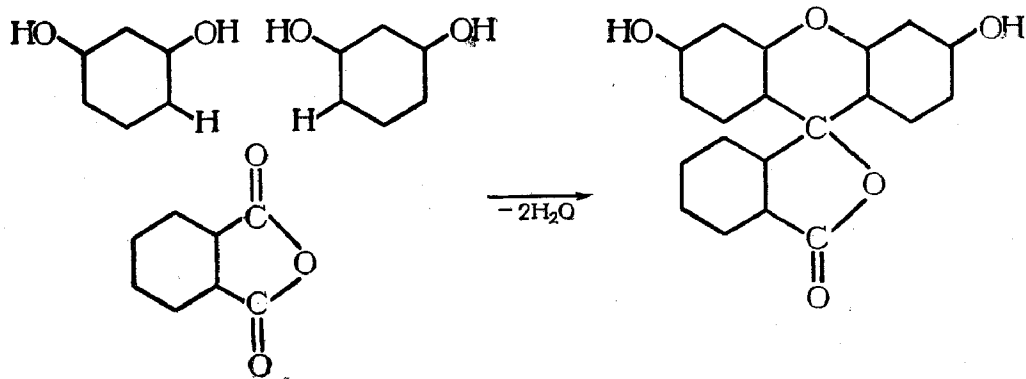
Выход: чистого фенолфталеина ок. 5 г (25%).

При полном удалении спирта из последнего фильтрата, можно получить дополнительное количество фенолфталеина, но в значительной мере загрязненного смолами.

46. Флуоресцеин

М. в. 332

(С. J. № 766)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Фталевый ангидрид	5,0		Ступка
Резорцин	7,3		Тигель железный (25)
ZnCl ₂ (безводный)	3,0		Колба (200)
HCl (1,19)		3,0	Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

5 г фталевого ангидрида тщательно растирают в ступке с 7,3 г резорцина, смесь помещают в железный тигель и нагревают на масляной бане до 180°. В расплавленную массу в течение 10 мин. при помешивании вносят небольшими порциями 3 г безводного $ZnCl_2$, температуру повышают до 210° и нагревают до тех пор, пока все густеющая масса не станет совершенно твердой (1—2 часа). Охлажденный хрупкий сплав извлекают из тигля, тщательно измельчают и кипятят 10 мин. в колбе с 70 мл воды, к которой прибавлено 3 мл HCl (1,19). Флуоресцеин отсасывают, промывают водой до исчезновения кислой реакции и сушат при 80—90°.

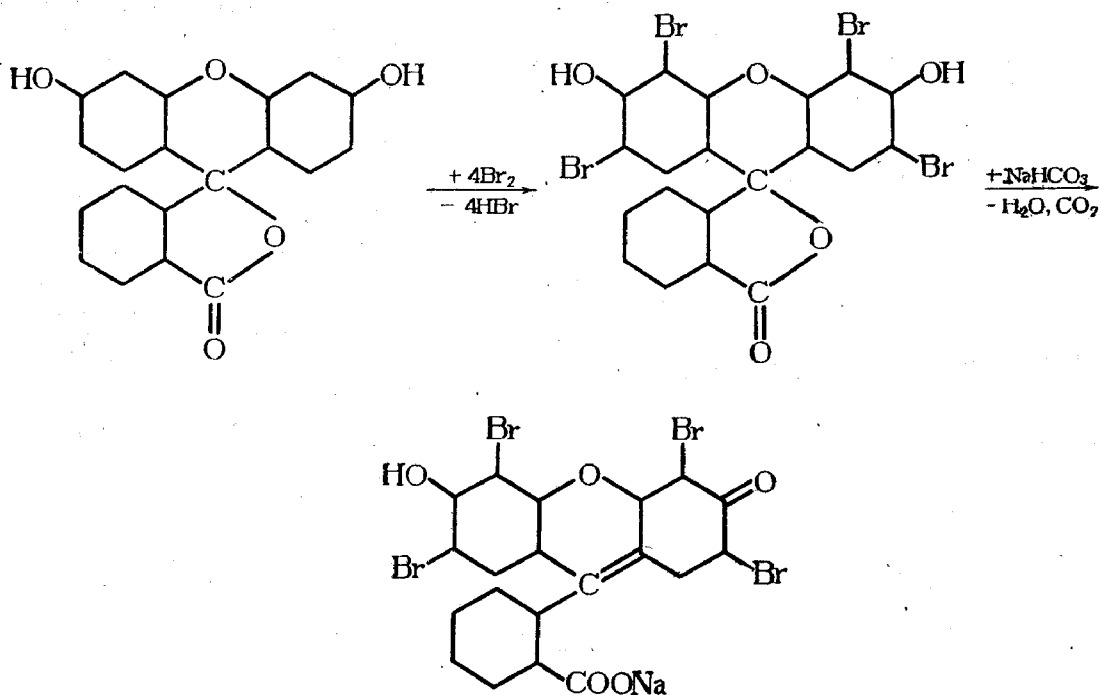
Выход: почти количественный.

Примечание. Образование флуоресцеина является характерной реакцией на фталевую кислоту.

47. Эозин

М. в. 670

(С. J. № 768)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Флуоресцеин	5,0		Колба (200)
Спирт		75,0	Бюретка
Бром		4,5	Чашка фарфоровая
Na_2CO_3	—		Воронка бюхнера
Эфир		15,0	

Продолжительность 4—5 час.

К 5 г взвешенного в 30 мл спирта мелко растертого флуоресцеина при взбалтывании прибавляют в течение 15 минут по каплям из бюретки 4,5 мл брома и раствор оставляют на 2 часа. Кристаллический осадок отделяют фильтрованием и сушат. Для превращения эозина в натриевую соль, легко растворимую в воде, его растирают в ступке с порошком Na_2CO_3 (на 6 ч. эозина 1 ч. Na_2CO_3), прибавляют 10 мл спирта с 20 мл воды и нагревают на водяной бане до прекращения выделения CO_2 .

К полученному раствору эозина-натрия добавляют еще 20 мл спирта, нагревают до 60—70° и фильтруют. Через несколько часов из фильтрата выделяются кристаллы натриевой соли красителя; их отсасывают, промывают

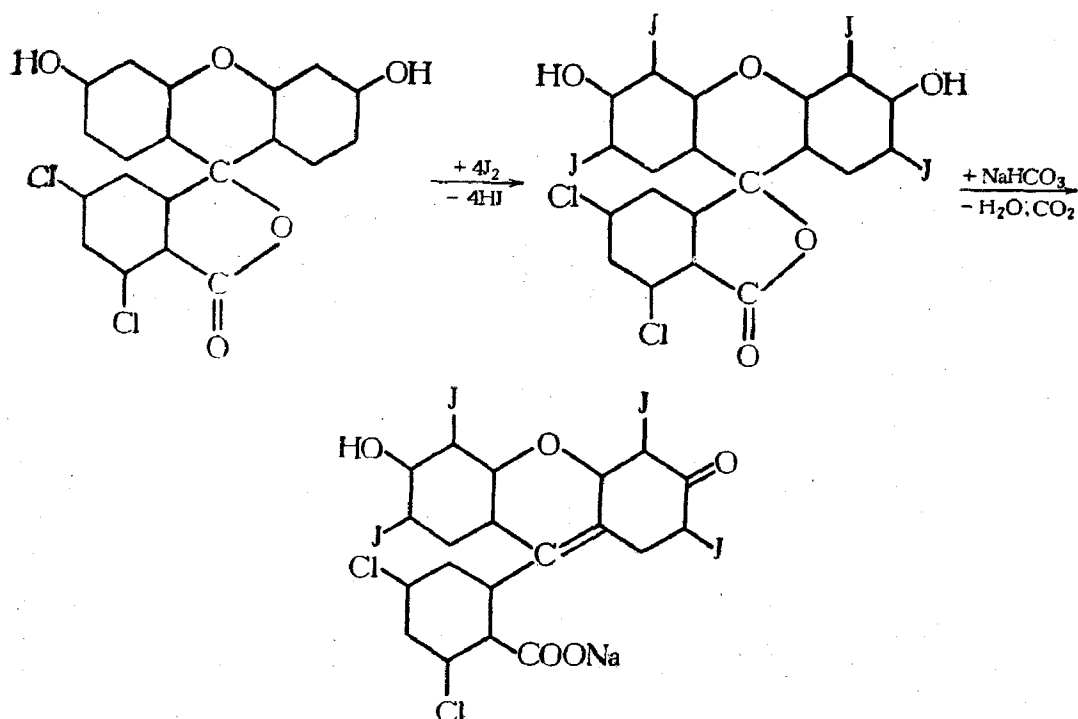
вают на фильтре небольшим объемом смеси спирта и эфира (1:1) и сушат при 45—50°.

Выход: 7—8 г (65—70%).

48. Бенгальская роза

М. в. 924

(С. J. № 777)



Исходные материалы

Посуда

	г	
Дихлорфлуоресцеин	2,0	Колба (200)
Раствор иода	—	Встронка Бюхнера
Раствор KJ (10%)	—	
Раствор KOH	—	

Продолжительность 4—5 час.

Щелочной раствор 2 г дихлорфлуоресцеина, полученного в обычных условиях (см. стр. 149) конденсацией дихлорфталевого ангидрида с резорцином, нагревают в колбе на водяной бане и прибавляют при размешивании раствор иода в разбавленном растворе KOH до тех пор, пока первоначальная характерная флуоресценция раствора не исчезнет.

По охлаждении смесь подкисляют HCl. Выпавший осадок отделяют фильтрованием и для освобождения от избытка иода промывают раствором KJ (10%).

Полученный продукт имеет вид красновато-желтого порошка.

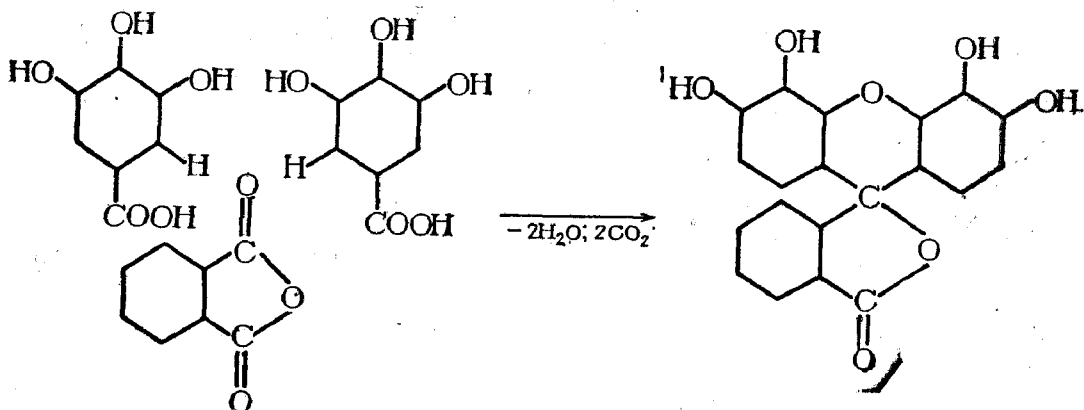
Выход: почти количественный.

Для получения натриевой соли красителя поступают, как описано при синтезе эозина (стр. 150).

49 Галлеин

М. в. 364

(С. J. № 781)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Фталевый ангидрид	3,0	
Галловая кислота	7,5	
Раствор NaOH (5%)		50,0
Спирт		100,0

Тигель фарфоровый (25)
Колба (150—200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 6—7 час.

Смесь 3 г фталевого ангидрида и 7,5 г галловой кислоты помещают в фарфоровый тигель и нагревают при периодическом помешивании на масляной или песочной бане при 190—200° до окончания вспенивания, выделения CO_2 и паров воды. Реакция оканчивается через 3 часа. По охлаждении сплав измельчают и растворяют в 50 мл раствора NaOH (5%). Профильтровав образовавшийся сине-фиолетовый раствор, фильтрат нейтрализуют H_2SO_4 (10%). Коричневый осадок красителя отсасывают и перекристаллизовывают из спирта.

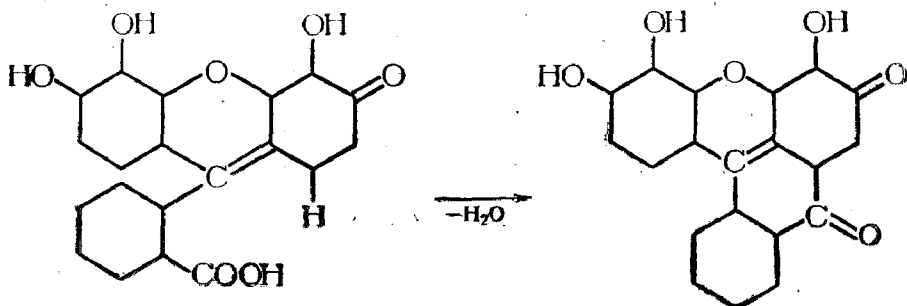
По охлаждении спиртового раствора галлеин выделяется в виде мелких кристаллов темнофиолетового цвета с зеленоватым блеском. Их отсасывают и сушат при 30—40° на фильтровальной бумаге.

Выход: ок. 5 г (ок. 65%).

50. Церулеин

М. в. 346

(С. J. № 782)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Галлеин	3,0	
H_2SO_4 (1,84)		35,0

Колба (100)
Стакач (750)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 8—10 час.

3 г галлеина (см. синтез № 49, стр. 152) нагревают с 35 мл H_2SO_4 (1,84) в колбе с воздушным холодильником на масляной бане до 200° . Через некоторое время первоначальная красно-коричневая окраска раствора переходит в зеленовато-коричневую. По окончании реакции, что узнают по пробе, которая, образуя при разбавлении водой темные хлопья, не должна окрашивать раствора, массу выливают в 500 мл холодной воды.

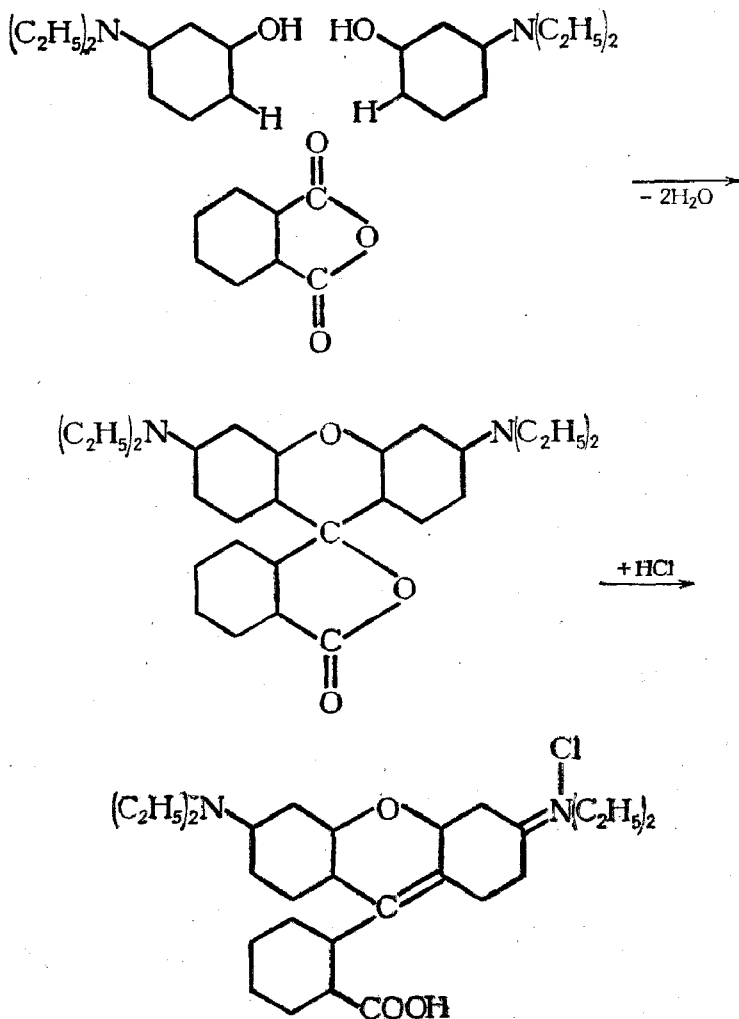
Выделившийся объемистый осадок церулеина, имеющий почти черный цвет, отсасывают, тщательно промывают горячей водой и сушат на водяной бане.

Выход: ок. 2,3 г (ок. 75%).

51. Родамин С

М. в. 478

(С. J. №. 749)



Исходные материалы

	г	мл
N-Диэтил-1,3-аминофенол	8,5	
Фталевый ангидрид	15,0	
Раствор Na_2CO_3 (10%)		100,0
HCl (10%)	—	

Посуда

Тигель железный (50)
2 колбы (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1—1,5 дня

8,5 г N-диэтил-1,3-аминофенола смешивают в железном тигле с 15 г фталевого ангидрида и нагревают на масляной бане при 180° до тех пор, пока сплав не затвердеет.

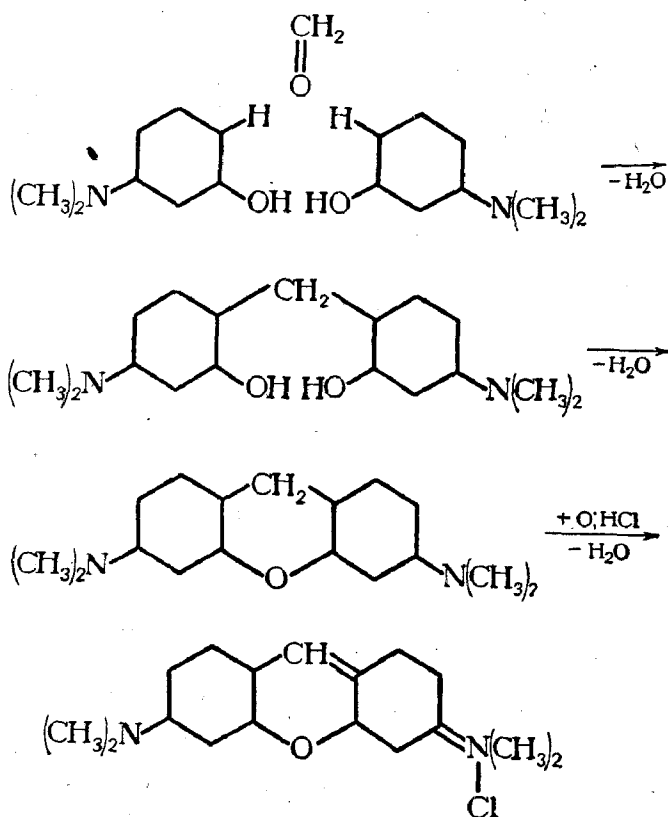
Зеленый с поверхности, содержащий, главным образом, фталат родамина сплав по охлаждении измельчают и буро-красный порошок обрабатывают 2 раза под ряд при 50° раствором Na₂CO₃ (10%), причем содержащаяся в сплаве фталевая кислота растворится. Отфильтровав остаток родаминового основания, его тонко измельчают и взбалтывают с 200 мл воды и таким количеством HCl (10%), чтобы кипящая красная жидкость давала кислую реакцию (конго). По остывании жидкость декантируют с находящегося на дне плотного осадка солинокислого родамина, который перекристаллизовывают из небольшого количества кипящей воды, слабо подкисленной HCl. Сольнокислый родамин выделяется в виде кристаллов с зеленым отливом при медленном охлаждении или при частичном испарении жидкости.

Выход: 5—6 г (40—50%).

52. Пиронин

М. в. 302

(С. J. № 739)



Исходные материалы		Посуда	
г	мл		
N-Диметил-1,3-амино-фенол	14,0	Стакан (100)	
Спирт	30,0	2 колбы (100)	
Формалин (40%)	4,0	Стакан толстостенный (300)	
Бензол	—	Угольщик	
H ₂ SO ₄ (1,84)	20,0	Воронка Бюхнера	
HCl (1,18)	17,0		
Раствор NaOH (30%)	—		
NaNO ₂	4,0		
NaCl	—		

Продолжительность 2 дня

14 г N-диметил-1,3-аминофенола растворяют в стакане в 30 мл спирта, охлаждают до 0° и приливают 4 мл формалина (40%). Продукт конденсации — тетраметилдiamiнодифенилметан — постепенно выделяется из раствора в кристаллической форме (затем начинает выделяться смола красного цвета). Кристаллы отсасывают, промывают водой, сушат на пористой тарелке или фильтровальной бумаге и перекристаллизовывают из бензола. Получают розоватые блестящие листочки с т. п. 178°.

7,5 г продукта конденсации при помешивании постепенно растворяют в 20 мл H₂SO₄ (1,84); бурого цвета раствор нагревают 4 часа в колбе с обратным холодильником на водяной бане. Окраска раствора становится постепенно желтовато-красной. Реакция замыкания цикла считается оконченной, если в пробе после прибавления избытка NaOH и по удалении образовавшегося осадка эфиром, после осторожной нейтрализации кислотой, можно обнаружить лишь следы неизмененного исходного продукта.

Сернокислый раствор выливают в толстостенный стакан на 250 г толченого льда, прибавляют раствор NaOH (30%) до слабокислой реакции и, добавив 17 мл HCl (1,19) по каплям, из капельной воронки при постоянном размешивании приливают раствор 4 г NaNO₂ в 25 мл воды.

Образовавшийся раствор обладает желтой флуоресценцией. К нему прибавляют мелко растертый NaCl до полного выделения красителя, который отсасывают и растворяют в небольшом количестве воды. Раствор фильтруют и краситель снова высаливают насыщенным раствором NaCl. После фильтрования, полученный в виде блестящего зеленого кристаллического порошка, пиронин сушат при комнатной температуре.

Выход: 4—5 г (35—40%).

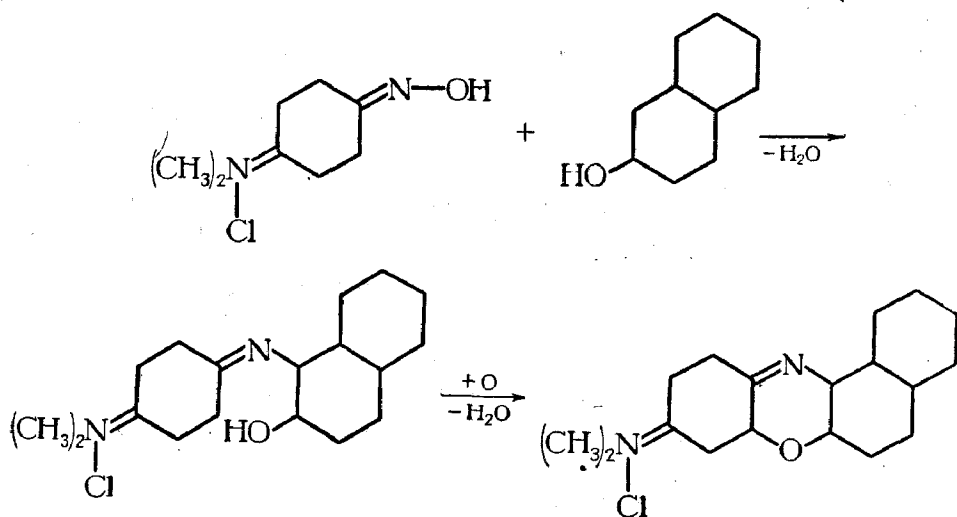
ОКСАЗИНОВЫЕ, ТИАЗИНОВЫЕ И АЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

53. Основной синий 2К

(синий Мельдоля)

М. в. 310

(С. J. № 909)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
2-Нафтол	7,5		Колба (200)
Спирт (50%)		90,0	Холодильник
4-Нитрозодиметиланилин солянокислый	7,5		Воронка Бюхнера

Продолжительность 1,5 дня

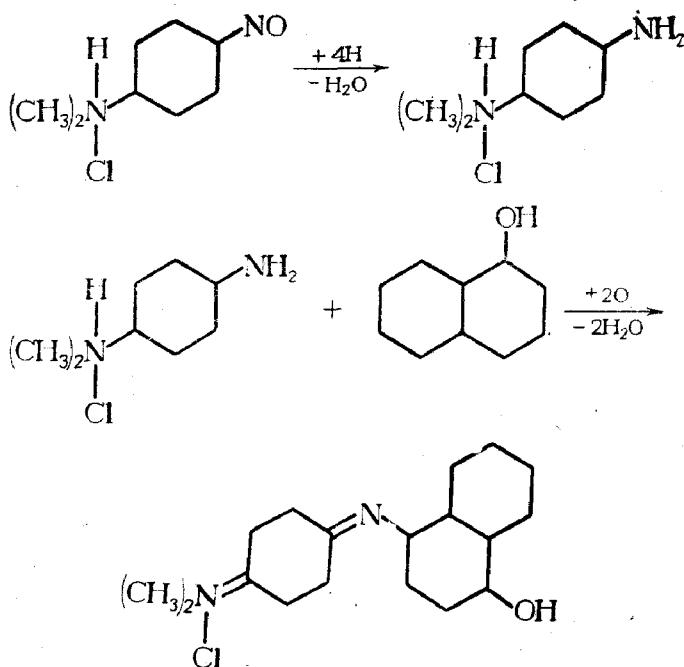
7,5 г 2-нафтола растворяют при нагревании на водяной бане в колбе с обратным холодильником в 25 мл спирта (50%) и постепенно добавляют раствор или суспензию 7,5 г солянокислого 4-нитрозодиметиланилина (см. стр. 31) в 50 мл спирта (50%). Нагревание продолжают до образования раствора чистого фиолетового цвета и смесь оставляют при комнатной температуре на 12 час.

Выделившиеся сине-черные с бронзовым блеском иглы тщательно отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и сушат при комнатной температуре.

Выход: 7,5—9,3 г (50—60%).

54. Нафтоловый синий

М. в. 312



Исходные материалы

Посуда

	г	
4-Нитрозодиметиланилин солянокислый	9,3	Стакан толстостенный (1000)
HCl (1,19)	—	Воронка Бюхнера
Цинковая пыль	25,0	
Na_2CO_3	—	
1-Нафтол	7,2	
Раствор NaOCl	—	
Раствор NaOH (30%)	—	

Продолжительность 1 день

9,3 г солянокислого 4-нитрозодиметиланилина (см. стр. 31) растворяют в стакане в 750 мл воды и восстанавливают при размешивании в 4-аминодиметиланилин переменным прибавлением HCl и примерно 25 г цинковой пыли (см. синтез метиленового голубого, стр. 159). К отфильтрованному от избытка металлического цинка раствору прибавляют Na_2CO_3 до окончания выделения осадка $ZnCO_3$. Осадок отделяют фильтрованием;

свободный от ионов Zn^{++} слабоокрашенный фильтрат смешивают с раствором 7,2 г 1-нафтола в 125 мл воды. Если при этом жидкость помутнеет, то прибавлением раствора NaOH (20%), делают ее прозрачной. Охладив смесь внесением льда до $+2^{\circ}$, к ней при хорошем размешивании по каплям приливают раствор NaOCl до тех пор, пока вытек пробы на бумаге не перестанет синеть от раствора NaOCl.

Выделившийся осадок красителя тщательно отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход: ок. 7,8 г (ок. 50%).

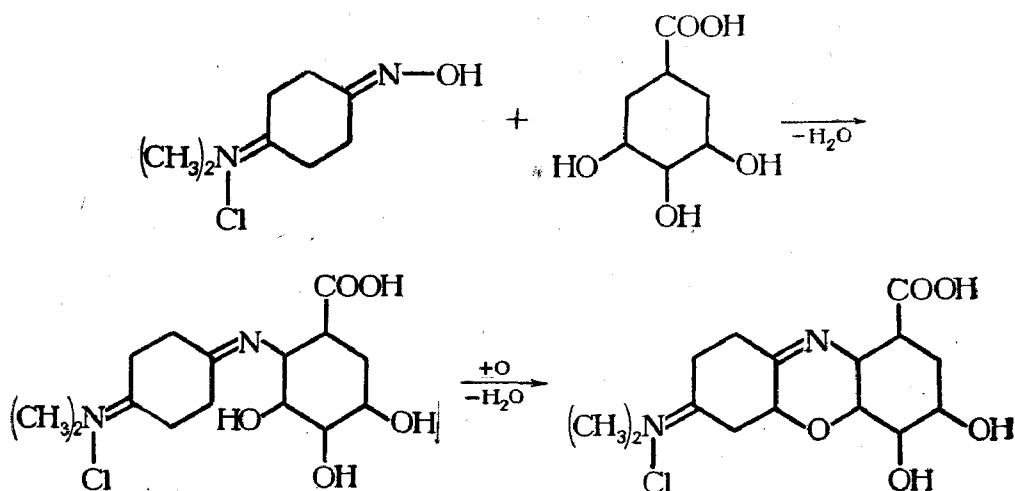
Примечания: 1. Раствор 4-аминодиметиланилина легко окисляется, приобретая при этом различные оттенки фиолетового цвета. Вследствие этого все операции с растворами 4-аминодиметиланилина необходимо проводить по возможности быстро.

2. Краситель легко восстанавливается в щелочных растворах (например, $Na_2S_2O_4$) в лейкосоединение, которым можно красить, как индиго.

55. Галлоцианин

М. в. 336

(С. J. № 883)



Исходные материалы

Галловая кислота
4-Нитрозодиметиланилин
* солянокислый
NaCl

г
10,0
5,0
—

Посуда

Колба (100)
Стакан (500)
Холодильник
Воронка Бюхнера

Продолжительность 6—8 час.

10 г галловой кислоты и 5 г солянокислого 4-нитрозодиметиланилина (стр. 31) растворяют в 50 мл воды и нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане до тех пор, пока взятая проба при разбавлении водой не будет более показывать увеличения интенсивности окраски. После этого смесь выливают в стакан в 400 мл воды и высаливают краситель NaCl. Осадок отсасывают, отжимают и сушат при $50-60^{\circ}$.

Краситель растворим в щелочах с красно- или сине-фиолетовой окраской, а в разбавленных кислотах — с фуксиновокрасной.

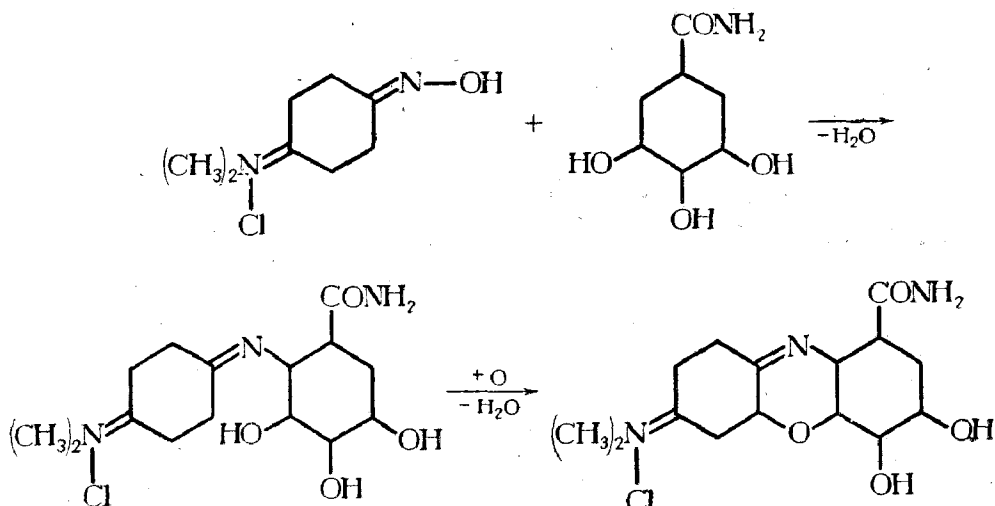
По алюминиевой или оловянной протраве красит хлопчатобумажную ткань в фиолетовый цвет.

Примечание. В качестве растворителя можно также употреблять спирт или уксусную кислоту. При применении последней смесь по окончании процесса конденсации разбавляют водой и нейтрализуют щелочью до слабокислой реакции; краситель высаливают мелко истолченным NaCl.

56. Галламиновый синий

М. в. 335

(С. J. № 894)



Исходные материалы

Посуда

Амид галловой кислоты	5,0	мл	Колба двухгорлая (250)
Спирт (90%)	125,0		Холодильник шариковый
Диметиланилин	18,0		Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

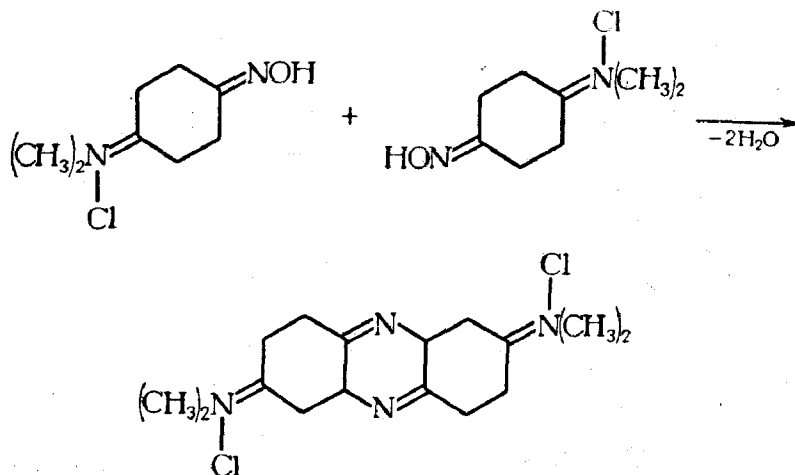
В двухгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой, растворяют 5 г амида галловой кислоты в 125 мл спирта (90%) и при непрерывном размешивании добавляют в три приема солянокислый 4-нитрозодиметиланилин, полученный из 18 г диметиланилина (см. стр. 31).

Смесь кипятят при размешивании 4 часа с обратным холодильником и оставляют на 12 час.

Галламиновый синий выпадает в виде бронзирующего, блестящего осадка, который отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход: ок. 9 г (ок. 90%).

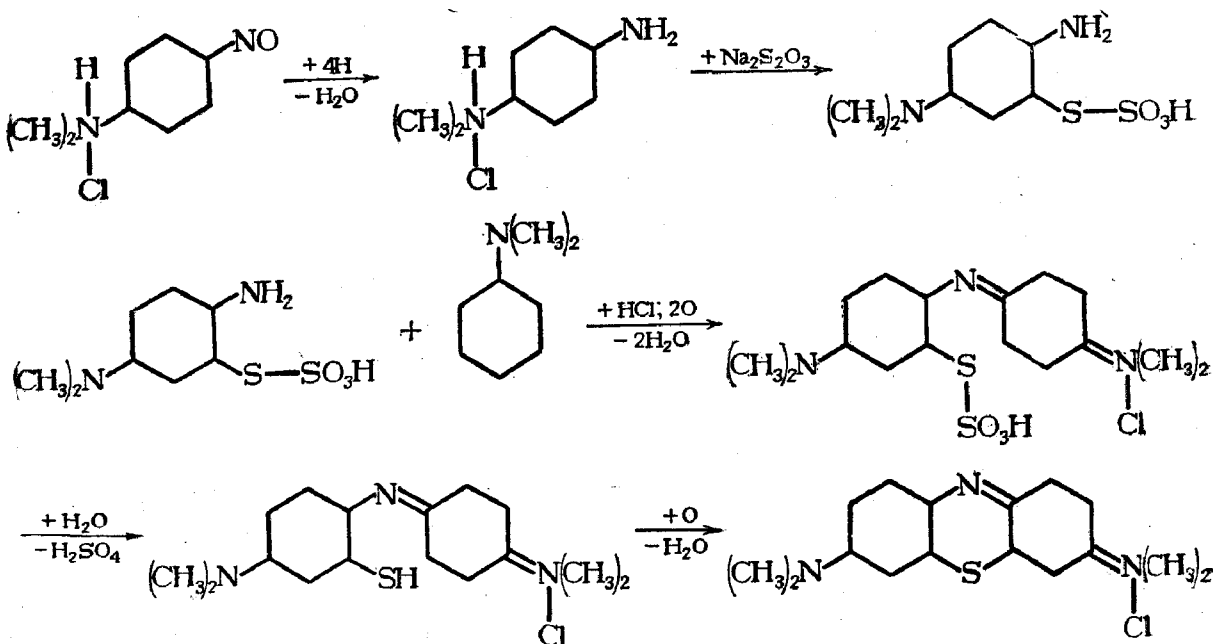
Из маточного раствора, по отгонке спирта, можно получить некоторое количество другого красителя, известного под названием метиленового серого (С. J. № 873). Последний принадлежит к классу азиновых красителей и образуется побочно из двух молекул 4-нитрозодиметиланилина согласно следующей схеме:



57. Метилеховый голубой

М. в. 319.

(С. J. № 922)



Исходные материалы

	г	мл
4-Нитрозодиметиланилин солянокислый	10,0	
HCl (1,19)		50,0
Цинковая пыль	15,0	
Раствор Na_2CO_3 (10%)		—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	15,0	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	24,0	
Диметиланлин	6,0	
H_2SO_4 (20%)		100,0
Раствор ZnCl_2 (насыщенный)		50,0
NaCl	—	

Посуда

Стакан толстостенный (300)
 Колба (1000)
 Капельная воронка
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

10 г солянокислого 4-нитрозодиметиланилина (см. стр. 31) растворяют в толстостенном стакане в 300 мл воды. Добавив к полученному раствору 45 мл HCl (1,19), при механическом размешивании прибавляют небольшими порциями 10—15 г цинковой пыли. (Температура не выше 30°; раствор теряет желтую окраску, становится бесцветным или приобретает слабый фиолетовый цвет.) По окончании восстановления, для нейтрализации избытка кислоты, прибавляют (до начала помутнения) раствор Na_2CO_3 (10%). Жидкость фильтруют, фильтрат переливают в колбу и прибавляют раствор 15 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл воды и 50—100 г льда. Смесь размешивают 10—15 мин. и по каплям, при продолжающемся перемешивании, приливают 60 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10%) до тех пор, пока

проба жидкости не будет оставлять на фильтровальной бумаге отчетливого желтого вытека. К смеси приливают заранее приготовленный раствор 6 г диметиланилина в 4,5 мл HCl (1,19) и 50 мл воды, и при размешивании, приливают по каплям в течение получаса еще 120 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (10%), прибавляя при этом кусочки льда, пока происходит образование окрашенного в зеленый цвет соединения.

Смесь размешивают еще 30—40 мин., приливают 60 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (10%) с 50 мл насыщенного раствора $ZnCl_2$ и нагревают при 90° до тех пор, пока раствор не приобретет синего цвета. Затем добавляют 100 мл H_2SO_4 (20%) и 50 г NaCl и после 5—10-минутного перемешивания дают отстояться. Отсосав темносиний осадок красителя, его растворяют в 80—100 мл кипящего раствора Na_2CO_3 (1%) и быстро горячим фильтруют. Фильтрат нейтрализуют HCl (1,19) и выделяют из него краситель, прибавляя NaCl до насыщения раствора (ок. 25 г соли на 100 мл раствора).

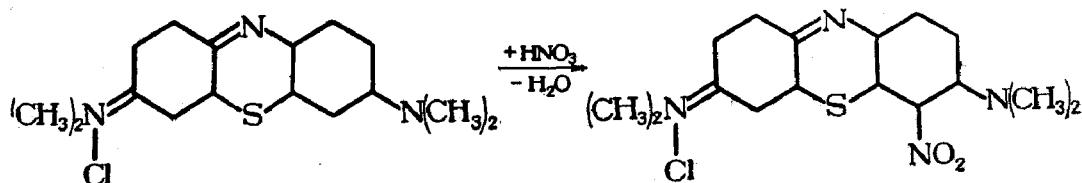
После 3—4 час. стояния осадок метиленового голубого в виде темносинего порошка с бронзовым отливом отсасывают и сушат при комнатной температуре.

Выход: непостоянный и достигает лишь 20%.

58. Метиленовый зеленый Б

М. в. 364

(С. J. № 924)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Паста метиленового голубого	—	—	Колбы (200 и 750)
HNO_3 (1,4)	—	5,0	Воронка Бюхнера
$NaNO_2$	2,5	—	
NaCl	—	100,0	
Раствор $ZnCl_2$ (50%)	—	25,0	

Продолжительность 1,5 дня

Неочищенную влажную пасту метиленового голубого в том виде, в каком она получается по описанному в синтезе № 57 (стр. 159) способу, замешивают в колбе (200) в тесто с 20—25 мл воды и 5 мл HNO_3 (1,4) и при 25° добавляют раствор 2,5 г $NaNO_2$ в возможно меньшем количестве воды. Подняв осторожно температуру непрерывно размешиваемой смеси до 50°, ее оставляют в этих условиях на 2 часа.

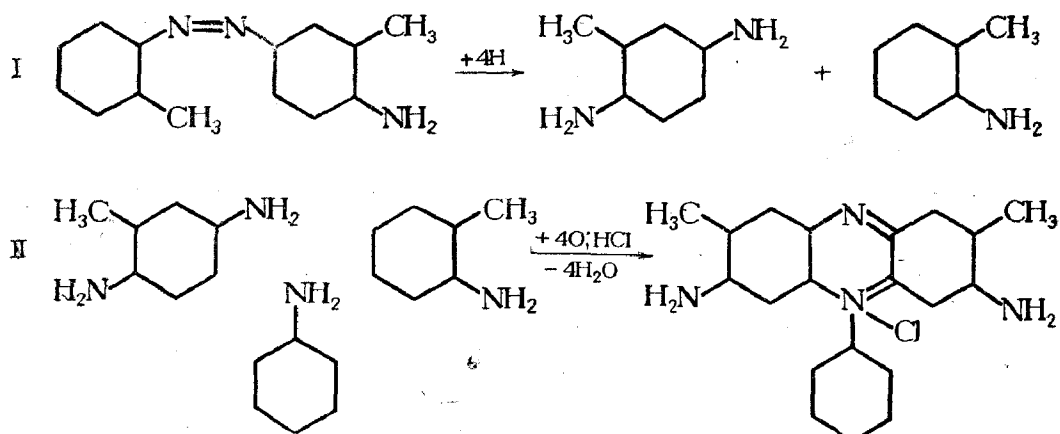
Смесь разбавляют 100 мл насыщенного раствора NaCl и через 12 час. отсасывают. Сырой продукт растворяют в 500 мл воды (температура не выше 60°), фильтруют и осаждают краситель 75 г NaCl и 25 мл раствора $ZnCl_2$ (50%). Смесь оставляют на 12 час. при комнатной температуре, затем осадок отсасывают и сушат при 40—45°. Сушку оканчивают, как только краситель окажется возможным измельчить в порошок; в таком состоянии продукт содержит еще 20% воды. Если краситель высушить до конца, то он значительно теряет в крепости и нацело в воде не растворяется.

Выход: концентрированного красителя 10—12 г.

59. Сафранин Т

М. в. 350

(С. J. № 841)



Исходные материалы

	г	мл
Аминоазотолуол соляно-кислый	21,5	
Спирт		200,0
Цинковая пыль	30,0	
HCl (1,19)		16,0
CaCO ₃	52,0	
Na ₂ C ₂ O ₇ ·2H ₂ O	47,0	
Анилин	8,5	
NaCl	250,0	

Посуда

Стакан фарфоровый (500)
Стакан толстостенный (1000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

21,5 г солянокислого аминоазотолуола растворяют в фарфоровом стакане при нагревании в 125 мл спирта, раствор разбавляют 125 мл воды и прибавляют к нему при размешивании сначала 30 г цинковой пыли, а затем раствор HCl, приготовленный из 16 мл HCl (1,19) и 50 мл воды.

Жидкость при этом разогревается и после 15 мин. энергичного размешивания обесцвечивается.

При необходимости добавляют еще немного разбавленной HCl; в конце операции раствор должен иметь минеральнокислую реакцию (конго).

После фильтрования к охлажденному фильтрату прибавляют при помешивании 52 г CaCO₃ и затем также при сильном размешивании и охлаждении льдом до 0° приливают раствор 47 г Na₂C₂O₇·2H₂O в 500 мл воды и тотчас же после этого раствор солянокислого анилина, полученный нейтрализацией 8,5 г чистого анилина HCl (10%).

Смесь размешивают 2 часа, образовавшийся раствор (зеленого цвета) кипятят 2 часа, добавляя испаряющуюся воду и горячим отсасывают.

Остаток с фильтра еще раз кипятят с 250 мл воды. Из соединенных фильтратов часть образовавшегося сафранина выделяется уже при охлаждении. Главную же его часть осаждают высаливанием NaCl (25 г соли на 100 мл раствора), фильтруют, слегка промывают холодной водой и сушат при 35—45°.

Выход: неочищенного сафранина 10—15 г.

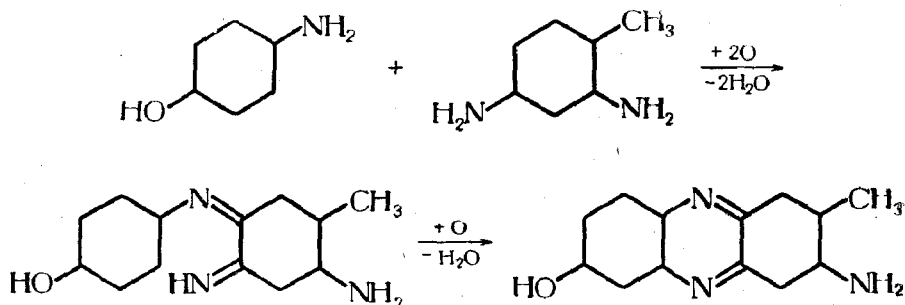
Для дальнейшей очистки сырой сафранин можно подвергнуть кристаллизации из спирта. Для этого влажную отжатую пасту красителя замешивают с равным по весу количеством спирта и растворяют при нагревании до кипения (если необходимо, добавляют еще немного воды). По охлаждении раствора сафранин выделяется в кристаллической форме. Его отсасывают и сушат.

Выход: кристаллического сафранина 6—8 г (20—25%).

60. Азин для красителя сернистый коричневый К

(2-метил-3-амино-6-оксидифеназин)

М. в. 225



Исходные материалы

4-Аминофенол основание
2,4-Толуилендиамин осно-
вание
NaOH

г
5,5
6,1
2,0

Посуда

Стакан толстостенный (2000)
Воронка Бюхнера
Барботер стеклянный
Колба (750)

Продолжительность 2—3 дня

1) Получение индоанилина

В толстостенный стакан сливают растворы:

а) 5,5 г 4-аминофенола основания в 650 мл холодной воды и б) 6,1 г 2,4-толуилендиамина основания в 350 мл воды, после чего при энергичном размешивании приливают раствор 2 г NaOH в 20 мл воды. Раствор тотчас же становится голубым. При вдувании в смесь через барботер воздуха (при комнатной температуре) из раствора выкристаллизовывается индоанилин в виде красивых, зеленых кристаллов, содержащих 3 молекулы кристаллизационной воды. Продувание воздуха продолжают до тех пор, пока капля раствора, образующая на фильтровальной бумаге вытек, не перестанет синеть на воздухе вследствие окисления. Осадок отсасывают, промывают на фильтре холодной водой и хорошо отжатую на фильтре кристаллическую массу сушат на воздухе.

Выход: сухого индоанилина 12 г (ок. 85%).

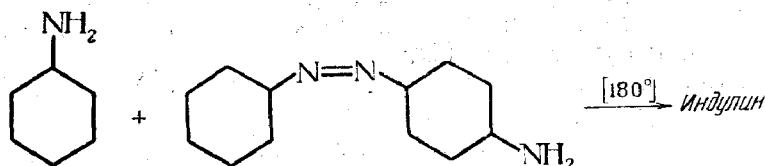
Примечание. Продувание воздуха в среднем продолжается ок. 16 час. Следует отметить, что продолжительность в сильной степени зависит от интенсивности продувания воздуха.

2) Получение азина

6 г индоанилина разбалтывают в колбе (750) с 300 мл воды, нагревают и при 96—97° через барботер вдувают воздух. Раствор и осадок быстро приобретают красно-коричневый цвет, что отвечает переходу индоанилина в азиновое производное. Продувание воздуха, занимающее обычно ок. 16 часов (зависит в сильной степени от интенсивности), ведут до тех пор, пока капля раствора на фильтровальной бумаге не перестанет синеть от добавки раствора Na₂CO₃ (10%). По окончании реакции смесь охлаждают, осадок основания производного дифеназина отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, хорошо отжимают на фильтре и сушат на воздухе.

Выход: сухого азина ок. 5 г (97%).

61. Индулин



Исходные материалы			Посуда
	г	мл	
Анилин	52,0		Стакан фарфоровый (200)
HCl (1,19)		92,0	Колба (250)
NaNO ₂	15,0		Холодильник
			Воронка Бюхнера

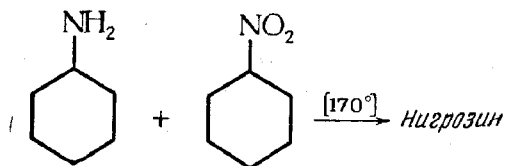
Продолжительность 2 дня

В стакан, снабженный механической мешалкой, вливают 12 г анилина и 25 мл HCl (1,19), а затем при 30° и размешивании добавляют концентрированный раствор 15 г NaNO₂. В течение последующих 3 час. температуру поднимают до 50°; мешалку останавливают и смеси дают отстояться. Верхний водный слой сливают, а нижний маслообразный слой, состоящий из аминоазобензола и анилина, для освобождения от NaCl промывают один раз водой. Смесь переносят в колбу, снабженную мешалкой и пртым холодильником, добавляют еще 40 г анилина и 17 мл HCl (1,19) и постепенно в течение 3 час. нагревают на масляной бане до 120°. При этом отгоняется вода с небольшой примесью анилина. В течение дальнейших 3 час. при работающей мешалке, температуру повышают до 183°, при которой из реакционной смеси отгоняется чистый анилин.

Безводный анилин частично, порциями от 2 до 5 г, возвращают в это же время в реакционную массу. Нагревание при 183° продолжают еще 3 часа, затем температуру снижают до 150° и в реакционную массу осторожно добавляют 30 г льда или ледяной воды. Жидкий плавл по охлаждении до 100° выливают в 100 мл воды и подкисляют 50 мл HCl (1,19). Выпавший в виде массы черного цвета солянокислый индулин отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход: ок. 35 г.

62. Нигрозин (спирторастворимый)



Исходные материалы			Посуда
	г	мл	
Анилин	26,0		Колба (100)
Нитробензол	8,5		Холодильник
HCl (1,19)		15,0	Стакан (200)
FeCl ₂	5,0		Воронка Бюхнера

Продолжительность 2,5 дня

В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещают смесь 26 г анилина, 8,5 г нитробензола, 6 мл HCl (1,19) и 5 г FeCl₂, полученного растворением железных стружек в концентрированной HCl. Пускают мешалку и смесь осторожно нагревают, как это описано при получении индулина (см. синтез № 61), с той лишь разницей, что конечную температуру смеси доводят не до кипения анилина, а максимум до 174°. Анилин, отгоняющийся в процессе реакции, отделяют от воды и вновь возвращают в процесс. Нагревание смеси ведут в течение дня при 165°, а на следующий день в течение 9 час. выдержку продолжают при 173°.

По окончании выдержки в массу добавляют 10 г льда и выливают в стакан с 20 мл воды и 9 мл HCl (1,19). Солянокислый нигрозин при этом выпадает в виде порошкообразного осадка, который отсасывают, промывают водой и сушат при 100°.

Выход: ок. 15 г.

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

Общие указания

Метод запекания. Получение сернистых красителей методом запекания при 200—250° удобнее всего производить в чугунных котелках (100—200), снабженных механической мешалкой, масляной баней* и крышкой с отверстием для мешалки и с гильзой для термометра. При отсутствии котелка, его можно заменить колбой, но последнюю, как правило, по окончании реакции приходится разбивать.

Процесс запекания, сопровождающийся выделением значительных количеств H₂S, следует проводить только под тягой.

Извлечение плава красителя из котелка иногда представляет некоторые затруднения. Удобнее всего для этой цели пользоваться долотом, стамеской или ножом. Для защиты глаз от пыли и мелких кусочков плава, эту работу следует проводить обязательно в предохранительных очках.

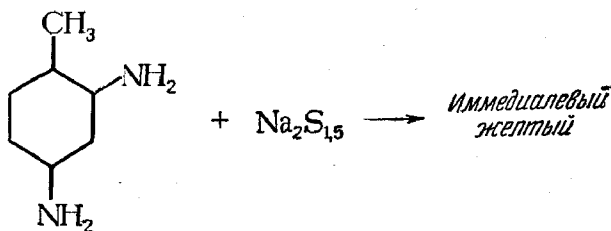
Метод варки. Получение сернистых красителей методом варки при 110—120° осуществляют в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром.

В этом случае также происходит выделение значительных количеств H₂S. Всю работу следует проводить под тягой.

Очистку плава сернистого красителя проводят растворением плава в воде (иногда с добавкой небольших количеств Na₂S), фильтрованием раствора на воронке Бюхнера через фильтр из ткани и осаждением красителя из полученного лейко раствора продуванием воздуха или подкислением H₂SO₄ (последнее обязательно под тягой).

Посудой для растворения плава может служить стеклянный [или фарфоровый] стакан или колба.

63. Иммедиазовый желтый Д



Исходные материалы

	г	мл
Сера	20,0	
2,4-Толуиленамин	10,0	
Р-рствр Na ₂ S (20%)		350,0
H ₂ SO ₄ (10%)		400,0

Посуда

Колба трехгорлая (200)
Колбы (500 и 1000)
Холодильник
Воронка Бюхнера

Продолжительность 5—6 час.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружают 20 г серы и нагревают на масляной бане до 130°. В расплавленную серу осторожно, во избежание сильного вспучивания, вносят частями 10 г сухого 2,4-толуиленамина и при 190° делают двухчасовую выдержку (когда масса сильно загустеет, мешалку выключают и обогрев ведут без размешивания).

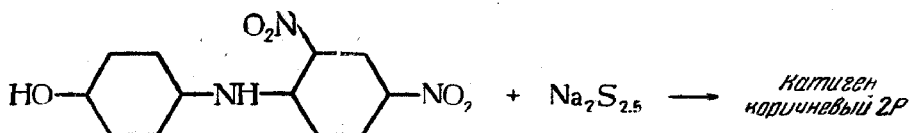
* Масляную баню удобно заменять металлической, содержащей сплав олова и свинца (так называемый „третник“).

Плав охлаждают до 100° и к нему, для разрыхления, осторожно прибавляют 15—20 мл воды, измельчают и обрабатывают в колбе (500) при кипячении 20—25 мин. 350 мл раствора Na₂S (20%) до полного растворения осадка.

Полученный раствор лейкосоединения красителя отсасывают, переносят в колбу (1000) и при перемешивании (*тяги*) подкисляют 350—400 мл H₂SO₄ (10%). Под конец подкисления необходимо проверить кислотность среды. Подкисление прекращают при слабокислой реакции (конго). В сильно-кислой среде может выпасть в осадок совместно с красителем сера, загрязняющая последний.

Осадок красителя отсасывают, промывают на фильтре 2—3 раза водой и сушат при 50—60°. Выход: 20—25 г.

64. Катиген коричневый 2Р



Исходные материалы		Посуда	
	г	мл	
2,4-Динитро-4'-окси- дифениламин	7,0		Колбы (250 и 1500)
Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	85,0		Холодильник шариковый
Na ₂ S (100%-ный)	10,6		Воронка Бюхнера
Сера	6,0		
H ₂ SO ₄ (25%)		130,0	
NaCl	50,0		

Продолжительность 2,5—3 дня

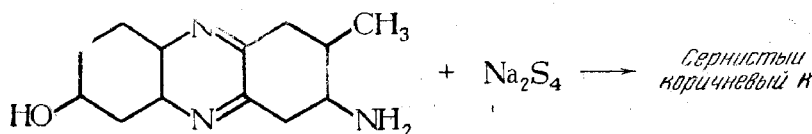
7 г 2,4-динитро-4-окси-дифениламина (приготовление см. синтез имидеалевого черного стр. 171) кипятят 4 часа в колбе (250) с обратным холодильником с раствором 85 г Na₂SO₃·7H₂O в 130 мл воды.

В реакционную массу при температуре кипения загружают 10,6 г 100%-ного Na₂S и 6 г порошкообразной серы, после чего реакционную смесь упаривают до тех пор, пока ее температура (термометр в колбе) не достигнет 120°.

Снабдив колбу снова обратным холодильником, смесь выдерживают 24 часа при 120°.

Образовавшийся краситель растворяют в 1 л воды, добавляют 130 мл H₂SO₄ (25%) и кипятят до полного исчезновения запаха SO₂. После этого краситель высаливают 50 г NaCl, отсасывают при 60°, промывают водой и сушат при 50—60°. Выход: 15—16 г.

65. Сернистый коричневый К



Исходные материалы		Посуда	
	г		
CuSO ₄ ·5H ₂ O	7,0	Колба (100)	
Na ₂ CO ₃	4,0	Стакан фарфоровый (400)	
Na ₂ S (технический)	48,0	Ступка	
Сера	38,0	Колба трехгорлая (200)	
Метиламинооксидифеназин	19,0	Стакан (600)	
		Барботер стеклянный	
		Холодильник шариковый	
		Воронка Бюхнера	

Продолжительность 2 дня

1) Получение пасты гидрата окиси меди

7 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 30 мл воды, затем постепенным прибавлением раствора 4 г Na_2CO_3 осаждают $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Осадок отделяют фильтрованием, промывают и в виде пасты применяют в дальнейшем.

2) Получение полисульфида натрия

В фарфоровый стакан помещают фильтрованный раствор 48 г 65%-ного (технического) Na_2S в 90 мл воды, нагревают почти до кипения и при размешивании постепенно добавляют 28 г тонко растертой серы, смесь нагревают до полного ее растворения и образования оранжево-красного раствора. *Приготовление раствора полисульфида натрия вести под тягой!*

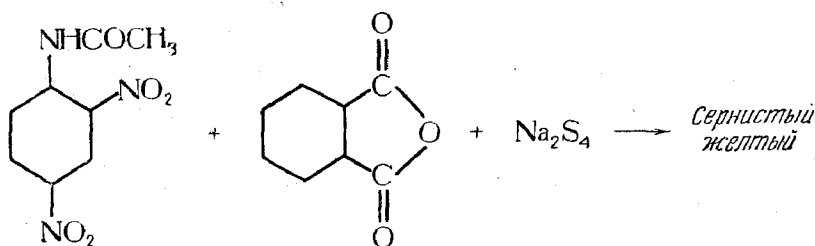
3) Получение красителя

19 г 2-метил-3-амино-6-оксидифеназина (см. стр. 162), гидрат окиси меди (получение см. п. 1) и 80 мл воды затирают в ступке в равномерную жидкую пасту, которую при размешивании прибавляют к раствору полисульфида натрия, находящемуся в трехгорлой колбе. Смесь упаривают при размешивании до 122—123° и, поставив обратный холодильник, при этой температуре делают 8-часовую выдержку. Во время выдержки нужно внимательно следить за температурой. Повышение температуры резко сказывается на оттенке получаемого красителя (появление грязного коричневого цвета).

По окончании выдержки к пастообразному плаву прибавляют 400 мл воды, нагревают при размешивании почти до кипения и отсасывают. Осадок промывают 100 мл горячей воды. Присоединив промывные воды к основному фильтрату, краситель при нагревании выделяют продуванием воздуха, отсасывают и сушат при 90—100°.

Выход: 50—52 г.

66. Сернистый желтый



Исходные материалы

	г	мл
2,4-Динитроацетанилид	6,0	
Фталевый ангидрид	4,0	
Сера	5,6	
Раствор Na_2S (20%)		20,0

Посуда

Колба (100)

Продолжительность 2 дня

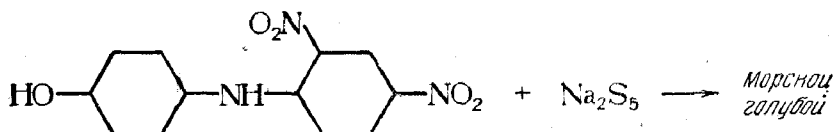
6 г 2,4-динитроацетанилида тщательно смешивают с 4 г фталевого ангидрида и смесь постепенно и осторожно вносят в находящийся в колбе нагретый до 115° раствор полисульфида натрия (*тяги*), приготовленный растворением 5,6 г серы в 20 мл раствора Na_2S (20%). *При загрузке в полисульфид смеси динитроацетанилида с фталевым ангидридом происходит бурная реакция, ввиду чего требуются осторожность и тщательное размешивание смеси.* Массу постепенно нагревают до загустения на масляной бане, а затем запекают в течение 12—15 час. при 195—200°.

По охлаждении плава его извлекают из колбы (колбу разбивают) и тщательно измельчают. Полученный краситель готов к непосредственному употреблению для крашения.

Выход: 14—16 г.

Примечание. Краситель хранят в закрытой пробкой склянке или пробирке.

67. Морской голубой



Исходные материалы

Посуда

	г	
Сера	44,0	Колба (150)
Na ₂ S (100%-ный)	26,0	Холодильник шариковый
NaOH	6,0	Стакан толстостенный (2000)
2,4-Динитро-4'-окси- дифениламин	10,0	Барботер стеклянный
		Воронка Бюхнера

Продолжительность 4 дня

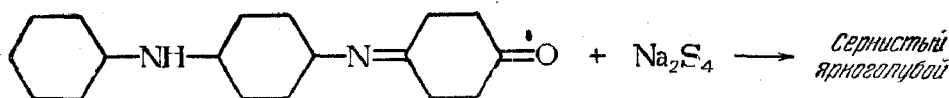
В колбу помещают полисульфид натрия, приготовленный *под тягой* из 44 г тонко измельченной серы, 26 г 100%-ного Na₂S, 6 г NaOH и 20 мл воды, и к нему при хорошем размешивании постепенно добавляют 10 г 2,4-динитро-4'-оксидифениламина (приготовление см. синтез имидиалевого черного, стр. 171). Одновременно в колбу добавляют воду так, чтобы температура кипящей смеси была равной 105—108°. Затем массу упаривают, при 110—112° ставят обратный холодильник и выдерживают при этой температуре 30 час.

Окончание процесса варки узнают следующим образом. Если вытек через две фильтровальные бумаги — черный, то краситель еще не готов; вытек желто-коричневого цвета указывает на окончание варки. Кроме того, следует принять во внимание, что готовый плав растворяется в воде с оливково-зеленым оттенком, в то время как плав не готовый дает синеватый оттенок.

Содержимое колбы растворяют в 1 л воды и осаждают краситель продуванием воздуха. После полного выделения (проба на фильтровальной бумаге), осадок отсасывают, промывают водой и сушат при 80—90° (не выше).

Выход: 25—30 г.

68. Сернистый яркоголубой



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Дифениламин	8,5		Стакан фарфоровый (100)
H ₂ SO ₄ (1,84)		30,0	Стаканы толстостенные (500 и 1500)
4-Нитрозофенол	6,5		Колба (200)
Na ₂ CO ₃	90,0		Холодильник шариковый
Сера	4,8		Барботер стеклянный
Na ₂ S (технический)	5,0		Воронка Бюхнера
NaOH	2,0		
NaCl	—		

Продолжительность 3 дня

1) Получение индоанилина

8,5 г дифениламина замешивают в фарфоровом стакане с 15 мл воды. К водной суспензии тонкой струей приливают 30 мл H_2SO_4 (1,84). Температура не должна подниматься выше 100° . Понизив температуру смеси наружным охлаждением льдом до 10° , при хорошем размешивании постепенно прибавляют 6,5 г сухого 4-нитрозофенола (температура не выше $10-12^\circ$). Загрузка длится 30—40 мин. После трехчасовой выдержки смесь тонкой струей выливают при энергичном размешивании в холодный раствор 90 г Na_2CO_3 в 900 мл воды.

Выделившийся индоанилин через 10—15 мин. отсасывают, промывают, водой и сушат при $40-50^\circ$.

Выход: 20 г (ок. 70%).

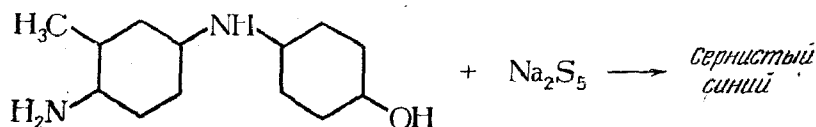
2) Получение красителя

В колбу с полисульфидом натрия, полученным растворением 4,8 г серы в 5 г технического Na_2S и 15 мл воды (тяга), при $80-90^\circ$ частями загружают 9 г сухого индоанилина (возможно применение также эквивалентного количества пасты индоанилина). Массу упаривают до тех пор, пока температура не достигнет 115° . Поставив обратный холодильник, смесь выдерживают 16 час. при 115° . Затем в плав приливают раствор 2 г $NaOH$ в 30 мл воды и кипятят 30 мин.; в совсем жидкий плав добавляют еще 50 мл воды и высаливают $NaCl$ (10% от объема). Краситель выделяют продуванием воздуха.

По достижении бесцветного вытека на фильтровальной бумаге осадок тщательно отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат при $40-50^\circ$.

Выход: 8 г.

69. Сернистый синий



Исходные материалы

	г	мл
H_2SO_4 (80%)		35,0
o-Толуидин	11,0	
4-Нитрозофенол (100%-ный)	12,0	
Na_2CO_3	5,5	
NH_4OH (25%)		75,0
Na_2S (100%-ный)	14,0	
Серa	21,0	

Посуда

Стакан фарфоровый (500)
Стакан толстостенный (1500)
Колба круглодонная (200)
Колба круглодонная трех-
горлая (300)
Холодильник
Барботер стеклянный
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2,5—3 дня

1) Получение индотолуидина

В фарфоровый стакан с мешалкой заливают 35 мл нагретой до 30° H_2SO_4 (80%), при хорошем перемешивании и при температуре не выше 70° прибавляют 11 г o-толуидина и размешивают до полного растворения суль-

фата о-толуидина. Охладив раствор до 25°, к нему прибавляют частями при размешивании 12 г 100%-ного сухого 4-нитрозофенола (температура при загрузке не выше 32°). По окончании загрузки нитрозофенола делают выдержку 5 мин. и определяют полноту вхождения нитрозофенола в реакцию: 3—4 капли реакционной массы, внесенных в пробирку с 15 мл раствора Na_2CO_3 (10%), не должны давать желтого окрашивания (в противном случае нитрозофенол должен быть тщательно отмыт при последующем фильтровании).

Полученную при конденсации массу при хорошем перемешиваниивливают постепенно под уровень охлажденного в толстостенном стакане до 0° раствора 5,5 г Na_2CO_3 и 75 мл NH_4OH (25%) в 700 мл воды. Температура нейтрализации 0—10°. В конце процесса, как и во время его, проба должна все время показывать слабощелочную реакцию.

Доведя затем объем раствора до 1200 мл, его фильтруют (с отсасыванием) при 10°.

2) Получение полисульфида натрия

В круглодонную колбу помещают 17 г 100%-ного Na_2S в виде 16—20%-ного раствора, нагревают до 90—95° и затем при работающей мешалке, *под тягой*, прибавляют 21 г мелкоистолченной серы. Поставив обратный холодильник, смесь выдерживают при 95—99° до полного растворения серы (обычно 1—2 часа).

3) Осернение индотолуидина

(Варка красителя. Работа под тягой!)

В нагретый до 80° полисульфид натрия, помещенный в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, вносят пасту индотолуидина и доводят объем горячей водой до 180 мл. Плав нагревают и упаривают массу до температуры кипения (106°). Затем включают обратный холодильник и при 106—109° делают выдержку (14—17 час.) до тех пор, пока выкраска плавом перестанет показывать нарастание красящей способности красителя (пробы начинают брать через каждые 3 часа после 5 час. варки).

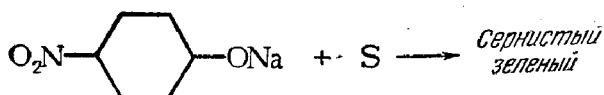
Содержимое колбы доводят горячей водой до объема 150 мл, выливают в фарфоровый стакан, колбу промывают 50 мл горячей воды, которую затем присоединяют к основной массе, и продуванием воздуха при 89—90° и при размешивании осаждают краситель.

Концом выделения считают образование бесцветного вытека на фильтровальной бумаге.

Осадок отсасывают, промывают горячей водой, сушат при 80° и измельчают.

Выход: сухого красителя 10—14 г.

70. Сернистый зеленый



Исходные материалы

Посуда

NaOH	г	19,0	Колба (200)
Сера		17,5	Холодильник шариковый
4-Нитрофенол		12,5	Стакан толстостенный (500)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		4,5	Барботер стеклянный
			Воронка Бюхнера

Продолжительность 1,5—2 дня

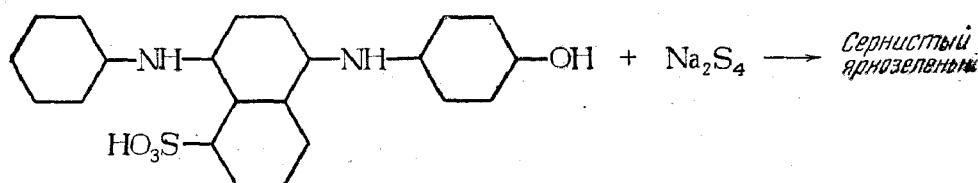
В горячую смесь 19 г NaOH, 17,5 г мелко истолченной серы и 17 мл воды, находящуюся в колбе, постепенно, при размешивании вносят 12,5 г 4-нитрофенола и раствор 4,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды. Смесь при помешивании нагревают при 90—95° до тех пор, пока не исчезнет сильный запах NH_3 и масса не станет вязкой. Колбу нагревают на масляной бане до 110° и при этой температуре выдерживают 7—8 час.

Полученный плав можно непосредственно употреблять для крашения. В воде он легко растворим с зеленой окраской.

Для очистки плава красителя 10 г его растворяют при нагревании в 120 мл воды и фильтруют через двойной бязевый фильтр. Через горячий фильтрат продувают воздух. Краситель полностью выделяется в течение 20—30 мин., его отсасывают, промывают холодной водой и сушат при 80—85°.

Выход: очищенного красителя ок. 50% (на взятый плав).

71. Сернистый яркозеленый



Исходные материалы

	г
Аммонийная соль фенил- пери-кислоты	9,2
4-Аминофенол	3,4
NaOH	6,0
NaOCl (содержание активного кислорода 1,01 г)	—
Na_2S (плавленый)	15,0
NaCl	150,0
H_2SO_4 (10%)	—
Серный цвет	10,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3,0

Посуда

Стакан толстостенный (500)
Колба (200)
Холодильник шариковый
Барботер стеклянный
Воронка Бюхнера

Продолжительность 3—3,5 дня

1) Получение индоанилина

9,2 г аммонийной соли фенилпери-кислоты растворяют в толстостенном стакане в 120 мл воды и прибавляют раствор 3,4 г 4-аминофенола и 2 г NaOH в 50 мл воды. После недолгого перемешивания температуру понижают до 0° (внутреннее и внешнее охлаждение льдом) и при продолжающемся размешивании приливают раствор NaOCl, содержащий 1,01 г активного кислорода. Через 30 мин. раствор нагревают до 10—12° и приливают раствор 5 г Na_2S в 25 мл воды. При этом цвет раствора из краснобурого переходит в бледножелтый. После часовой выдержки к раствору прибавляют 75 г NaCl и 3 г серного цвета и при очень хорошем перемешивании, *под тягой*, медленно приливают H_2SO_4 (10%) до полного выделения индоанилина.

Выделившийся в виде комочков продукт отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе.

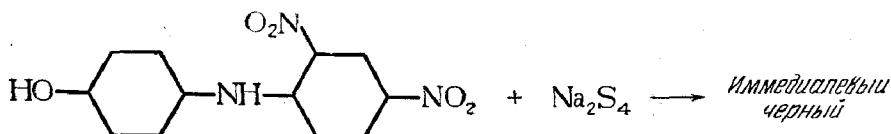
Выход: сухого индоанилина 14—15 г (с примесью серы).

2) Получение красителя

В находящийся в колбе полисульфид натрия, приготовленный из 8 г плавленного Na_2S , 4 г NaOH , 7 г серы и 25 мл воды (*тяга*) вносят 9 г сухого индоанилина и раствор 3 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Массу хорошо размешивают и упаривают на масляной бане до 115° (термометр в колбе). Затем ставят обратный холодильник и выдерживают при этой температуре 20 час. Плав по окончании варки разбавляют в 2 раза водой, добавляют NaCl (25% от объема) и выделяют краситель продуванием воздуха (температура ок. $85-90^\circ$). Краситель отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат при $50-60^\circ$.

Выход: сухого красителя 10—12 г.

72. Иммедиазовый черный



Исходные материалы

	г
CaCO_3	8,2
4-Аминофенол	10,4
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,0
2,4-Динитрохлорбензол	30,5
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	44,0
Сера	16,0

Посуда

Стакан фарфоровый (800)
Колба (100)
Холодильник шариковый
Стакан толстостенный (1500)
Фарботер стеклянный
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Получение промежуточного продукта: 2,4-динитро-4'-оксидифениламина

В фарфоровый стакан наливают 100 мл воды и при энергичном перемешивании вносят 8,2 г порошка CaCO_3 , 10,4 г 4-аминофенола и 2 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Смесь нагревают до $45-50^\circ$ и, продолжая перемешивать, постепенно прибавляют 30,5 г 2,4-динитрохлорбензола. Одновременно приливают теплую воду так, чтобы общий объем стал равным 500 мл. Нагрев жидкость до кипения, ее размешивают на кипу еще 4 часа, после чего раствор горячим фильтруют (с отсасыванием). По охлаждении фильтрата из него выделяется почти химически чистый 2,4-динитро-4'-оксидифениламин.

Выход: ок. 20 г (ок. 80%).

Примечание. Очень важное значение имеет интенсивность размешивания, так как при плохо работающей мешалке могут образоваться комки динитрохлорбензола, не вступающие в реакцию и снижающие выход конечного продукта — 2,4-динитро-4'-оксидифениламина.

2) Получение красителя

В колбу вносят 44 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ * и при нагревании *под тягой* на кипящей водяной бане в нем растворяют 16 г порошкообразной серы. В полученный раствор полисульфида натрия при размешивании постепенно прибавляют 20 г сухого 2,4-динитро-4'-оксидифениламина, который при этом сначала восстанавливается в нитроаминооксидифениламин. Колбу снабжают обрат-

* При отсутствии кристаллического сульфида натрия его можно заменить эквивалентным количеством фильтрованного раствора плавленного (технического) продукта.

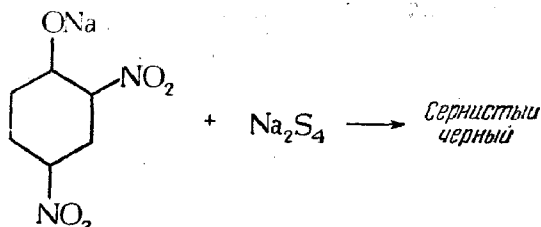
ным холодильником и нагревают ок. 5 час. на масляной бане при 140° (*сильное выделение H₂S. Тяга!*).

По окончании выдержки содержимое колбы переносят в 1 л воды и через темносиний, нагреваемый на водяной бане раствор просасывают воздух до полного выделения красителя (проба на фильтровальной бумаге).

Осадок отсасывают, промывают горячей водой и сушат при 50—60°.

Выход: ок. 25 г.

73. Сернистый черный



Исходные материалы

Посуда

	г	
2,4-Динитрохлорбензол	11,0	Колбы (200 и 250)
NaOH	5,0	Холодильник шариковый
Na ₂ S·9H ₂ O	42,0	Стакан толстостенный (1000)
Сера	15,0	Балбогер стеклянный
		Воронка Бюхнера

Продолжительность 2,5—3 дня

1) Омыление 2,4-динитрохлорбензола

В колбу (250) загружают 11 г 2,4-динитрохлорбензола и раствор 5 г NaOH в 100 мл воды; раствор нагревают 30 мин. при 100°. В этих условиях 2,4-динитрохлорбензол омыляется полностью в динитрофенолят натрия.

2) Получение красителя

В колбе (200) растворяют 42 г Na₂S·9H₂O в 50 мл воды и к раствору добавляют 15 г порошкообразной серы, которую растворяют при нагревании на водяной бане (*тяга*).

В приготовленный таким образом раствор полисульфида натрия вливают при размешивании полученный ранее раствор динитрофенолята натрия, после чего темножелтую смесь упаривают до тех пор, пока температура реакционной массы не достигнет 107—108° (кипение). Снабдив колбу обратным холодильником, делают 15-часовую выдержку (температура 107—108°). При энергичном выделении H₂S (*тяга*) жидкость постепенно принимает зеленовато-черный цвет. Выдержку заканчивают, когда проба на фильтровальной бумаге перестанет давать остающийся желтый вытек от непрореагировавшего динитрофенолята натрия. Раствор разбавляют в толстостенном стакане 500 мл воды, нагревают на водяной бане и окисляют лейкосоединение красителя продуванием через раствор воздуха. Выделение красителя может считаться полным, когда вытек на фильтровальной бумаге почти бесцветен. Краситель отсасывают, промывают холодной водой и сушат при 60—70°.

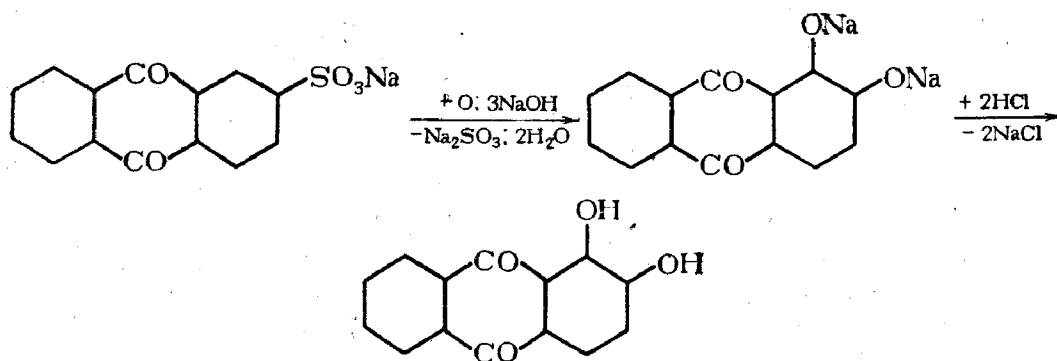
Выход: 15—20 г.

ПРОТРАВНЫЕ И КИСЛОТНЫЕ КРАСИТЕЛИ РЯДА АНТРАХИНОНА

74. Ализарин

М. в. 240

(С. J. № 1027)



Исходные материалы

Аппаратура и посуда

Натриевая соль 2-антрахинонсульфонокислоты	10,0	Автоклав
NaOH	30,0	Стакан толстостенный (500)
KClO ₃	2,0	Колба (200)
HCl (1,19)	—	
Уксусная кислота (ледяная)	—	

Продолжительность 2—2,5 дня

Смесь 2 г KClO₃, 30 г NaOH, 10 г тонко измельченной натриевой соли антрахинон-2-сульфонокислоты (получение см. синтез № 18 стр. 22) и 40 мл воды нагревают 20 час. в автоклаве на масляной бане при 170°. Охлажденный плав дважды извлекают горячей водой, объединенные фильтраты при нагревании осторожно подкисляют HCl (1,19). Осадок ализарина при охлаждении отсасывают, промывают HCl (10%), затем водой и сушат.

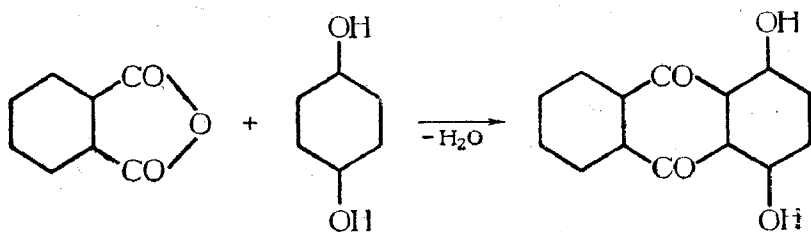
После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты получают темно-красные иглы ализарина. Т. п. 289°.

Выход: очищенного ализарина 3—4 г (40—50%).

75. Хинизарин

М. в. 240

(С. J. № 1028)



Исходные материалы

Посуда

Гидрохинон	5,0	мл	Колбы (200 и 400)
Фталевый ангидрид	20,0		Стакан (100)
H ₂ BO ₃	15,0		Холодильник шариковый
H ₂ SO ₄ (1,84)	50,0		Боронка Бюхнера
Уксусная кислота (ледяная)	250,0		

Продолжительность 8—9 час.

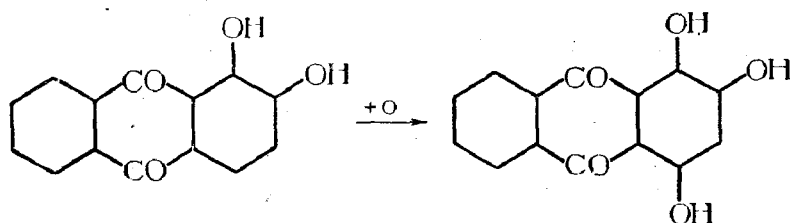
Тонко растертую смесь 5 г гидрохинона, 20 г фталевого ангидрида и 5 г H_3BO_3 помещают в колбу (200), прибавляют 50 мл H_2SO_4 (1,84), тщательно размешивают и нагревают 3 часа на масляной бане при 150—160°. Затем смесь выдерживают еще 1 час при 190—200°. Горячий раствор вливают при постоянном размешивании в стакан с 400 мл воды, нагревают до кипения и горячим фильтруют (с отсасыванием). Осадок с фильтра еще раз кипятят с 400 мл воды, снова фильтруют, а затем кипятят в колбе (400) с обратным холодильником с 250 мл ледяной уксусной кислоты, горячий раствор отсасывают, фильтрат переливают в стакан и при размешивании разбавляют равным объемом горячей воды. По охлаждении выделяется сырой хинизарин, который отделяют фильтрованием, промывают холодной водой и сушат. Для получения совершенно чистого продукта сырой хинизарин вторично кристаллизуют из 150 мл ледяной уксусной кислоты, причем получают оранжево-желтые листочки с т. п. 194°.

Выход чистого хинизарина в сильной степени зависит от умения правильно проводить процесс перекристаллизации, но обычно менее 20% не бывает.

76. Пурпурин

М. в. 256

(С. J. № 1037)



Исходные материалы

	г	мл
Ализарин	10,0	
H_2SO_4 (1,84)		70,0
MnO_2	10,0	
Квасцы алюминиевые	50,0	

Посуда

Колба (200)
 Стакан толстостенный (500)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 1—1,5 дня

10 г сухого порошка ализарина растворяют в колбе в 60 мл H_2SO_4 (1,84). Раствор нагревают на масляной бане до 100° и постепенно при помешивании прибавляют 10 г порошка чистой MnO_2 , растертой в густую кашицу с H_2SO_4 (1,84). Смесь медленно нагревают до 150° и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока проба смеси после разбавления водой и фильтрования не даст с раствором щелочи красного (но не фиолетового) раствора.

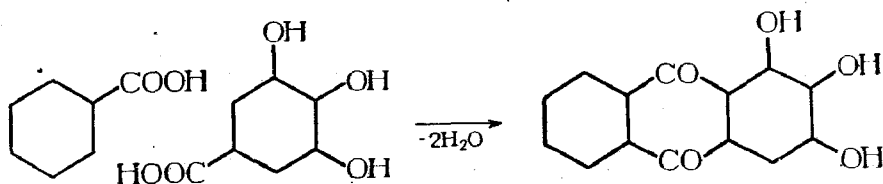
По достижении указанного (время выдержки в сильной степени зависит от качества примененной MnO_2) смесь охлаждают и размешивают в толстостенном стакане с 300—400 г мелкого льда. Осадок, состоящий из смеси не вошедшего в реакцию ализарина и образовавшегося пурпурина, отделяют фильтрованием и растворяют его при нагревании в растворе 50 г квасцов в 500 мл воды, раствор фильтруют, дают охладиться и прибавляют 2—3 мл H_2SO_4 (1,84). Пурпурин постепенно выделяется в осадок, а ализарин остается в растворе.

Выход: ок. 4 г (ок. 40%).

77. Антраценовый коричневый (антрагаллол; 1,2,3-триоксиантрахинон)

М. в. 256

(С. J. № 1035)



Исходные материалы

	г	мл
Бензойная кислота	5,0	
H ₂ SO ₄ (1,84)		30,0
Галловая кислота	7,0	

Посуда

Колба (100)
Стакан (250)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 6—8 час.

5 г бензойной кислоты растворяют в колбе в 30 мл H₂SO₄ (1,84) и, медленно нагревая на масляной бане до 90°, понемногу прибавляют 7 г галловой кислоты. Температуру поднимают до 120—125° и смесь выдерживают при ней 3—4 часа. Горячую массу при помешивании осторожно выливают в 150 мл кипящей воды и выделившийся темнокоричневый осадок антрагаллола горячим отсасывают.

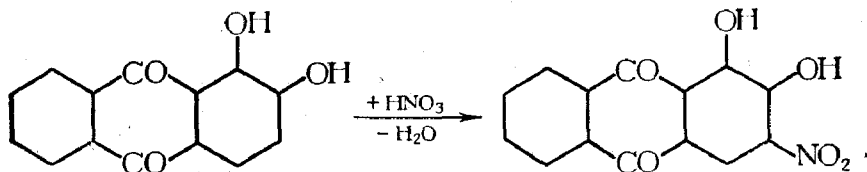
Для удаления остатка бензойной и галловой кислот осадок промывают на фильтре 100—150 мл горячей воды и высушивают при 90—100°.

Выход: 7—8 г (65—70%).

78. Ализариновый оранжевый (3-нитроализарин)

М. в. 285

(С. J. № 1033)



Исходные материалы

	г	мл
Ализарин	5,0	
Уксусная кислота (ледяная)		45,0
HNO ₃ (1,4)		3,0

Посуда

Колба (100)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2—3 часа

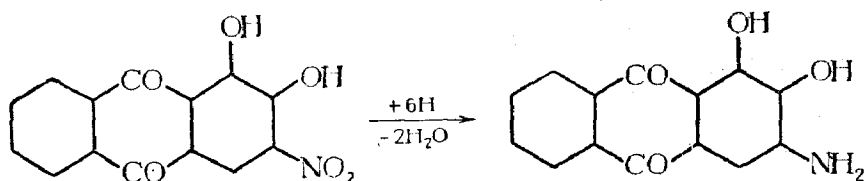
5 г порошка сухого ализарина размешивают с 45 мл ледяной уксусной кислоты и к полученной суспензии прибавляют при размешивании по каплям 3 мл HNO_3 (1,4); при этом происходит некоторое разогревание смеси. После 10—15 мин. размешивания смесь приобретает светложелтый цвет и из нее выделяется осадок красителя. Его отсасывают, промывают на фильтре водой и сушат при комнатной температуре.

Выход: 5—5,5 г (83—92%).

79. Ализариновый каштановый

(3-аминоализарин)

М. в. 255



Исходные материалы

	г	мл
3-Нитроализарин	5,0	
Na_2S (технический)	5,0	
Уксусная кислота (80%, техническая)		100,0
Раствор Na_2S (5%)		30,0
Уксусная кислота (ледяная)		100,0

Посуда

Колбы (100 и 800)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

5 г порошка 3-нитроализарина размешивают в колбе (800) с 500 мл кипящей воды, затем при хорошем перемешивании приливают фильтрованный раствор 5 г технического (плавленного) Na_2S в 75 мл воды и нагревают на водяной бане 20—25 мин. Реакцию восстановления считают оконченной, когда весь нитроализарин растворится с образованием окрашенного в темносиний цвет раствора аминоализарина*. Раствор фильтруют и к фильтрату добавляют 90—100 мл технической уксусной кислоты (80%). При этом из раствора выделяется осадок красителя красновато-коричневого цвета (содержит примесь серы). Для удаления серы осадок отделяют фильтрованием и нагревают 15 мин. с 30 мл раствора Na_2S (5%), в котором сера растворяется, осадок отсасывают и промывают холодной водой. Для получения красителя в чистом виде сырой ализариновый каштановый перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Осадок промывают на фильтре спиртом и сушат на воздухе.

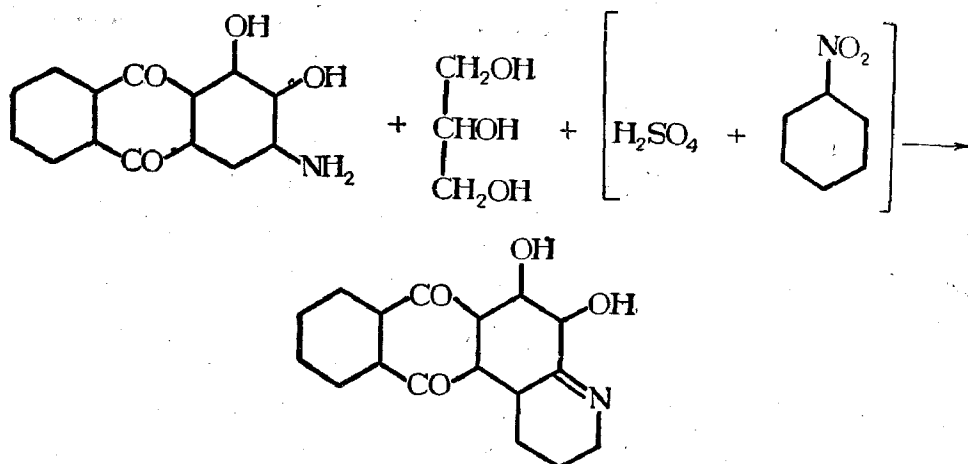
Выход: 2,3 г (ок. 50%).

* Если 3-нитроализарин полностью в течение указанного времени не растворяется, то следует прибавить еще некоторое количество раствора Na_2S .

80. Ализариновый синий БС

М. в. 291

(С. J. № 1066)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
3-Аминоализарин	13,5		Колбы (200 и 500)
H ₂ SO ₄ (1,84)		20,0	Чашка фарфоровая или
Глицерин	8,0		кристаллизатор (500)
Нитробензол	3,5		Воронка Бюхнера
Олеум (25%)	18,0		
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	—		
H ₂ SO ₄ (10%)	—		

Продолжительность 1 день

В колбе (200) при комнатной температуре и размешивании растворяют 13,5 г сухого 3-аминоализарина (см. стр. 176) в 20 мл H₂SO₄ (1,84). Затем добавляют 8 г глицерина и нагревают 1 час на водяной бане. Охладив смесь, к ней прибавляют 3,5 г нитробензола, смешанного с 18 г олеума (25%), и, снабдив колбу обратным воздушным холодильником, нагревают на масляной бане до 150°. Эту температуру поддерживают 30 мин. Если разбавленная водой проба после пересыщения раствором NaOH (30%) и кипячения принимает зеленую окраску, то реакцию можно считать оконченной (в противном случае нагревание следует продолжить); сплав дают остыть и выливают его при размешивании в фарфоровую чашку с толченым льдом.

Темный осадок отделяют фильтрованием и несколько раз кипятят в колбе (500) с H₂SO₄ (3%). Из фильтрованных вытяжек по охлаждению выделяется бурый кристаллический сульфат ализаринового синего; после отсасывания и промывания до нейтральной реакции водой на фильтре остается почти чистый краситель.

Оставшийся после кипячения с H₂SO₄ (3%) продукт состоит главным образом из неизмененного аминоализарина.

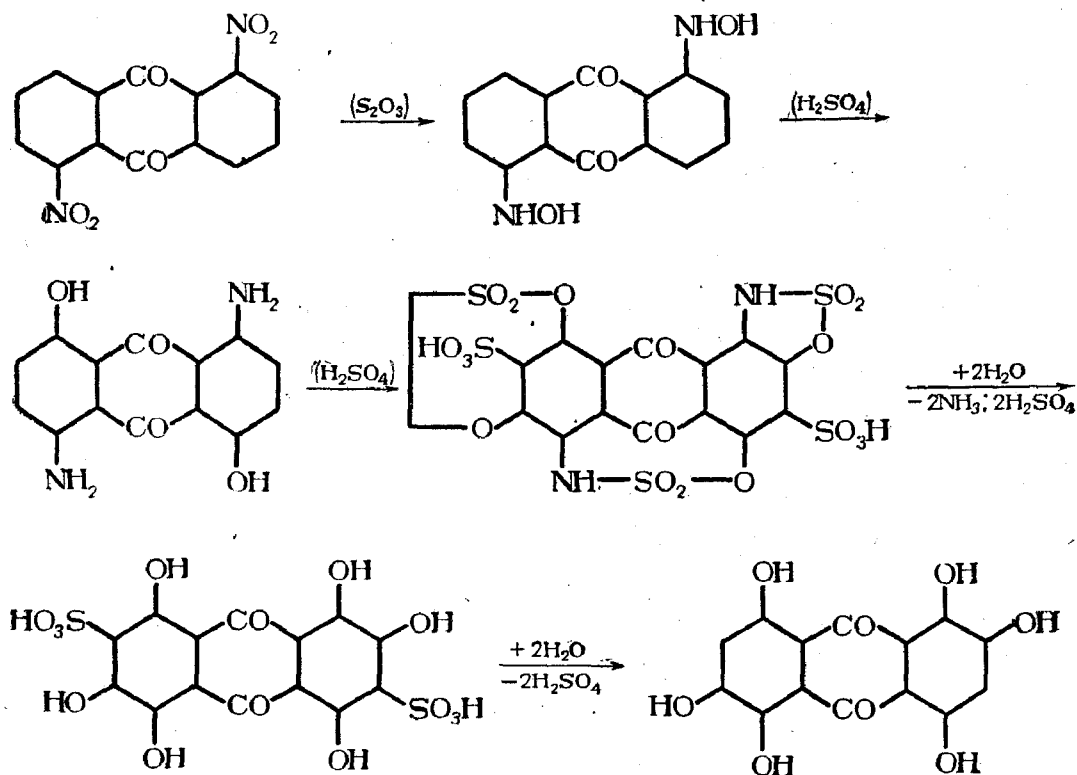
Для полной очистки полученный краситель кипятят с трехкратным количеством Na₂B₄O₇ · 10H₂O, растворенным в пятикратном количестве воды. Борное соединение красителя отсасывают и промывают на фильтре холодной водой до тех пор, пока фильтрат не приобретет синего цвета. Остаток растворяют при кипячении в H₂SO₄ (10%). Выделившийся при охлаждении раствора ализариновый синий (в виде сульфата) отсасывают, слегка промывают водой и сушат. Он образует сине-фиолетовые кристаллы. Т. п. 270°.

Выход: незначительный и не превышает 10—15%.

81. Антраценовый синий (1,2,4,5,6,8-гексаоксиантрахинон)

М. в. 304

(С. J. № 1063)



Исходные материалы

	г	мл
1,5-Динитроантрахинон	10,0	
Олеум (40%)	90,0	
H_3BO_3	5,0	
Сера	5,0	
H_2SO_4 (1,84)		40,0

Посуда

Колба (200)
Ртутный затвор
Стакан толстостенный (1000)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 1 день

В колбе, снабженной ртутным затвором, растворяют при механическом размешивании 10 г 1,5-динитроантрахинона (получение см. стр. 31) в 40 г олеума (40%), подогретого до 100° .

В смесь добавляют 5 г H_3BO_3 и раствор полтораокиси серы, полученный растворением 5 г серы в 50 г олеума (40%), после чего смесь нагревают при размешивании 3 часа при 130° .

По охлаждении сплав темнокоричневого цвета выливают в толстостенный стакан на 500 г толченого льда. Темный хлопьевидный осадок сернокислого эфира гексаоксиантрахинона отделяют фильтрованием, промывают насыщенным раствором NaCl и сушат на воздухе.

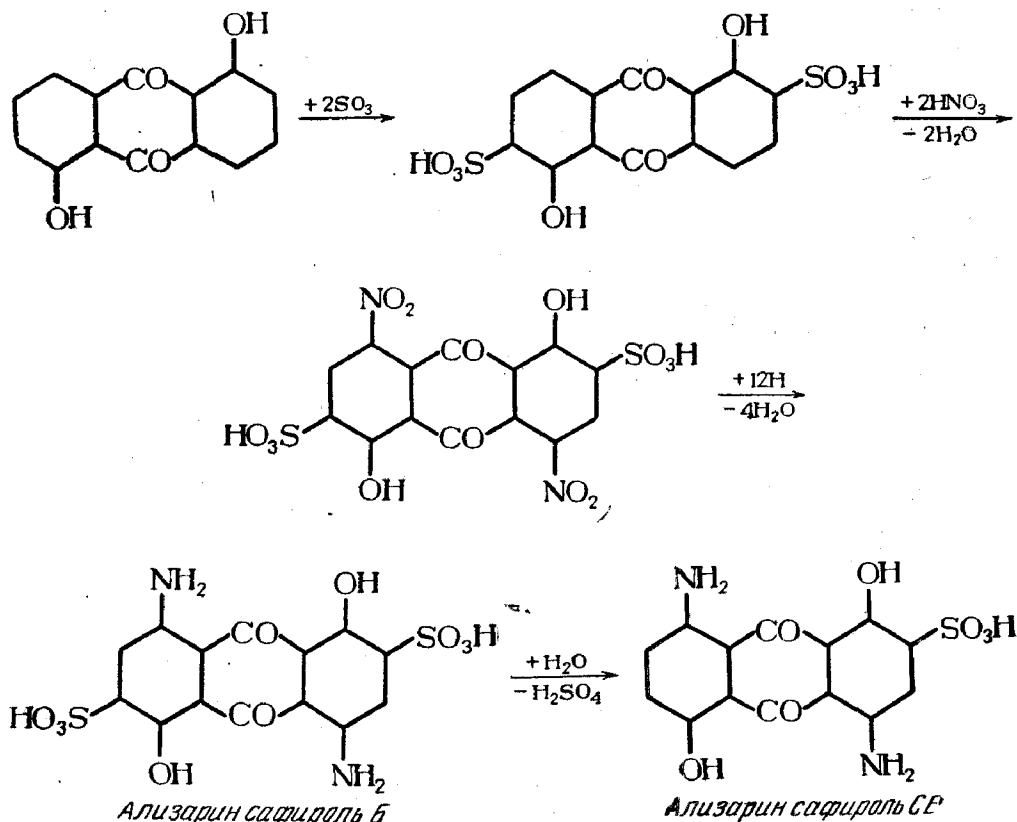
Для разложения эфира сухой продукт высыплют при помешивании в 40 мл H_2SO_4 (1,84) и нагревают при 130° до тех пор, пока проба от прибавления воды не станет выделять нерастворимых хлопьев. Раствору дают остыть и выливают его в 500 мл холодной воды. Осадок отделяют фильтрованием, промывают на фильтре водой и сушат при $40-50^\circ$.

Выход: 5—6 г (50—60%).

82. Ализаринсафиро́ль Б и СЕ

М. в. 350

(С. J. № 1053 и 1054)



Исходные материалы

1,5-Диоксиантрахинон	5,0
Олеум (20%)	30,0
Моногидрат	28,0
HNO ₃ (1,5)	3,6
NaOH (35%)	—
Na ₂ S (100%-ный)	—
Na ₂ CO ₃	—

Посуда

Колба (200)
Капельная воронка
Стакан фарфоровый (200)
Колба коническая (750—1000)
Аппарат Киппа (для H ₂ S)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 5—6 дней

1) Сульфирование и нитрование

5 г совершенно сухого и тонко измельченного 1,5-диоксиантрахинона или его смеси с 1,8-изомером при комнатной температуре и размешивании вносят в колбу с 19 г олеума (20%). Массу 1 час медленно нагревают до 100° и выдерживают при этой температуре 2 часа. Следующие 2 часа выдержку делают при 105° и в заключение нагревают при 110° до тех пор, пока проба не будет полностью растворяться в холодной воде. Тогда смесь охлаждают до 25—30° и приливают 28 г моногидрата.

К полученному раствору при хорошем размешивании приливают по каплям в течение получаса смесь 3,6 г HNO₃ (1,5) и 11 г олеума (20%).* (Температура не выше 30°, наружное охлаждение!).

* Приготовление указанной смеси требует большой осторожности и соблюдения следующего порядка: олеум медленно при энергичном размешивании по каплям приливают к сильно охлажденной азотной кислоте. Работать в очках!

По окончании прибавления смеси температуру постепенно повышают до 35° и поддерживают ее на этом уровне 2 часа.

Следующие 2 часа выдерживают смесь при 55° и в заключение—2 часа при 80°. Охладив затем массу до 30°, ее быстро выливают при размешивании в фарфоровый стакан в 20 мл ледяной воды. Температура поднимается при этом до 110—115° (в смеси при этом разбавлении образуется 75%-ная H_2SO_4).

Раствор оставляют на двое суток. Выпавший осадок тщательно отсасывают через пористую стеклянную пластинку или через асбест. Кислую отжатую пасту растворяют в 100 мл воды и фильтрованием отделяют от небольшого осадка.

Фильтрат должен быть совершенно прозрачным и оставаться таким же при стоянии.

2) Восстановление

Прежде чем проводить восстановление всей массы нитросоединения рекомендуется точно определить необходимое для этой цели количество раствора сульфидрата натрия, который готовят пропусканием H_2S в концентрированный раствор Na_2S . Для этого 25 мл фильтрованного раствора нитросоединения вливают в коническую колбу, разбавляют 350 мл горячей воды и нейтрализуют раствором Na_2CO_3 до появления устойчивой красной окраски. К полученному раствору приливают из бюретки нагретый до 60—70° раствор сульфидрата натрия (приготовленный разбавлением 10 мл концентрированного раствора сульфидрата натрия до 100 мл) до тех пор, пока окраска из красной не сделается чисто синей. Тогда прибавляют еще 1 мл разбавленного раствора сульфидрата натрия, образовавшийся краситель высаливают $NaCl$ и на фильтровальной бумаге делают пробу раствором $FeSO_4$: если при этом образуется черное пятно (FeS), то восстановление окончено. Затем делают расчет количества концентрированного раствора сульфидрата натрия, необходимого для восстановления всего раствора нитросоединения.

Главную массу раствора нитросоединения нейтрализуют при размешивании прибавлением Na_2CO_3 (до остающейся красной окраски), нагревают до 60—65° и при этой температуре приливают постепенно при размешивании рассчитанное количество концентрированного раствора сульфидрата натрия. Затем смесь при этой же температуре размешивают еще 3 часа, добавляют постепенно $NaCl$ (10% от объема) и оставляют при размешивании охлаждаться.

Полностью выделившийся краситель отсасывают, промывают раствором $NaCl$ (15%) до бесцветного фильтрата, тщательно отжимают и сушат при 90°.

Выход: ализаринсафироля Б ок. 10 г.

3) Отщепление одной сульфогруппы—получение ализаринсафироля СЕ

5 г ализаринсафироля Б обливают в колбе 150 мл горячей воды, прибавляют 9 мл раствора $NaOH$ (35%) и нагревают до полного растворения. Затем медленно приливают раствор 2 г 100%-ного Na_2S в 10 мл воды и размешивают при 95—100° до тех пор, пока разбавленная и подкисленная H_2SO_4 проба будет давать фильтрат не синего, а красного цвета. Тогда тотчас же добавляют 20 г $NaCl$ и при размешивании дают смеси охладиться до 30—40°.

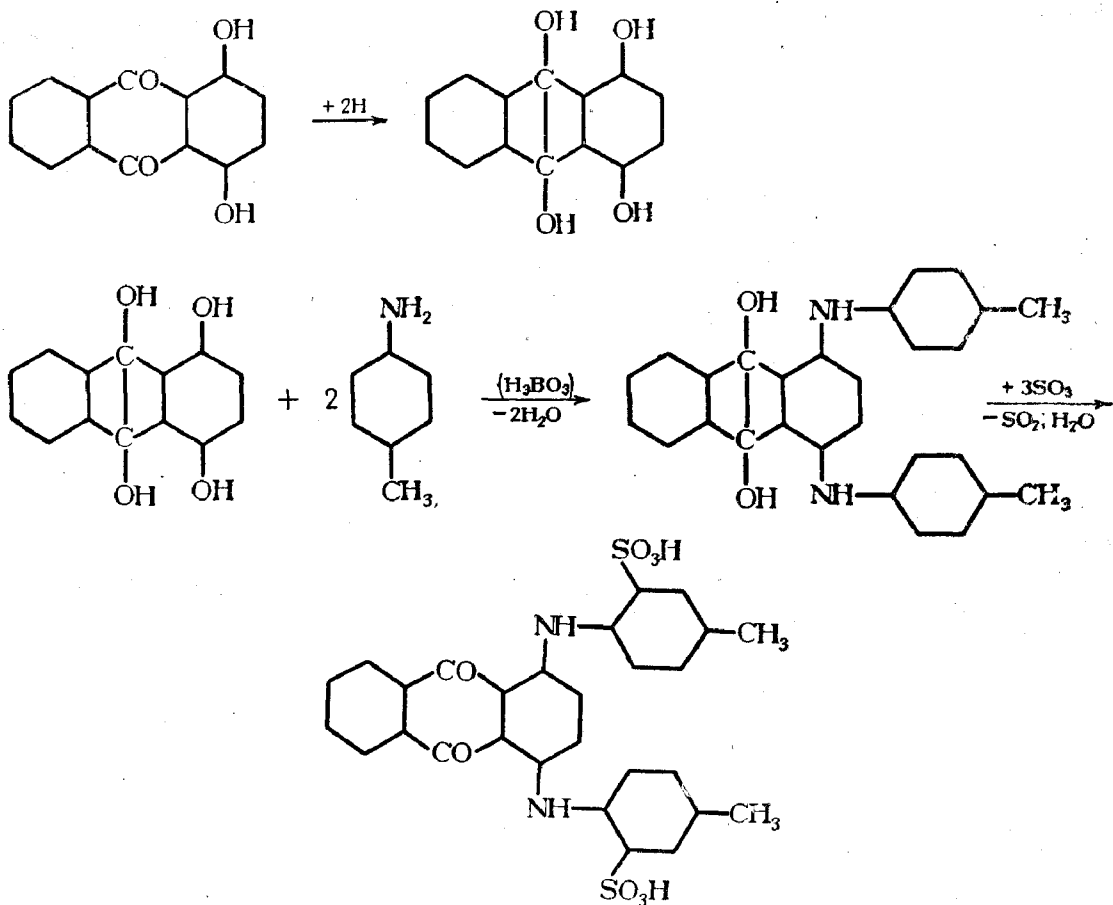
Осадок отсасывают, промывают раствором $NaCl$ (10%), отжимают и сушат.

Выход: ализаринсафироля СЕ 4,0—4,5 г.

83. Ализаринцианин зеленый Г

М. в. 578

(С. J. № 1078)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
4-Толуидин	50,0	
Хинизарин	6,0	
H_3BO_3	1,8	
$SnCl_2$	3,0	
$CaCO_3$	1,6	
Спирт		150,0
HCl (1,19)		7,0
Раствор $NaOH$ (35%)		4,0
Олеум (10%)	25,0	
$NaCl$	65,0	

Колба круглодонная трех-
горлая (100)
Банка стеклянная с проб-
кой (300)
Колба (250)
Холодильник
Воронка Бюхнера

Продолжительность 3—3,5 дня

В круглодонной трехгорлой колбе, снабженной холодильником, термометром и мешалкой, расплавляют смесь 50 г 4-толуидина и 6 г хинизарина и прибавляют при 80° и размешивании смесь 1,8 г H_3BO_3 , 3 г $SnCl_2$ и 1,6 г $CaCO_3$. Смесь нагревают 1 час при 110° , 1 час при 120° и, наконец, 2 часа при 130° . В процессе выдержки из реакционной смеси отгоняется образовавшаяся вода и частично толуидин. Охладив колбу до 70° , приливают 25 мл спирта и после полного охлаждения содержимое колбы переливают в банку с пробкой, куда добавляют еще 35 мл спирта, которым была сполоснута колба после выливания из нее основной массы.

Закрыв банку пробкой, раствор оставляют на ночь. Осадок отсасывают, взбалтывают дважды с 20 мл спирта, снова отсасывают и промывают на воронке спиртом до бесцветного фильтрата.

Для очистки полученное сырое основание кипятят с 150 мл воды и 7 мл HCl (1,19), горячим отсасывают и промывают до нейтральной реакции горячей водой. Затем осадок обрабатывают в тех же условиях 160 мл воды и 4 мл раствора NaOH (35%). После сушки получают 8,5—9 г основания ализаринцианин зеленого.

Сульфирование

5 г основания вносят при механическом размешивании в колбу с 25 г олеума (10%), выдерживают 2—3 часа при 40—45° до образования однородного раствора и оставляют на 24 часа. Затем смесь выливают в 100 мл ледяной воды, колбу и мешалку споласкивают 100 мл воды, которую присоединяют к основному раствору. (*Осторожно! Сильное разогревание*).

Охладив объединенный кислый раствор до 50—60°, к нему при размешивании добавляют 25 г NaCl, причем краситель, по охлаждении раствора до комнатной температуры, выкристалливывается в хорошо фильтрующейся форме. Его отсасывают, отжимают, растворяют в 150 мл горячей воды, нейтрализуют 1,5 г Na₂CO₃ и фильтруют при 70—80°. Горячий фильтрат высаливают 40 г NaCl. Краситель отсасывают, отжимают и сушат.

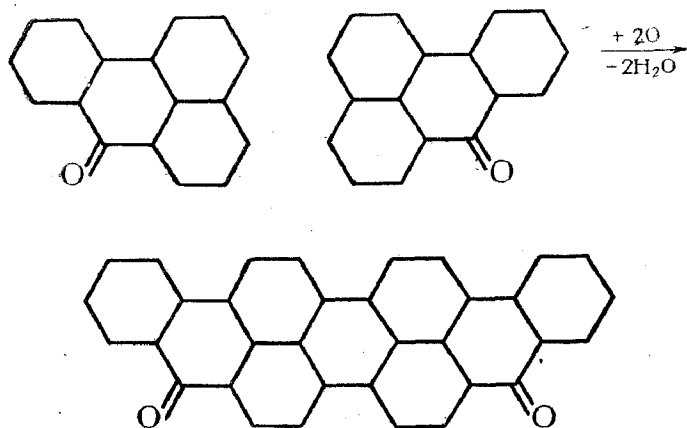
Выход: ок. 5 г.

КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ РЯДА АНТРАХИНОНА

84. Кубовый темносиний О

М. в. 456

(С. J. № 1099)



Исходные материалы

Бензантрон	5,6
Ацетат натрия (безводный)	4,5
KOH	25,0
Na ₂ S ₂ O ₄	—

Посуда

Тигель медный или никелевый (10)
 стакан (200)
 Барботер стеклянный
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 3—4 часа

5,6 г бензантрона тщательно смешивают с 4,5 г безводного ацетата натрия и полученную массу при помешивании постепенно загружают при 180° в 25 г расплавленного КОН, находящегося в медном или никелевом тигле (если КОН не плавится, то, охладив тигель, добавляют 0,5 мл воды и снова нагревают). Подняв температуру до 220°, делают 30—40-минутную выдержку. Затем охлажденный до 100° плав вносят в 25—30 мл воды, причем получается куб темнофиолетового цвета. Добавив к раствору немного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, его горячим (70°) фильтруют, осадок на фильтре промывают 15 мл щелочного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и соединенные фильтраты осаждают продуванием воздуха. Осадок отсасывают и промывают на воронке несколько раз теплой водой. (Флуоресценция промывных вод зависит от наличия в осадке образовавшегося при плавке оксибензантрона). Краситель сушат при 50—60°.

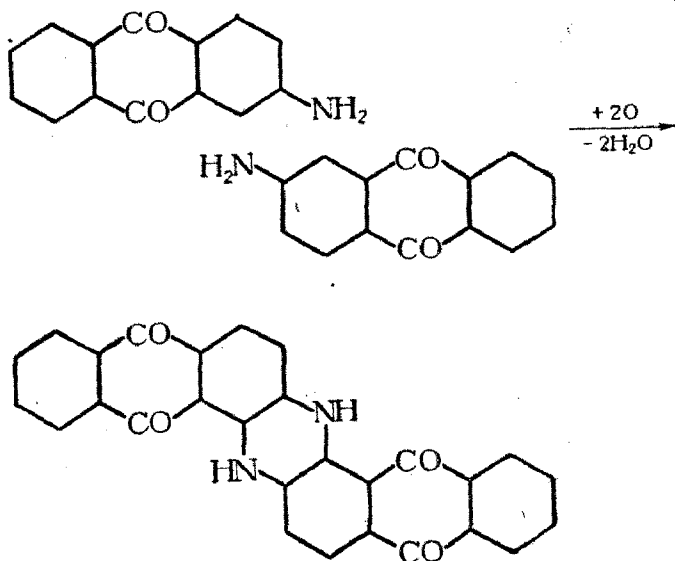
Выход: ок. 2,8 г (ок. 50%).

85. Кубовый синий О

(индантрен голубой РС)

М. в. 442

(С. J. № 1106)



Исходные материалы

2-Аминоантрахинон	22,3
Ацетат натрия (безводный)	18,0
КОН	50,0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	—

Посуда

Ступка
Тигель медный или никелевый (100)
Стакан (200)
Барботер стеклянный
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

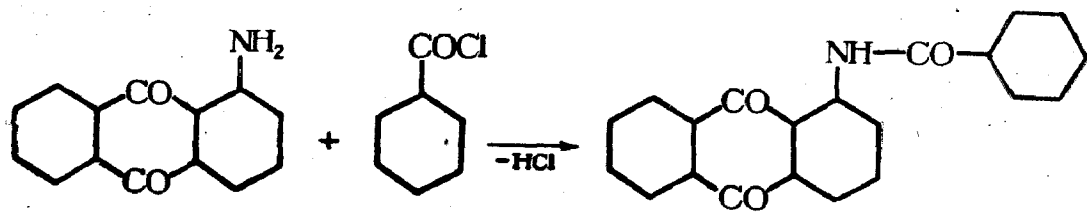
22,3 г 2-аминоантрахинона тщательно смешивают в ступке с 18 г безводного ацетата натрия. Смесь постепенно и при помешивании загружают при 180° в 50 г расплавленного КОН, находящегося в медном или никелевом тигле (условия расплавления КОН см. синтез кубового темносинего О, синтез № 84). Затем смесь выдерживают 10 мин. при 200°. Горячий плав выливают в 50 мл воды, причем образуется окрашенный в темносиний цвет куб красителя. При добавке небольшого количества $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ его еще горячим (70°) отсасывают, осадок на фильтре промывают 2—3 раза щелочным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и из соединенных фильтратов краситель осаждают продуванием воздуха. Осадок отсасывают, промывают горячей водой и сушат при 50—60°.

Выход: 5—5,5 г (ок. 25%).

86. Алголевый желтый БЖ

М. в. 327

(С. J. № 1126)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
1-Аминоантрахинон	3,0		Колба (100)
Хлорбензол		25,0	Холодильник
Бензоилхлорид	5,0		Воронка Бюхнера
Спирт		—	

Продолжительность 2 часа

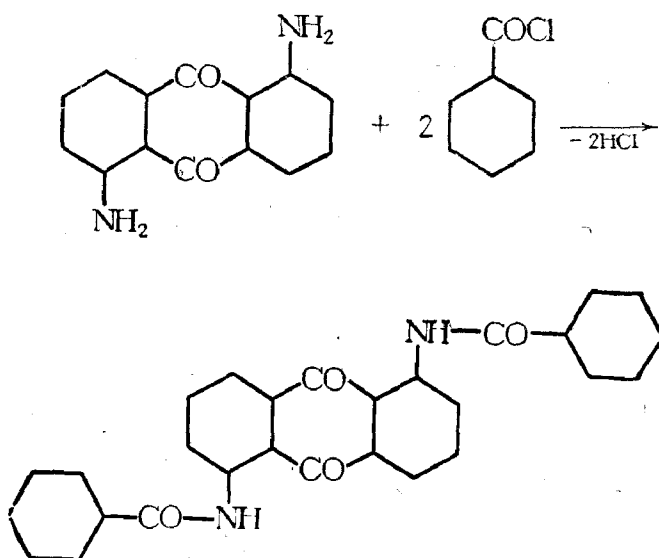
К раствору 3 г 1-аминоантрахинона в 25 мл хлорбензола прибавляют 5 г бензоилхлорида. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником до кипения и кипятят 30 мин. После охлаждения раствора выделившийся краситель отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством спирта и сушат при 40°.

Выход: 3 г (ок. 70%).

87. Индантреновый желтый ЖК

М. в. 446

(С. J. № 1132)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
1,5-Диаминоантрахинон	3,0		Колба (100)
Хлорбензол		30,0	Воронка Бюхнера
Бензоилхлорид	12,0	—	
Спирт		—	

Продолжительность 3—4 часа

3 г 1,5-диаминоантрахинона (см стр. 49) растворяют при нагревании в 30 мл хлорбензола и прибавляют 12 г бензоилхлорида. Смесь нагревают на масляной бане до кипения, кипятят 1 час и дают ей охладиться.

Краситель отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и сушат при 40°.

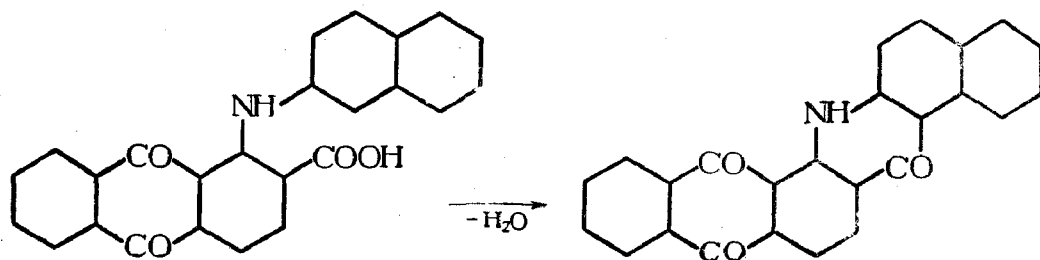
Выход: 4 г (ок. 70%).

88. Кубовый красный КХ

(индантрен красный РК)

М. в. 374

(С. J. № 1162)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл
2-Карбоновая кислота		
1-нафтиламинантрахинона	16,0	
Уксусный ангидрид		37,5
H_2SO_4 (1,84)		3,0
Na_2CO_3	43,0	

Колба трехгорлая кругло-
донная (400)
Ступка
Холодильник
Воронка Бюхнера

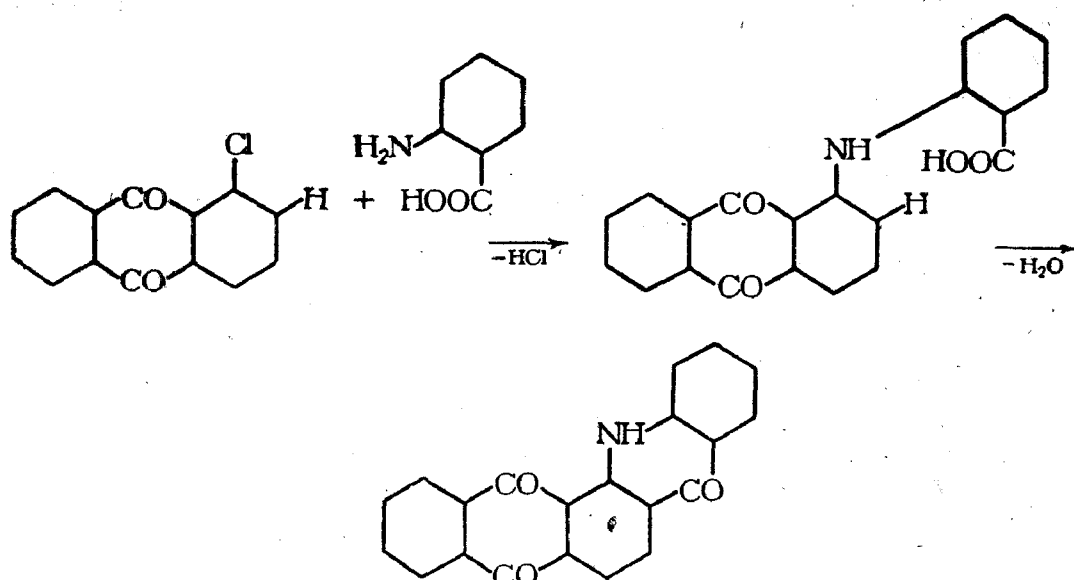
Продолжительность 7—8 час.

В трехгорлую круглодонную колбу с мешалкой и обратным холодильником загружают 37,5 мл уксусного ангидрида и 16 г 2-карбоновой кислоты 1-нафтиламинантрахинона, предварительно хорошо измельченной в ступке. Реакционную смесь размешивают 1 час при 20—30° до полного растворения кислоты и в течение часа температуру поднимают до 70—80°, а затем быстрее до 105°. При 105° выдерживают 1 час и охлаждают массу до 15—25°. При этой температуре, в течение 1—1,5 час., по каплям осторожно, во избежание перегрева и осмоления, прибавляют 3 мл H_2SO_4 (1,84). Температуру вновь доводят до 105° и выдерживают час. Конец процесса конденсации проверяют по отсутствию кислоты антрахинона, для чего отбирают небольшую пробу в пробирку с раствором Na_2CO_3 и бензолом: краситель растворяется в бензоле, а оставшаяся кислота — в растворе Na_2CO_3 (фиолетовое окрашивание). При наличии у раствора Na_2CO_3 окраски, выдержку следует продлить до тех пор, пока проба не даст положительного результата. После окончания реакции, т. е. когда замыкание цикла доведено до конца, колбу охлаждают до 40—45° и постепенно вливают в нее 100 мл воды. Хорошо размешанную массу осторожно нейтрализуют раствором 43 г Na_2CO_3 в 60 мл воды, подогревают до 90°, выдерживают при этой температуре 15 мин. и затем отсасывают. Пасту красителя промывают на фильтре до светложелтого фильтрата раствором Na_2CO_3 (1%), затем горячей водой и сушат при 60—70°.

Выход: 12 г (75%).

89. Антрахинон-2,1-акридон

М. в. 324



Исходные материалы

	г	мл
1-Хлорантрахинон	4,8	
Антралиловая кислота	4,1	
Ацетат калия (безводный)	3,9	
Ацетат меди	0,1	
Медь (порошок)	0,1	
Спирт изоамиловый		40,0
HCl (1,19)		—
Бензол		60,0
H ₂ SO ₄ (1,84)		27,0
HCl (2%)		100,0

Посуда

Колба (100)
Прибор для перегонки
с паром
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Получение антрахинон-1-анилидо-2'-карбоновой кислоты

Смесь 4,8 г 1-хлорантрахинона, 4,1 г антралиловой кислоты, 3,9 г безводного ацетата калия, 0,1 г ацетата меди, 0,1 г порошка меди и 40 мл изоамилового спирта нагревают в колбе с обратным холодильником на масляной бане при 150—160°. После начала нагревания масса становится фиолетовой и через 1 час начинают выделяться фиолетовые кристаллы. Через 6 час. конденсация обычно оканчивается. К фиолетового цвета плаву добавляют HCl (1,19) и отгоняют растворитель с водяным паром. Остаток отсасывают, промывают водой и сушат при 100°. Двукратное кипячение осадка с бензолом (по 30 мл) позволяет отделить не вошедший в реакцию хлорантрахинон и получить кислоту в почти чистом состоянии. Т. п. 270°.

Выход: продукта конденсации 5 г (ок. 70%).

2) Получение антрахинон-2,1-акридона (процесс замыкания цикла)

3 г полученной кислоты растворяют в колбе в 27 мл H₂SO₄ (1,84). Зеленого цвета раствор быстро нагревают на масляной бане до 100—110°. При этом он сначала обесцвечивается, а затем становится коричнево-красным. Через 1,5 часа, когда не заметно более изменения цвета, в смесь при 100—110° маленькими порциями вливают 35 мл воды. Образовавшийся антрахинон-2,1-акридон выделяется при этом в виде игол фиолетового цвета, которые по охлаждению отсасывают через фильтр из ткани. Осадок кипятят со 100 мл HCl (2%), снова отсасывают, промывают водой и сушат при 100°. Т. п. 380°. Выход: ок. 3 г (ок. 100%).

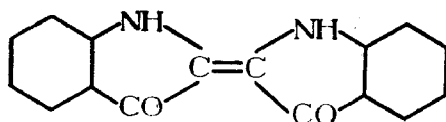
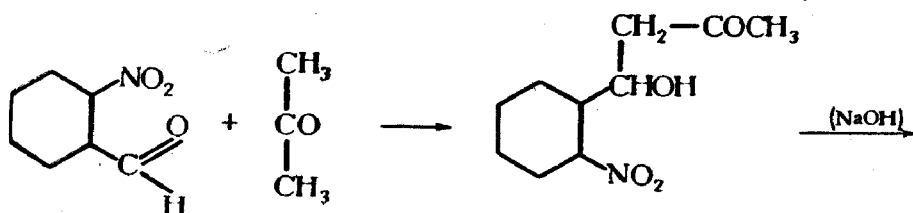
ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

90. Индиго

(по Байеру)

М. в. № 262

(С. J. № 1177)



Исходные материалы

2-Нитробензальдегид
Ацетон

г
2,0
мл
30,0

Посуда

Колба (200)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2—3 часа

2 г 2-нитробензальдегида растворяют в колбе в 30 мл ацетона и добавляют 15 мл воды. К прозрачному раствору прибавляют при помешивании по каплям разбавленный раствор NaOH. Образующаяся вначале желтая окраска быстро переходит в оранжевую, затем в зеленую и, наконец, в синюю. Выпавшее после некоторого стояния индиго отделяют фильтрованием, промывают водой, спиртом и эфиром и сушат при 35—40°.

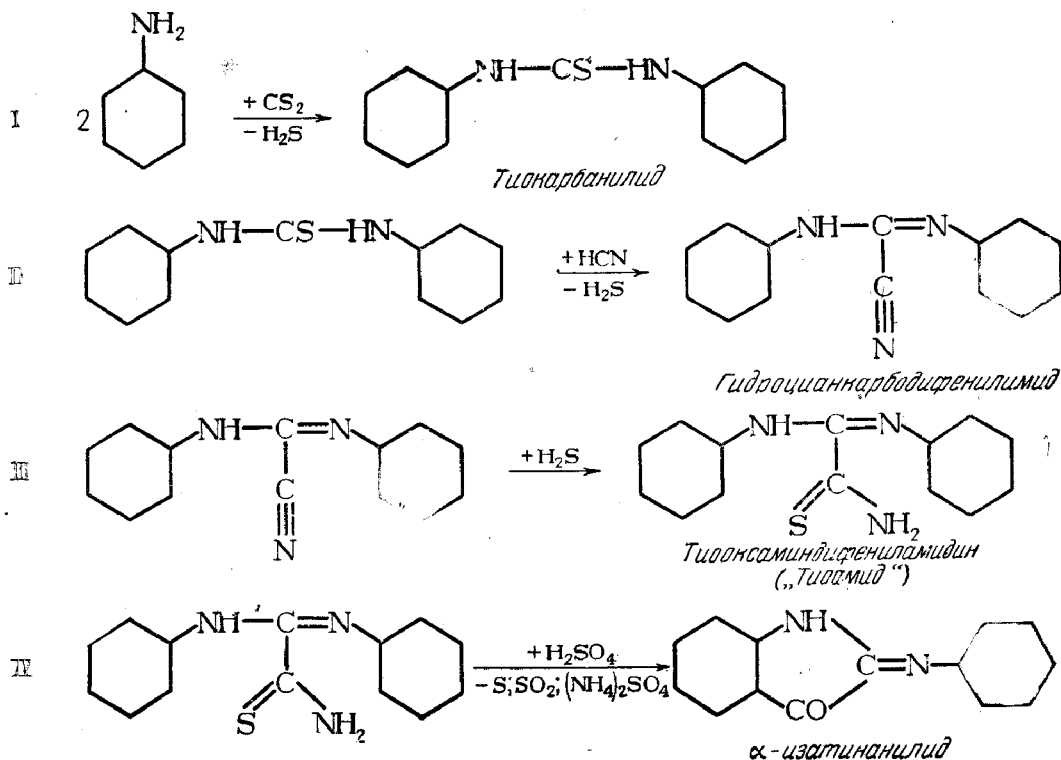
Выход: ок. 1,2 г (ок. 65%).

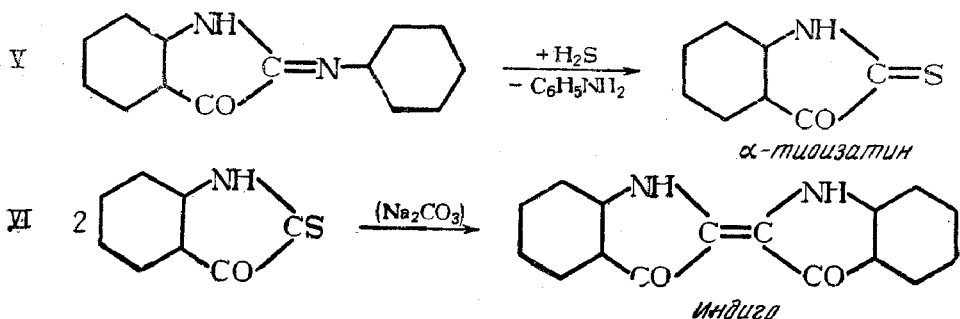
91. Индиго

(по Зандмейеру)

М. в. 262

(С. J. № 1177)





Исходные материалы

	г	мл
Анилин		37,0
CS ₂		18,0
Спирт		500,0
Pb(NO ₃) ₂	35,0	
Na ₂ CO ₃	15,0	
NaCN (ядл)	6,0	
Спирт		150,0
(NH ₄) ₂ S _x		50,0
H ₂ SO ₄ (1,84)		55,0
NaCl	50,0	

Посуда

Колбы (200 и 1000)
Чашка фарфоровая или
сковорода железная
Холодильник
Стакан (500)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 дней

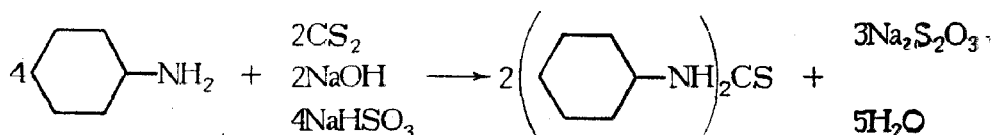
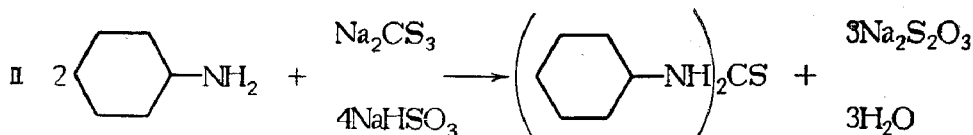
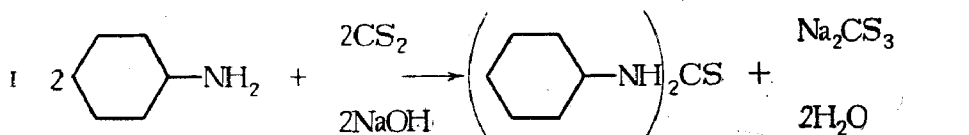
1) Получение тиокарбанилида

*Работа под тягой! Сероуглерод очень горюч, летуч и ядовит!
Работать вдали от огня!*

37 мл чистого анилина и 18 мл свежеперегнанного CS₂ помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, и смесь кипятят на масляной бане с электрообогревом до прекращения выделения H₂S. На это обычно требуется около двух дней. Затем температуру масляной бани поднимают до 160° и избыток CS₂ отгоняют. Расплавленный тиокарбанилид выливают из колбы на сковороду и по охлаждении измельчают.

Сырой продукт кристаллизуют из спирта. Блестящие кристаллы с т. п. 151°. Выход: ок. 40 г (ок. 87%).

Тиокарбанилид можно получить также следующим способом*.



* А. Шебурев, авторское свидетельство № 51571.

Исходные материалы

Посуда

	г	мл
Анилин	33,0	
CS ₂		13,0
Раствор NaOH (40%)		7,0
Раствор NaHSO ₃ (технический, 36%)	120,0	

Колба круглодонная трехгорлая (400)
Колба круглодонная (200)
Холодильник шариковый
Капельная воронка
Чашка фарфоровая
Воронка Бюхнера

Продолжительность 6—8 час.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, установленную в водяной бане, вносят на холоду 33 мл анилина, 13 мл CS₂, 7 мл раствора NaOH (40%) и 40 мл воды.

Масса разогревается до 50—60° и принимает розовый, а затем краснокоричневый цвет [образование Na₂CS₃ (I-я стадия)].

Через 10—15 мин. массу нагревают на бане до 97—98° и при этой температуре, не прекращая размешивания, равномерно, по каплям, в течение 1,5—2 час. вводят ок. 120 мл раствора технического NaHSO₃ (36%), что отвечает примерно 40 г 100%-ного NaHSO₃. Прибавление этого раствора продолжают до побеления реакционной массы (II-я стадия).

Образовавшийся тиокарбанилид отсасывают от бесцветного маточника, содержащего Na₂S₂O₃, промывают на фильтре 5—6 раз водой и сушат при 100°. Т. п. ок. 150°.

Выход: ок. 38 г (ок. 93%).

Примечания: 1. При сборке прибора рекомендуется мешалку пропустить через холодильник.

2. Следует избегать резиновых пробок, так как они жадно впитывают сероуглерод. Если все же приходится их применять, нужно при помощи коллодия оклеить их станиолом.

Для выделения Na₂S₂O₃ полученный маточник (не смешивая его с промывными водами) упаривают в фарфоровой чашке (*под тиглой, пары анилина!*) до объема ок. 20 мл и дать кристаллизаться.

2) Получение гидроцианкарбодифенилимида

35 г Pb(NO₃)₂ растворяют при нагревании в 100 мл воды, раствор охлаждают до 35° и осторожно прибавляют 12 г Na₂CO₃. Тщательно промыв полученный осадок основным углекислым свинца водой, его помещают в круглодонную колбу с обратным холодильником и мешалкой, добавляют 75 мл спирта и хорошо размешивают до образования совершенно однородного теста. К смеси быстро добавляют 22,8 г измолотого в тончайшую пыль тиокарбанилида и при 25° 6 г хорошего качества технического NaCN (*яд!*).

При энергичном помешивании в течение часа температуру повышают до 77° и отделяют фильтрованием небольшую пробв. Бесцветный раствор не должен окрашивать в черный цвет основной углекислый свинец, взятый на кончике ножа. При появлении окрашивания смесь нагревают еще час и снова берут пробу.

Если при этом не будет достигнуто полного удаления H₂S, к смеси добавляют еще немного основного углекислого свинца и NaCN. Как только H₂S будет удален полностью, раствор нагревают до кипения и горячим фильтруют. Осадок экстрагируют 2 раза спиртом (по 50 мл). Спирт присоединяют к основному раствору. По охлаждении фильтрата гидроцианкарбодифенилимида выкристаллизовывается в форме призм желтоватого цвета. Т. п. 137°.

Выход: ок. 20 г (ок. 98%).

3) Получение „тиоамида“

20 г измельченного в тончайшую пыль гидроцианкарбодифенилимида при 35° и энергичном размешивании вносят в смесь 50 мл спирта и 50 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ (желтого), приготовленного пропусканием 3,5 г H_2S в 46 г NH_4OH (20%), в который добавлено 2,5 г порошкообразной серы. При условии достаточно тонкого измельчения гидроцианкарбодифенилимида и энергичного перемешивания, H_2S присоединяется количественно в течение 12 час., что определяется растворением промытой пробы в HCl (10%).

По кристаллизации из спирта „тиоамид“ получается в виде желтых призм с т. п. 162°.

Выход: ок. 20 г (ок. 80%).

4) Получение α -изатинанилида

20 г чистого тонко измолотого сухого „тиоамида“ вносят при размешивании в 55 мл H_2SO_4 (1,84); температура при этом должна равняться точно 94°. При этом необходимо внешнее охлаждение, так как смесь довольно сильно разогревается. После введения всего „тиоамида“ смесь нагревают еще 1 час при 106—108° (до прекращения выделения SO_2).

Выделение α -изатинанилида не обязательно (см. п. 5).

Раствор охлаждают до 20° и образовавшийся α -изатинанилид переводят в солянокислую соль, вливая смесь тонкой струей при непрерывном размешивании в 100 мл воды с 200 г льда и 50 г NaCl . Выделившийся светлый красно-коричневый осадок содержит примесь серы. Для получения анилида в чистом виде осадок тщательно промывают раствором NaCl (20%) и нейтральный солянокислый анилид замешивают с раствором Na_2CO_3 до слабощелочной реакции. Осадок анилида и серы отсасывают, тщательно промывают и сушат.

Сухую смесь экстрагируют сухим CS_2 и анилид кристаллизуют из спирта. Иглы темного цвета. Т. п. 126°.

Выход: ок. 15 г (ок. 90%).

5) Получение α -тиоизатина и из него индиго

Для получения индиго нет необходимости выделять чистый изатинанилид или его солянокислую соль, так как вполне возможно применение его сернокислого раствора.

Сернокислый раствор α -изатинанилида, полученный по-предыдущему из 20 г „тиоамида“, при хорошем размешивании, вливают вместе с раствором сульфидрата натрия (готовят пропусканием H_2S в раствор 4,5 г NaOH в 15 мл воды) в 600 мл ледяной воды.

При этом в растворе должен быть всегда определенный, хотя и слабый избыток H_2S . Восстановление продолжается ок. 30 мин., и тиоизатин выделяется в виде объемистого осадка коричневого цвета. Осадок отделяют фильтрованием только после того, как проба отфильтрованной части раствора с избытком раствора Na_2S не даст осадка. Обычно это бывает через час. Хорошо промытый осадок смешивают с 300 мл воды и прибавляют концентрированный раствор 3 г Na_2CO_3 (до остающейся сильнощелочной реакции). Индиго образуется очень быстро, причем полезно нагревать раствор до 60° в течение часа, а затем оставить смесь при постоянном размешивании на ночь. На другой день индиго и серу отсасывают, хорошо промывают и сушат при 80°. Сухой порошок экстрагируют двойным по весу количеством CS_2 .

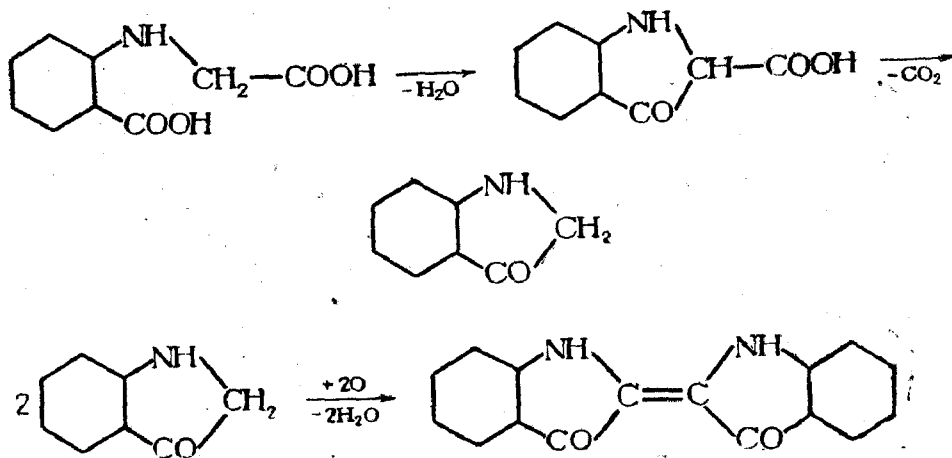
Выход: чистого индиго ок. 8 г.

92. Индиго

(по Гейману)

М. в. 262

(С. J. № 1177)



Исходные материалы

Посуда

	г
Фенилглицинкарбоновая кислота	10,0
КОН	—
Раствор FeCl ₃ (3%)	30,0
Na ₂ S ₂ O ₄	10,0
NaOH	12,0

Тигель медный (75)
 стакан (500)
 Барботер стеклянный
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

30 г КОН нагревают при размешивании толстой медной проволокой с 2—3 мл воды в медном тигле до 200—210°. В плав постепенно вносят также при размешивании 10 г растертой в мелкую пыль фенилглицинкарбоновой кислоты. Непрерывно перемешивая, плав нагревают при указанной температуре до тех пор, пока масса вначале кашицеобразная не делается оранжево-красной, густой и тягучей. После охлаждения плав растворяют в стакане в 200 мл воды, подкисляют HCl (1,19) и прибавлением раствора FeCl₃ (3%) полностью осаждают образовавшееся индиго. Его отсасывают, промывают водой и тщательно отжимают на фильтре.

Для очистки полученную пасту вносят в раствор 10 г Na₂S₂O₄ и 12 г NaOH в 200 мл воды, нагревают до 45° и осторожно перемешивают почти до полного растворения.

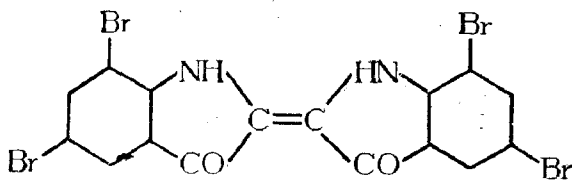
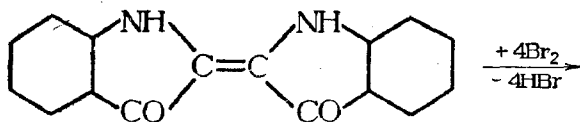
Раствор желто-зеленого куба декантируют с незначительного осадка, осаждают индиго просасыванием воздуха, отсасывают и после тщательной промывки осадка теплой водой сушат при 60—70°.

Выход: ок. 6,5 г (ок. 50%).

93. Броминдиго

М. в. 578

(С. J. № 1184)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Индиго	5,0		Колба (200)
Нитробензол		40,0	Холодильник
Бром		6,0	Воронка Бюхнера
Спирт		—	
Эфир		—	

Продолжительность 4—5 час.

Смесь 5 г индиго, 40 мл нитробензола и 6 мл брома нагревают 1,5 часа в колбе с обратным холодильником на масляной бане (температура бани 225°) и выдерживают еще 1,5 часа при умеренном кипении смеси.

По охлаждении выделяется объемистый кристаллический осадок фиолетового цвета. Его отсасывают и промывают на воронке сперва спиртом, затем эфиром. Повторной кристаллизацией из нитробензола краситель получают совершенно чистым в виде кристаллов с медным отливом.

Выход: хороший.

Краситель нерастворим в воде, спирте, ацетоне, эфире; растворим с образованием растворов синего цвета в высококипящих органических растворителях: ксилоле, тетрахлорэтано, анилине и др.

94. Индигокармин

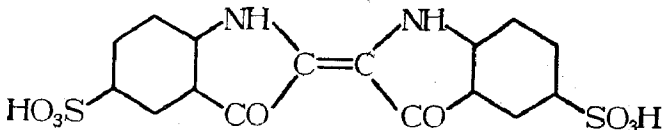
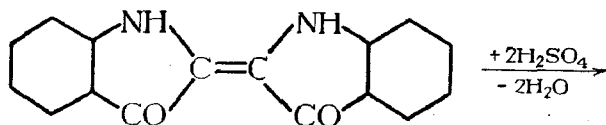
(5,5'-дисульфокислота индиго)

М. в. 422

(С. J. № 1180)

1-й способ

(По В. М. Родионову)



Исходные материалы

Посуда

	г	мл	
Индиго	5,0		Колба (100)
H ₂ SO ₄ (1,84)		6,0	Стакан (500)
Ацетат натрия	—		Воронка Бюхнера

Продолжительность 2—3 часа

5 г индиго и 6 мл H_2SO_4 (1,84) хорошо перемешивают в колбе стеклянной палочкой и, продолжая размешивание, нагревают до 120—130°.

Образующаяся полужидкая масса загустевает при понижении температуры до 10—15°. После часового нагревания расплавленную массу растворяют в воде и к раствору прибавляют концентрированный раствор ацетата натрия. Натриевая соль дисульфокислоты индиго выпадает в виде микроскопически маленьких иголочек. После часового отстаивания выпавшую смесь отсасывают.

Водный раствор индигокармина употребляется для идентификации калия.

2-й способ

Исходные материалы	г	Посуда
Фенилглицин	5,0	Колба (200)
Олеум (80%)	100,0	Стакан (500)
H_2SO_4 (1,84)	—	Воронка Бюхнера
NaCl	—	Ступка
Песок (мелкий)	100,0	

Продолжительность 3—4 часа

5 г фенилглицина тщательно растирают в ступке с 100 г мелкого песка и при комнатной температуре вносят в 100 г олеума (80%), следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 30°.

По окончании загрузки делают часовую выдержку и образовавшуюся желтую массу для освобождения от SO_3 разбавляют H_2SO_4 (1,84).

Полученный раствор синего цвета выливают на лед, песок отделяют фильтрованием, а индигокармин высаливают из раствора NaCl.

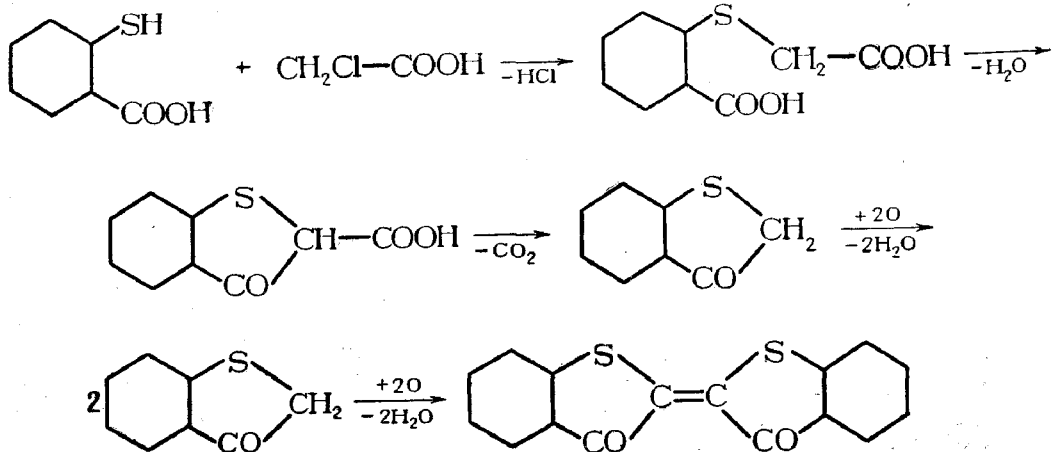
Краситель выделяется в чистом виде и дает при крашении чистые красивые синие тона, особенно выигрывающие при искусственном освещении.

Примечание. Процентное содержание олеума и температурный режим можно, в сильной мере варьировать. Но применение олеума с меньшим содержанием SO_3 (например 20%-ного) требует повышения температуры реакции или увеличения времени взаимодействия

95. Тиоиндиго красный С

М. в. 296

(С. J. № 1207)



Исходные материалы

	г
Тиосалициловая кислота	15,4
Раствор NaOH (35%)	24,0
Хлоруксусная кислота	9,5
Раствор Na_2CO_3 (20%)	50,0
HCl (1,19)	—
NaOH	109,0
Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ (10%)	—

Посуда

Колба (200)
Стакан (500)
Воронка Бюхнера
Тигель

Продолжительность 5—6 час.

15,4 г тиосалициловой кислоты (см. стр. 49) растворяют в колбе в 24 мл раствора NaOH (35%) и прибавляют 9,5 г хлоруксусной кислоты, растворенной в 50 мл раствора Na₂CO₃ (20%). Смесь нагревают 40 мин. на водяной бане при 75—80°, охлаждают и подкисляют HCl. Выделившийся белый осадок фенилтиогликолькарбоновой кислоты отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход: 20 г (ок. 95%).

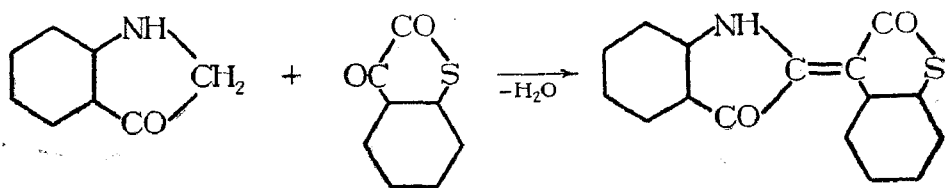
Полученную фенилтиогликолькарбоновую кислоту (ок. 20 г) размешивают с 10 мл воды, вносят при размешивании в нагретую в тигле до 100° смесь 100 г NaOH и 20 мл воды, и нагревают около часа до 200°.

Остывшую массу измельчают, растворяют в 400 мл теплой воды, осторожно прибавляют HCl (1,19) так, чтобы раствор оставался слабощелочным, и приливанием раствора K₃[Fe(CN)₆] (10%) выделяют красный осадок тиоиндиго. Его отсасывают, промывают водой и сушат при 60—70°.

Выход: 7 г (ок. 50%).

96. 3-Окситионафтен-2-индолиндиго

М. в. 279



Исходные материалы

	г	мл
Индоксильный плавл (20%)	13,5	
Уксусная кислота (50%)		50,0
Тионафтенхинон	3,5	
Уксусная кислота (ледяная)		50,0
Ксилол		—
HCl (1,19)		—

Посуда

Колба (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2—3 часа

Образование красителя происходит легко и количественно при взаимодействии равномолекулярных количеств индоксила и тионафтенхинона. Но так как получить индоксил в чистом состоянии довольно трудно, можно для конденсации употреблять индоксильный плавл (см. синтез индиго стр. 191), определив в нем содержание индоксила окислением воздухом разбавленного раствора до индиго.

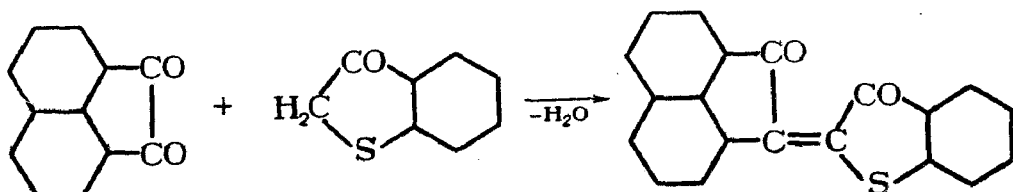
13,5 г 20%-ного индоксильного плава растворяют в 50 мл уксусной кислоты (50%) и после фильтрования соединяют с раствором 3,5 г тионафтенхинона в 50 мл ледяной уксусной кислоты с небольшим количеством HCl (1,19). Краситель почти тотчас же выпадает в кристаллической форме. Его отсасывают, промывают спиртом и эфиром, а затем кристаллизуют из ксилола.

Широкие иглы черно-фиолетового цвета с металлическим отливом Т. п. 247—250°. Малорастворим в спирте, эфире, бензоле; легче — в горячем. ксилоле, ледяной уксусной кислоте и хлороформе.

97. Аценафтентионафтениндиго (2-тионафтен-2'-аценафтилениндиго)

М. в. 314

(С. J. № 1228)



Исходные материалы

	г	мл
Окситионафтен	3,0	
Аценафтенхинон	3,7	
Уксусная кислота (ледяная)		120,0

Посуда

Колба (200)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 2—3 часа

3 г окситионафтена и 3,7 г аценафтенхинона растворяют в 120 мл горячей ледяной уксусной кислоты, содержащей несколько капель HCl (1,19), и раствор нагревают 1 час на кипящей водяной бане. Краситель в форме желто-красных кристаллов выделяется при нагревании почти количественно. Осадок горячим отсасывают и промывают сперва спиртом, а затем эфиром.

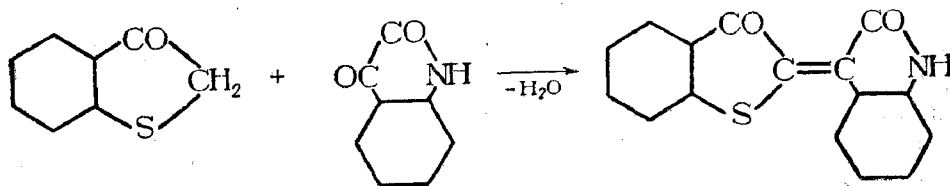
Выход: ок. 6 г (ок. 100%).

При повторной кристаллизации из нитробензола краситель получают в виде длинных блестящих игл яркокрасного цвета. Из щелочного гидросульфитного куба хлопок окрашивается в красный цвет.

98. 2-Тионафтен-3-индолиндиго (тиоиндиго шарлах)

М. в. 279

(С. J. № 1225)



Краситель получают конденсацией равномолекулярных количеств окситионафтена с изатином. Конденсацию проводят в растворе ледяной уксусной кислоты с прибавкой нескольких капель конц. HCl в условиях, описанных при получении 3-окситионафтен-2-индолиндиго (стр. 194). Краситель

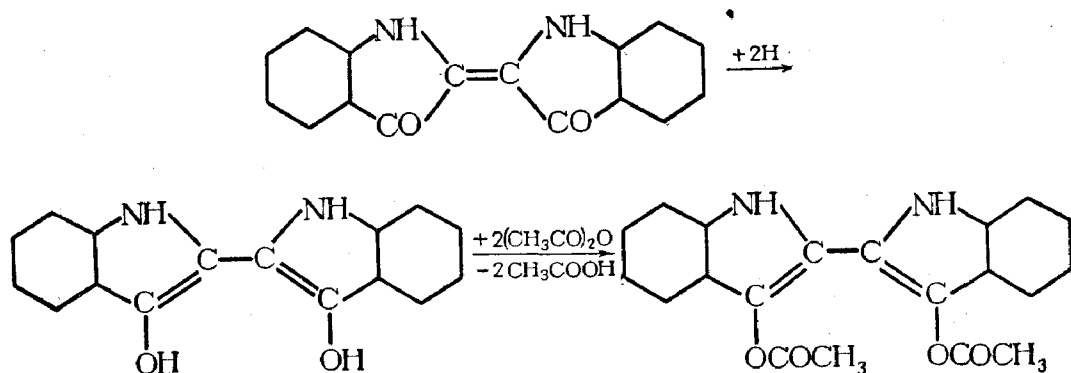
выделяется в форме красных игл. Повторная кристаллизация продукта из нитробензола позволяет получить краситель с хорошим выходом в виде игл, достигающих длины до 1 см. Т. п. выше 270°.

Из щелочного гидросульфитного куба слабожелтого цвета хлопок окрашивается в красный цвет.

99. Лейкоиндиго (диацетильное производное)

М. в. 348

(С. J. № 1178)



Исходные материалы

	г	мл
Индиго	10,0	
NaOH (100%-ный)	10,0	
Цинковая пыль	10,0	
Уксусный ангидрид		30,0
Ацетон		40,0

Посуда

Колба (250)
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

Суспензию 10 г индиго в растворе 10 г 100%-ного NaOH в 300 мл воды восстанавливают в колбе при нагревании и частом встряхивании 10 г цинковой пыли. (Операцию восстановления желательно проводить в токе светильного газа). Охладив полученный раствор до 5° льдом (наружное охлаждение), к нему прибавляют при частом встряхивании небольшими порциями уксусный ангидрид, смешанный с небольшим количеством раствора NaOH (20%) до тех пор, пока выделяющийся серовато-белый осадок диацетильного производного лейкоиндиго не будет устойчивым на воздухе.

Отфильтровав смешанный с цинком продукт реакции, его промывают водой и кипятят в колбе с обратным холодильником с 40 мл ацетона. Из профильтрованного раствора прибавлением воды осаждают диацетильное производное лейкоиндиго в кристаллической форме.

Повторная кристаллизация из смеси ацетона и воды с прибавлением костяного угля позволяет получить совершенно чистый продукт.

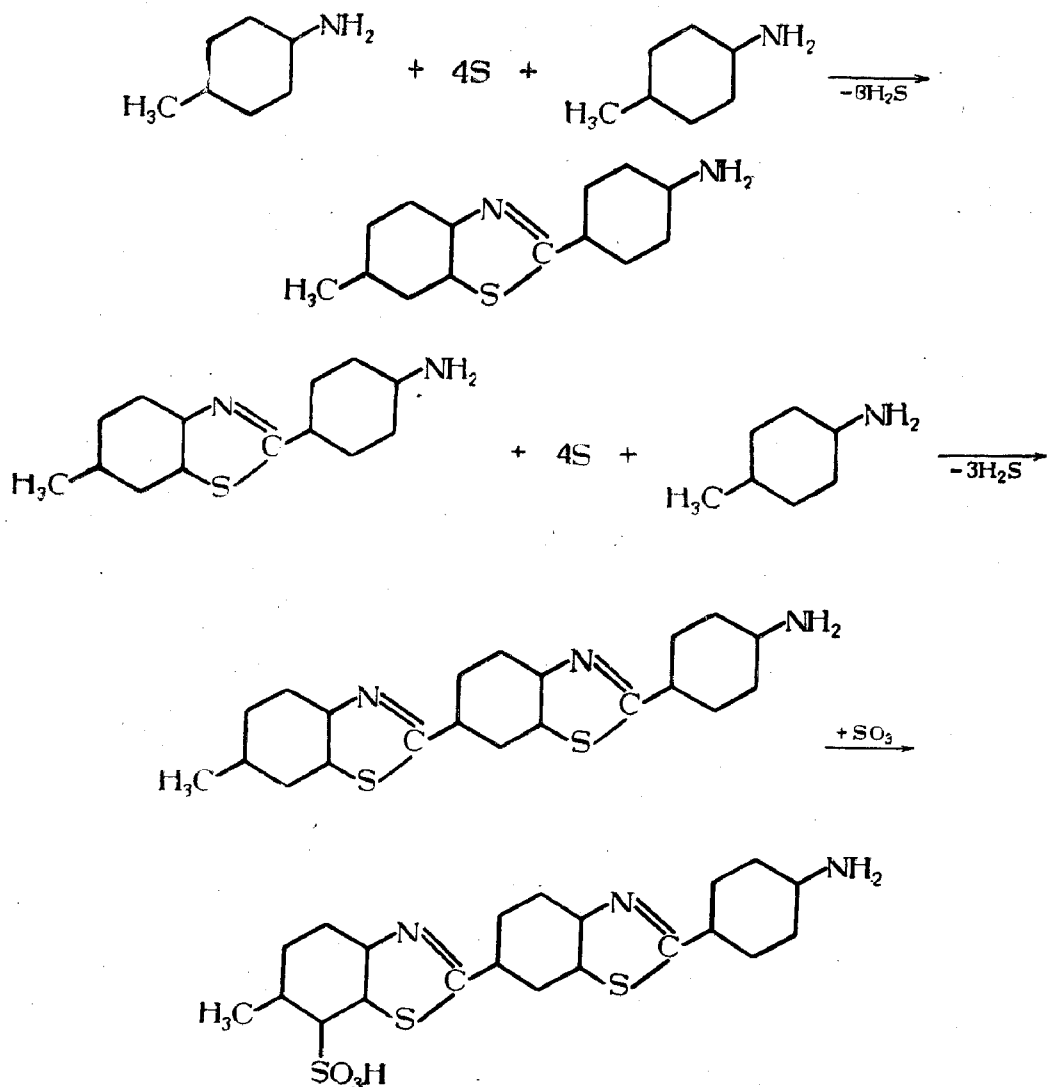
Белые иглы; при 205° приобретают фиолетовый цвет. Т. п. 215—230° (с разложением).

КРАСИТЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

100. Примулин

М. в. 453

(С. J. № 812)



Исходные материалы

	г	мл
4-Толундин	5,0	
Сера	3,8	
Спирт		50,0
H ₂ SO ₄ (1,84)		30,0
Олеум (60%)	50,0	
NaCl	—	
Раствор Na ₂ CO ₃ (10%)	—	

Посуда

Колбы (100 и 200)
 стакан толстостенный
 (500)
 Воронка Бюхнера

Продолжительность 2 дня

1) Получение примулинового основания

(Работа под тягой!)

Мелко растертую смесь 5 г 4-толуидина и 3,8 г серы нагревают 4 часа в колбе с обратным воздушным холодильником на масляной бане

Выход: ок. 7 г.

Выход: 5—6 г.

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \\
 \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{H} + \text{H}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \\
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{CH}_2
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \\
 \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \\
 \text{+ O, HCl} \\
 \text{- H}_2\text{O, NH}_3
 \end{array}
 \rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \\
 \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3 \\
 \text{H}-\text{N}=\text{C} \\
 \text{Cl} \\
 \text{CH}=\text{C}
 \end{array}$$

2,4-Толуилендиамин	2	мл
H ₂ SO ₄ (1,84)	12,5	5,0
Формалин (40%)		3,8
HCl (20%)		20,0
Раствор FeCl ₃ (5%)		—
Раствор NH ₄ OH (10%)		—

Стаканы (200 и 500)
Печь для запаянных
трубок
Воронка Бюхнера

1) Получение основания тетрааминодитолилметана

12,5 г 2,4-толуилендиаминa растворяют при нагревании в смеси 5 мл H_2SO_4 (1,84) и 40 мл воды. В застывшую вскоре кристаллическую массу сульфата 2,4-толуилендиаминa прибавляют при 60° смесь 3,8 мл формалина (40%) с 10 мл воды. Кристаллы сульфата тотчас же растворяются, но вскоре начинается выделение тонких игл сульфата тетрааминодитолилметана. По охлаждении их отделяют фильтрованием и промывают небольшим количеством холодной воды. Для получения свободного основания

еще сырой сульфат растирают с NH_4OH (10%), фильтруют, промывают водой и сушат при $80-90^\circ$.

Свободное основание представляет собой слабоокрашенный кристаллический порошок. Т. п. $203-204^\circ$ (с побурением).

2) Получение красителя

6 г основания тетрааминодитолилметана растворяют в 20 мл HCl (20%) и слабоокрашенный в коричневый цвет раствор нагревают 3—4 часа в запаянной трубке при 150° . По охлаждении окрашенное в красный цвет содержимое трубки смывают в колбу, растворяют в 200 мл воды и нагревают до $70-80^\circ$. К горячей жидкости прибавляют раствор FeCl_3 (5%) до прекращения образования красновато-желтого осадка солянокислой соли красителя. Осадок отделяют фильтрованием, промывают HCl (5%) и сушат при $50-60^\circ$.

Для получения свободного основания солянокислую соль замешивают в кашу с горячей водой, добавляют рассчитанное количество раствора NaOH и нагревают на водяной бане до тех пор, пока цвет смеси не перейдет в чисто желтый.

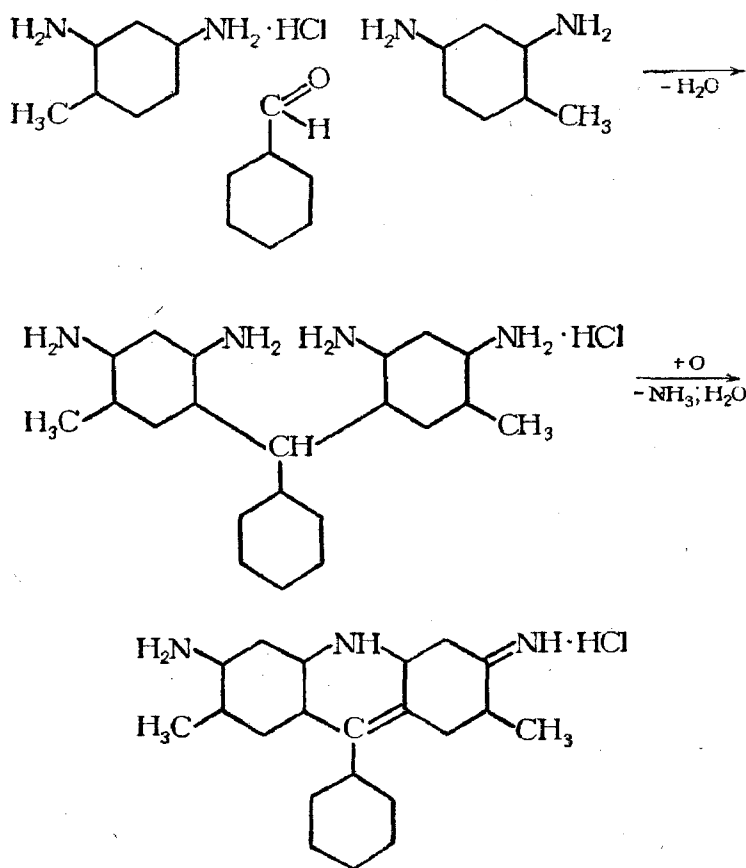
Основание отсасывают, промывают горячей водой и высушивают.

Полная очистка красителя может быть достигнута кристаллизацией из анилина.

102. Бензофлавин

М. в. 350

(С. J. № 791)



Исходные материалы		Аппаратура и посуда	
	г	мл	
2,4-Толуилендиамин соля- нокислый	9,8		Колба (100)
2,4-Толуилендиамин основание	6,1		Печь для запаянных трубок
Бензальдегид	5,3		Воронка Бюхнера
HCl (20%)		45,0	
Раствор FeCl ₃ (5%)		—	
Спирт		50,0	

Продолжительность 1,5 дня

1) Получение фенилтетрааминодитолилметана

9,8 г солянокислого 2,4-толуилендиамина и 6,1 г его основания растворяют при 60° в спирте так, чтобы образовался концентрированный раствор, и при размешивании прибавляют 5,3 г свежеперегнанного бензальдегида. Смесь тотчас же окрашивается в красный цвет, и из нее начинает выделяться солянокислая соль фенилтетрааминодитолилметана в виде светло-желтых табличек, образующих на дне колбы плотный осадок, который после трехчасового нагревания отсасывают и высушивают.

2) Получение красителя

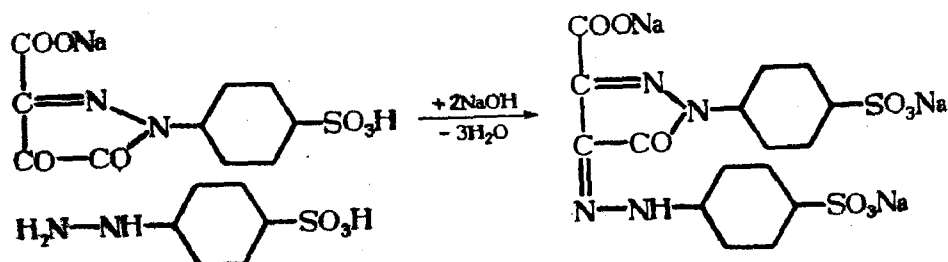
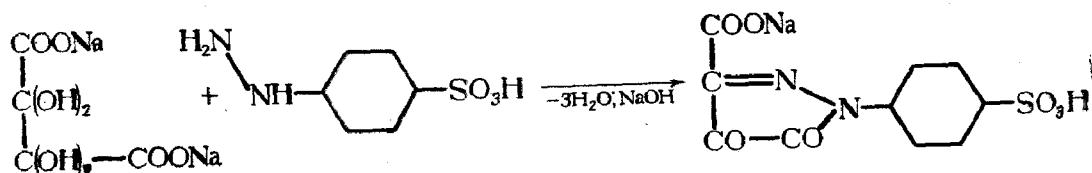
5 г фенилтетрааминодитолилметана нагревают 7 час. в запаянной трубке при 160° с 25 мл HCl (13%). По охлаждении содержимое трубки переносят в стакан, прибавляют 25 мл HCl (20%) и для окончания окисления энергично размешивают несколько часов с раствором FeCl₃. Продукт отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход: ок. 10 г (ок. 60%).

103. Тартразин

М. в. 534

(С. J. № 640)



Исходные материалы

Посуда

	г	
Фенилгидразин-4-сульфо- кислота	10,0	Колба (100)
Диоксивиннокислый натрий	5,0	Ступка
Раствор Na ₂ CO ₃ (20%)	—	Воронка Бюхнера
NaCl	—	

Продолжительность 4—5 час.

10 г фенилгидразин-4-сульфо кислоты тщательно растирают в ступке с 5 г диоксивиннокислого натрия и 25—35 мл воды. Полученную жидкую кашицу нагревают в колбе на водяной бане до полного растворения (в случае необходимости реакционную смесь короткое время можно нагревать до легкого кипения).

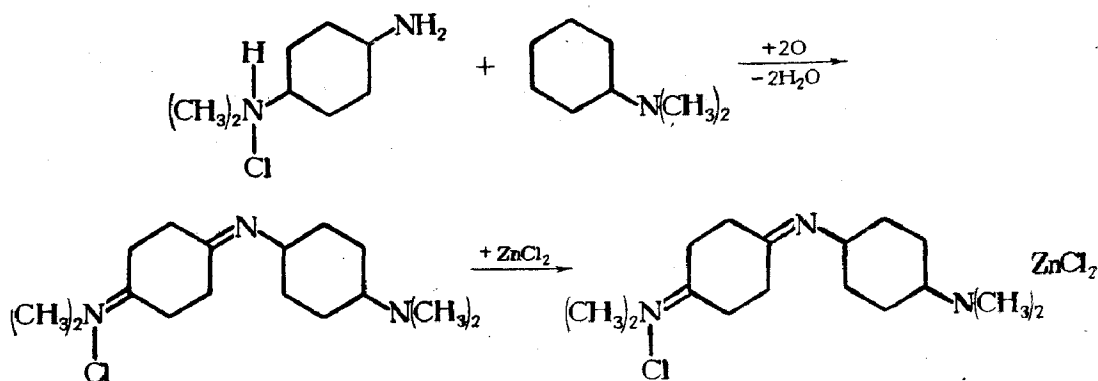
По окончании реакции смесь нейтрализуют концентрированным раствором Na_2CO_3 (лакмус), раствор горячим фильтруют и оставляют фильтрат кристаллизоваться. Если при этом выделение красителя не происходит или происходит в недостаточном количестве, можно прибавить незначительное количество NaCl . Выделившийся краситель отсасывают и сушат при 40—45°.

Тартразин в форме тринатриевой соли представляет собой очень легкорастворимый желтый кристаллический порошок и служит для окрашивания шерсти в желтый цвет.

104. Зеленый Биндшедлера

М. в. 427

(С. J. № 819)



Исходные материалы

	г	мл
4-Аминодиметиланилин	7,0	
Диметиланилин	6,0	
HCl (1,19)		40,0
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,0	
ZnCl_2 (безводный)	10,0	

Посуда

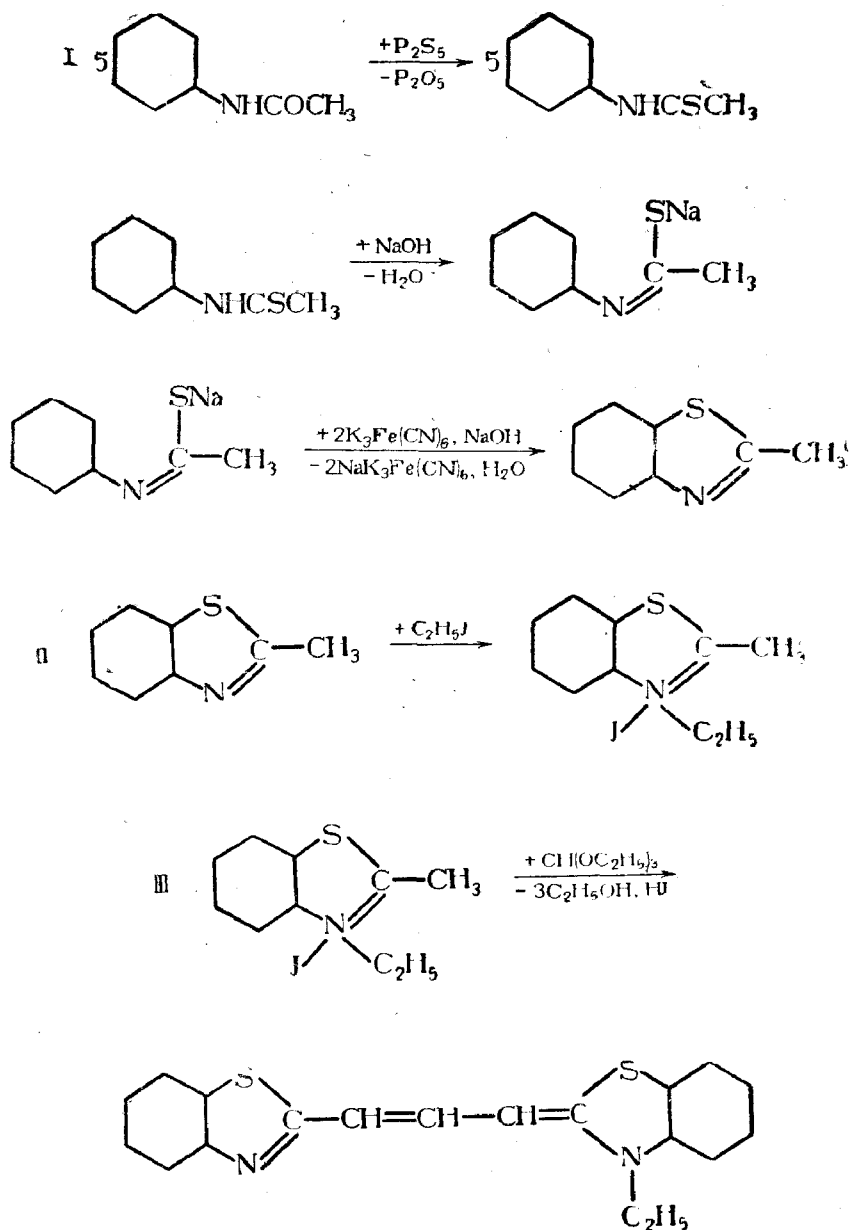
Стакан толстостенный (200)
Капельная воронка
Воронка Бюхнера

Продолжительность 4—5 час.

7 г 4-аминодиметиланилина и 6 г диметиланилина растворяют в стакане в 40 мл HCl (1,19), разбавленной таким же количеством воды. При охлаждении льдом и энергичном размешивании механической мешалкой в полученный раствор медленно вливают из капельной воронки раствор 10 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды. По окончании реакции окисления к смеси прибавляют раствор 10 г ZnCl_2 в 20 мл воды, причем выделяются, особенно при потирании стеклянной палочкой, красивые кристаллы двойной цинковой соли красителя. Через полчаса кристаллы отсасывают, промывают сначала холодной водой, затем спиртом и, наконец, эфиром.

Выход: сухой соли 10—12 г (50—60%).

105. Цианиновый краситель 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниид
М. в. 336



Исходные материалы		Посуда	
	г	мл	
Ацетанилид	40,5		Стакан фарфоровый (150)
P ₂ S ₅	24,8		Ступка
K ₃ [Fe(CN) ₆]	100,0		Аппарат Киппа (для CO ₂)
NaOH	45,0		Банка стеклянная (1000)
Эфир		250,0	Делительная воронка
K ₂ CO ₃ (безводный)	10,0		Прибор для перегонки с паром
Иодистый этил	10,0		Колбы круглодонные (50 и 100)
Бензол		50,0	Холодильник шариковый
Уксусный ангидрид		10,0	Воронка Бюхнера
Ортомуравьиный эфир	3,0		
Спирт		10,0	

Продолжительность 4—4,5 дня

1) Получение 2-метилбензтиазола

а) Тиацетанилид. В фарфоровый стакан помещают растертую в тонкий порошок смесь 40,5 г ацетанилида и 24,8 г P_2S_5 и нагревают на кипящей водяной бане при непрерывном размешивании стеклянной палочкой до полного растворения массы и перехода окраски ее от светло-коричневой к шоколадной. Плав выливают в фарфоровую ступку и после охлаждения растирают с 100 мл раствора NaOH (8%). Массу отсасывают, а остаток выщелачивают еще 2 раза свежим раствором NaOH (8%) (по 100 мл). Соединенные щелочные вытяжки, содержащие образовавшийся тиацетанилид, подкисляют разбавленной H_2SO_4 до появления слабой мути, избегая разогревания, и затем осаждают продукт пропусканьем струи CO_2 . Выделившийся в виде слегка желтоватого порошка тиацетанилид отделяют фильтрованием, промывают водой и сушат. Т. п. 74—76°.

Выход: 27—29,5 г (60—65%).

б) 2-Метилбензтиазол. В стеклянную банку, снабженную мешалкой, помещают раствор 100 г $K_3[Fe(CN)_6]$ в 400 мл воды и охлаждают его льдом до 5°. К раствору при размешивании приливают в течение 1 часа профильтрованный раствор 22,7 г тиацетанилида и 18 г NaOH в 225 мл воды (температура смеси не выше 10°). Смесь оставляют на ночь, после чего экстрагируют образовавшийся 2-метилбензтиазол 150 мл эфира (в три приема). Эфир отгоняют, а остаток перегоняют с водяным паром. Перегоняющийся в виде масла 2-метилбензтиазол отделяют в делительной воронке от водного слоя, а последний экстрагируют 2 раза 50 мл эфира. Масло присоединяют к эфирной вытяжке, которую сушат 10 г безводного K_2CO_3 . Эфир отгоняют на водяной бане и остаток перегоняют под вакуумом, собирая фракцию 108—109° при 10 мм (150° при 40 мм).

Выход: 11,2 г (50%).

2) Получение иодэтилата 2-метилбензтиазола

7,5 г свежеперегнанного 2-метилбензтиазола и 7,8 г иодистого этила нагревают 10 час. на кипящей водяной бане в круглодонной колбе (50), соединенной с хорошо действующим обратным холодильником. К закристаллизовавшейся массе прибавляют еще 2 г иодистого этила и нагревают еще 10 час. После этого содержимое колбы обрабатывают при нагревании на кипящей водяной бане 25 мл бензола (в два приема), осадок иодметилата 2-метилбензтиазола отделяют фильтрованием, промывают 15 мл бензола и сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 50—70°. Т. п. 188—190°

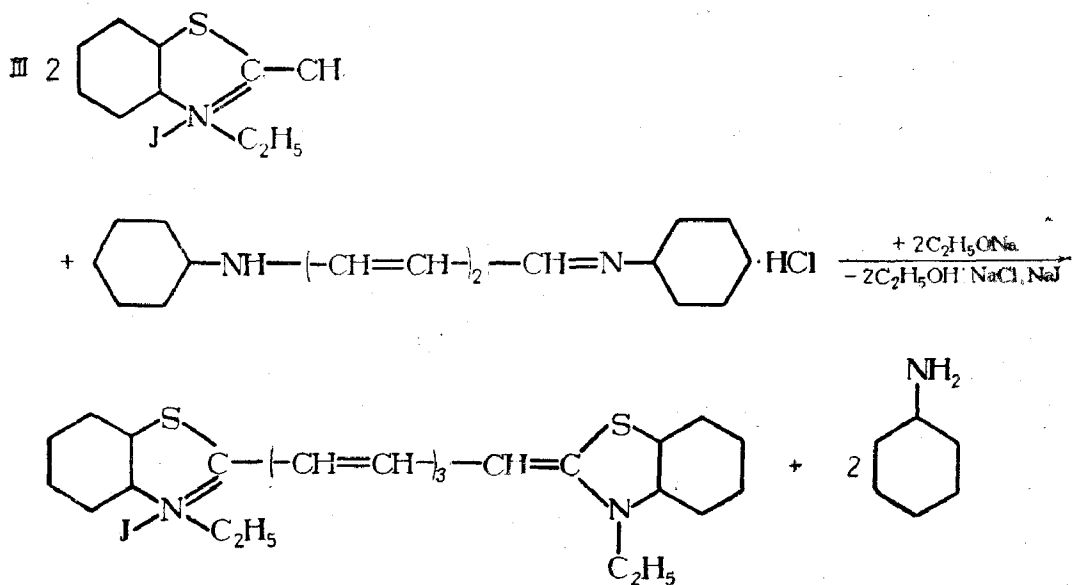
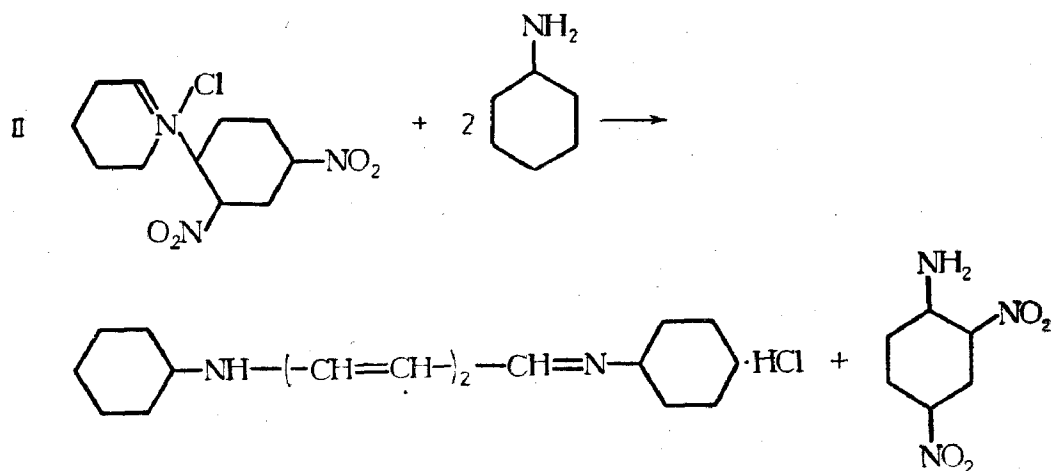
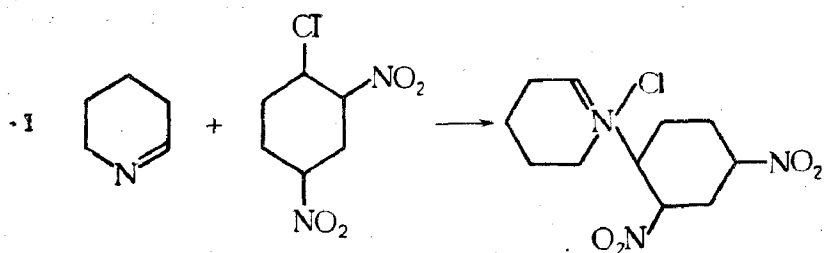
Выход: 10,7 г (70%).

3) Получение красителя

Смесь 3 г иодэтилата 2-метилбензтиазола, 10 мл уксусного ангидрида и 3 г ортомуравьиного эфира нагревают 1 час при 140° в круглодонной колбе (100) с обратным холодильником на масляной бане. Жидкость окрашивается в фиолетовый цвет и выделяется кристаллический осадок. По охлаждении осадок отсасывают, промывают 10 мл спирта, 50 мл воды, 5 мл спирта и сушат в эксикаторе над $CaCl_2$. Т. п. 262°.

Выход: 2 г (ок. 80%).

106. Цианиновый краситель 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианиниидид
М. в. 544



Исходные материалы			Посуда	
	г	мл		
2,4-Динитрохлорбензол	10,0		Колбы круглодонные	
Пиридин	8,0		(100 и 200)	
Спирт (абсолютный)		145,0	Стакан (500)	
Эфир		350,0	Холодильник шариковый	
Ацетон		410,0	Воронка Бюхнера	
Анилин	10,0			
Натрий	0,3			
Спирт метиловый		20,0		

Продолжительность 8 час.

1) Получение хлординитро-(2,4)-фенилата пиридина

В круглодонную колбу (200) с обратным холодильником загружают 10 г динитрохлорбензола и 8 г высушенного над ВаО пиридина. Смесь при частом взбалтывании нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане причем получается светлоричневая твердая масса, которую растворяют при кипячении в 80 мл абсолютного спирта. Раствор охлаждают до 60° и осадок отсасывают. К фильтрату прибавляют 250 мл эфира и выделившийся продукт присоединяют к основной массе. Вещество на фильтре промывают 100 мл ацетона и 50 мл эфира и высушивают при 50—60°. Т. п. 180—200° (с разложением) в зависимости от скорости нагревания.

Выход: 11,9—12,2 г (85—87%).

2) Получение хлоргидрата дианила глутаконового альдегида

В круглодонной колбе (100) с обратным холодильником смешивают 10 г хлординитро-(2,4)-фенилата пиридина с 10 г анилина и 20 мл спирта. Смесь нагревают при взбалтывании 10—15 мин. на кипящей водяной бане. К образовавшейся густой массе красного цвета прибавляют 50 мл ацетона, горячий продукт отсасывают, тщательно промывают 250 мл кипящего ацетона (в шесть приемов) и высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Т. п. 137—141° (с разложением).

Выход: 10,2 г (90%).

3) Получение красителя

3 г иодэтилата 2-метилбензтиазола (см. синтез № 105 стр. 202) и 1,7 г хлоргидрата дианила глутаконового альдегида растворяют в круглодонной колбе (100) в 33 мл абсолютного спирта при нагревании на водяной бане с обратным холодильником. К кипящему раствору прибавляют при встряхивании раствор 0,3 г натрия в 8 мл абсолютного спирта.

Жидкость кипятят 2 мин. причем она окрашивается в сине-зеленый цвет и выделяются бронзовые или зеленые кристаллы красителя. После охлаждения осадок отсасывают, промывают последовательно 10 мл ацетона, 50 мл воды, 20 мл кипящего метилового спирта и 50 мл эфира и высушивают в эксикаторе над CaCl_2 . Т. п. 200—206° (с разложением).

Выход: 1,5 г (ок. 49%).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Методики крашения красителями различных групп

Предлагаемые ниже методики крашения, не являясь строго классическими, с одной стороны, и не претендуя на полную универсальность, с другой, тем не менее дают возможность исследователю, получившему тот или иной краситель, провести самостоятельно его опробование и сделать предварительное заключение об его качестве.

Компетентное же и полное заключение о красителях может дать только опытный колорист, подвергший краситель всестороннему изучению в различных условиях крашения, под чем подразумевают различные вариации длительности процесса крашения, длины ванны, температуры, количества и качество добавляемых солей и кислот и пр.

Приводимые ниже режимы крашения следует рассматривать лишь как некие средние условия, дающие возможность оценить прежде всего чистоту полученного красителя, чрезвычайно резко сказывающуюся на цвете выкраски (чистый или тупой оттенок).

I. Крашение хлопка прямыми (субстантивными) красителями

Предварительно замоченные образцы отбеленной хлопчатобумажной ткани или пряжи (5 г) опускают в красильную ванну, в которой и красят 10 мин. при комнатной температуре (длина ванны 1:30, выкраски 3—4%-ные). Ванну в течение 20 мин. доводят до 96—98° и в нее постепенно прибавляют NaCl (20% от объема). Крашение продолжают при указанной температуре еще 30 мин., образцы вынимают, промывают несколько раз холодной водой, отжимают, сушат и гладят.

В процессе крашения образцы окрашиваемой ткани периодически помешивают.

II. Крашение хлопка основными красителями

5 г хлопчатобумажной отбеленной замоченной ткани пропитывают 1 мин. при 30—35° раствором таннина (0,5%), после чего отжимают на плюсовке до привеса 100% (образец после отжима должен весить 10 г) и тщательно равномерно подсушивают. Затем ткань опускают на 15—20 сек. в раствор рвотного камня (0,25%), хорошо промывают и погружают в красильную ванну (длина 1:50). Краситель (0,5% от веса ткани) в виде раствора, во избежание неравнокости в окраске (образование тройного лака таннин + рвотный камень + основной краситель идет очень быстро), вносят в ванну в четыре-пять приемов при тщательном размешивании ванны и образца. Крашение первоначально ведут 10—15 мин. на холоду, затем на водяной бане, температуру которой в течение часа постепенно поднимают до кипения. Затем образец вынимают, промывают водой, сушат и гладят.

III. Крашение хлопка сернистыми красителями

В фарфоровый стакан наливают раствор NaOH (10%) в количестве, соответствующем 10—15% NaOH от веса окрашиваемого беленого волокна ткани или пряжи. Навеску красителя (10—15% от веса волокна) помещают в этот же стакан и тщательно размешивают со щелочью. К смеси приливают рассчитанное количество раствора Na_2S (10%) (10—15% от веса волокна) и при помешивании нагревают до кипения до полного растворения красителя. После этого ванну доводят водой до длины 1:50 и добавляют NaCl (35—40% от веса волокна). В приготовленной таким образом ванне образец красят при помешивании 45 мин. при 85—90°, затем его переносят в стакан с холодной водой, прополаскивают и, дав 10—15 мин. повисеть на воздухе, снова промывают холодной водой, сушат и гладят.

IV. Крашение хлопка индиго и индигоидными красителями

1 г индиго в порошке (или другого индигоидного красителя) тщательно замешивают в ступке с 2,5 мл раствора NaOH (28%) и постепенным добавлением 100 мл горячей воды все смывают в коническую колбу. При 50° и хорошем помешивании добавляют 1—1,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и дают стоять 30 мин., пока индиго не растворится и не образуется раствор (куб) желтого цвета. Полученный куб вливают в 1,5 л воды, в которую добавляют 1 мл раствора NaOH и 0,1—0,2 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. В красильный раствор опускают образец отваренного и отбеленного миткала, выдерживают 10 мин. и затем оставляют висеть на воздухе 20 мин. Так проводят до пяти погружений.

Окрашенный образец промывают вначале подкисленной, а затем обыкновенной водой и гладят.

V. Крашение хлопка кубовыми антрахиноновыми красителями

0,1 г красителя затирают с 1 мл раствора NaOH (40%) и прибавляют 100 мл воды с 0,5—0,6 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Перевод красителя в лейкосоединение проводят в течение 20—25 мин. при 60—70°, после чего охлаждают и в полученный куб закладывают смоченный и отжатый образец (2,5 г) беленой ткани или пряжи. Крашение проводят 5 мин. на холоду и 5 мин. при 50°. Затем образец тщательно промывают в воде, дают повисеть на воздухе, сушат и гладят.

VI. Крашение хлопка с последующим диазотированием и сочетанием на волокне

0,15 г NaNO_2 растворяют в 10 мл воды и при охлаждении до 0—2° смешивают с 4 мл HCl (5%) в 85 мл воды. В этом растворе 20 мин. обрабатывают 5 г ткани или пряжи, окрашенной диазотировочным красителем. Образец промывают ледяной водой и погружают на 20 мин. в ванну для сочетания. Затем образец промывают водой, сушат и гладят.

1) Рецепт ванны для сочетания с 2-нафтолом

0,03 г 2-нафтола и 0,5 мл раствора NaOH (20%) растворяют в 20 мл воды (можно горячей, потом охладить льдом).

2) Рецепт ванны для сочетания с 2,4-толуилендиамином

10 мл раствора 2,4-толуилендиамина (8 г/л) доводят водой до 90 мл и затем охлаждают.

VII. Крашение шерсти кислотными азокрасителями

Навеску красителя (3—4% от веса окрашиваемой шерсти) растворяют в теплой воде, количество которой должно отвечать длине ванны 1:60, и добавляют Na_2SO_4 (15% от веса окрашиваемой шерсти). Раствор подогревают до 50° и опускают в него хорошо смоченную в теплой воде ткань.

После крашения в течение 25 мин. в красильную ванну вводят небольшими порциями рассчитанное количество раствора H_2SO_4 (10%) (4% от веса окрашиваемой шерсти), причем во время добавки кислоты волокно необходимо из красильной ванны извлекать. Затем кипятят еще 20 мин., извлекают шерсть из красильной ванны, отжимают, промывают водой, сушат и гладят.

VIII. Крашение шерсти с последующим хромированием

Крашение образца шерсти проводят в условиях обычного крашения шерсти кислотными красителями (см. п. VII). Затем добавляют в ванну $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3% от веса шерсти), кипятят 30 мин., промывают, сушат и гладят.

IX. Крашение шелка основными красителями

Навеску красителя (1—2% от веса окрашиваемого шелка) растворяют в воде, которой берут в 50 раз больше веса образца окрашиваемого шелка (длина ванны 1:50) и добавляют уксусную кислоту (30%) (1 г на 1 л красильного раствора).

Крашение начинают при 30°. В течение 30 мин. температуру ванны поднимают до 80° и красят 30 мин. при этой температуре.

Окрашенный материал промывают холодной водой и оживляют в течение 10 мин. в разбавленном растворе уксусной кислоты (4 мг 30%-ной кислоты в 1 л) при температуре 30° и длине ванны 1:50. Образец тщательно отжимают, сушат и гладят.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азин для красителя сернистый коричневый К 162
 Азиновые красители 155 сл.
 Азобензол 36
 Азокрасители 108 сл.
 Азоксibenзол 35
 Азосоставляющая, контроль присутствия 109
 Азотол А 72
 2,2'-Азотолуол 89
 Азофлавин ФФ 123
 Акридиновый желтый 198
 Алголевый желтый БЖ 184
 Ализарин 173
 Ализариновый желтый 110
 Ализариновый каштановый 176
 Ализариновый оранжевый 175
 Ализариновый синий БС 177
 Ализаринсафиролю Б 179
 Ализаринсафиролю СЕ 179
 Ализаринцианин зеленый Г 181
 Алкилирования реакция 97 сл.
 Аминоазобензол 78
 3-Аминоализарин 176
 2-Аминоантрахинон 48
 Амино-Г-кислота 18
 Аминогруппа, реакция образования 34 сл.
 Амино-И-кислота 18
 1-Амино-2-нафтол 44
 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота 20
 1-Амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислота 50, 51
 1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота 95
 1,4-Аминонафтол 45
 2-Амино-5-нафтол-7-сульфокислота 97
 2-Амино-8-нафтол-6-сульфокислота 96
 2-Амино-4-нитроанизол 42
 1-Амино-5-нитронафталин 46
 2-Аминопиридин 43
 4-Аминосалициловая кислота 38
 4-Аминофенол 38
 Ангидрид фталевый 54
 Ангидроформальдегиданилин 80
 Анизол 87, 97
 Аниол диазочерный БХ 127
 Аниол фиолетовый Н 128
 Аниол черный Е 139
 Анилид 2,3-оксинафтойной кислоты 72
 Анилин 34
 Анилиновый голубой 147
 Анилиновый синий 147
 Антрагаллол 175
 Антрахиловая кислота 76
 Антрахинон 58, 81, 82
 Антрахинон-2,1-акридон 186
 Антрахинон-1-анилидо-2-карбоновая кислота 186
 Антрахинон-1-сульфокислота 21
 Антрахинон-2-сульфокислота 22
 Антраценовый коричневый 175

Антраценовый синий 178
 Аурамин 141
 Аценафтентиафтениндиго 195
 Ацетанилид 100
 N-Ацетил-1,4-фенилендиамин 42
 Ацилирования реакция 97 сл.
 Аш-кислота 95
 „Базис“ 130
 Бенгальская роза 151
 Бензантрон 83
 Бензидин 73
 Бензилиденанилин 75
 1,2-Бензоилбензойная кислота 81
 Бензойная кислота 59
 Бензол 84
 Бензонафтол 99
 Бензопурпурин 4Б, 125
 Бензолсульфокислота 13
 Бензофлавин 199
 1,4-Бензохинон 52
 Бордо АТ 119
 Бромбензол 60
 Броминдиго 192
 1-Бромнафталин 65
 2-Бромтолуол 86
 Виктория голубая Б 148
 Виридон 103
 Восстановления реакция 34 сл.
 Высаливание 109
 Высушивание 11
 Галламиновый синий 158
 Галлеин 152
 Галлоцианин 157
 1,2,4,5,6,8-Гексаоксидантрахинон 178
 Гелиантин 112
 Гидразобензол 36
 Гидрокориичная кислота 37
 Гидроцианкарбодифенилимид 189
 Г-кислота 17
 Глубокий черный 141
 Диазоаминобензол 88
 Диазотирование 108
 Диазотирования реакция 84 сл.
 4-Диазофенол-2-сульфокислота 90
 1,5-Диаминоантрахинон 49
 Диаминовый коричневый 130
 Диаминовый красный Ф 131
 Диаминовый черный РО 129
 4,4'-Диаминодифенил 73
 Дианизидин 74
 Диарилметановые красители 141 сл.
 2,2'-Диметилазобензол 89
 Диметиланилин 98
 2,4-Динитроанизол 64
 2-4-Динитроанилин 62

1,5-Динитроантрахинон 31
 1,3-Динитробензол 23
 1,5-Динитронафталин 28
 1,8-Динитронафталин 28
 2,4-Динитронафтол-1 105
 2,4-Динитро-4'-оксидифениламин 171
 2,4-Динитрозорезорцин 103
 4,4'-Динитростильбен-2,2'-дисульфокислота 53
 2,4-Динитрофенол 92
 2,4-Динитрохлорбензол 27
 1,3-Диоксибензол 92
 5,8-Диокси-1,4-нафтохинон 55
 1,3-Диокси-2,4,6-трибромбензол 63
 Дисазокрасители 124 сл.
 5,5'-Дисульфокислота индиго 192
 Дитиосалициловая кислота 89
 Дифениламин 100
 Дифеновая кислота 57
 Дифенилметановые красители 141 сл.
 N-Диэтил-3-аминофенол 93
 Диэтиланилин-3-сульфокислоты натриевая соль 93
 3,3'-Диэтилтиакарбозианиниодид 202
 3,3'-Диэтилтиатрикарбозианиниодид 204

Желтый Марциуса 105

Запекание 164

Зеленый Биндшедлера 201

Изатин 55

α-Изатинанилид 190

И-кислота 97

Иммедиалевый желтый Д 164

Иммедиалевый черный 171

Индантрен голубой РС 183

Индантрен красный РК 185

Индантреновый желтый ЖК 184

Индиго (по Байеру) 187

Индиго (по Гейману) 191

Индиго (по Зандмейеру) 187

Индигоидные красители 187 сл.

Индигокармин 192

Индоанилин 162, 168, 170

Индотолундин 168

Индулин 163

Иодбензол 86

Иодэтилат 2-метилбензтиазола 203

Карбостирил 79

Катиген коричневый 2Р 165

Кислота

Невиль-Винтера 71

Шеффера 16

γ-кислота 96

Кислотные красители ряда антрахинона 173 сл.

Кислотный бордо 119

Кислотный голубой 121

Кислотный красный С 117

Кислотный метаниловый желтый 110

Кислотный оранжевый 111

Кислотный сине-черный 132

Кислоты Клеве 47

Конго красный 124

Конденсации реакция 67 сл.

Коричная кислота 69

Красители

азиновые 155 сл.

дифенилметановые 141 сл.

индигоидные 187 сл.

кислотные ряда антрахинона 173 сл.

ксантеновые 148 сл.

Красители

кубовые ряда антрахинона 182 сл.

оксазиновые 155 сл.

протравные ряда антрахинона 173 сл.

различных классов 197 сл.

сернистые 164 сл.

стильбеновые 106 сл.

тиазинового 155 сл.

триарилметановые 141 сл.

фталеиновые 148 сл.

Красный прочный 116

Красный стрептоцид 120

Крашение

хлопка 206 сл.

шелка 208

шерсти 208

Кристаллический фиолетовый 146

Ксантеновые красители 148 сл.

Ксантон 77

Кубовые красители ряда антрахинона 182 сл.

Кубовый красный КХ 185

Кубовый синий О 183

Кубовый темносиний О 182 ;

Лейкоиндиго (диацетильное производное) 196

Лейкотроп 84

Малахитовый зеленый 142

2-Метил-3-амино-6-оксидифеназин 162

2-Метилантрахинон 82, 83

2-Метилбензтиазол 203

Метиленовый голубой 159

Метиленовый зеленый Б 160

Метиленовый серый 158

Метилловый красный 115

Метилловый оранжевый 112

Метилловый фиолетовый 145

Метилловый эфир 2-нафтола 99

Моноазокрасители 110 сл.

Монохлоруксусная кислота 61

Морской голубой 167

Нафтазарин 55

1,5-Нафталиндисульфокислота 16

1-Нафталинсульфокислота 15

2-Нафталинсульфокислота 15

1,3,6-Нафталинтрисульфокислота 17, 51

1-Нафтиламин 44

2-Нафтиламин 80

1-Нафтиламин-6-сульфокислота 47

1-Нафтиламин-7-сульфокислота 47

2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислота 18

2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота 18, 19

Нафтиламиновый черный Д 133

Нафтионовая кислота 19

Нафтол AS 72

1-Нафтол 94, 95

2-Нафтол 94

2-Нафтол-3,6-дисульфокислота 17

2-Нафтол-6,8-дисульфокислота 17

Нафтоловый желтый С 105

Нафтоловый сине-черный АТ 10Б 132

Нафтоловый синий 156

1-Нафтол-4-сульфокислота 71

2-Нафтол-6-сульфокислота

α-Нафтохинон 54

β-Нафтохинон 53

1,2-Нафтохинон 53

1,4-Нафтохинон 54

Невиль-Винтера кислота 71

Неролин 99

Нигрозин 163

3-Нитроализарин 175
 2-Нитроанизол 66
 3-Нитроанилин 41
 4-Нитроанилин 27
 4-Нитроацетанилид 27
 3-Нитробензойная кислота 26
 4-Нитробензойная кислота 51
 Нитробензол 22
 1-Нитро-3-бромбензол 63
 Нитрования реакция 22 сл.
 Нитрозиования реакция 31 сл.
 Нитрозобензол 59
 4-Нитрозодиметиланилин 31
 N-Нитрозодифениламин 33
 Нитрозокрасители 10 сл.
 N-Нитрозометиланилин 32
 1-Нитрозо-2-нафтол 103
 2-Нитрозо-1-нафтол 33
 4-Нитрозо-1-нафтол 33
 4-Нитрозофенол 32
 Нитрокрасители 10 сл.
 1-Нитронафталин 28
 1-Нитронафталин-6-сульфокислота 47.
 1-Нитронафталин-7-сульфокислота 47.
 1-Нитро-3,6,8-нафталинтрисульфокислота 31,
 51
 2-Нитротолуол 25
 4-Нитротолуол 25
 4-Нитротолуол-2-сульфокислота 14
 1,2-Нитрофенол 24
 1,4-Нитрофенол 24
 3-Нитрофталева кислота 29
 4-Нитрофталева кислота 29
 4-Нитрофталмид 30
 1,2-Нитрохлорбензол 24
 1,4-Нитрохлорбензол 24

 Окисления реакция 51 сл.
 Оксазиновые красители 155 сл.
 4-Оксибензойная кислота 68
 3-Окситионафтен-2-индолиндиго 194
 1-Оксихинолин 79
 Оранжевый 25 111
 Основание 16
 примулиновое 197
 тетрааминодитоллилметана 198
 Шиффа 75
 Основной коричневый 135
 Основной синий 2К 155
 Основной яркозеленый 143
 Отсасывание 11

 Парафуксин 144
 Перегруппировки реакция 67 сл.
 Пикраминная кислота 43
 Пикриновая кислота 104
 Пиронин 154
 Примулин 197
 Примулиновое основание 197
 Проба на вытек 109
 Протравные красители ряда антрахиона
 173 сл.
 Прочный красный НС 117
 Прямой диазочерный С 127
 Прямой желтый 106
 Прямой зеленый 136
 Прямой коричневый ДЗГ 137
 Прямой коричневый ЖХ 137
 Прямой синий 125
 Прямой фиолетовый 128
 Прямой черный З 139
 Пунцовый кристаллический 6Р 118
 Пурпурин 174

Реакция

алкилирования 97 сл.
 ацилирования 97 сл.
 введения галоида 60 сл.
 восстановления 34 сл.
 диазотирования 84 сл.
 замещения галоида на другие группы
 60 сл.
 конденсации 67 сл.
 нитрозиования 31 сл.
 нитрования 22 сл.
 образования аминогруппы 34 сл.
 образования фенольного гидроксиды 91
 окисления 51 сл.
 перегруппировки 67 сл.
 среды, определение 12
 сульфирования 13 сл.
 Резорцин 52
 Резорциновый зеленый 103
 Р-кислота 17
 Родамин С 153
 Руберол 120

 Салициловая кислота 67, 68
 Салициловый альдегид 70
 Сафранин Т 161
 Сернистый желтый 166
 Сернистый зеленый 169
 Сернистый коричневый К 165
 Сернистый синий 168
 Сернистый черный 172
 Сернистый яркоголубой 167
 Сернистый яркозеленый 170
 Сернистые красители 164 сл.
 Синий Мельдоля 155
 Солнечный желтый 106
 Сочетание 109
 Стилибеновые красители 106 сл.
 Сульфаниловая кислота 14
 Сульфирования реакция 13 сл.
 Сульфон кислотно-голубой АТБ 121

 Тартразин 200
 Тетрааминодитоллилметана основание 198
 Тиазинные красители 155 сл.
 "Тиоамид" 190
 Тиоацетанилид 203
 α-Тиоизатин 190
 Тиоиндиго красный С 193
 Тиоиндиго шарлах 195
 Тиокарбанилид 188
 2-Тионафтен-3-индолиндиго 95
 2-Тионафтен-2'-аценафтилендиго 195
 Тиосалициловая кислота 49
 Толидин 74
 4-Толуидин 40
 2-Толуилбензойная кислота 82
 Триарилметановые красители 141 сл.
 2,4,6-Трибромрезорцин 63
 2,4,6-Трибромфенол 64
 2,4,6-Тринитрофенол 104
 1,2,3-Триоксидантрахион 175
 Трисазокрасители 136 сл.
 2,4,6-Трихлорфенол 65
 Тропеолин 113

 Фенантренхион 57
 Фенетол 98
 Фенилгидразин-4-сульфокислота 87
 Фенилгидроксиламин 35
 1,3-Фенилендиамин 40
 1-Фенилнафталин-8-сульфокислота 101
 Фенилпери-кислота 101

Фенилтетрааминодигидрофенилметан 200

Фенол 85, 91

4-Фенолсульфокислота 13

Фенолфталеин 148

Флуоресцеин 149

Форманилид 101

Фталевый ангидрид 54

Фталеиновые красители 148 сл.

Фталимид 76

Хинизарин 173

Хинолин 78

Хлопок, крашение 208 сл.

Хлорангидрид 1,5-нафталиндисульфокислоты 21

4-Хлоранилин 39

1-Хлорантрахинон 65

Хлорбензол 61, 85

Хлоргидрат дианила глутаконового альдегида 205

Хлординитро-(2,4)-фенилат пиридина 205

Хлористый диметилфенилбензиламмоний 84

Хризоидин 114

Хризофенин 107

Хромогрупповый 2Р 122

Церулеин 152

Шелк, крашение 208

Шерсть, крашение 208

Шеффера кислота 16

Шиффа основание 75

Эозин 150

Яркий желтый 107, 108