

Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей

*Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
«Химическая технология
органических красителей
и промежуточных продуктов»*

Под редакцией проф. А. В. ЕЛЬЦОВА



Ленинград. "ХИМИЯ"
Ленинградское отделение
1985

6П7 51

Л 125

УДК 667 28(07)

А в т о р ы: *Л. М. Быкова, А. В. Ельцов,
И. Я. Квитко, Л. П. Ковжина,
В. В. Шабуров, Т. Г. Шавва*

Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей: Учеб. пособие для вузов/Под ред. А. В. Ельцова.— Л.: Химия, 1985.— 352 с. ил.

Приведены методы синтеза современных марок красителей и промежуточных продуктов для них. В основу методик лабораторных синтезов положен опыт работы кафедр химико-технологических вузов и заводских лабораторий.

Предназначено студентам и преподавателям химико-технологических, химико-фармацевтических, текстильных вузов, а также работникам химических лабораторий промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов.

Библиогр. 14 назв. Ил. 107.

Рецензенты: 1. Кафедра технологии красителей МХТИ (зав. кафедрой проф. Б. И. Степанов)
2. Проф. М. А. Чекалин (НИОПиК)

*ЛИДИЯ МИХАЙЛОВНА БЫКОВА, АНДРЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЕЛЬЦОВ
ИЛЬЯ ЯКОВЛЕВИЧ КВИТКО, ЛИДИЯ ПАВЛОВНА КОВЖИНА
ВАЛЕРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ШАБУРОВ, ТАМАРА ГЕОРГИЕВНА ШАВВА*

Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей

Редактор *Л. Б. Мясникова*
Техн. редактор *Л. Ю. Щукина*
Корректор *Т. В. Казакова*

ИБ № 1537

Сдано в набор 24.10.84. Подписано в печать ~~06.03.85~~. М-27774. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 22,0. Усл. кр.-отт. 22,13. Уч.-изд. л. 25,37. Тираж 3800 экз. Зак. 348. Цена 1 р. Изд. № 2271

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия» Ленинградское отделение 191186, г. Ленинград, Д 186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

Л — 2803030000—076 76—85
050(01)—85

© Издательство «Химия», 1985

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум включает задачи по синтезу промежуточных продуктов и красителей, которые должны выполняться студентами специальности «Химическая технология органических красителей и промежуточных продуктов» за время обучения на 4-м и 5-м курсах специальных кафедр технологических вузов в соответствии с типовой программой обучения. Задачи практикума могут быть использованы в лабораториях по органическому синтезу студентами старших курсов вузов всех химических специальностей.

Основу практикума составляют наиболее типичные синтезы соединений ароматических и гетероароматических рядов, осуществляемые на производстве и рассматриваемые в курсах «Химия и технология промежуточных продуктов», «Химия и технология органических красителей». Проведение синтезов максимально приближено, насколько это возможно в студенческой лаборатории, к промышленным схемам.

Как известно, существующий ассортимент промежуточных продуктов создается таким образом, чтобы на его основе можно было получить конкретные красители, лекарственные препараты, вспомогательные вещества, мономеры для синтеза полимеров с экстремальными свойствами и т. д. В нашем практикуме задачи по получению промежуточных продуктов введены как составной элемент задач синтеза конечных продуктов — органических красителей. Последние сгруппированы по классам так, как это рекомендуется в известном учебнике Б. И. Степанова «Введение в химию и технологию органических красителей». Работу с практикумом надо проводить в тесной связи с этим учебником, а также с учебным пособием А. С. Эфроса и И. Я. Квитко «Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях», материал которых дает теоретическую базу для проведения описываемых синтезов.

Построение лабораторных синтезов красителей из простейших промежуточных продуктов позволяет студентам иметь наглядную схему последовательности превращений исходного сырья в конечный продукт и иллюстрирует органическую связь двух основных указанных выше специальных курсов. Такая структура лабораторного практикума дает возможность осуществления студентами последовательного синтеза ряда промежуточных продуктов, избираемого в зависимости от поставленной задачи. При этом синтез может быть прерван на любой завершенной стадии или продолжен вплоть до получения целевого красителя. Задачи синтеза промежуточных продуктов отражают весь набор методов и приемов химии ароматических соединений, изучаемых в указанных

курсах. Каждая задача синтеза красителя снабжена перечнем основных реакций получения промежуточных продуктов, включенных в методику, а в конце книги имеется указатель синтезов промежуточных продуктов, а также указатель по типу реакций.

За время, отведенное программой обучения на работу в практикуме, каждый студент обязан выполнить определенные задачи, число которых, однако, невелико, поэтому каждая пропись максимально полно разработана с тем, чтобы студент мог работать наиболее самостоятельно в рамках выполняемой задачи, заранее предвидя последующие операции и своевременно готовясь к их осуществлению. При этом, очевидно, неизбежны повторения в разных задачах описании операций, приборов и установок.

В зависимости от химических свойств получаемых соединений, их идентификация может проводиться по температурам плавления, значениям R_f , красителей — по электронным спектрам и т. д.

При проведении всех (без исключения) задач практикума должны приниматься специальные меры предосторожности, выполняться требования техники безопасности. В зависимости от специфики проведения работы или характера веществ эти требования определяются специальными инструкциями, которые и служат основой для организации безопасного проведения работ. Особого внимания требуют синтезы с использованием брома, цианурхлорида, цианида калия, diketena и других токсичных продуктов.

Задачи 1.1—4.8 составлены Л. М. Быковой, 8.1—8.8 и 10.1—11.4 А. В. Ельцовым и Т. Г. Шаввой, 5.1—5.33 и 9.1—9.4 И. Я. Квитко, 7.1—7.30 Л. П. Ковжиной и В. В. Шабуровым, 6.1—6.12 В. В. Шабуровым.

Авторы благодарят руководство НИОПиК за участие в обсуждении плана практикума и методик синтеза, рецензентов издания — проф. М. А. Чекалина и проф. Б. И. Степанова — за ценные деловые замечания при рецензировании рукописи, работников НИОПиК — за помощь в подборе методик синтезов, Т. М. Каширину и Т. Н. Петрову — за техническую работу по составлению подготовительных материалов для рукописи, М. В. Флоринскую и В. Н. Багал — за снятие спектров красителей. Любые замечания по лабораторному практикуму будут приняты с благодарностью.

А. В. Ельцов

Сокращения, использованные в книге

конц — концентрированная(ый)
разл. — разлагается
БК — бумага Коинго
УБ — универсальная индикаторная бумага
ЛБ — лакмусовая бумага
ТБ — тиазоловая бумага
БЖБ — бриллиантовая желтая бумага
ИКБ — иодкрахмальная бумага
ФФБ — фенолфталеиновая бумага
СБ — свинцовая бумага

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

1.1. ЦИАНИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ

Иодид 3-Этил-2[3-(3-этил-2-бензотиазолиниден)-1-пропенил] бензотиазолия

$C_{17}H_{21}IN_2S_2$

M 444

Нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, ацетилирование, сульфуризация, гетероциклизация, кватернизация, конденсация

Темно-красный порошок; хорошо растворяется в метаноле, этаноле, уксусной кислоте и других органических растворителях; оптический сенсibilизатор.

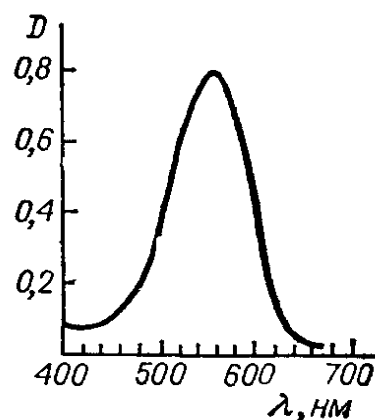
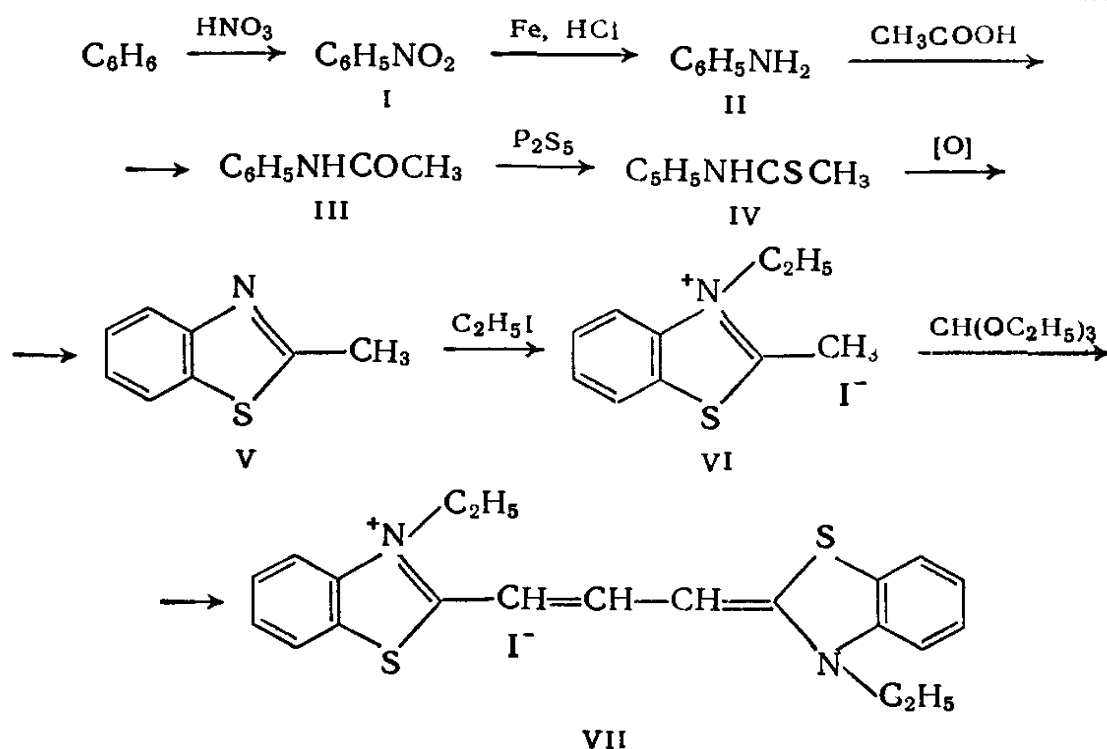


Рис. 1.1.



Нитробензол (I). Предварительно готовят: а) 90 г нитрующей смеси (35—36 % HNO_3 , 52—53 % H_2SO_4 , 11—13 % воды); б) 100 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 40 мл бензола, при перемешивании добавляют по каплям нитрующую смесь с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше $45^\circ C$. Массу размешивают 2 ч, постепенно поднимая температуру до $70^\circ C$, затем прекращают нагревание и продолжают перемешивать, пока температура самопроизвольно не поинизится до комнатной. Смесь переносят в делительную воронку на

200 мл и разделяют слои. Верхний (нитробензольный) слой промывают сначала небольшим количеством воды (≈ 30 мл), затем 100 мл раствора Na_2CO_3 (порциями по 30—35 мл) и опять водой (порциями по 30 мл, всего 150 мл) до нейтральной реакции по ЛБ.

Собирают установку для перегонки при атмосферном давлении, состоящую из перегонной колбы на 150 мл, короткого (≈ 2 см) дефлегматора, прямого воздушного холодильника, аллонжа и приемника. Перегонную колбу помещают в сплав Вуда, установленный над газовой горелкой. Сырой нитробензол переносят в колбу и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 208—210 °C.

Выход 55—58 г (90—95 %). Светло-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля; растворяется в метаноле, этаноле, эфире, бензоле, ацетоне; R_f 0,42 на силуфолe (четыреххлористый углерод).

Анилин (II). Трехгорлую колбу на 300 мл с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 90 г мелких чугунных стружек, 130 мл воды и 10 мл конц. HCl . Для протравки железа смесь кипятят 5 мин. При хорошем перемешивании к кипящей массе по каплям приливают 45 мл нитробензола (25—30 мин) и кипятят ≈ 3 ч. Восстановление считают оконченным, если из холодильника вытекает бесцветный дистиллят или если капля реакционной массы, нанесенная на фильтровальную бумагу, образует бесцветный вытек. В массу небольшими порциями вносят $\approx 6,5$ г Na_2CO_3 (до $\text{pH} \approx 9$).

Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. Реакционную массу переносят в колбу и отгоняют с паром анилин до появления прозрачного дистиллята (≈ 300 мл). Анилин высаливают из дистиллята при перемешивании палочкой мелким NaCl , добавляя на каждые 100 мл жидкости 20 г соли. Всю массу переносят в делительную воронку на 500 мл, отделяют анилин, помещают его в колбу на 50—100 мл с притертой пробкой, добавляют несколько кусочков твердого NaOH и оставляют на ночь. Собирают установку для перегонки при атмосферном давлении с перегонной колбой на 50 мл (см. синтез нитробензола). Анилин помещают в колбу, добавляют 0,1 г цинковой пыли и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 182—184 °C.

Выход 35—37,4 г (85—90 %). Бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом, темнеет при действии света и воздуха; т. кип. 184,4 °C при атмосферном давлении, 102 °C при 6,8 кПа, 92 °C при 4,4 кПа, 68,3 °C при 1,33 кПа; R_f 0,48 на силуфолe (хлороформ); хорошо растворяется в метаноле, этаноле, эфире, ацетоне, жирах; растворяется в воде (до 5 %), хранят в темном сосуде с притертой пробкой.

Ацетанилид (III). Двухгорлую круглодонную колбу на 250 мл с термометром и дефлегматором длиной ≈ 25 см помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Дефлегматор соединяют

с прямым холодильником и снабжают вторым термометром. Вводят 35 мл свежеперегнанного анилина и 40 мл уксусной кислоты. Смесь нагревают до 105°C и выдерживают 3 ч. Затем температуру медленно поднимают и отгоняют смесь уксусной кислоты в водой со скоростью ≈ 5 мл/ч (температура в парах $103\text{—}105^{\circ}\text{C}$). Когда температура реакционной массы поднимется до 180°C (температура в парах 115°C), отгонка уксусной кислоты почти прекращается (≈ 6 ч). Суммарно отгоняется около 20 мл дистиллята. Куб, представляющий собой светло-желтую жидкость, горячим выливают в коническую колбу на 500 мл, содержащую 100 г мелкоизмельченного льда, добавляют 100 мл холодной воды, перемешивают от руки круговыми движениями колбы и дают отстояться 5—10 мин. Затем осторожно сливают раствор с выпавшего осадка, последний отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают на фильтре пять раз холодной водой порциями по 50—60 мл, еще раз отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 47—48 г (93—95 %). Серый порошок; т. пл. $110\text{—}113^{\circ}\text{C}$; после перекристаллизации из 1 л воды с добавкой активного угля получают 40 г бесцветного кристаллического порошка с т. пл. 114°C ; R_f 0,82 на силуфол (этилацетат), 0,29 (бутилацетат); растворяется в метаноле, этаноле, эфире, ацетоне, хлороформе, горячей воде; плохо растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле.

Тиацетанилид (IV). Предварительно готовят: а) 200 мл 8 %-ного раствора NaOH ; б) наполняют подушку углекислым газом (из баллона); в) в фарфоровой ступке тщательно растирают в порошок 20,5 г ацетанилида и 12,4 г P_2S_5 .

Стакан на 200 мл закрепляют в кольце и помещают в водяную баню, установленную над газовой горелкой, загружают смесь 20,5 г ацетанилида и 12,4 г P_2S_5 . Периодически перемешивая массу стеклянной палочкой, нагревают ее на водяной бане до полного растворения веществ ($\approx 60^{\circ}\text{C}$), цвет смеси при этом меняется от светло-коричневого до шоколадного. Жидкую массу выливают в фарфоровую ступку на 200 мл, охлаждают на воздухе, добавляют 50 мл 8 %-ного раствора NaOH и растирают смесь пестиком в растворе щелочи. Щелочной экстракт декантируют с осадка. Осадок еще 2—3 раза обрабатывают 50 мл 8 %-ного раствора щелочи, каждый раз удаляя жидкость декантацией. Конец выщелачивания определяют по отсутствию помутнения при подкислении пробы щелочного раствора разбавленной HCl .

Стакан на 500 мл укрепляют в кольце, снабжают мешалкой и стеклянной трубкой, доходящей до дна стакана, конец которой соединен с подушкой, наполненной углекислым газом. В стакан помещают объединенные щелочные экстракты тиацетанилида. При перемешивании добавляют ≈ 270 мл 5 %-ной HCl до появления в растворе слабой мути, затем, пропуская через смесь струю углекислого газа, осаждают тиацетанилид. Конец осаждения определяют по отсутствию осадка в отфильтрованной пробе

раствора, через которую вновь пропущен ток углекислого газа. Тиоацетанилид отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (порциями по 30—35 мл, всего 100 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе при комнатной температуре или в вакуум-эксикаторе над безводным CaCl_2 .

Выход 13,5—15 г (60—65 %). Светло-серый порошок; т. пл. 74—76°C; не растворяется в воде, кислотах; хорошо растворяется в щелочах.

2 Метилбензотиазол (V). Предварительно растворяют 11,3 г тиоацетанилида и 9 г NaOH в 120 мл воды. Если раствор получается мутным, его фильтруют.

В трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 200 мл воды и 50 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перемешивают до полного растворения. Затем колбу помещают в ледяную баню, охлаждают раствор до 5°C и при перемешивании приливают к нему по каплям щелочной раствор тиоацетанилида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10°C (30—40 мин). При этой температуре массу перемешивают 2 ч и оставляют на ночь.

Реакционную смесь переносят в делительную воронку на 500 мл и экстрагируют выделившееся масло 150 мл эфира (порциями по 50 мл). Эфирные экстракты помещают в одnogорлую колбу на 200 мл, добавляют в ним 2—3 г безводного CaCl_2 , закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и опять оставляют на ночь. Безводный эфирный экстракт фильтруют через складчатый фильтр в колбу Вюрца на 200 мл и отгоняют эфир. Собирают установку для перегонки при пониженном давлении, состоящую из колбы Кляйзена на 50 мл, снабженной капилляром и термометром, прямого холодильника, «паука» с приемниками (2—3), манометра и предохранительной склянки Вульфа (между насосом и установкой с манометром). Колбу помещают в масляную баню, установленную на электроплитке, и переносят в нее маслообразный продукт, оставшийся после отгонки эфира. Вещество перегоняют при остаточном давлении 1,4 кПа, собирая фракцию с т. кип. 108—109°C.

Выход 5,6 г (50 %). Желтоватое масло; т. кип. 238—240°C при атмосферном давлении, 150°C при 5,5 кПа, 128°C при 3,45 кПа, 110°C при 1,4 кПа, 100°C при 0,97 кПа; хорошо растворяется в метаноле, этаноле, эфире.

Иодид 2-метил-3-этилбензотиазолия (VI). Трехгорлую колбу на 50 мл с мешалкой и эффективным обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 5,6 г 2-метилбензотиазола и 5,8 мл этилиодида, при перемешивании выдерживают на кипящей водяной бане 6 ч, оставляют на ночь. К концу выдержки масса густеет и закристаллизовывается, и мешалку приходится выключать. На следующий день к реакционной смеси добавляют еще 2 мл этилиодида, выдерживают массу на кипящей водяной бане 3 ч, добавляют 50 мл бензола, перемешивают.

вают при нагревании 1 ч и оставляют охлаждаться. Выделившийся осадок иодида 2-метил-3-этилбензотиазолия отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 20 мл бензола, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход 8 г (70 %). Светло-серый порошок; т. пл. 188—190°C, после перекристаллизации из этилового спирта (на 1 г вещества необходимо 10 мл спирта), т. пл. 191°C.

Иодид 3-этил-2-[3-(3-этил-2-бензотиазолинилиден)-1-пропенил] бензотиазолия (VII). Трехгорлую колбу на 50 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят 3 г иодида 2-метил-3-этилбензотиазолия, 3 г ортомуравьиного эфира и 10 мл уксусного ангидрида. При перемешивании нагревают до 140°C и выдерживают 1 ч, при этом жидкость в колбе окрашивается в фиолетовый цвет и выделяется кристаллический осадок. Масляную баню убирают, а смесь продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до комнатной, и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают вначале 10 мл этилового спирта, затем 50 мл воды и вновь 5 мл спирта, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 2,1 г (88 %); т. пл. 262°C (рис. 1.1, спектр поглощения в этаноле).

1.2. КАТИОННЫЙ ЖЕЛТЫЙ 43

Сульфат 2-(4-анизидиновинилен)-1,3,3-триметилиндолина

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O} \cdot 1/2\text{SO}_4^{2-}$

М 355

Нитрование, метоксилирование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, диазотирование, восстановление $\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{NHNH}_2$, гетероциклизация по Фишеру, формилирование по Вильсмайеру, конденсация

Желтовато-коричневый порошок; растворяется в воде, метаноле, этаноле, уксусной кислоте и других органических растворителях. Применяется для крашения изделий из полиакрилонитрильного волокна.

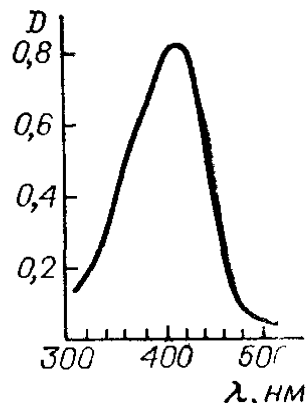
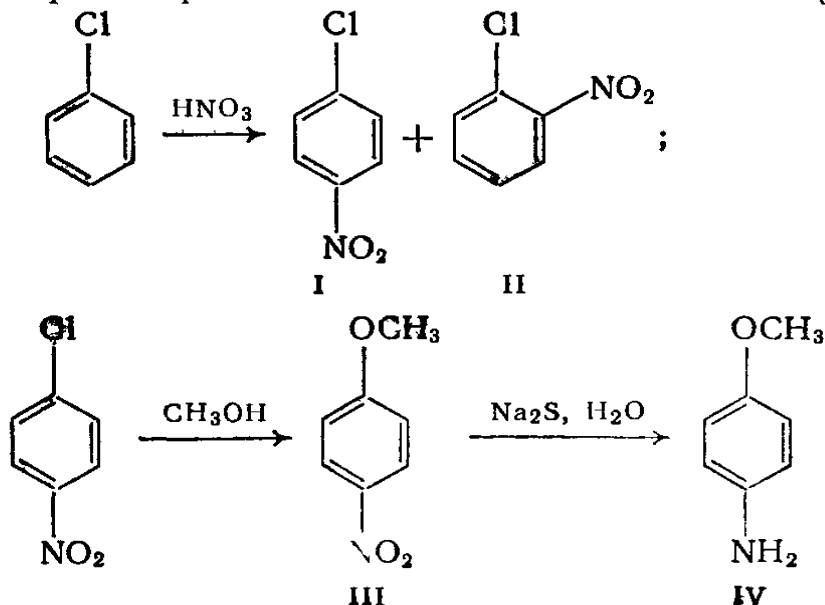
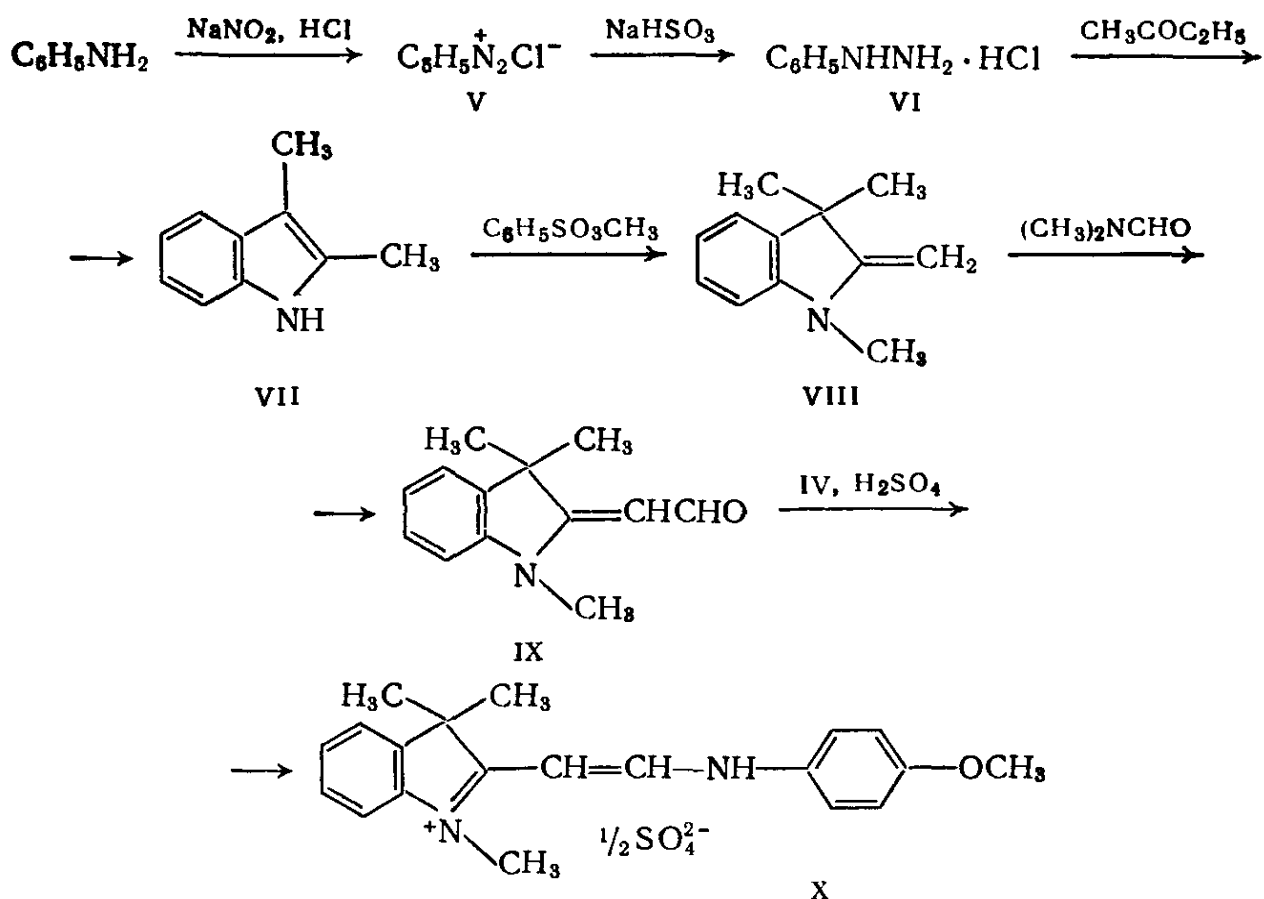


Рис. 1.2.



2- и 4-Нитрохлорбензолы (I и II). Предварительно готовят: а) 85 г нитрующей смеси (37—38 % HNO_3 , 51—52 % H_2SO_4 , 10—12 % воды); б) ≈ 50 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 50 мл хлорбензола, нагревают до 30—40°C, при перемешивании по каплям добавляют нитрующую смесь, медленно нагревают до 75°C и выдерживают 1 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и постепенно при перемешивании палочкой выливают в стакан на 500 мл, содержащий 200 мл воды. Горячую массу (55—60°C) переносят в делительную воронку на 500 мл, отделяют нитропродукт, представляющий собой маслообразную жидкость, и промывают его сначала 100 мл горячей воды (55—60°C, порциями по 25 мл), затем один раз 5 % раствором Na_2CO_3 такой же температуры и опять горячей водой до нейтральной реакции (≈ 150 мл). Маслообразное вещество переносят в фарфоровую чашку на 100 мл и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Безводный нитропродукт охлаждают до 10—12°C, при этом 4-нитрохлорбензол закристаллизовывается и выпадает в осадок. Жидкие продукты, содержащие 2-изомер, декантируют с осадка, а оставшийся 4-изомер перекристаллизовывают из 50 мл метилового спирта; 4-нитрохлорбензол кристаллизуется в виде призм или пластинок.

Выход 35—40 г (45—50 %); т. пл. 85°C, т. кип. 242°C; R_f 0,45 на силуфоле (CCl_4); хорошо растворяется в эфире, горячем этаноле; не растворяется в воде.

2 Нитрохлорбензол извлекают из жидкой массы дистилляцией. Собирают установку для перегонки при пониженном давлении, с колбой Кляйзена на 100 мл (см 2-Метилбензотиазол). В колбу переносят жидкие продукты, содержащие 2-изомер. При остаточном давлении 1,0—1,3 кПа до 50°C собирают первую (хлорбензольную) фракцию. Затем при т. кип. 100—120°C собирают вторую фракцию, из которой после вымораживания при 0°C дополнительно выделяют около 5 г 4-нитрохлорбензола. Третью фракцию собирают при температуре до 170°C, это 2-нитрохлорбензол. Охлаждаясь, продукт застывает, образуя слегка желтоватую стекловидную массу.

Выход 12—15 г (15—20 %); т. пл. 32—33°C; R_f 0,38 на силуфоле (четырёххлористый углерод); растворяется в бензоле, эфире, горячем этаноле, не растворяется в воде.

4-Нитроанизол (III) Предварительно готовят: а) спиртовой раствор щелочи — трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом; в колбу загружают 17,5 г измельченного КОН и 50 мл метанола, нагревают до 40—45°C и перемешивают до полного растворения щелочи; б) катализатор — в стакане на 100 мл при нагревании растворяют 10 г медного купороса в 25 мл воды, раствор фильтруют, к фильтрату прибавляют 2 мл глицерина, тщательно размешивают палочкой. От полученного ранее спиртового раствора щелочи отбирают 20 мл и помещают в стакан на 150 мл, снабженный мешалкой; при хорошем перемешивании в течение 5—10 мин приливают водно-глицериновый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; качество катализатора определяют по внешнему виду: хороший катализатор представляет собой темно-синий раствор с белым осадком K_2SO_4 , катализатор с темным осадком не пригоден.

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 60 мл метанола и 39 г 4-нитрохлорбензола. Смесь, размешивая, нагревают до 50—55°C и приливают к ней сначала оставшийся раствор спиртовой щелочи, потом — катализатор. После 15 мин перемешивания массу переносят в стальной автоклав на 250 мл, рассчитанный на 500 кПа. Автоклав герметизируют, помещают в водяную баню, нагревают до 90°C (100—150 кПа) и выдерживают 2 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и вскрывают. Реакционную массу переносят в колбу Вюрца на 250 мл и отгоняют спирт (≈ 50 мл). Остаток выливают в стакан на 350 мл, содержащий 200 мл холодной воды, перемешивают палочкой. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл воды (порциями по 25 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе или в вакуум-эксихаторе над безводным CaCl_2 .

Выход 34—35 г (88—90 %) Сероватый кристаллический продукт; т. пл. 50—51°C, т. кип. 74°C; R_f 36 (хлороформ: четырех-

хлористый углерод = 1 : 1); хорошо растворяется в метаноле, этаноле, эфире; растворяется в воде.

4-Анизидин (IV). Трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную или глицериновую баню для нагревания. Вводят 70 г кристаллического Na_2S и 35 мл воды, нагревают до разжижения (температура в бане 140°C). Затем небольшими порциями при перемешивании добавляют 21 г 4-нитроанизола; реакция идет бурно, с разогреванием, во время добавления необходимо поддерживать температуру реакционной массы $132\text{--}135^\circ\text{C}$. При этой температуре массу размешивают 4 ч. Зеленоватая окраска раствора во время выдержки постепенно переходит в темно-коричневую. Реакционную смесь охлаждают и переносят в делительную воронку на 250 мл. *n*-Анизидин экстрагируют 100 мл эфира (порциями по 20 мл). Эфирный экстракт переносят в колбу Бюрца на 150 мл и отгоняют эфир. К остатку добавляют 50 мл 10 %-ной HCl и 1 г активного угля, нагревают до кипения, фильтруют через складчатый фильтр в стакан на 200 мл, охлаждают и выделяют продукт, добавляя порциями при перемешивании палочкой $\approx 2,2$ г соды до нейтральной реакции по УБ. Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера, осадок на фильтре промывают 25 мл холодной воды, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над безводным CaCl_2 .

Выход 12,3 г (73 %). Светло-серый порошок; т. пл. $52\text{--}53^\circ\text{C}$; после кристаллизации из воды (на 1 г вещества 150 мл воды) выделяется в виде бесцветных пластин, т. пл. 57°C ; т. кип. 245°C ; хорошо растворяется в этаноле; растворяется в горячей воде, ацетоне, бензоле; темнеет при действии света и воздуха; хранят в банке из темного стекла.

Хлорид фенилдиазония (V). Предварительно готовят раствор 14,2 г NaNO_2 в 30 мл воды, охлаждают до 0°C , помещая стакан в смесь льда с солью.

Фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой закрепляют в кольце, помещают в смесь льда с солью. Загружают 55 мл 27 %-ной HCl и 18,6 г анилина (см. синтез 1.1), перемешивают и охлаждают до 0°C . Затем добавляют 50 г мелкоизмельченного льда и при энергичном перемешивании добавляют по каплям предварительно охлажденный раствор NaNO_2 с такой скоростью, чтобы температура массы не поднималась выше $0\text{--}2^\circ\text{C}$. Диазотирование контролируют по КБ и ИКБ. В конце реакции должен быть небольшой избыток HNO_2 (устойчивое посинение ИКБ) при достаточной кислотности среды ($\text{pH} \approx 2$). Наличие диазосоединения в массе проверяют пробой на вытек со щелочным раствором 2-нафтола. Полученный светло-желтый раствор хлорида фенилдиазония сразу же используют в следующем синтезе.

Хлорид фенилгидразиния (VI). В трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 140 мл воды, 11 г Na_2CO_3 и 56 г NaHSO_3 . Перемешивают до

полного растворения веществ, затем помещают колбу в смесь льда с солью и охлаждают раствор до 0°C. При интенсивном перемешивании быстро добавляют охлажденный раствор хлорида фенилдиазония, температура массы при этом не должна подниматься выше 20°C, pH $\approx$ 8. Если щелочность массы ниже (pH < 8), добавляют Na₂CO₃ до нужного значения pH. Оранжево-красную смесь размешивают $\approx$ 1 ч при температуре не выше 20°C, затем колбу помещают в водяную баню, медленно (не менее 1 ч) нагревают массу до 80°C и размешивают 4—5 ч до полного восстановления диазосоединения. Процесс считают оконченным, если проба реакционной массы при кипячении не образует маслянистых пятен. Укрепляют в кольце стакан на 1 л, снабжают мешалкой. В стакан помещают 50 мл 30 %-ной HCl и при перемешивании выливают на кислоту горячую реакционную массу. Среда при этом должна быть кислой по КБ. Стакан помещают в ледяную баню, при перемешивании охлаждают массу до 5—10°C, при этом в осадок выпадает хлорид фенилгидразиния в виде слегка желтоватых или розоватых кристаллов. Продукт отфильтровывают, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над безводным CaCl₂.

Выход 23—24 г (80—84 %). Т. пл. 219—222°C; чистый продукт получают переосаждением из воды; на каждые 10 г технического продукта берут 60 мл воды, раствор кипятят (5 мин) с небольшим количеством ($\approx$ 0,5 г) активного угля; фильтруют горячим через складчатый фильтр; к фильтрату добавляют 20 мл 27 %-ной HCl и охлаждают до 0—5°C; осадок отфильтровывают, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl₂; получают 8,5—9 г чистого продукта в виде бесцветных чешуек, т. пл. 240°C; растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах.

2,3-Диметилиндол (VII). Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 24 г хлорида фенилгидразиния и 50 мл воды. Смесь размешивают, нагревают до 70°C и в течение 5 мин приливают 5 мл метилэтилкетона. Затем нагревание прекращают и по каплям в течение 10—15 мин добавляют еще 7 мл метилэтилкетона. Температура реакционной массы при этом самопроизвольно поднимается до 80—85°C. Как только температура начнет понижаться, массу подогревают до 95—98°C, при этом хлорид фенилгидразиния полностью переходит в раствор. Через 10—15 мин раствор мутнеет и, если температура опускается ниже 95°C, кристаллизуется. Реакционную массу перемешивают 4 ч при 95—98°C. Затем масляную баню убирают, массу продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до 50°C, после чего охлаждают до 15°C с помощью водяной бани. Осадок 2,3-диметилиндола отфильтровывают, отжимают на фильтре и переносят в стакан на 300 мл. К веществу добавляют 150 мл воды, перемешивают палочкой и фильтруют. Осадок на фильтре промывают водой до

исчезновения ионов хлора в фильтрате (проба с AgNO_3). Общий объем промывных вод ≈ 300 мл. Осадок отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе до постоянной массы.

Выход 23 г (93 %). Желто-коричневый порошок; т. пл. 104—106 °С; после кристаллизации из 250 мл петролейного эфира выделяется в виде слегка желтоватых пластин, т. пл. 107—108 °С; R_f 0,73 на силифоле (хлороформ); хорошо растворяется в этаноле, эфире, конц. HCl ; растворяется в горячей воде.

2-Метилен-1,3,3-триметилиндолин (VIII). Трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят 26,9 г 2,3-диметилиндола и 89,2 г метилового эфира бензолсульфоокислоты. Смесь перемешивают, медленно (≈ 1 ч) нагревают до 170 °С, выдерживают 4 ч. Затем убирают баню, а массу продолжают перемешивать, пока ее температура не понизится до комнатной, после чего осторожно в течение 30 мин добавляют 80 мл воды. Реакционную массу нагревают до 70 °С, добавляют 17 мл конц. раствора NH_4OH и перемешивают 1 ч. В конце выдержки масса должна иметь рН 9—9,5. Если щелочность меньше (рН < 9), то к реакционной массе необходимо добавить еще некоторое количество раствора аммиака до нужного значения рН. Затем массу охлаждают до комнатной температуры, и экстрагируют 150 мл хлороформа (порциями по 50 мл). Отгоняют хлороформ, маслообразный продукт темно-красного цвета перегоняют при 1,7—1,85 кПа, собирая фракцию с т. кип. 113—116 °С.

Выход 20 г (62 %). Бесцветная жидкость; т. кип. 230 °С.

1,3,3-Триметил-2-(формилметилен)индолин (IX). В трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником загружают 5,5 мл диметилформамида и 25 мл хлорбензола. При перемешивании добавляют 6,5 мл POCl_3 и размешивают массу 2 ч при 20 °С, затем колбу помещают в баню со льдом, охлаждают массу до 3—5 °С и добавляют 10,7 г 2-метилен-1,3,3-триметилиндолина. Выдерживают, продолжая перемешивать, 3 ч при 5—6 °С и оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день колбу с реакционной смесью помещают в водяную баню, установленную на электроплитке, нагревают массу до 60 °С, размешивают 1 ч, затем убирают баню и продолжают перемешивать массу, пока температура ее не понизится до комнатной.

Укрепляют в кольце стакан на 500 мл, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 16,5 г NaOH и 100 мл воды, перемешивают до растворения. Затем стакан помещают в ледяную баню, охлаждают раствор щелочи до 3—5 °С и выливают реакционную массу с такой скоростью, чтобы температура раствора не превышала 20 °С (рН ≈ 12). Размешивают ≈ 30 мин при 18—20 °С. Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. Помещают в колбу реакционную массу и отгоняют с водяным паром хлорбензол и диметиланилин до появления прозрачного дистиллята (≈ 500 мл). Во время

перегонки необходимо следить, чтобы раствор в перегонной колбе был щелочным ($\text{pH} \approx 11 \div 12$). Если $\text{pH} < 11$, следует добавить NaOH до нужного значения pH . Содержимое колбы охлаждают, продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре горячей ($\approx 50^\circ\text{C}$) водой (порциями по 30 мл, всего ≈ 300 мл) до нейтральной реакции, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход 11 г (88 %).

Сульфат 2-(4-анизидиновинилена)-1,3,3-триметилиндолина (X). Предварительно готовят 60 мл 10 %-ного раствора Na_2SO_4 .

В трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром помещают 4,2 г измельченного 1,3,3-триметил-2-(формилметил-иден)индолина и 20 мл 20 %-ной H_2SO_4 . Перемешивают 30 мин при комнатной температуре, вносят в смесь 2,6 г *n*-анизидина, перемешивают 3 ч и оставляют на ночь. Затем в густую кашеобразную массу добавляют 20 мл 10 %-ного раствора Na_2SO_4 , перемешивают 30 мин и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 40 мл того же раствора Na_2SO_4 , отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $30\text{--}40^\circ\text{C}$.

Выход 6,5—6,8 г (93—97 %). Т.пл. $121\text{--}125^\circ\text{C}$; R_f 0,65 на силуфол (уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 1.2, спектр поглощения в воде).

1.3. КАТИОННЫЙ РОЗОВЫЙ 2С

Хлорид 1,3,3-триметил-2-[4-(*N*-метил-*N*,2-хлорэтиламино)-стирил]индолина

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$

M 289

Формилирование по Вильсмайеру, конденсация.

Фиолетовый порошок; хорошо растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне и других органических растворителях, растворяется в воде. Применяется для крашения изделий из полиакрилонитрильного волокна.

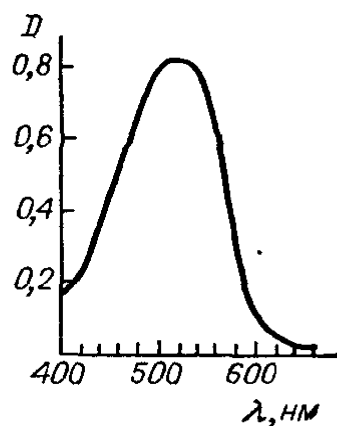
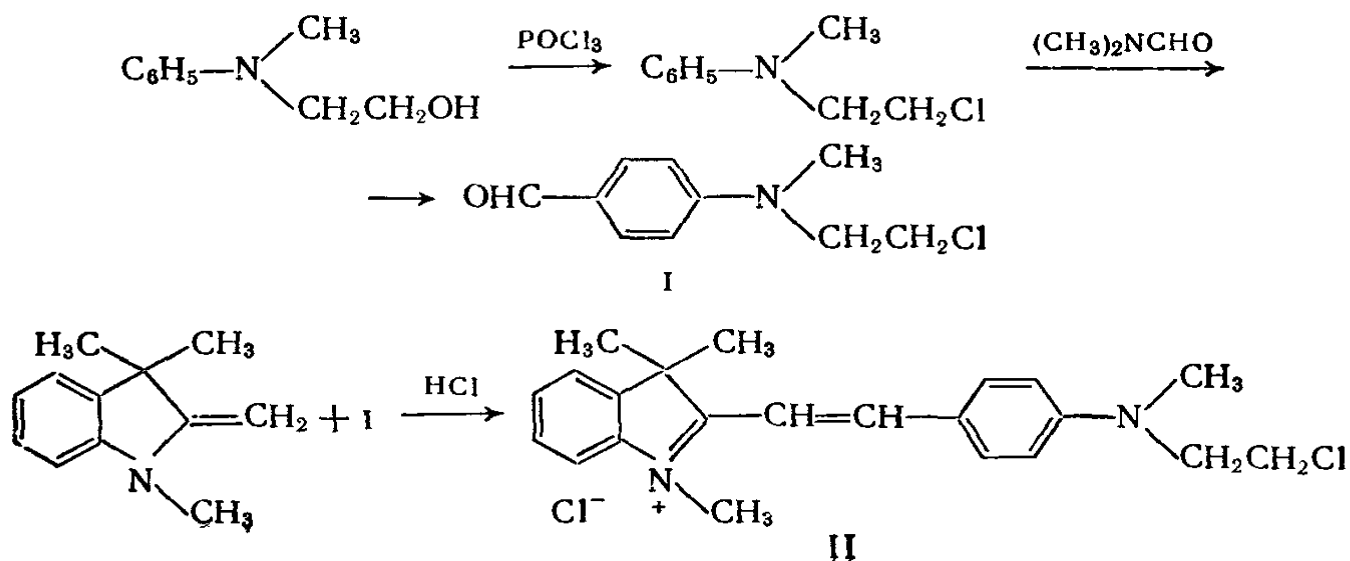


Рис. 1.3.



4-[*N*-Метил-*N*-(2-хлорэтиламина)]бензальдегид(I). Четырехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 5 мл POCl_3 , нагревают до 40°C и при интенсивном перемешивании приливают по каплям 7 мл *N*-метил-*N*-(2-гидроксиэтил)анилина с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 50°C (≈ 2 ч). Затем массу нагревают до 90°C , размешивают 1 ч, охлаждают до 20°C и добавляют 8 мл диметилформамида, следя за тем, чтобы температура не превышала 40°C . Смесь перемешивают 5 мин, охлаждают до 15°C , добавляют еще 5,5 мл POCl_3 и размешивают 2 ч при $15\text{--}20^\circ\text{C}$. Затем, постепенно нагревая, реакционную массу размешивают 1 ч при 35°C , 2 ч — при 60°C , 2 ч — при 90°C и оставляют на ночь при комнатной температуре. Укрепляют в кольце стакан на 500 мл, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 300 г мелкоизмельченного льда и выливают при перемешивании реакционную массу с такой скоростью (≈ 2 ч), чтобы температура воды не поднималась выше $3\text{--}5^\circ\text{C}$. Размешивают 1 ч и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок промывают на фильтре 200 мл воды (порциями по 25 мл) до нейтральной реакции по УБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над безводным CaCl_2 .

Выход 84 г (91 %). Светло-серый порошок.

Хлорид 1,3,3-триметил-2-[4-(*N*-метил-*N*-хлорэтиламино)стирил]индолиния(II). Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят 4,9 г 4-(*N*-метил-*N*-хлорэтиламино)бензальдегида и 10 мл уксусной кислоты, нагревают до 70°C и при перемешивании добавляют 4,3 г 2-метилен-1,3,3-триметил-индолина (см. синтез 1.2). Нагревают реакционную массу до $95\text{--}100^\circ\text{C}$ и размешивают 1 ч. Затем масляную баню убирают, массу продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до комнатной и охлаждают до 10°C , поместив в ледяную баню.

Укрепляют в кольце стакан на 800 мл, снабжают мешалкой. В стакан помещают 500 г мелкоизмельченного льда, и выливают реакционную массу. Перемешивают 30 мин и отфильтровывают осадок красителя на воронке Бюхнера. Фильтрат возвращают в тот же стакан и небольшими порциями при перемешивании добавляют ≈ 150 г мелкого NaCl , при этом выделяется дополнительно некоторое количество красителя в виде маслянистого осадка. Массу перемешивают 30 мин и декантируют с осадка основную массу жидкости. Остаток (≈ 100 мл) фильтруют на той же воронке Бюхнера, содержащей первую порцию красителя, и отжимают. Пасту красителя возвращают в стакан с мешалкой, добавляют 600 мл воды, перемешивают при нагревании ($\approx 50^\circ\text{C}$) до растворения, затем высаливают краситель, добавляя постепенно 180 г мелкого NaCl . Конец высаливания определяют по цвету,

вытека капли реакционной массы, нанесенной на фильтровальную бумагу: он должен быть бесцветным или слабо окрашенным. Если краситель выделяется в смолообразном состоянии, то перемешивание продолжают до тех пор, пока краситель не закристаллизуется (≈ 1 ч). Суспензию красителя охлаждают до 10°C и фильтруют. Осадок на фильтре отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Выход 7,2 г (75 %). R_f 0,65 на силуфол (уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 1.3, спектр поглощения в воде).

ГЛАВА 2

ПОЛИЦИКЛОХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

2.1. КУБОВЫЙ ЗОЛОТИСТО-ЖЕЛТЫЙ ЖХ

Дибензо[*b,i*]пирен-7,14-хинон

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$

M 332,4

Бензоилирование, циклизация.

Красно-оранжевый порошок; хорошо растворяется в нитробензоле; растворяется в бензоле, этаноле, уксусной кислоте; в конц. N_2SO_4 образует фиолетовый раствор; в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ образует вишнево-красный куб. Окрашивает растительные волокна и вискозу в ярко-желтый цвет. Применяется также для крашения полистирола.

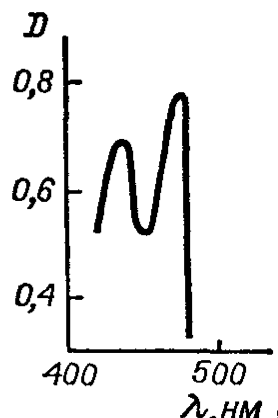
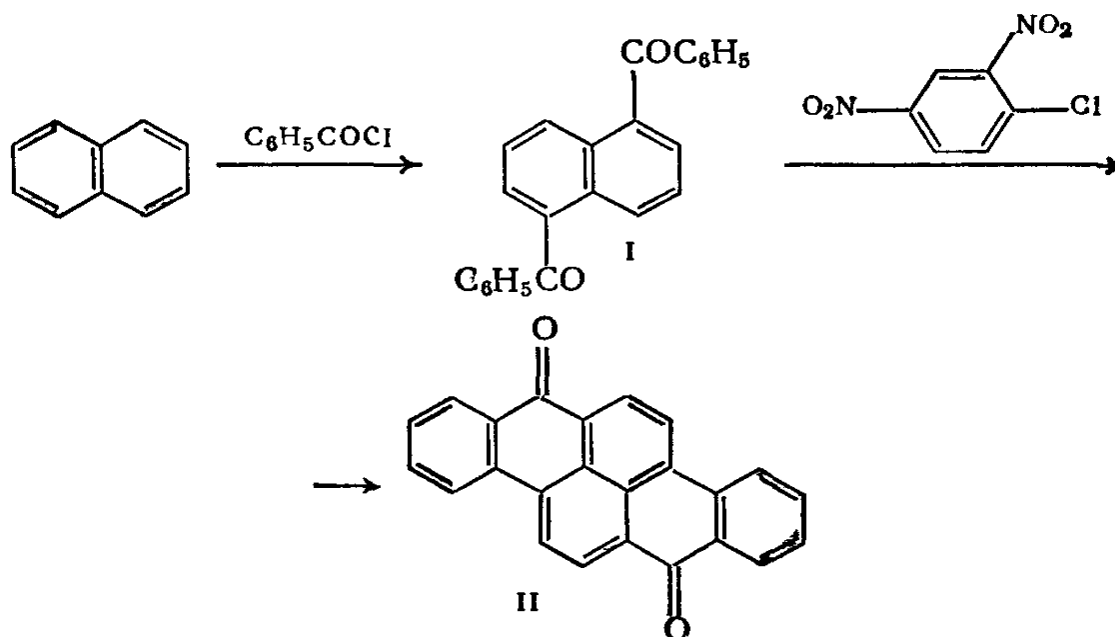


Рис. 2.1.



1,5-Дибензоилнафталин (I). Четырехгорлую колбу на 250 мл помещают в масляную баню с электрообогревом, снабжают мешалкой с затвором, термометром, обратным холодильником и ловушкой для улавливания хлороводорода. Загружают 100 г

безводного AlCl_3 и 75 г бензоилхлорида, нагревают до 85—90°C и перемешивают до полного растворения AlCl_3 (≈ 30 мин). Затем снижают температуру до 60°C и при перемешивании небольшими порциями прибавляют 25,2 г порошка нафталина (возможно вспенивание!). Реакционную массу, размешивая, нагревают до 85—90°C и выдерживают 4 ч. Горячую массу медленно и осторожно выливают в стакан на 1,5 л, содержащий 1 л горячей ($\approx 70^\circ\text{C}$) воды. Выделившиеся мелкие гранулы 1,5-дibenзоилнафталина с небольшой примесью 1,8-изомера отфильтровывают, промывают на фильтре горячей ($\approx 70^\circ\text{C}$) водой (порциями по 30 мл, всего 200 мл), до нейтральной реакции и отжимают. Вещество переносят в чашку Петри и сушат при комнатной температуре или в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Чтобы получить 1,5-дibenзоилнафталин без примеси изомера, сухой продукт при нагревании растворяют в 200 мл хлорбензола, при охлаждении хлорбензольного раствора 1,5-дibenзоилнафталин выделяется в осадок, его отфильтровывают, промывают на фильтре 30 мл хлорбензола и тщательно отжимают, сушат в вакуум-эксикаторе над парафином.

Выход 30—35 г (45—52 %). Желтоватый порошок; т. пл. 180—183°C; R_f 0,58 на силуфол (хлороформ : четыреххлористый углерод = 1 : 1).

Дибензо[b,i]пирен-7,14-хинон (II). Трехгорлую колбу на 100 мл помещают в масляную баню с электрообогревом, снабжают мешалкой с затвором, термометром и хлоркальциевой трубкой. Вводят 78 г безводного AlCl_3 и 8,5 г NaCl . Реакционную массу нагревают до температуры плавления смеси (≈ 140 — 150°C), включают мешалку и в течение 30 мин вносят 8,4 г сухого дibenзоилнафталина. Плав выдерживают 3 ч при 150— 160°C , небольшими порциями вносят в него 5,1 г 2,4-динитрохлорбензола (возможно вспенивание реакционной массы) и дополнительно выдерживают 2 ч при 150— 160°C и непрерывном перемешивании. Циклизация считается законченной, если отсутствует флуоресценция при внесении капли реакционной массы в конц. H_2SO_4 . Затем масляную баню убирают, массу продолжают перемешивать пока температура ее не понизится до 125— 130°C .

Стакан на 500 мл укрепляют в кольце, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 250 г мелкоизмельченного льда и выливают горячую реакционную массу, температура жидкости в стакане не должна превышать 60°C . Суспензию красителя размешивают 10 мин и фильтруют горячей (≈ 50 — 60°C) на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в шкафу при 60°C . Осадок на фильтре промывают 50 мл горячей ($\approx 60^\circ\text{C}$) воды, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60°C .

Выход 6,5—7,5 г (78—90 %). R_f 0,7 на силуфол (ацетон : четыреххлористый углерод = 1 : 2); очищают перекристаллизацией из нитробензола (на 1 г вещества — 10 мл нитробензола) (рис. 2.1, спектр поглощения в нитробензоле).

2.2. КУБОВЫЙ ЗОЛОТИСТО-ЖЕЛТЫЙ КХ

2,9-Дибромдибензо[*b,i*]пирен-7,14-хинон

$C_{24}H_{10}Br_2O_2$

Бромирование

Оранжевый порошок, хорошо растворяется в нитробензоле, растворяется в этаноле, уксусной кислоте, формамиде, в конц H_2SO_4 образует сине фиолетовый раствор, в щелочных растворах $Na_2S_2O_4$ образует куб цвета «бордо» При меняется для крашения хлопчатобумажных и вискозных волокон

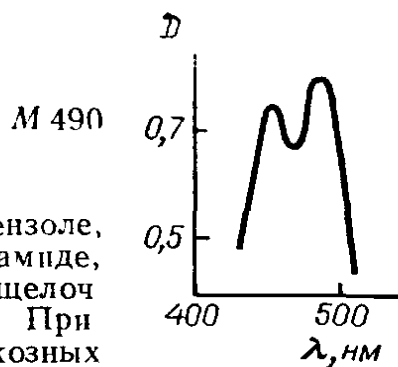
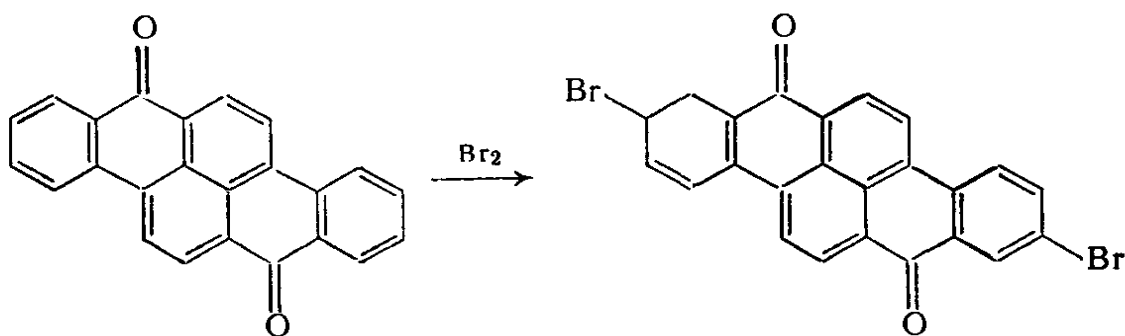


Рис. 2.2.



I

*2,9-Дибромдибензо[*b,i*]пирен-7,14-хинон (I).* Предварительно готовят: а) раствор I_2 и Br_2 в H_2SO_4 — в колбу на 15 мл с притертой пробкой помещают 5 мл конц H_2SO_4 , 0,22 г измельченного в ступке I_2 и 0,5 мл Br_2 закрывают колбу и встряхивают в руке до полного растворения; б) раствор 1 мл Br_2 в 5 мл конц. H_2SO_4 (готовят так же); в) 20 мл 10 %-ного раствора $NaHSO_3$.

Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 10 мл 20 %-ного олеума. При 20—25 °С и перемешивании к олеуму небольшими порциями осторожно добавляют 4,6 г сухого порошка Кубового золотисто-желтого ЖХ (см. синтез 2.1), перемешивают до полного растворения красителя (≈ 1 ч) и при той же температуре медленно добавляют по каплям вначале раствор I_2 и Br_2 в H_2SO_4 , затем — раствор Br_2 в H_2SO_4 . Нагревают реакционную массу в течение 1 ч до 40—45 °С, размешивают 6 ч и оставляют на ночь.

Укрепляют в кольце стакан на 1 л с мешалкой и термометром. В стакан помещают 250 мл холодной (≈ 5 °С) воды и при размешивании осторожно выливают раствор красителя с такой скоростью, чтобы температура образовавшейся суспензии не превышала 35—40 °С. К суспензии добавляют еще 250 мл воды, перемешивают и удаляют избыток Br_2 добавлением 10 %-ного раствора $NaHSO_3$ (≈ 20 мл). При полном связывании Br_2 ИКБ не синее. Суспензию красителя фильтруют горячей (≈ 40 °С) на воронке Бюхнера, предварительно прогретой в сушильном шкафу при 60 °С. Осадок на фильтре промывают ≈ 1 л подогретой (30—40 °С) воды (порциями по 50 мл) до нейтральной реакции

по БК, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60 °С.

Выход 6,5 г (95 %). R_f 0,53 на силифоле (этанол:толуол = 1:3) (рис. 2.2, спектр поглощения в нитробензоле).

2.3. КУБОВЫЙ ЯРКО-ОРАНЖЕВЫЙ КХ

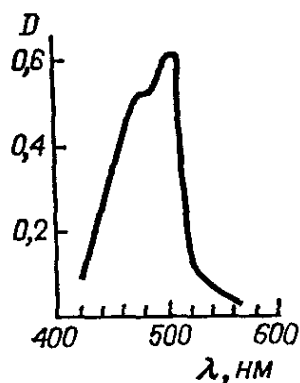


Рис. 2.3.

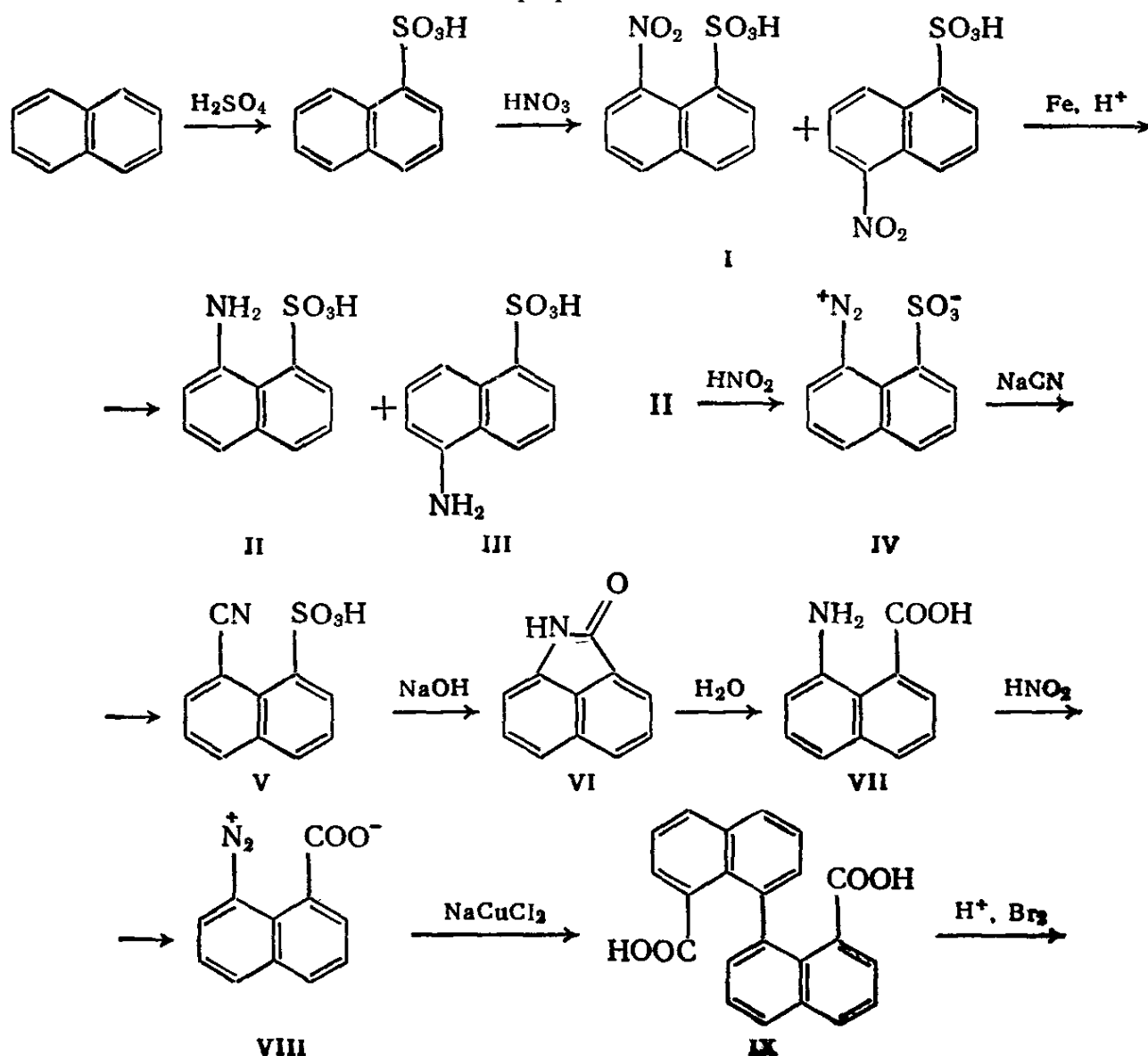
4,10-Дибромнафто[1,8a,8,7-bcd]пирен-6,12-хинон

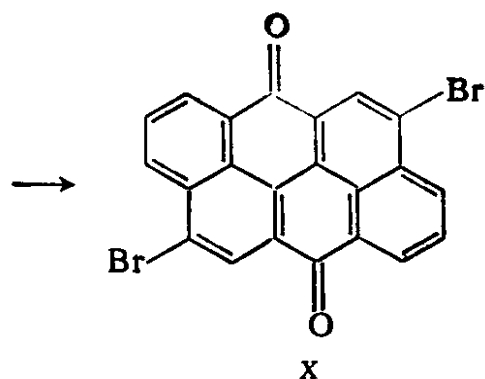
$C_{28}H_8Br_2O_2$

M 462

Сульфирование, нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, диазотирование, цианирование по Зандмейеру, гетероциклизация, гидролиз амида, диазотирование, димеризация, внутримолекулярное ацилирование

Красно-оранжевый порошок, плохо растворяется в ксилоле и тетралине, в конц H_2SO_4 растворяется с интенсивным красновато-зеленым окрашиванием, в щелочных растворах $Na_2S_2O_4$ образует красно-фиолетовый куб. Применяется для крашения хлопчатобумажных, вязкозных и льняных тканей, а также для окрашивания бумаги. Под названием Пигмент ярко-оранжевый антрахиноновый КХ применяется для крашения пластических масс и в полиграфии





8-Нитронафталин-1-сульфокислота (I). Предварительно готовят:
 а) затравку — 0,1 г нафталина и 0,4 мл конц. H_2SO_4 помещают в пробирку, перемешивают палочкой и нагревают до $50\text{--}80^\circ\text{C}$;
 б) 42 мл моногидрата.

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 42 мл моногидрата, включают мешалку и осторожно вносят в течение 15—20 мин 32 г тонкоизмельченного нафталина, затем добавляют затравку. Смесь нагревают до 55°C и выдерживают 3—4 ч. Сульфирование считают законченным, если проба реакционной массы полностью растворяется в воде (возможна слабая опалесценция). Затем массу охлаждают до $12\text{--}14^\circ\text{C}$, интенсивно перемешивая, по каплям добавляют 19 мл 60 %-ной HNO_3 , выдерживают 1 ч при $12\text{--}14^\circ\text{C}$ и выливают в коническую колбу на 500 мл, содержащую 200 мл воды. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями: через одно вставляется стеклянная трубка, доходящая почти до дна колбы, через второе — короткая трубка, не доходящая до поверхности жидкости и соединенная с водоструйным насосом. Нитромассу нагревают до 70°C и просасывают через нее воздух для удаления оксидов азота. Процесс денитрации заканчивают через 1—1,5 ч.

Укрепляют в кольце стакан на 1 л с мешалкой и устанавливают на электроплитку. В стакан переносят реакционную массу, добавляют 8 г MgO или соответствующее количество MgCO_3 , и 120 мл воды, нагревают до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ и, хорошо размешивая, нейтрализуют порошком мела (≈ 45 г). Пену при известковании можно сбить, добавив каплю олеиновой кислоты. Осадок гипса отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл воды (порциями по 25 мл) и тщательно отжимают. Фильтрат, содержащий магниевые соли нитронафталинсульфокислот, используют в следующем синтезе.

5- и 8-Аминонафталин-1-сульфокислоты (II и III). Четырехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню. Загружают 120 мл воды и 62 г чугушной стружки. Смесь нагревают до 90°C и, размешивая, прибавляют 10 мл 40 %-ной H_2SO_4 . Протравив стружку, смесь доводят до кипения, в течение 2 ч добавляют из капельной воронки раствор магниевых солей нитронафталинсульфокислот, подкисленный 3 мл 40 %-ной H_2SO_4 , и

выдерживают 1 ч при температуре кипения. Восстановление считают законченным, если капля реакционной массы, нанесенная на фильтровальную бумагу, дает бесцветный вытек. Затем к реакционной массе добавляют 4—5 г MgCO_3 , отфильтровывают оксиды железа и промывают осадок на фильтре 100 мл горячей ($\approx 60^\circ\text{C}$) воды (порциями по 25 мл). стакан на 1 л укрепляют в кольцо, устанавливают на электроплитке, снабжают мешалкой, термометром, капельной воронкой и двумя электродами, стеклянным и каломельным, для потенциометрического контроля pH.

В стакан переносят фильтрат, при перемешивании нагревают до 50°C и по каплям прибавляют 20 %-ную H_2SO_4 до pH 4,6—3,9, при этом выпадает в осадок чистая 8-аминонафталин-1-сульфо-кислота. Суспензию охлаждают до 30°C и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 100 мл горячей ($\approx 70^\circ\text{C}$) воды (порциями по 25 мл), переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход 25—27,5 г (45—48 %, считая на исходный нафтил-амин). Желтоватый порошок; R_f 0,45 на силуфоле (3 % раствор NaCl).

Маточный раствор после отделения 1,8-изомера в том же стакане нагревают до 50°C , подкисляют 20 %-ной H_2SO_4 до pH 3,4—2,8 (контроль потенциометрический). При охлаждении раствора до комнатной температуры в осадок выпадает 5-аминонафталин-1-сульфо-кислота. Продукт отфильтровывают, 4 раза промывают водой, порциями по 25 мл, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход 7,8—10 г (14—18 % на исходный нафталин). Серовато-желтый порошок; R_f 0,62 на силуфоле (3 % раствор NaCl).

8-Диазонионафталин-1-сульфонат (IV). Предварительно готовят раствор 5,9 г NaNO_2 в 10 мл воды.

Фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром помещают в ледяную баню и закрепляют в кольце. Вводят 30 мл воды, 12 мл 32 %-ной HCl и 14,8 г 8-аминонафталин-1-сульфо-кислоты. Перемешивают, охлаждают до 5°C , добавляют по каплям раствор NaNO_2 и перемешивают 30 мин при $5\text{—}8^\circ\text{C}$. Диазотирование контролируют, периодически проверяя кислотность реакционной массы по КБ ($\text{pH} < 3$) и отсутствие свободной HNO_2 по ИКБ. Устойчивое посинение бумаги свидетельствует об окончании диазотирования. Наличие диазосоединения определяют пробой на вытек с щелочным раствором 2-нафтола или Аш-кислоты. Отфильтровывают нерастворимое диазосоединение на воронке Бюхнера, осадок отжимают на фильтре, промывают 100 мл холодной ($5\text{—}10^\circ\text{C}$) воды (порциями по 25 мл), затем 50 мл холодного этанола и 50 мл холодного эфира, расходуя на каждую промывку по 25 мл растворителя. Продукт переносят в чашку Петри и ≈ 20 мин сушат на воздухе в темном месте.

Выход 14,6 г (96 %). Светло-серый порошок, темнеющий при действии света; хранят в банке из темного стекла.

8-Цианонафталин-1-сульфо-кислота (V). Предварительно готовят: а) раствор NaCuCl_2 — в стакан на 100 мл, снабженный

мешалкой, помещают 5 мл 30 %-ной HCl , 1 г NaCl и 0,2 г NaClO_3 , перемешивают до растворения, добавляют 2 г мелких медных стружек и вновь перемешивают до растворения; перед использованием раствор нейтрализуют 4 мл 40 %-ного раствора NaOH до pH 7 по УБ; б) раствор 2,8 г NaOH в 10 мл воды; в) раствор Na_2S_4 — трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 1,8 г Na_2S и 20 мл воды, нагревают при перемешивании до 60°C и небольшими порциями добавляют 3,84 г тонкорастертого порошка серы; кипятят при перемешивании до полного растворения серы (≈ 30 мин) и охлаждают; г) готовят суспензию диазосоединения (непосредственно перед использованием) — 14,8 г 8- diazonionaphthalin-1-сульфо-кислоты делят на две равные части и помещают в стаканы на 100 мл; к каждой добавляют 50 мл холодной ($5\text{—}10^\circ\text{C}$) воды, перемешивают палочкой; стаканы держат в ледяной бане.

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Вводят 15 мл воды, 2 г NaHCO_3 , 8 г NaCN и раствор NaCu_2Cl_3 . Массу при перемешивании нагревают до 40°C и постепенно приливают суспензию диазосоединения (50 мл). Затем добавляют еще 2 г NaHCO_3 , 1,6 г NaCN и приливают по частям вторую половину суспензии диазосоединения, по-прежнему поддерживая температуру массы 40°C . Перемешивают 30 мин и добавляют 10 мл раствора NaOH , затем перемешивают 10 мин и добавляют насыщенный раствор Na_2S_4 для превращения избытка цианида в тиоцианат и осаждения меди в виде сульфида, температура реакционной массы при этом поднимается до $60\text{—}65^\circ\text{C}$. Осадок CuS сразу же отфильтровывают, отжимают на фильтре.

Стакан на 300 мл с мешалкой и термометром укрепляют в кольцо и устанавливают на электроплитке. В стакан переносят фильтрат, нагревают до $45\text{—}50^\circ\text{C}$ и при перемешивании постепенно добавляют ≈ 60 г мелкого NaCl . Затем охлаждают и отфильтровывают 1,8-цианонафталинсульфокислоту. Осадок на фильтре тщательно отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход 12,5 г (84,5 %). Светло-серый порошок.

1,8-Нафталинлактам(VI). Стальной автоклав на 100 мл, рассчитанный на 5 МПа, помещают в масляную баню. В автоклав загружают 17,6 г KOH и 7 мл воды. Нагревают до $142\text{—}146^\circ\text{C}$ (в бане) и медленно добавляют к раствору щелочи 8,6 г 8-цианонафталин-1-сульфокислоты. Охлаждают до комнатной температуры, герметизируют автоклав, медленно (≈ 3 ч) нагревают до 185°C и выдерживают 4 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и открывают. Не выделяя из реакционной массы, продукт реакции подвергают гидролизу.

1,8-Нафталинлактам можно выделить из реакционной массы, подкисляя ее до pH 6—5,5. Желтый кристаллический осадок

отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл воды и перекристаллизовывают из 1 л воды; получают 2,14 г продукта с т. пл. 181 °С.

Выход 0,5 г (83 %). Желтый порошок; т. пл. 181 °С; при нагревании сублимируется в желтые иглы; хорошо растворяется в этаноле (зеленая флуоресценция); растворяется в горячей воде; плохо растворяется в эфире.

8-Аминонафталин-1-карбоновая кислота(VII). Предварительно готовят 100 мл 10 %-ного раствора NaCl.

Трехгорную колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Вносят 10 мл воды и при перемешивании добавляют за один прием реакционную массу из автоклава, содержащую 1,8-нафталинлактам и нагретую до 50 °С. Реакционную смесь нагревают до 98—100 °С и размешивают 3 ч.

Укрепляют в кольце стакан на 200 мл с мешалкой. В стакан помещают 20 мл холодной воды, при перемешивании выливают горячую реакционную массу, охлаждают до 20—25 °С и добавляют конц. HCl (≈ 6 мл) до нейтральной реакции по УБ. Затем массу охлаждают смесью льда с солью до $(-5) \div (-8)$ °С и подкисляют HCl до pH 4—3 по УБ. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл 10 %-ного раствора NaCl до нейтральной реакции и отжимают. Вещество переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60 °С.

Выход 5,6 г (81 %, считая на 1,8-цианонафталинсульфокилоту). Светло-желтые иглы.

1-Диазонионнафталин-8-карбоксилат(VIII). Предварительно в стакане на 200 мл растворяют 5,4 г NaOH, 5,2 г 8-аминонафталин-1-карбоновой кислоты и 3,6 г NaNO₂ в 80 мл воды; раствор охлаждают до 10 °С.

Фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню. Загружают 20 г льда и 30 мл конц. HCl. При перемешивании добавляют по каплям щелочной раствор 8-аминонафталин-1-карбоновой кислоты и нитрита натрия с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 10 °С. Реакционную массу размешивают при 10 °С 20 мин и проверяют кислотность по КБ, наличие свободной HNO₂ по ИКБ и диазосоединения — пробой со щелочным раствором 2-нафтола или Аш-кислоты. Полученный светло-коричневый раствор диазосоединения сразу же используют в следующем синтезе. Хранить не рекомендуется, так как в растворе диазосоединение разлагается: раствор темнеет, особенно при действии света.

1,1'-Бинафтил-8,8'-дикарбоновая кислота(IX). Предварительно готовят: раствор NaCuCl₂ — 20 мл 30 %-ной HCl, 4,4 г NaCl и 0,88 г NaClO₃, 8,8 г медных стружек (см. 8-цианонафталин-1-сульфокислота), перед использованием раствор нейтрализуют 16 мл 40 %-ного раствора NaOH до pH ≈ 7 по УБ; б) 50 мл 10 %-ного раствора Na₂CO₃.

Трехгорлую колбу на 350 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню. Загружают 160 мл воды и 5,6 г NaHCO_3 , раствор охлаждают до 5°C . При перемешивании по каплям добавляют сначала раствор NaCuCl_2 , затем 14 мл 25 %-ного раствора аммиака. Температура реакционной массы при этом поднимается до 20°C . Поддерживая температуру в интервале $15\text{--}20^\circ\text{C}$, при интенсивном перемешивании приливают раствор 1,8-дiazонинафталинкарбоксилата, предварительно нейтрализованный ≈ 50 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 , размешивают 10 мин и проверяют отсутствие diaзосоединения пробой на вытек со щелочным раствором 2-нафтола. При положительном результате анализа к реакционной массе добавляют 8 мл 25 %-ного раствора аммиака, перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр в стакан на 300 мл. К фильтрату при перемешивании палочкой добавляют 20 мл 96 %-ной H_2SO_4 , суспензию фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок промывают на фильтре 50 мл холодной воды, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 100°C .

Выход 3,86 г (84 %). Светло-коричневый порошок; т. пл. $> 300^\circ\text{C}$.

4,10-Дибромнафто [1,8a,8,7-bcd]пирен-6,12-хинон (X). Предварительно готовят: а) раствор 0,04 г I_2 и 0,1 мл Br_2 в 5 мл конц. H_2SO_4 (см. синтез 2.2); б) раствор 0,6 мл Br_2 в 5 мл конц. H_2SO_4 (см. синтез 2.2); в) 60 мл 70 %-ной H_2SO_4 .

Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню. Загружают 21 мл 20 %-ного олеума, охлаждают до $0\text{--}5^\circ\text{C}$ и в течение 30 мин при перемешивании добавляют 3,4 г 1,1'-бинафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты, температура при этом не должна подниматься выше 50°C . Охлаждают реакционную массу до $1\text{--}5^\circ\text{C}$ и медленно по каплям добавляют сначала раствор I_2 и Br_2 в H_2SO_4 , затем раствор Br_2 в H_2SO_4 , перемешивают 30 мин. Заменяют ледяную баню водяной, нагревают массу до 60°C ($\approx 30\text{--}40$ мин), выдерживают 2 ч и охлаждают до $1\text{--}2^\circ\text{C}$, вновь помещая колбу в ледяную баню.

Стакан на 250 мл закрепляют в кольце, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 20 мл 70 %-ной H_2SO_4 и выливают при перемешивании реакционную массу. Помещают стакан в ледяную баню, охлаждают массу до 10°C и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают, промывают 40 мл 70 %-ной H_2SO_4 (порциями по 10 мл), затем возвращают в тот же стакан, добавляют 80 мл воды, перемешивают до получения однородной суспензии и добавляют еще 110 мл воды. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (≈ 400 мл) до нейтральной реакции по КБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 60°C .

Выход 4,15 г (90,1 %) (рис. 2.3, спектр поглощения в нитробензоле).

2.4. КУБОВЫЙ АЛЫЙ ЖХ

Смесь бромированных и иодированных соединений



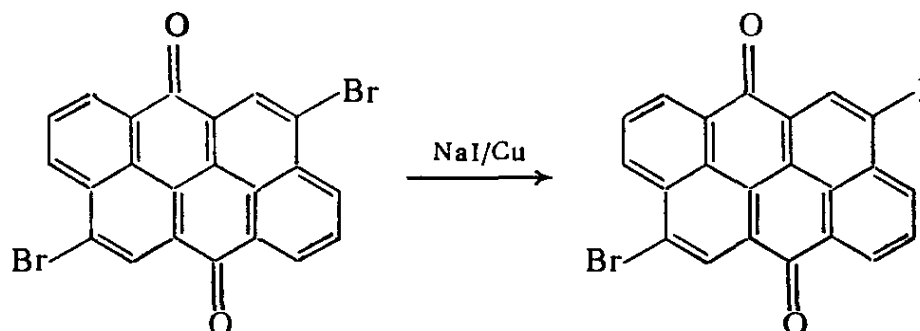
М 464



М 511

Иодирование.

Темно-красный порошок; не растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 образует ярко-зеленый раствор, в щелочных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — красно-фиолетовый куб. Применяется для крашения хлопчатобумажных волокон и вискозы.



Смесь 4,10-дибромнафто[1,8a,8,7-b,c,d]пирен-6,12-хинона и 4-бром-10-иоднафто[1,8a,8,7-b,c,d]пирен-6,12-хинона. Синтез ведут в атмосфере аргона.

Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, затвором, обратным холодильником и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Холодильник соединяют с тройником, один конец которого соединен через кран с источником аргона, другой — со склянкой Дрекслея, заполненной на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ водой. Загружают 40 мл безводного нитробензола, 2,8 г сухого, измельченного в ступке 4,10-дибромнафто[1,8a,8,7-b,c,d]пирен-6,12-хинона (см. синтез 2.3), 1,39 г NaI (х. ч.) и 0,03 порошка меди. Продувают колбу аргоном (открыв любое горло). Давление аргона над поверхностью реакционной массы регулируют высотой водяного столба в склянке Дрекслея. Расход аргона регулируют краном и контролируют по числу пузырьков в склянке Дрекслея (1—2 пузырька в 5 с). Реакционную массу при перемешивании нагревают в атмосфере аргона до 190—195°C, выдерживают 6 ч, затем убирают масляную баню, охлаждают массу до комнатной температуры, прекращают подачу аргона и оставляют на ночь. На следующий день вновь продувают колбу аргоном, массу нагревают до 190—195°C и выдерживают еще 6 ч. Затем убирают электроплитку и продолжают перемешивать массу, пока температура ее не понизится до 100°C.

Укрепляют в кольце стакан на 200 мл, устанавливают на электроплитке, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 20 мл воды, нагревают до 80—90°C и выливают при перемешивании горячую нитробензольную суспензию красителя. Добавляют 0,03 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,14 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 8$) по УБ, перемешивают 10 мин.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. Переносят в колбу суспензию красителя и отгоняют с паром нитробензол до появления прозрачного дистиллята (≈ 550 мл). Суспензию горячей ($80-90^\circ\text{C}$) фильтруют на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в сушильном шкафу при 90°C . Пасту на фильтре промывают горячей ($\approx 60^\circ\text{C}$) водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции по УБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 60°C .

Выход 2,83 г (89,2 %).

2.5. КУБОВЫЙ ТЕМНО-СИНИЙ О

Виолаптон

$\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{O}_2$

Циклоконденсация, окислительная конденсация.

Темно-фиолетовый порошок; из хинолина фиолетово-черные кристаллы с металлическим блеском; в кислоте образует мутно-красный раствор с красной флуоресценцией, в конц H_2SO_4 — фиолетово-красный, в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — красновато-фиолетовый куб. Окрашивает хлопок в сине-фиолетовый цвет, очень прочный к свету и хлору.

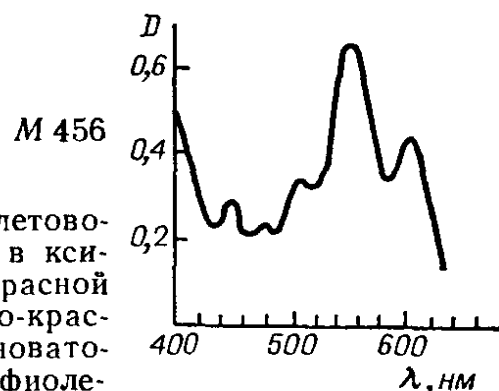
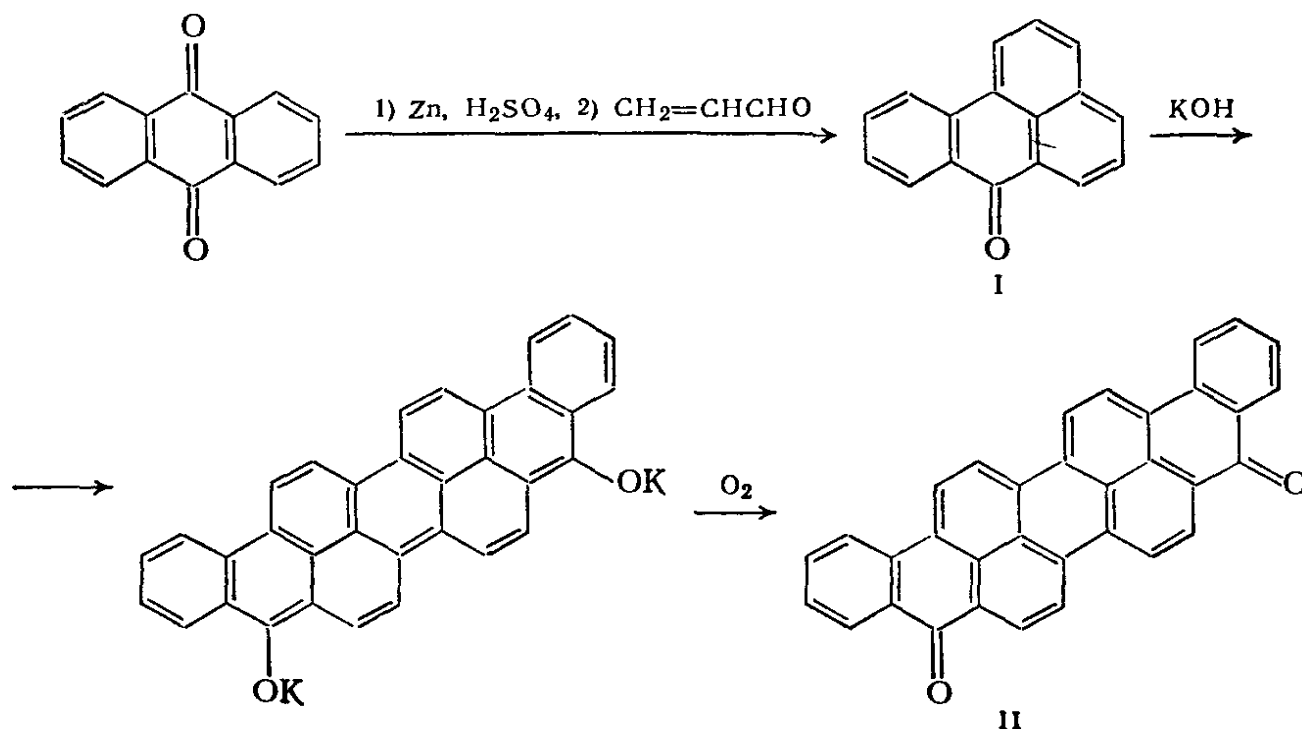


Рис. 2.4.



Бензантрон (I). Предварительно готовят: а) медно-глицериновый комплекс — в стакане на 150 мл растворяют 9,2 г медного купороса в 50 мл воды, при перемешивании добавляют 17,5 г глицерина; б) суспензию цинковой пыли в глицерине — в стакан на 50 мл помещают 10 г цинковой пыли и 8 мл глицерина, тщательно перемешивают палочкой; в) раствор 0,2 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и 5 г NaOH в 100 мл воды; г) ≈ 150 мл 3 %-ного раствора NaOH .

Трехгорлую колбу на 750 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообо-

гревом. Загружают 230 мл конц. H_2SO_4 . Включив мешалку, в течение 15 мин небольшими порциями добавляют 20,8 г антрахинона, размешивают при комнатной температуре до полного растворения. Затем нагревают до 30°C и добавляют по каплям медно-глицериновый комплекс с такой скоростью, чтобы к концу загрузки температура не превышала 80°C . Нагревают реакционную массу до 100°C и быстро добавляют суспензию цинковой пыли в глицерине, после чего температуру поднимают до $108\text{—}110^\circ\text{C}$ и выдерживают при перемешивании 5 ч. Конденсацию считают законченной, если в реакционной массе отсутствует антрахинон. Чтобы это установить, несколько капель реакционной массы вносят в 20 мл воды, осадок отфильтровывают с помощью микроотсоса, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции и растворяют в 5 мл ацетона. Ацетоновый раствор добавляют к 5 мл щелочного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и нагревают до 70°C при этом происходит восстановление бензантрона и антрахинона в лейкосоединение. Если реакция прошла полностью, цвет куба лимонно-желтый (цвет куба антрахинона красный). Если конденсация не прошла до конца, к реакционной массе добавляют еще 2 г суспензии цинковой пыли и выдерживают ≈ 30 мин при $108\text{—}110^\circ\text{C}$. Затем масляную баню убирают, реакционную массу продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до $70\text{—}80^\circ\text{C}$, и осторожно добавляют 250 мл холодной воды, следя за тем, чтобы температура при разбавлении не поднималась выше 100°C . Размешивают до полного растворения цинка и охлаждают до комнатной температуры. Бензантрон отфильтровывают, промывают на фильтре 300 мл холодной воды (порциями по 30 мл) до $\text{pH} \approx 6$, отжимают и переносят в стакан на 800 мл.

Стакан устанавливают на электроплитке, закрепляют в кольце, снабжают мешалкой и термометром. К пасте добавляют 150 мл 3 %-ного раствора NaOH , перемешивают суспензию, нагревают до $90\text{—}95^\circ\text{C}$ и размешивают 1 ч, периодически добавляя воду для поддержания первоначального объема. Затем разбавляют 500 мл воды и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 200 мл (порциями по 25 мл) горячей ($\approx 60^\circ\text{C}$) воды до нейтральной реакции по УБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $50\text{—}60^\circ\text{C}$.

Выход 18—20 г (78—87 %). Зеленовато-желтый порошок; т. пл. $168\text{—}169^\circ\text{C}$; R_f 0,32 на силифоле (*n*-ксилол), растворитель — этанол; кристаллизуется из ксилола или этанола в виде длинных желтых игл с т.пл. $170\text{—}171^\circ\text{C}$; в H_2SO_4 образует красный раствор с оливково-зеленой флуоресценцией.

Виолантрон (II). Предварительно готовят: а) смесь — 25 г NaOH (х.ч.) и 35 г KOH (х.ч.) тщательно измельчают в фарфоровой ступке; б) суспензию бензантрона и NaNO_2 — в стакан на 50 мл помещают 11,5 г бензантрона, 1,15 г NaNO_2 и 15 мл триэтиленгликоля, тщательно перемешивают палочкой; в) 250 мл 1 %-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; г) ≈ 100 мл 0,5 %-ного раствора NaOH ,

Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром помещают в сплав Вуда, нагреваемый газовой горелкой. Вводят тонкоизмельченную твердую смесь щелочей, добавляют 3 мл воды и нагревают до температуры плавления ($\approx 200\text{--}250^\circ\text{C}$). При перемешивании охлаждают до 170°C и осторожно добавляют в плав еще 7 мл воды. Охлаждают массу до 130°C и медленно при перемешивании добавляют суспензию бензантрона и NaNO_2 в триэтиленгликоле, следя за тем, чтобы избежать резкого подъема температуры и вспенивания реакционной массы, температура в конце загрузки должна быть $160\text{--}165^\circ\text{C}$. При перемешивании массу выдерживают 2 ч.

Стакан на 500 мл с мешалкой и термометром закрепляют в кольце, помещают в ледяную баню. В стакан помещают 200 мл 1 %-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и при перемешивании осторожно выливают горячую реакционную массу с такой скоростью, чтобы температура жидкости не поднималась выше 70°C . Колбу обмывают оставшимся раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, промывной раствор добавляют к основному и переносят в колбу Бунзена на 500 мл. Колбу помещают в водяную баню, установленную на электроплитке, присоединяют к водоструйному насосу и закрывают пробкой с длинной трубкой, доходящей до дна колбы. Нагревают раствор до $70\text{--}75^\circ\text{C}$ (в бане) и продувают через него воздух. Конец окисления определяют по вытеку на фильтровальной бумаге (должен быть бесцветным). Горячую суспензию красителя фильтруют на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в сушильном шкафу при 80°C . Краситель промывают на фильтре сначала 100 мл 0,5 %-ного раствора NaOH (порциями по 20—25 мл) до заметного уменьшения зеленой флуоресценции фильтрата, затем — 200 мл горячей ($\sim 70^\circ\text{C}$) воды (порциями по 20 мл) до нейтральной реакции по ФФБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 100°C .

Выход 11 г (97 %). R_f 0,27 на силифоле (толуол) (рис. 2.4, спектр поглощения в ксилоле).

2.6. КУБОВЫЙ ЯРКО-ЗЕЛЕНЫЙ С

16,17-Диметоксивиолантрон

$\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_4$

М 516

Димеризация, окисление: $\text{CH} \rightarrow \text{CON}$, алкилирование.

Фиолетовый порошок с бронзовым отливом; плохо растворяется в трихлорбензоле и нитробензоле; не растворяется в спирте, эфире, бензоле, ацетоне; в пиридине с добавкой уксусного ангидрида образует зеленый раствор со слабой коричневой флуоресценцией; в конц H_2SO_4 дает раствор темно-вишневого цвета; в щелочных растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ образует темно-синий куб. Применяется для крашения хлопка, вязкого волокна, льна, натурального шелка, а также пластических масс (полистирол, аминопласты) и резины.

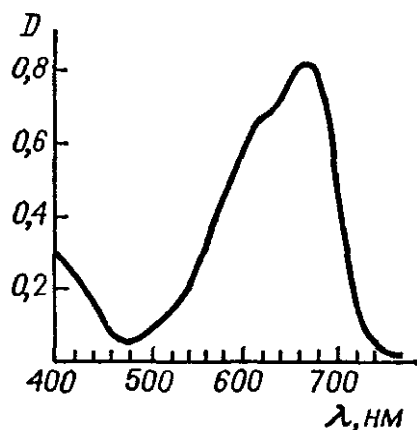
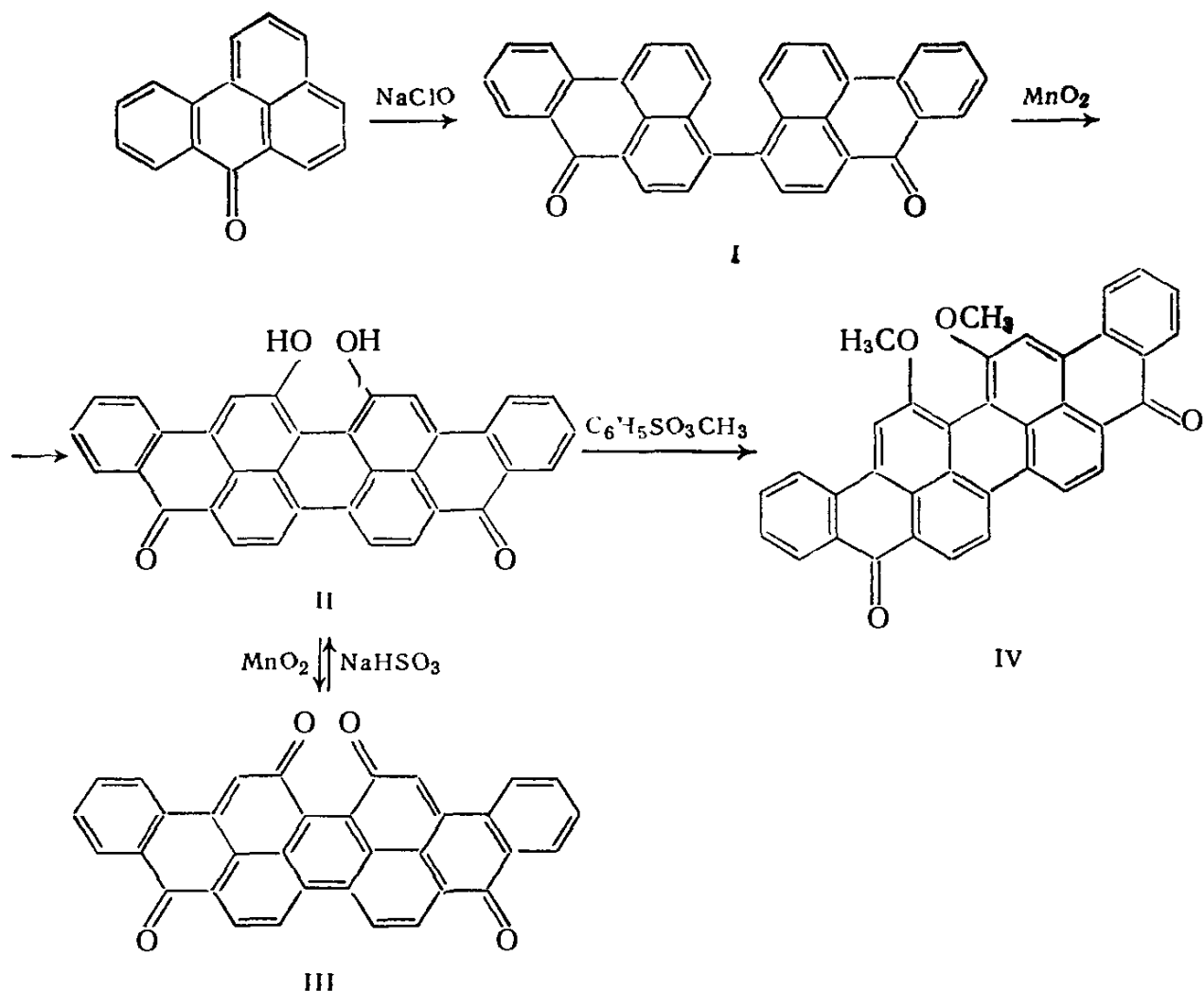


Рис. 2.5.



4,4'-Дибензантронил (I). Предварительно готовят: а) смесь — 15 г бензантрона и 10 г безводного ацетата натрия растирают в порошок в фарфоровой ступке; б) раствор NaClO, содержащий 2,5 г активного Cl₂, — пропускают газообразный Cl₂ через конц. раствор NaOH.

Получение Cl₂. В небольших количествах Cl₂ получают из HCl окислением KMnO₄ — 6 мл конц. HCl и 1 г KMnO₄ дадут 1,12 г Cl₂. Колбу Вюрца устанавливают на асбестовой сетке, нагреваемой газовой горелкой, снабжают капельной воронкой. Отводную трубку колбы соединяют с тремя поглотительными склянками, заполненными на 1/3 последовательно водой, конц. раствором KMnO₄ (для окисления улавливаемого током Cl₂ газообразного HCl) и конц. H₂SO₄. Загружают тонкорастертый KMnO₄ и по каплям добавляют конц. HCl. Равномерность получения тока Cl₂ регулируют скоростью нагрева колбы и добавлением HCl. Периодически колбу встряхивают.

Получение раствора NaClO. Колбу Вюрца на 100 мл помещают в смесь льда с солью и закрывают пробкой с длинной трубкой, доходящей до дна колбы. Через систему поглотительных склянок трубка соединена с колбой, в которой получают Cl₂. Отводную трубку колбы соединяют с поглотительной склянкой, заполненной на 1/3 раствором NaOH. Загружают 20 мл 40 %-ного

раствора NaOH, охлаждают до -10°C и пропускают ток Cl_2 , полученного из 4,5 г KMnO_4 и 27 мл конц. HCl. Пропускание хлора прекращают после добавления всей HCl. Для анализа навеску раствора NaClO помещают в мерную колбу на 250 мл, доводят дистиллированной водой до метки. Отбирают пипеткой 25 мл раствора в колбу для титрования, прибавляют 10 мл 20 %-ного раствора KI и 20 мл 4 н. раствора HCl. Выделившийся I_2 оттитровывают 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавляя в самом конце титрования 5 мл раствора крахмала. Рассчитывают содержание активного Cl_2 A (в г) в навеске по формуле:

$$A = VT_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}}$$

где V — объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который пойдет на титрование всей навески (250 мл); $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}}$ — титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по хлору. Для 0,1 н. раствора:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}} = \frac{0,1 \cdot 35,45}{1000} = 0,003545$$

Определяют необходимый для реакции объем активного Cl_2 . Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 100 мл изобутилового спирта и 11,2 г KOH, нагревают до 50°C и перемешивают до полного растворения щелочи. К раствору добавляют растертую в порошок смесь бензантрона и безводного ацетата натрия. Реакционную массу нагревают до $100-107^{\circ}\text{C}$ и размешивают 1 ч. Затем охлаждают до 80°C и при перемешивании добавляют по каплям раствор NaClO, содержащий 2,5 г активного Cl_2 , с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 80°C . Заменяют обратный холодильник прямым и отгоняют часть (≈ 50 мл) изобутилового спирта (температура в колбе $\approx 110^{\circ}\text{C}$). Реакционную массу охлаждают и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 200 мл воды (порциями по 20 мл) до нейтральной реакции по ФФБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 100°C .

Выход 11,2 г (75 %). Желто-зеленый порошок; т. пл. $298-300^{\circ}\text{C}$; после кристаллизации из *o*-дихлорбензола выделяется в виде желтых игл, т. пл. 320°C ; растворяется в нитробензоле с алой флуоресценцией, в диметилформамиде; плохо растворяется в спирте.

16,17-Дигидроксивиолантрон (II). Предварительно готовят суспензию MnO_2 — в стакан на 100 мл помещают 8,6 г MnO_2 , добавляют 20 мл конц. H_2SO_4 , перемешивают палочкой до получения однородной суспензии.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 115 мл 92 %-ной H_2SO_4 и при перемешивании добавляют 10,2 г дибензантронила с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 35°C . Перемешивают до полного растворения (≈ 2 ч), охлаждают до $15-20^{\circ}\text{C}$ и медленно добавляют суспензию MnO_2 , температура в конце загрузки не должна превышать 34°C .

Выдерживают реакционную массу 30 мин. Конец реакции окисления определяют с помощью Na_2S : каплю реакционной массы опускают в пробирку с 6 мл 76 % H_2SO_4 . Раствор размешивают и делят на две пробирки, в одну добавляют немного безводного Na_2S , встряхивают и сравнивают цвета растворов в обеих пробирках: в пробирке с Na_2S жидкость должна обесцветиться. Если красная окраска сохраняется, к реакционной массе добавляют 0,5 г сухого MnO_2 и выдерживают при 34°C еще 30 мин. Затем к реакционной массе при $34\text{--}36^\circ\text{C}$ добавляют 1,3 г формалина, активный непрореагировавший MnO_2 при этом восстанавливается формалином, что предотвращает дальнейшее переокисление дигидроксидибензантрона. Реакционную массу фильтруют на воронке Бюхнера, осадок темно-коричневого цвета переносят в стакан на 150 мл, добавляют 55 мл конц. H_2SO_4 и, перемешивая палочкой, растворяют продукт в кислоте. Раствор при необходимости фильтруют, фильтрат переносят в стакан на 150 мл, содержащий 1,5 мл воды. При разбавлении кислоты (остаточное содержание $\approx 77\%$) продукт реакции выпадает в осадок, который отфильтровывают, промывают на фильтре водой (порциями по 25 мл, всего 100 мл) и отжимают. Получают темно-серую пасту 16,17-дигидроксивиолантрона, которая может содержать примесь 5,10,16,17-тетраоксо-5,10,16,17-тетрагидро-виолантрена (III).

Для определения чистоты продукта небольшое количество вещества растворяют в этаноле. Каплю раствора наносят на пластинку силифола, элюент-толуол:этанол = 7:4, R_f 0,65 для дигидроксивиолантрона, 0,22 для диоксовиолантрона. Если имеется примесь диоксовиолантрона, продукт обрабатывают раствором NaHSO_3 . Трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Вводят пасту дигидроксивиолантрона, содержащую небольшое количество диоксовиолантрона. Медленно, при перемешивании, добавляют 15 мл 38 %-ного (товарного) раствора NaHSO_3 , нагревают до 80°C и перемешивают 2 ч. Конец восстановления определяют по появившемуся избытку SO_2 : каплю реакционной массы наносят на стекло, над ней на расстоянии 1 см держат КБ, смоченную 0,1М раствором I_2 . Исчезновение темно-синей окраски на бумаге свидетельствует об окончании восстановления. Массу переносят в стакан на 300 мл, добавляют 200 мл воды, размешивают палочкой до получения однородной суспензии, фильтруют. Осадок на фильтре промывают ≈ 500 мл воды (порциями по 50 мл) до нейтральной реакции, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 100°C .

Выход 9,4 г (82%). Желтовато-серый порошок.

16,17-Диметоксивиолантрон (IV). Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в сплав Вуда, нагреваемый газовой горелкой. Загружают 150 мл 1,3,5-трихлорбензола и 7 г КОН. Массу нагревают до $80\text{--}100^\circ\text{C}$, при перемешивании добавляют 9,4 г 16,17-дигидроксивиолантрона, размешивают 15 мин и добавляют 1,5 мл формалина. Затем за-

меняют обратный холодильник прямым воздушным и, медленно поднимая температуру, отгоняют трихлорбензол с водой. Когда температура поднимается до 212—214°C, отгонку трихлорбензола прекращают, прямой холодильник заменяют обратным, к реакционной массе добавляют 7 г безводного КОН и выдерживают массу при 212—214°C и перемешивании ≈ 1 ч. Охлаждают до 206—208°C и медленно добавляют 23 г метилового эфира бензолсульфокислоты, затем вновь поднимают температуру до 212—214°C и выдерживают еще ≈ 1 ч. Конец метилирования определяют следующим образом: 2—3 мл реакционной массы выливают на фильтровальную бумагу. Через 5 мин собирают крупинки сухого остатка и помещают в сухую пробирку, добавляют 5 мл чистого пиридина и 5—6 капель уксусного ангидрида. Если раствор в пробирке приобретает синевато-зеленый цвет со слабо-коричневой флуоресценцией, метилирование окончено. Если нет, массу размешивают еще 1 ч при 212—214°C. Затем баню со сплавом Вуда убирают, реакционную массу продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до 50—70°C и горячей фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 25 мл трихлорбензола, отжимают. Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. В колбу переносят пасту красителя и отгоняют с водяным паром трихлорбензол, пока не начнет перегоняться чистый дистиллят (200—250 мл). Суспензию красителя охлаждают и фильтруют, осадок на фильтре промывают ≈ 200 мл воды (порциями по 25—30 мл) до нейтральной реакции по УБ, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60°C.

Выход 7,3 г (71 %). R_f 0,51 на силуфол (пропанол:толуол $\Rightarrow$ 1:2) (рис. 2.5, спектр поглощения в нитробензоле).

ГЛАВА 3

НИТРО- И НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ

3.1. ДИСПЕРСНЫЙ ЖЕЛТЫЙ ПРОЧНЫЙ 2К

4-Гидрокси-2',4'-динитродифениламин

$C_{12}H_9N_3O_5$

Нитрование, нуклеофильное замещение $Cl \rightarrow OH$, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, нуклеофильное замещение $Cl \rightarrow H_2NC_6H_5OH$

Красно-оранжевый порошок; хорошо растворяется в метаноле, этаноле, уксусной кислоте и других органических растворителях, в конц. H_2SO_4 образует желто-коричневый раствор, желтеющий при разбавлении; не растворяется в воде. Применяется для крашения ацетатных и полиамидных волокон.

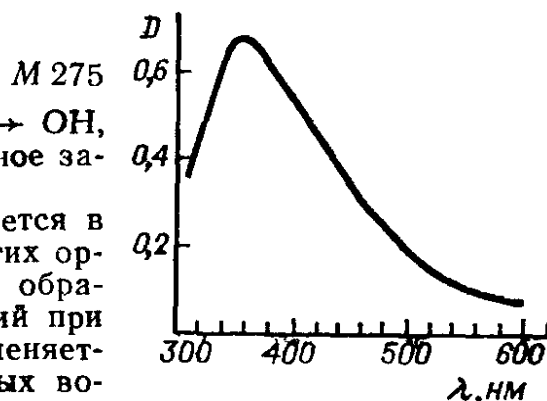
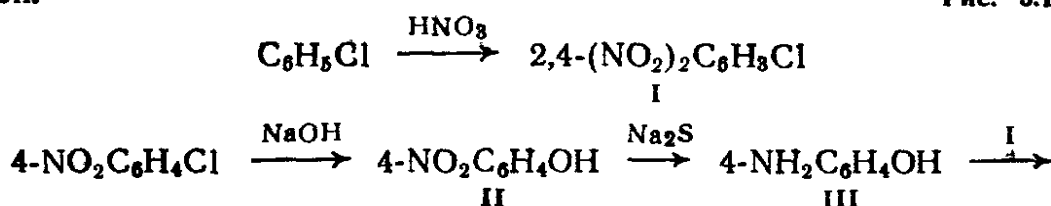
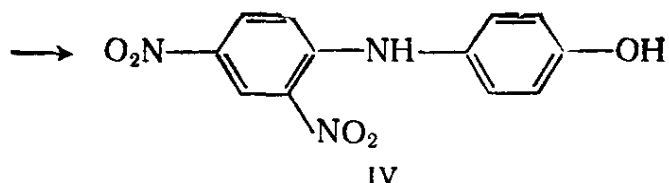


Рис. 3.1.





2,4-Динитрохлорбензол (I). Предварительно готовят: а) 114 г нитрующей смеси — 30 % HNO_3 , 67 % H_2SO_4 и 3 % воды; б) 100 мл 1%-ного раствора Na_2CO_3 .

Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают нитрующую смесь, нагревают ее до 40°C при перемешивании прибавляют по каплям 25 мл хлорбензола, медленно нагревают реакционную массу до 105°C и размешивают 1 ч. Затем убирают масляную баню и продолжают перемешивать массу, пока температура ее не понизится до $70\text{—}75^\circ\text{C}$. стакан на 500 мл закрепляют в кольце, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 250 г измельченного льда, при размешивании выливают горячую ($70\text{—}75^\circ\text{C}$) реакционную массу, температура смеси при этом не должна подниматься выше 20°C . Массу оставляют в стакане на ночь. Разбавленную кислоту сливают, сифонируя, с маслообразного осадка динитрохлорбензола и четыре раза промывают продукт горячей ($60\text{—}70^\circ\text{C}$) водой порциями по 100 мл. Воду от слоя динитрохлорбензола отделяют сифонированием. Затем нитропродукт промывают 100 мл горячего 1%-ного раствора Na_2CO_3 и опять водой до нейтральной реакции по УБ. Водную эмульсию нитросоединения охлаждают до $10\text{—}12^\circ\text{C}$, помещая стакан в ледяную баню, и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе при температуре не выше 30°C или в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 45—46 г (90—92%). Желтоватый кристаллический порошок; т. пл. $45\text{—}48^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из этанола (на 1 г вещества — 3 мл этанола), т. пл. 52°C ; R_f 0,68 на силуфоле (бутанол).

4-Нитрофенол (II). Предварительно готовят: а) 200 мл 10%-ного раствора NaOH ; б) 65 мл 20%-ной H_2SO_4 .

Автоклав на 500 мл с мешалкой, рассчитанный на 5 МПа, помещают в масляную баню. Вводят 200 мл 10%-ного раствора NaOH и 40 г 4-нитрохлорбензола (см. синтез 1.2). В масляную баню помещают термометр. Автоклав герметизируют и, включив мешалку, нагревают до 170°C (в бане), давление в автоклаве при этом возрастает до 400—600 кПа. Реакционную массу выдерживают 6 ч и оставляют на ночь.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с колбой на 500 мл. Автоклав, охлажденный до комнатной температуры, вскрывают, реакционную массу переносят в перегонную колбу и отгоняют с паром непрореагировавший нитрохлорбензол (объем дистиллята ≈ 200 мл).

Стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой закрепляют в кольце, помещают в смесь льда с водой. В стакан переносят оставшуюся массу из перегонной колбы и при размешивании добавляют по каплям ≈ 65 мл 20 %-ной H_2SO_4 до кислой реакции по ЛБ. Кислоту добавляют с такой скоростью, чтобы температура массы не поднималась выше 30°C . Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 200 мл холодной воды (порциями по 40 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе или в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 30—32 г (87—92 %). Желтоватый порошок, т. пл. $110\text{—}112^\circ\text{C}$; R_f 0,67 на силуфоле (диэтиловый эфир : хлороформ = 1 : 2); растворяется в хлороформе, толуоле, эфире, этаноле, плохо растворяется в горячей воде.

4-Аминофенол (III). Предварительно готовят 60 мл 20 %-ной H_2SO_4 .

4-Аминофенол получают из 4-нитрофенолята; после того, как открыли автоклав (см. *4-Нитрофенол*), к реакционной массе добавляют при размешивании 108 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Автоклав герметизируют, нагревают до 140°C (в бане), выдерживают 4 ч (давление в автоклаве ≈ 200 кПа), затем охлаждают и открывают.

Стакан на 500 мл с мешалкой и капельной воронкой закрепляют в кольце. В стакан переносят реакционную массу из автоклава, при размешивании добавляют по каплям ≈ 60 мл 20 %-ной H_2SO_4 до $\text{pH} \approx 10$ по УБ и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок отжимают на фильтре и отбрасывают. В освободившийся стакан помещают 100 мл воды и 50 г NaHCO_3 . В суспензию соды при перемешивании выливают фильтрат аминофенолята, нагревают до 90°C , перемешивают 1 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 200 мл холодной ($5\text{—}10^\circ\text{C}$) воды порциями по 40 мл, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 14—15 г (51—55 %). Светло-серый порошок; т. пл. $181\text{—}182^\circ\text{C}$; растворяются в эфире, горячем этаноле, горячей воде; не растворяется в бензоле, хлороформе.

4-Гидрокси-2',4'-динитродифениламин (IV). Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водную баню для нагревания. Загружают 15 мл воды и 0,3 г NaHSO_3 , перемешивают до полного растворения, добавляют 3 г 4-аминофенола и 40 мл воды. Содержимое колбы при размешивании нагревают до $55\text{—}60^\circ\text{C}$ и медленно (15—20 мин) добавляют 5,5 г 2,4-динитрохлорбензола, одновременно добавляют 1,3 г тонкорастертого мела. Затем реакционную массу нагревают до 80°C , размешивают 4 ч, добавляют 0,5 мл конц. HCl и размешивают еще 30 мин. В процессе выдержки реакционная масса должна иметь pH 1—3, если кислотность массы меньше ($\text{pH} > 3$), добавляют дополнительно HCl до необходимого значения pH и опять размешивают массу 30 мин. По окончании

выдержки избыток HCl снимают добавлением NaHSO_3 до pH 6—7. Горячую (75—80°C) суспензию фильтруют на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в сушильном шкафу при 80°C. Пасту красителя промывают на фильтре 50 мл горячей воды, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 45—50°C.

Выход 7,16 г (94 %). Т. пл. 186—193°C. R_f 0,64 на силуфоле (вода : ацетон = 3 : 1) (рис. 3.1, спектр поглощения в этаноле).

3.2. ДИСПЕРСНЫЙ ЖЕЛТЫЙ ПОЛИЭФИРНЫЙ

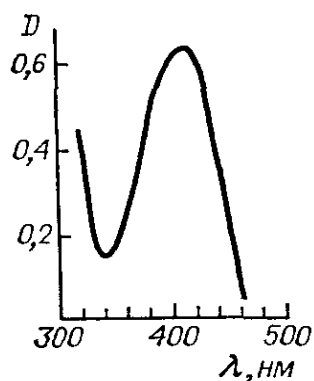


Рис. 3.2.

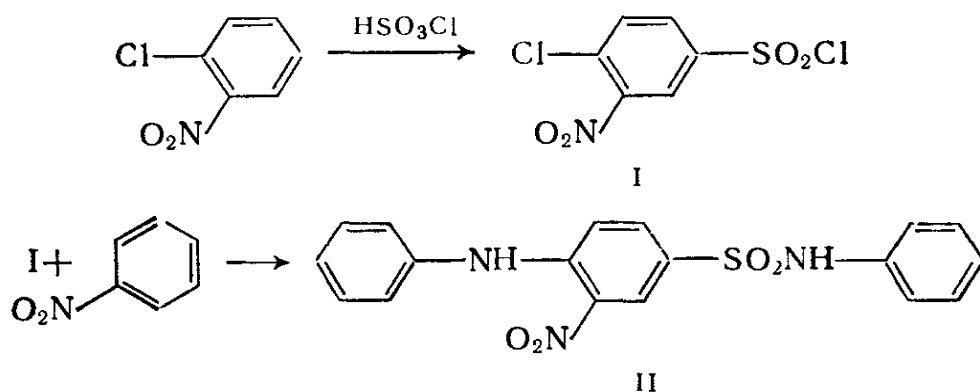
2-Нитро-4-фенилсульфонамидодифениламин

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$

М 369

Сульфохлорирование, амидирование.

Красновато-желтый порошок; растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне, пиридине и других органических растворителях; не растворяется в воде. Применяется для крашения ацетатного шелка, полиэфирных и модифицированных акриловых волокон.



3-Нитро-4-хлорбензол-1-сульфонилхлорид (I). Трехгорлую колбу на 100 мл помещают в масляную баню с электрообогревом, снабжают мешалкой с затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром. Загружают 36 мл HSO_3Cl и нагревают до 90—95°C. При перемешивании добавляют 10 г расплавленного в стакане на 50 мл *o*-нитрохлорбензола (т. пл. 31—32°C, см. синтез 1.2), следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 100°C. Реакционную массу перемешивают 4 ч при 90—100°C, затем убирают масляную баню и продолжают перемешивать массу, пока температура ее не понизится до комнатной.

Стакан на 300 мл укрепляют в кольце, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 120 г мелкоизмельченного льда, при размешивании выливают реакционную массу, следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 15—20°C. Суспензию перемешивают 30 мин и фильтруют на воронке Бюхнера, осадок на фильтре промывают 150 мл холодной воды (порциями

по 30 мл) до исчезновения Cl^- в фильтрате (проба с раствором AgNO_3), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 10,7 г (87 %). Светло-желтый порошок; т. пл. 40—41°C; хранят в банке с запарафинированной крышкой.

2-Нитро-4-фенилсульфонамидодифениламин(II). Трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню. Вводят 20 мл воды и 5,1 г Na_2CO_3 , перемешивают до растворения, затем добавляют 15 мл анилина (см. синтез 1.1) и 0,32 г диспергатора НФ. Размешивают до получения однородной суспензии и добавляют 10 г 3-нитро-4-хлорбензол-1-сульфонилхлорида с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 25—30°C, размешивают 4 ч и оставляют на ночь. Во время выдержки необходимо периодически проверять щелочность среды: если $\text{pH} < 8-9$ по УБ, следует добавить Na_2CO_3 до создания требуемого значения pH . Затем реакционную колбу помещают в масляную баню с электрообогревом. Массу, размешивая, медленно (≈ 1 ч) нагревают до 105°C и выдерживают 3 ч, также периодически проверяя щелочность среды и добавляя Na_2CO_3 , если $\text{pH} < 8-9$. По окончании выдержки к реакционной массе медленно (≈ 30 мин) добавляют 25 мл воды, нагретой до 25—30°C, при этом температура массы понижается до 65—70°C и происходит грануляция красителя. Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. В колбу переносят реакционную массу и отгоняют с паром избыток анилина до появления прозрачного дистиллята (объем ≈ 150 мл). Суспензию охлаждают до 20—25°C и фильтруют на воронке Бюхнера. Пасту красителя на фильтре промывают водой (≈ 200 мл) до нейтральной реакции по УБ и отжимают. Продукт переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 40—50°C.

Выход 13,8 г (78 %). Т. пл. 155—156°C; после кристаллизации из этанола (на 1 г вещества — 8 мл спирта) т. пл. 157°C; R_f 0,63 на силуфол (ацетон : вода = 7 : 3) (рис. 3.2, спектр поглощения в этаноле).

3.3. ПРОТРАВНОЙ ЗЕЛЕНый БС

Натриевая соль 3-гидроксн-4-гидрокснмнно-1,4-днгидронафталин-1-сульфокнслоты

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_5\text{SNa}$

М 277

Сульфирование, щелочное плавление, нитрование, сульфатирование.

Краситель образуется непосредственно на волокне в результате комплексообразования лиганда с солями железа(II). Лиганд (Протравной зеленый Бс) — бисульфитное производное 2-гидроксн-1-нитрозо-нафталина. Растворяется в воде, метаноле, этаноле; в разбавленных щелочах растворяется с зеленовато-желтой флуоресценцией. Применяется для печати по хлопчатобумажной ткани по железной протраве, образуя зеленый лак.

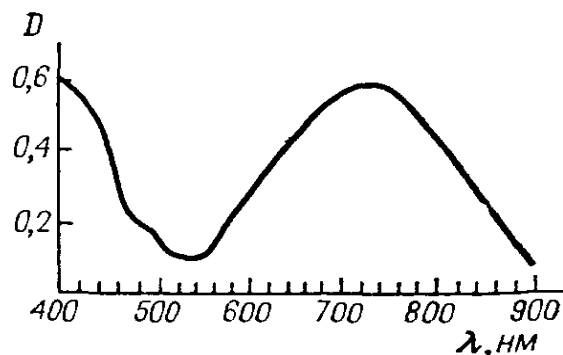
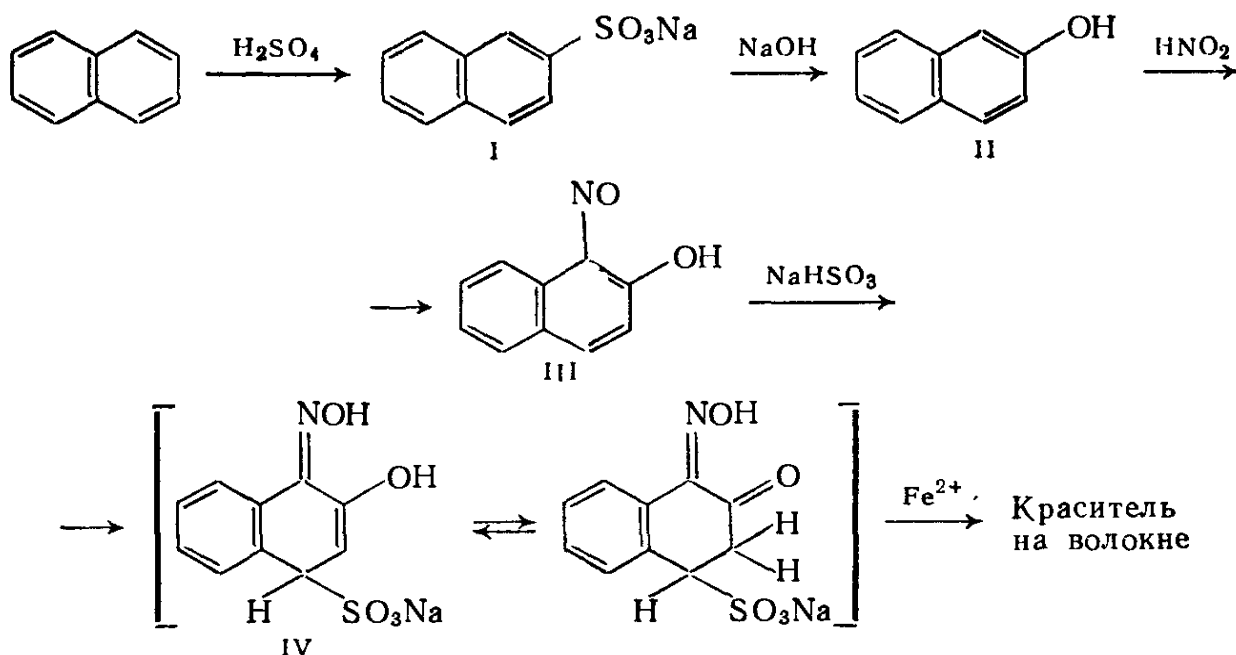


Рис. 3.3.



Натриевая соль нафталин-2-сульфокислоты (I). Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 12,5 мл конц. H_2SO_4 , нагревают ее до 165°C и при этой температуре и хорошем перемешивании присыпают порциями 17,8 г тонкорастертого в ступке нафталина. Температуру массы повышают до 170°C и выдерживают при размешивании 4 ч. Сульфирование считают окончанным, если проба реакционной массы полностью растворяется в воде. Затем горячую массу осторожно выливают при перемешивании стеклянной палочкой в стакан на 300 мл, содержащий 100 г мелкоизмельченного льда. Раствор нафталин-2-сульфокислоты фильтруют, если есть нерастворимые примеси. Фильтрат переносят в стакан на 300 мл, закрепленный в кольце и снабженный мешалкой, добавляют к нему при перемешивании 20 г мелкой NaCl . Размешивают 2—3 ч и фильтруют суспензию на воронке Бюхнера, сероватый осадок отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 100°C .

Выход ≈ 20 г (60 %). R_f 0,54 на силуфолу (бутанол : пропанол : вода : 25 % $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$).

2-Гидроксинафталин (II). Предварительно для контроля температуры реакционной массы помещают термометр на 300°C в специальную металлическую гильзу длиной 5—6 см, имеющую наверху два небольших отверстия. Термометр хорошо закрепляют с помощью проволоки, пропущенной через эти отверстия. Внутри гильзы для обеспечения лучшей теплопередачи заливают немного веретенного масла так, чтобы головка термометра оказалась полностью погруженной в него.

Железный тигель на 150 мл прочно закрепляют в кольце и помещают над баней со сплавом Вуда, установленной на асбестовой сетке, нагревают газовой горелкой. Загружают 20 г NaOH и 6 мл воды. Затем нагревают баню со сплавом Вуда до плавления, помещают в сплав термометр для дополнительного контроля

температуры в бане и осторожно погружают тигель со смесью NaOH и воды. В тигель помещают термометр в металлической гильзе и повышают температуру в бане до 295—300°C. К образовавшемуся расплаву щелочи при перемешивании вручную термометром в гильзе за 20—30 мин небольшими порциями добавляют 20 г сухой натриевой соли нафталин-2-сульфокислоты. После окончания загрузки температуру реакционной массы доводят до 300°C и выдерживают 1 ч. Затем отключают газовую горелку, не снимая со штатива, осторожно поднимают тигель над расплавом Вуда и дают реакционной массе охладиться до комнатной температуры. Застывшую массу с помощью металлического шпателя переносят в стакан на 500 мл, содержащий 200 мл горячей воды, и перемешивают стеклянной палочкой. В полученный горячий раствор добавляют при перемешивании 50 % H_2SO_4 (≈ 35 мл) до pH 10—11 по УБ.

Горячий раствор нафтолята натрия отфильтровывают от нерастворимых примесей на воронке Бюхнера. Фильтрат возвращают в тот же стакан и при перемешивании стеклянной палочкой подкисляют 50 % H_2SO_4 до кислой реакции по БК (≈ 30 мл). Образовавшуюся суспензию 2-нафтола охлаждают до комнатной температуры, фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок отжимают на фильтре, промывают 2—3 раза холодной водой порциями по 10—15 мл, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 80°C.

Выход 8,8 г (70 %). Светло-серый порошок, т. пл. 120—121°C; после кристаллизации из 200 мл 30 %-ного спиртового раствора в виде бесцветного порошка, т. пл. 123—124°C; R_f 0,21 на силуфоле (хлороформ), 0,81 (пропанол : 25 %-ный $\text{NH}_4\text{OH} = 1 : 1$).

2-Гидрокси-1-нитрознафталин (III). Трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Вводят 1,8 г NaOH и 50 мл воды, перемешивают, нагревают до 45°C, постепенно добавляют 6 г 2-гидроксинафталина и перемешивают до полного растворения (pH ≈ 11 —12). Затем заменяют водяную баню ледяной (смесь льда с солью), при перемешивании охлаждают раствор до 0°C (можно добавить в колбу 10 г мелкоизмельченного льда) и прибавляют 3 г NaNO_2 . Медленно (≈ 1 ч) по каплям, хорошо перемешивая реакционную массу, добавляют 35 мл 25 %-ной H_2SO_4 с такой скоростью, чтобы температура массы не превышала 2°C. Течение реакции контролируют по БК и ИКБ. В конце нитрозирования должна быть отчетливо кислая реакция и небольшой избыток HNO_2 . Реакционную массу перемешивают при 0—2°C 1,5—2 ч и фильтруют. Бурый осадок промывают на фильтре 100 мл холодной воды (порциями по 25—30 мл) до нейтральной реакции, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 6,2 г (87 %). Коричневато-бурый порошок, т. разл. 98—100°C, R_f 0,85 на силуфоле (ацетон), 0,78 (изопропиловый спирт). Если на хроматограмме обнаруживается примесь других продуктов

(пятно *o*-нитрозоафта зеленеет, если капнуть на него раствором FeSO_4), вещество перекристаллизовывают из петролейного эфира с т. кип. $68\text{--}80^\circ\text{C}$ (на 1 г нитрозоафта необходимо 7,5 мл эфира); после кристаллизации продукт имеет т. разл. 109°C .

Натриевая соль 3-гидрокси-4-гидроксимино-1,4-дигидронафталин-1-сульфо кислоты (IV). Предварительно готовят: а) 35 мл 22 %-ного раствора NaHSO_3 , б) насыщенный раствор NaCl — 18 г NaCl растворяют при нагревании в 55 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют.

Стакан на 200 мл с мешалкой укрепляют в кольце. Помещают 5 г 2-гидрокси-1-нитрозоафталина, 50 мл воды и 1—2 капли конц. HCl ($\text{pH} \approx 5$). Перемешивают до образования однородной суспензии, добавляют несколько капель ализаринового масла и 30 мл 22 %-ного раствора NaHSO_3 , размешивают при комнатной температуре до полного растворения нитрозопродукта. Если в течение 1—1,5 ч раствор не образуется, добавляют ≈ 2 мл раствора NaHSO_3 и продолжают перемешивать. В процессе сульфатирования реакционная масса должна иметь pH 5,0—5,5; в более кислой среде реакция замедляется, а в более щелочной — бисульфитное соединение осмолается. Как только нитрозопродукт полностью растворится, размешивание прекращают (1—2 ч). Массу фильтруют от смол через складчатый фильтр, фильтрат возвращают в реакционный стакан и при перемешивании постепенно добавляют 9 г мелкого NaCl . Суспензию фильтруют, осадок на фильтре промывают 50 мл насыщенного раствора NaCl (порциями по 10 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 6 г (87 %). Зеленовато-желтый порошок. R_f 0,4 на силифоле (вода); растворитель — вода.

3.4. КИСЛОТНЫЙ ЗЕЛЕНый 4Ж

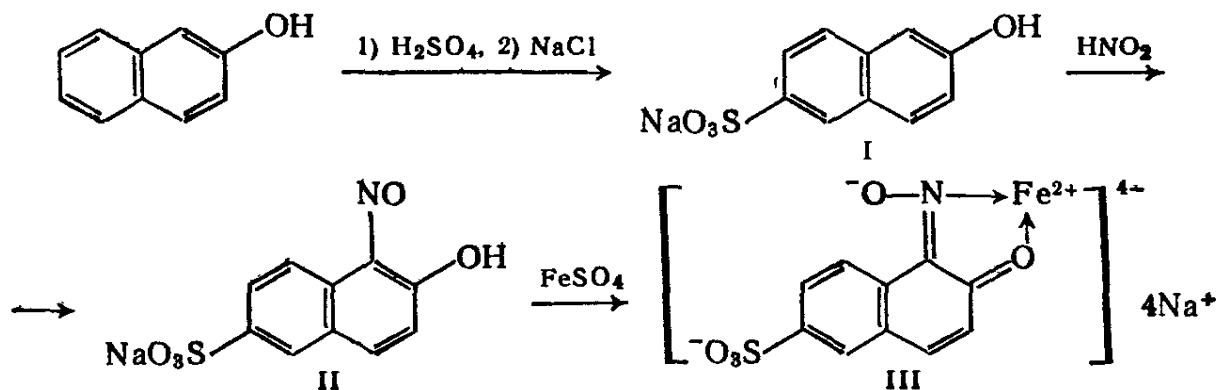
Тетранатриевая соль *трис*(6-гидрокси-5-нитрозо-2-сульфоната нафталин) феррум(II) ата



М 901

Сульфирование, нитрозирование, хелатообразование.

Зеленовато-черный порошок; растворяется в воде, в разбавленной H_2SO_4 образует желтый раствор, в разбавленных щелочах — сине-зеленый. Применяется для крашения шерстяного волокна и изделий из шерсти.



Натриевая соль 6-гидроксинафталин-2-сульфокислоты. Предварительно готовят: а) 50 мл насыщенного раствора NaCl — в стакане на 100 мл при нагревании растворяют 18 г NaCl в 55 мл воды, охлаждают до комнатной температуры, фильтруют; б) в фарфоровой ступке тщательно измельчают 28,8 г 2-гидроксинафталиа (см. синтез 3.3).

Трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят 35 мл 96 %-ной H_2SO_4 , нагревают до 30—40°C и при энергичном перемешивании вносят 28,8 г измельченного 2-гидроксинафталиа. Нагревают до 100°C, перемешивают 4 ч, затем убирают масляную баню и продолжают перемешивать, пока температура массы не понизится до 50°C.

Стакан на 500 мл закрепляют в кольце и снабжают мешалкой, помещают 300 г мелкоизмельченного льда. При размешивании выливают горячую реакционную массу, перемешивают 10 мин и отфильтровывают на воронке Бюхнера не вступивший в реакцию нафтол. Фильтрат возвращают в тот же стакан, при перемешивании добавляют к нему небольшими порциями ≈ 60 г мелкого NaCl. Суспензию перемешивают 20 мин и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 50 мл насыщенного раствора NaCl (порциями по 10 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход 30 г (61 %). Желтоватый порошок. R_f 0,6 на силуфоле (2 % NaCl).

6-Гидрокси-5-нитросонафталин-2-сульфокислота (II). Предварительно готовят: а) раствор 3,45 г $NaNO_2$ в 10 мл воды; б) 15 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в смесь льда с солью. Загружают 50 мл воды и 12,3 г натриевой соли 6-гидроксинафталин-2-сульфокислоты, перемешивают. Охлаждают суспензию до 0°C и добавляют раствор $NaNO_2$. Затем медленно по каплям (≈ 2 ч) при перемешивании добавляют 15 мл 20 %-ной H_2SO_4 , следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 1°C. Цвет реакционной массы в процессе нитрозирования меняется от желтого до темно-коричневого. Течение реакции контролируют по КБ и ИКБ. В конце нитрозирования должна быть отчетливо кислая реакция и слабый избыток HNO_2 , температура в конце реакции может подняться до 5°C. Массу перемешивают 1,5 ч и частично нейтрализуют 15 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ($pH \approx 5-5,5$). Зеленовато-желтый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 20 мл ледяной воды, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над безводным $CaCl_2$.

Выход 10,7 г (85 %). Коричневато-желтый порошок. R_f 0,4 на силуфоле (вода : бутанол = 1 : 1); хорошо растворим в воде; если хроматографический анализ обнаруживает примеси других веществ, нитрозосоединение перекристаллизуют из этанола (на 1 г вещества — 25 мл 50 %-ного спирта).

Тетранатриевая соль трис(6-гидрокси-5-нитрозо-2-сульфонато-нафталин)феррум(II)ата(III) Предварительно готовят. а) суспензию железного купороса — 7,8 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 20 мл воды помещают в стакан на 50 мл и размешивают палочкой до получения однородной суспензии; б) насыщенный раствор NaCl — 18 г NaCl растворяют при нагревании в 50 мл воды, охлаждают и фильтруют.

Трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 75 мл воды и 6,4 г 6-гидрокси-5-нитрозо-2-сульфоикислоты. К суспензии нитрозосоединения при перемешивании добавляют 0,2 мл уксусной кислоты, затем в течение 15 мин добавляют суспензию FeSO_4 , реакционная масса при этом окрашивается в темно-зеленый цвет. Ее нагревают до 40°C и перемешивают до полного растворения осадка (≈ 1 ч). Затем добавляют 8,5 г Na_2CO_3 , поднимают температуру до 70°C и фильтруют на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в сушильном шкафу при 80°C .

Стакан на 300 мл с мешалкой и термометром укрепляют в кольцо, устанавливают на электроплитке. В стакан переносят фильтрат. Размешивая раствор, при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ небольшими порциями добавляют 35 г мелкого NaCl и оставляют охлаждаться (на ночь). Осадок красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 50 мл насыщенного раствора NaCl (порциями по 10 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 50°C .

Выход 4,8 г (65 %). R_f 0,75 на силуфоле (1 %-ный раствор NaCl); растворитель — вода (рис. 3.3, спектр поглощения в воде, см. на стр. 37).

ГЛАВА 4

АРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

4.1. ОСНОВНОЙ ФИОЛЕТОВЫЙ К

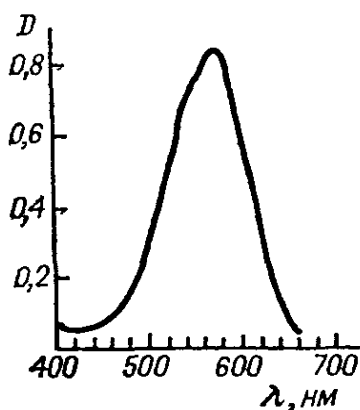
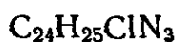


Рис. 4.1.

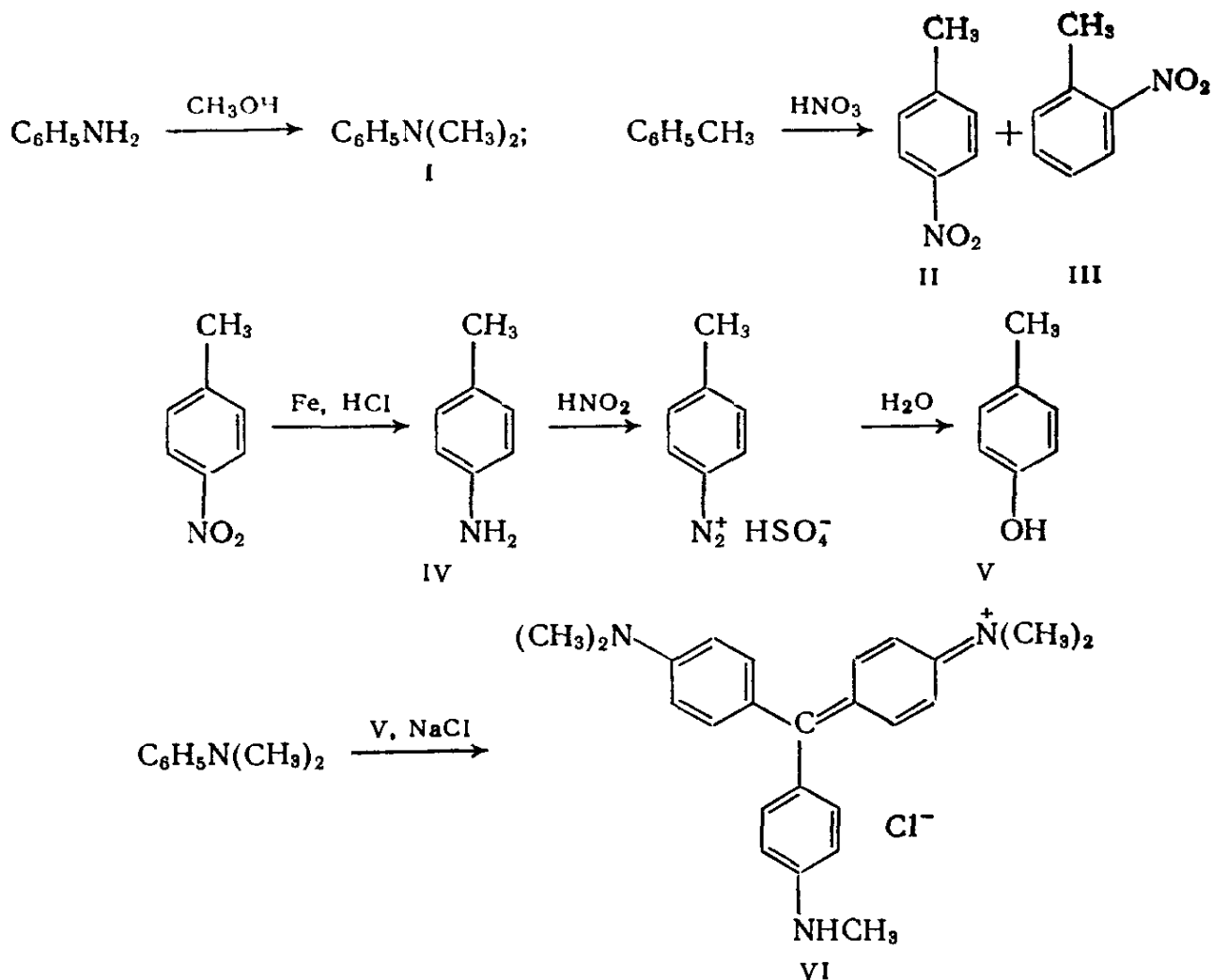
Хлорид 4,4'-бис(*N,N* диметиламино)-4''-(*N*-метиламино)-трифенилкарбония



М 394

Алкилирование, нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, диазотирование, окислительная конденсация.

Гемно-фиолетовый, почти черный порошок, растворяется в воде, метаноле, этаноле, уксусной кислоте и во многих других органических растворителях, в конц. H_2SO_4 образует оранжевый раствор, в разбавленной H_2SO_4 выпадает зеленый осадок. Применяется для изготовления полиграфических лаков чернил, химических карандашей, копировальной бумаги, лент для пишущих машин.



N,N-Диметиланилин (I). Предварительно готовят: а) перегоняют 50 мл анилина (см. синтез 1.1); б) 12 мл 30 %-ного раствора NaOH.

Эмалированный автоклав на 250 мл с мешалкой, рассчитанный на 5 МПа, помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 46 мл свежеперегнанного анилина, 75 мл метанола и 2,5 мл конц. H₂SO₄. Автоклав герметизируют, нагревают до 210—215°C (в бане), выдерживают при этой температуре и перемешивании 6 ч (давление в автоклаве 3—3,5 МПа) и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем автоклав открывают, к реакционной массе добавляют 12 мл 30 %-ного раствора NaOH, вновь герметизируют автоклав, нагревают до 170°C (в бане), выдерживают 5 ч и опять оставляют на ночь.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. Открывают автоклав, реакционную массу переносят в перегонную колбу и отгоняют диметиланилин с паром до получения совершенно прозрачного дистиллята (≈ 500 мл). Из дистиллята диметиланилин высаливают мелкой поваренной солью, добавляя при размешивании палочкой на каждые 100 мл жидкости 20—25 г соли. Всю массу переносят в делительную воронку на 1 л и отделяют диметиланилин.

Собирают установку для перегонки при пониженном давлении

с колбой Кляйзена на 100 мл (см. 2-Метилбензотиазол). В колбу помещают диметиланилин и перегоняют при остаточном давлении 4,6 кПа, выделяя фракцию, кипящую при 100°C.

Выход 58—59 г (95—97 %). Желтоватая жидкость, т. кип. 194°C при атмосферном давлении, 153°C при 34 кПа, 100°C при 4,6 кПа, 77°C при 1,78 кПа; R_f 0,42 на силуфол (CCl₄); хорошо растворяется в хлороформе; растворяется в эфире, метаноле, этаноле, ацетоне, бензоле; темнеет при действии света и воздуха; хранят в темном сосуде с притертой пробкой.

2- и 4-Нитротолуолы(II, III). Предварительно готовят: а) 95 г нитрующей смеси — 28 % HNO₃, 52—56 % H₂SO₄, 20—12 % воды; б) 50 мл 10 %-ного раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 250 мл снабжают мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Вводят 23 мл чистого толуола. Нитрующую смесь приливают к толуолу по каплям, при энергичном перемешивании, с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 30°C (при необходимости колбу охлаждают холодной водой). Затем реакционную массу нагревают до 40—45°C, выдерживают 2 ч, охлаждают и переносят в делительную воронку на 250 мл. Нижний, кислотный, слой отделяют, а верхний, нитротолуольный, промывают 100 мл воды (порциями по 25 мл), затем 50 мл 10 %-ного раствора NaOH и опять водой ($\approx$ 150 мл) до отрицательной реакции на ФФБ. Нитротолуольный слой тщательно отделяют от водного, переносят в колбу на 100 мл с притертой пробкой, добавляют несколько кусочков прокаленного CaCl₂ и оставляют на ночь. Маслообразная смесь нитротолуолов, не содержащая воды, должна быть прозрачной.

Собирают установку для перегонки при пониженном давлении с колбой Кляйзена на 50 мл (см. синтез 1.1). Маслообразную смесь нитротолуолов фильтруют через складчатый фильтр в колбу (от CaCl₂) и перегоняют при остаточном давлении 20 кПа. Вначале собирают фракцию, кипящую до 160°C, затем — кипящую при 160—180°C (орто-нитротолуольная, т. заст. 9,2—8,9°C) и, наконец, выше 180°C (пара-нитротолуольная, т. заст. $\approx$ 40°C). Чтобы получить чистый 4-нитротолуол, фракцию, кипящую выше 180°C, переносят в стакан на 50 мл и охлаждают смесью льда с солью (2 : 1), при этом 4-изомер кристаллизуется. Его быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера или отделяют центрифугированием. Фильтрат после отделения 4-изомера вновь перегоняют при остаточном давлении 20 кПа и собирают фракцию с т. кип. выше 185°C, выделяя дополнительно некоторое количество 4-нитротолуола. При охлаждении он застывает в виде стекловидной массы.

Выход 4-нитротолуола 16—18 г (47—53 %). Бесцветные кристаллы; с т. пл. 50—52°C; т. кип. 238°C при атмосферном давлении, 104,5°C при 1,2 кПа; R_f 0,34 на силуфол (CCl₄); хорошо растворяется в эфире; растворяется в этаноле, бензоле, ацетоне, пиридине. Для получения чистого 2-нитротолуола фракцию, кипя-

шую при 160—180 °С, помещают в стакан на 50 мл и охлаждают в ледяной бане до 10 °С; кристаллы 4-изомера быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера; фильтрат еще раз перегоняют при остаточном давлении 20 кПа, собирая фракцию с т. кип. 160—170 °С.

Выход 6,2—8,5 г (18—25 %). Желтоватая жидкость; т. кип. 222 °С при атмосферном давлении; хорошо растворяется в этаноле, эфире; растворяется в бензоле, хлороформе, петролейном эфире.

4-Толуидин (IV). Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 20 г мелкой чугунной стружки, 25 мл воды и 4 мл конц. H_2SO_4 . Для протравливания железа смесь кипятят 5 мин, хорошо перемешивая, затем охлаждают до 85 °С и медленно добавляют при интенсивном размешивании 13,7 г расплавленного в стакане на 50 мл 4-нитротолуола. Реакционную массу доводят до кипения и кипятят 3—4 ч. Восстановление считают законченным, если из обратного холодильника стекает бесцветный дистиллят. Затем массу обрабатывают ≈ 2 г Na_2CO_3 до pH 7,5—8 по УБ.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с колбой на 500 мл. В колбу переносят реакционную массу и отгоняют с паром толуидин, пока дистиллят не станет совершенно прозрачным (≈ 200 мл). Охладив дистиллят, отфильтровывают толуидин на воронке Бюхнера. Продукт 2 раза промывают на фильтре 25 мл холодной воды, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при комнатной температуре на воздухе или в вакуум-эксикаторе над безводным NaOH .

Выход 9—10 г (85—93 %). Бесцветные кристаллы; т. пл. 43—45 °С; R_f 0,65 на силуфол (CCl₄); хорошо растворяется в этаноле; растворяется в эфире, метаноле, ацетоне, пиридине.

4-Крезол (V). Предварительно готовят раствор 7,5 г NaNO_2 в 20 мл воды.

В трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 75 мл воды. При хорошем перемешивании добавляют 10 мл конц. H_2SO_4 , затем 10,8 г 4-толуидина. Перемешивают до полного растворения, помещают колбу в ледяную баню (смесь льда с солью) и охлаждают раствор до 0 °С (можно добавить в колбу ≈ 50 г льда). При охлаждении может выпасть осадок сульфата 4-толуидина. При хорошем перемешивании по каплям добавляют раствор 7,5 г нитрита натрия в воде с такой скоростью, чтобы температура массы не поднималась выше 5 °С, размешивают смесь 10 мин. В конце диазотирования реакционная масса представляет собой коричневатожелтый раствор, имеет отчетливо кислую реакцию по КБ и обнаруживает небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. Находящийся в растворе сульфат 4-диазотолуола уже при комнатной температуре постепенно разлагается с выделением азота и образованием 4-крезола. Чтобы ускорить этот процесс, ледяную баню заменяют

водяной, воду в бане постепенно нагревают до кипения и выдерживают 1 ч.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с колбой на 500 мл. Переносят реакционную массу и отгоняют 4-крезол с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет образовывать осадки или мути с бромной водой (объем дистиллята ≈ 200 мл). Крезол высаливают из дистиллята мелкой поваренной солью, добавляя на каждые 100 мл жидкости 25—30 г соли. Массу переносят в делительную воронку на 1 л и экстрагируют эфиром (5 раз порциями по 30 мл). Эфирный экстракт отделяют, помещают в колбу на 200 мл, добавляют несколько кусочков прокаленного CaCl_2 , закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют на ночь. Безводный эфирный раствор фильтруют через складчатый фильтр в колбу Вюрца на 250 мл и отгоняют эфир.

Собирают установку для перегонки при пониженном давлении с колбой Кляйзена на 50 мл (см. 2-Метилбензотиазол), в колбу переносят продукт, оставшийся после отгонки эфира, и перегоняют при остаточном давлении 13,3 кПа, собирая фракцию, кипящую при 139—140°C. При охлаждении застывает в виде бесцветной стекловидной массы.

Выход 5 г (45 %). Бесцветные призмы; т. пл. 36°C; т. кип. 202°C при атмосферном давлении, 158°C при 26,6 кПа, 140°C при 13,3 кПа, 85°C при 1,33 кПа; хорошо растворяется в этаноле, эфире, ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде, растворяется в горячей воде (до 5 %).

Хлорид 4,4'-бис(N,N-диметиламино)-4''-(N-метиламино)трифенилкарбония(VI). Предварительно готовят: а) растертый в порошок кристаллический медный купорос (4,8 г); б) раствор 0,57 FeCl_3 и 4,5 г NaCl в 25 мл 0,4 % HCl ; в) 25 мл 20 %-ного раствора NaOH ; г) 8 мл 20 %-ной H_2SO_4 .

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 10 мл диметиланилина и 5 г 4-крезола, перемешивают, добавляют 4,8 г растертого в порошок $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 5 г NaCl и 45 мл горячей ($\approx 60^\circ\text{C}$) воды. Смесь нагревают до 60—65°C, выдерживают при перемешивании 6—7 ч и оставляют на ночь. К концу выдержки масса должна иметь металлический блеск. Затем к реакционной массе добавляют 25 мл 20 %-ного раствора NaOH , размешивают до получения однородной суспензии, добавляют 100 мл воды и нагревают до 57—60°C. Потом масляную баню убирают, мешалку выключают и дают массе отстояться ≈ 1 ч; основание красителя при этом всплывает на поверхность жидкости в виде смолы. При достижении комнатной температуры нижний водный слой сифонируют на фильтр, фильтрат отбрасывают. К массе, оставшейся в колбе, добавляют 150 мл воды, размешивают и фильтруют через тот же фильтр. Осадок на фильтре промывают 100 мл воды (порциями по 25 мл) до нейтральной или слабощелочной реакции (рН 7—8).

Стакан на 300 мл закрепляют в кольце, устанавливают на электроплитке, снабжают мешалкой, термометром и капельной воронкой. В стакан переносят с фильтра основание красителя, добавляют 100 мл воды перемешивают и по каплям вливают 8 мл 20 %-ной H_2SO_4 . Массу нагревают до 75°C и фильтруют. Фильтрат переносят в тот же стакан, прибавляют к нему солянокислый раствор FeCl_3 и NaCl . Выделившийся в виде смолообразной массы краситель снимают палочкой с поверхности жидкости, переносят в чашку Петри и сушат при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Выход колеблется от 3,8 до 9,5 г ($\approx 13\text{--}32\%$). R_f 0,65 на силуфоле (уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 4.1, спектр поглощения в этаноле).

4.2. ОСНОВНОЙ ЯРКО-ЗЕЛЕНый

Хлорцинкат 4,4'-бис(N,N-диэтиламино)трифенилкарбония

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{ClN}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ M 556

Окисление $\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CHO}$, окислительное хлорирование, алкилирование, конденсация, окисление $\text{CH} \rightarrow \text{C}^+$

Темно-зеленый порошок; растворяется в метаноле, этаноле, уксусной кислоте, ацетоне и других органических растворителях; в конц. H_2SO_4 образует желто-коричневый раствор с зеленой флуоресценцией. Применяется для окрашивания бумаги, кожи, дерева. Обладает бактерицидными свойствами, в виде спиртового раствора под названием Бриллиантовый зеленый («зеленка») применяется для обеззараживания ран.

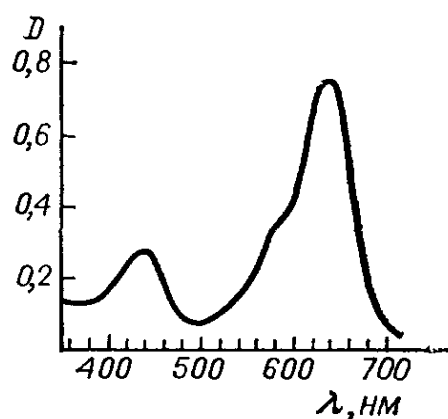
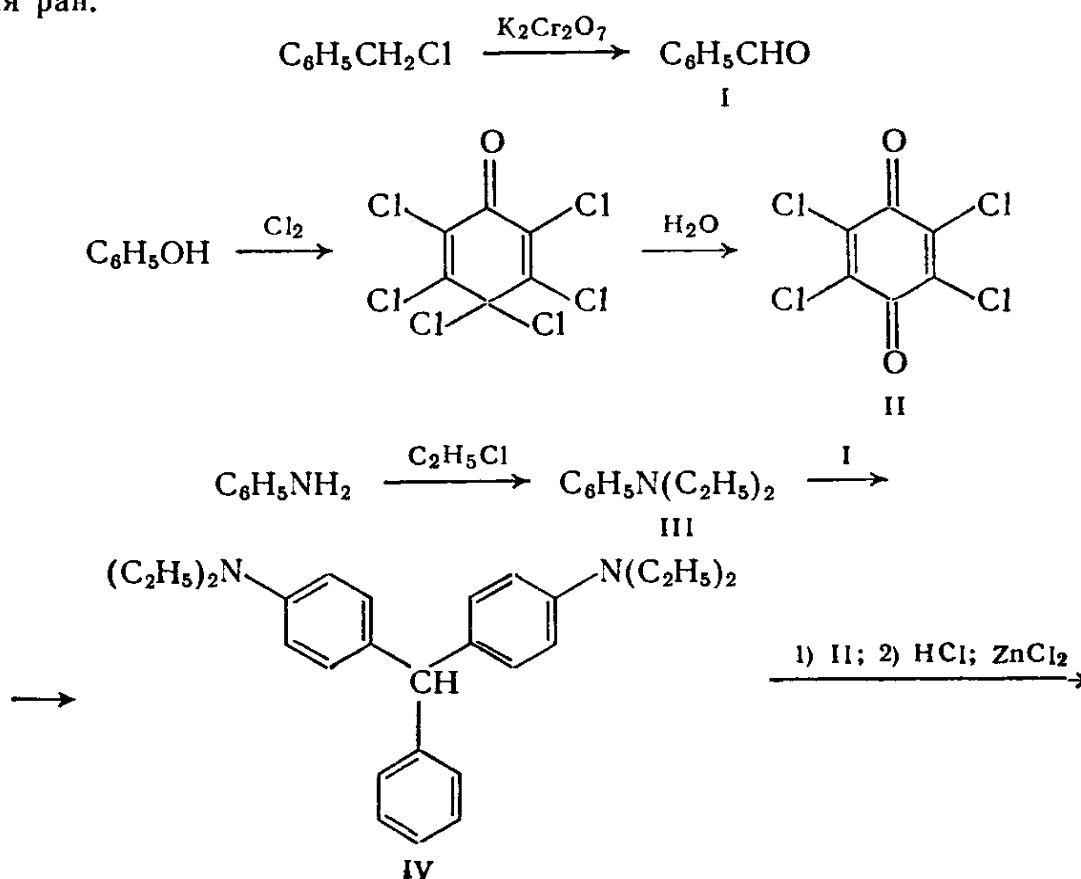
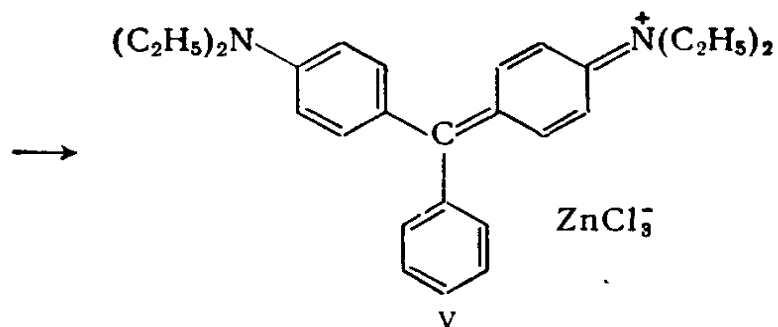


Рис. 4.2.





Бензальдегид (I). Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. В баню помещают термометр. Загружают 25 мл бензилхлорида, 24 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,25 г Na_2CO_3 и 120 мл воды. Реакционную массу при перемешивании нагревают до кипения (180°C в бане) и кипятят 10—12 ч до исчезновения запаха бензилхлорида. В процессе выдержки можно в любое время сделать перерыв на ночь.

Собирают установку для перегонки с водяным паром, с перегонной колбой на 500 мл. В колбу переносят реакцию массу и отгоняют с водяным паром бензальдегид до появления прозрачного дистиллята (≈ 450 мл). Дистиллят охлаждают, переносят в делительную воронку на 500 мл и отделяют бензальдегид. Водный слой экстрагируют 100 мл эфира (порциями по 30—35 мл). Эфирный экстракт смешивают с бензальдегидом, переносят в колбу на 150 мл, добавляют несколько кусочков прокаленного CaCl_2 , закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют на ночь. Собирают установку для перегонки с колбой Вюрца на 250 мл. В колбу фильтруют через складчатый фильтр эфирный раствор бензальдегида и отгоняют эфир. Остаток переносят в колбу на 50 мл с дефлегматором длиной 30—40 см и прямым воздушным холодильником и перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при $178\text{—}180^\circ\text{C}$.

Выход 16,5—17 г (78—80 %). Бесцветная жидкость с запахом горького миндаля; хорошо растворяется в этаноле, эфире; растворяется в ацетоне, бензоле, лигроине; плохо растворяется в воде.

Тетрахлор-*p*-бензохинон (хлоранил) (II). Четырехгорлую колбу на 500 мл помещают в водяную баню для нагревания, снабжают мешалкой с затвором, в который налита конц. H_2SO_4 ; термометром, обратным холодильником с газоотводной трубкой и барботером, соединенным с установкой для получения хлора (см. синтез 2.6). В колбу затружают 23,5 г фенола и 200 мл 30 %-ной HCl , перемешивают и через образовавшуюся эмульсию пропускают ток хлора, контролируя скорость пропускания хлора по числу пузырьков, проходящих через H_2SO_4 в склянке Дрекслея (4—5 пузырьков в 1 с). При пропускании хлора происходит саморазогревание массы до 40°C , через 2 ч смесь нагревают до 70°C и при перемешивании пропускают хлор 10 ч. Последние 3 ч реакцию

ведут при 80—85°C. Постепенно на стенках колбы и в холодильнике образуются блестящие кристаллы. (При выдержках в любое время можно сделать перерыв на сутки и более). Затем барботер заменяют капельной воронкой и при перемешивании, поддерживая температуру массы 80—85°C, по каплям добавляют 100 мл 30 %-ной HNO_3 . В начале реакция идет довольно бурно, потом замедляется. Жидкость в колбе окрашивается в красный цвет, а выделившиеся ранее кристаллы расплавляются. Размешивают массу 10 ч при 80—85°C, добавляют 30 мл 56 %-ной HNO_3 и продолжают перемешивать, пока в смеси не исчезнет вещество красного цвета (≈ 10 ч). Затем массу охлаждают до комнатной температуры и медленно при перемешивании палочкой выливают в стакан на 1 л, содержащий 200 мл воды. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре сначала водой (≈ 1 л) до исчезновения кислой реакции по КБ, затем 10—15 мл метанола, отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 70°C.

Выход 22—24 г (33—36 %). Светло-желтые кристаллы; т. пл. 286—291°C; R_f 0,48 на силуфоле (хлороформ); хорошо растворяется в спирте, эфире, не растворяется в воде.

N,N-Диэтиланилин(III). Эмалированный автоклав на 100 мл, рассчитанный на 5 МПа, помещают в масляную баню. Вводят 18,6 г анилина (см. синтез 1.1), 10 г MgO и 20 г льда. Затем добавляют 30 г этилхлорида и герметизируют автоклав. В баню помещают термометр и осторожно нагревают (≈ 1 ч) реакционную массу до 100°C, давление в автоклаве при этом возрастает до 2—3 МПа. По мере протекания реакции давление в автоклаве уменьшается. Температуру массы постепенно повышают до 130°C и выдерживают до тех пор, пока давление не станет постоянным и приблизительно равным давлению водяных паров при данной температуре ($\approx 0,3$ МПа, 2—3 ч). Затем автоклав охлаждают, давление спускают, а содержимое автоклава переносят в делительную воронку на 100 мл. Водный слой отделяют, оставшийся маслообразный продукт промывают 100 мл воды (порциями по 20 мл). Собирают установку для перегонки при пониженном давлении с колбой Кляйзена на 50 мл (см. 2-Метилбензотиазол). В колбу переносят маслообразный продукт и перегоняют при остаточном давлении 13,8 кПа, собирая фракцию, кипящую при 146—148°C.

Выход 26—26,6 г (87—89 %). Желтоватая маслянистая жидкость; т. кип. 216°C при атмосферном давлении, 147°C при 13,8 кПа, 129°C при 8,2 кПа, 92°C при 1,4 кПа; R_f 0,68 на силуфоле (хлороформ : бутанол = 1 : 1); 0,28 (хлороформ); хорошо растворяется в этаноле, эфире, хлороформе, растворяется в ацетоне; темнеет при действии света и воздуха; хранят в темном сосуде с притертой пробкой.

4,4'-Бис(*N,N*-диэтиламино)трифенилметан(IV). Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодиль-

ником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 22,5 г *N,N*-диэтиланилина, 12 мл 30 %-ной HCl и 6,9 г бензальдегида. Смесь при энергичном перемешивании нагревают до кипения и кипятят 12 ч. Вначале температура достигает 120°C , затем постепенно снижается. (Во время выдержки можно сделать перерыв). Затем в реакционную массу добавляют 6 г Na_2CO_3 до устойчивой щелочной реакции по ФФБ.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. В колбу переносят реакционную массу и отгоняют с паром избыток диэтиланилина, пока дистиллят не станет прозрачным (объем дистиллята ≈ 350 мл). Остаток в колбе переносят в стакан на 500 мл и охлаждают. Выделившееся масло 4 раза промывают водой (порциями по 50 мл), удаляя каждый раз воду декантацией, затем перекристаллизовывают из минимального (≈ 80 мл) количества спирта. Из спиртового раствора лейкооснования красителя обычно выделяется в виде бесцветных кристаллов. Если продукт не кристаллизуется, а по-прежнему выделяется в виде масла, значит спирта взято слишком мало. В этом случае приливают еще немного спирта (≈ 20 мл) и нагревают до растворения масла. Выделившееся при охлаждении основание красителя отфильтровывают, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 21—25 г (72—85 %). Бесцветные кристаллы; т. пл. 53°C ; хорошо растворяется в спирте, эфире; на воздухе окисляется (зеленеет); хранят в вакуум-эксикаторе.

Хлорцинкат 4,4'-бис(N,N-диэтиламино)трифенилкарбония(V). Предварительно готовят: а) раствор 4 г ZnCl_2 в 10 мл воды; б) 50 мл насыщенного раствора NaCl — 18 г NaCl растворяют при нагревании в 50 мл воды, охлаждают и фильтруют.

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и обратным холодильником, помещают в водяную баню с электрообогревом. Вводят 100 мл этанола и 6 г лейкосоединения красителя, нагревают до кипения и размешивают до полного растворения лейкосоединения (≈ 5 мин). К раствору добавляют 1,9 г хлоранила и 0,5 мл конц. HCl , реакционная масса сразу же окрашивается в темно-зеленый цвет. Смесь перемешивают 30 мин при кипении, затем охлаждают до комнатной температуры и переносят в стакан на 300 мл с мешалкой, при перемешивании добавляют 10 мл раствора ZnCl_2 , затем — 50 мл насыщенного раствора NaCl . Полноту выделения красителя контролируют по цвету вытека, образующемуся при нанесении капли раствора на фильтровальную бумагу: должен быть бесцветным или слабо окрашенным. Суспензию фильтруют, осадок на фильтре отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60°C . Для очистки краситель еще раз растворяют в 80 мл горячей (90°C) воды, фильтруют, охлаждают и высаливают так, как указано выше.

Выход 5,2—5,7 г (63—69 %). R_f 0,65 на силуфоле (вода : уксусная кислота = 1 : 9) (рис. 4.2, спектр поглощения в этаноле).

4.3. ОСНОВНОЙ БИРЮЗОВЫЙ

Хлорид 4,4'-бис(N,N-диметиламино)-2''-метил-5''-нитротрифенилкарбония

$C_{24}H_{26}ClN_3O_2$

M 423

Конденсация, сульфатирование, конденсация, окисление $CH \rightarrow C^+$.

Бурый порошок; растворяется в воде, метаноле, этаноле, ацетоне и других органических растворителях; в конц. H_2SO_4 образует золотисто-желтый раствор, в разбавленной H_2SO_4 — зеленовато-желтый. Применяется для крашения бумаги, дерева.

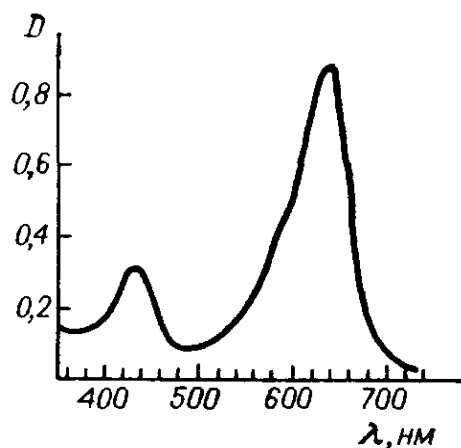
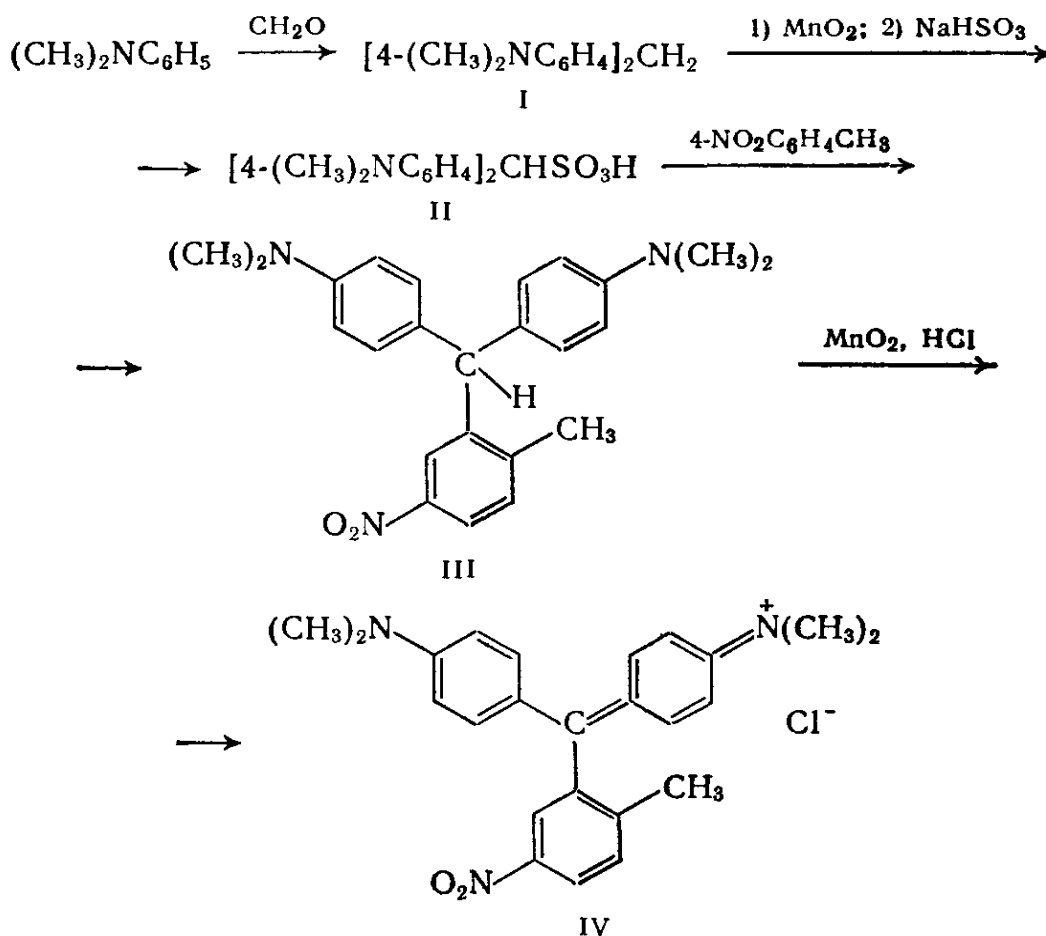


Рис. 4.3.



4,4'-Бис(N,N-диметиламино)бифенилметан (I). Трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 26 мл *N,N*-диметиланилина (см. синтез 4.1), 9 мл 40 %-ного раствора формальдегида и 0,1 г сульфаниловой кислоты. Смесь при перемешивании нагревают до кипения и кипятят 8 ч (в любое время можно сделать перерыв), затем отбирают пипеткой пробу светло-желтой эмульсии и охлаждают. Масло должно полностью затвердеть и при кипячении слабо пахнуть диметиланилином, в противном случае надо продолжить кипячение.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. Реакционную массу переносят в колбу и отгоняют с паром не вступивший в реакцию диметиланилин и избыток формальдегида (объем дистиллята ≈ 300 мл). Как только дистиллят станет прозрачным, остаток из колбы выливают в стакан на 1 л, содержащий 500 мл холодной воды, основание сразу же твердеет. Жидкость сливают с кристаллической массы и 3—4 раза промывают ее водой (порциями по 100 мл), каждый раз удаляя воду декантацией. Последний раз, не сливая воды, нагревают содержимое стакана и расплавляют продукт под водой. Размешивают палочкой расплавленную массу до образования эмульсии и оставляют кристаллизаться (на ночь). Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают на фильтре, затем переносят в чашку Петри и сушат на воздухе при комнатной температуре или вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 23 г (90 %). Желтовато-белый кристаллический порошок; т. пл. $80\text{--}90^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из 100 мл этанола — бесцветные блестящие кристаллы, т. пл. 91°C ; R_f 0,68 на силуфоле (бутанол, растворитель — этанол).

4,4'-Бис(N,N-диметиламино)бифенилметансульфокислота (II). Предварительно готовят: а) суспензию MnO_2 — 5,3 г MnO_2 и 10 мл воды помещают в стакан на 50 мл и тщательно перемешивают палочкой, затем добавляют 3 г мелкоизмельченного льда, вновь перемешивают и оставляют в ледяной бане; б) 55 мл 10 %-ного раствора NaOH .

В трехгорлую колбу на 250 мл, с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 18 мл 34 %-ной H_2SO_4 , при перемешивании добавляют 4 мл 86 %-ной муравьиной кислоты. Затем небольшими порциями добавляют 12 г 4,4'-бис(N,N-диметиламино)дифенилметана следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°C . Массу размешивают до растворения (можно нагреть до 40°C , если вещества будут плохо растворяться), затем охлаждают до $0\text{--}2^\circ\text{C}$, помещая колбу в смесь льда с солью, и добавляют сначала 25 г мелкоизмельченного льда, потом — охлажденную суспензию MnO_2 с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 4°C . Перемешивают 5 мин и быстро приливают 28 мл 36 %-ного раствора NaHSO_3 (товарного), температура массы при этом поднимается до 17°C . Убирают охлаждающую смесь и размешивают 1 ч при $17\text{--}20^\circ\text{C}$. Затем колбу помещают в водяную баню, установленную на электроплитке, нагревают массу до 40°C , по каплям добавляют 3,5 мл конц. H_2SO_4 , температура при этом поднимается до $50\text{--}55^\circ\text{C}$, и размешивают до полного растворения всех веществ ($\approx 30\text{--}40$ мин). Раствор нагревают до 60°C и по каплям добавляют ≈ 55 мл 10 %-ного раствора NaOH до pH 4,5—5; при такой кислотности среды выделяется в осадок максимальное количество продукта реакции. Суспензию размешивают 30 мин при 60°C , охлаждают и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 10 мл воды, отжимают, затем переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $60\text{--}65^\circ\text{C}$.

Выход 12 г (71,5 %). Светло-серый порошок.

4,4' - Бис (N,N - диметиламино) - 2'' - метил - 5'' - нитротрифенилметан (III). Предварительно готовят 45 мл 40 %-ного раствора NaOH.

В трехгорлую колбу на 100 мл, с мешалкой и термометром, загружают 15 мл конц. H_2SO_4 и 1,5 мл 20 %-ного олеума. При перемешивании небольшими порциями добавляют 9 г 4,4'-бис (N,N-диметиламино)бифенилметансульфокислоты и 3,9 г 4-нитротолуола (см. синтез 4.1) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 40°C. Массу перемешивают до растворения (1 ч), затем помещают колбу в масляную баню с электрообогревом, медленно нагревают до 100°C (2—2,5 ч), размешивают 6 ч и оставляют на ночь.

Стакан на 500 мл закрепляют в кольце, снабжают мешалкой и термометром, помещают 150 г мелкоизмельченного льда. На лед выливают реакционную массу (температура не должна подниматься выше 20°C), размешивают 30 мин и фильтруют. Осадок ($\approx 1,5$ г) на фильтре отжимают и отбрасывают. Фильтрат возвращают в тот же стакан, нагревают до 35—40°C, при перемешивании постепенно добавляют 40 % раствор NaOH (≈ 45 мл) до pH 6—6,5 по УБ, размешивают 30—40 мин и отфильтровывают лейкосоединение на воронке Бюхнера. Продукт на фильтре промывают 100 мл теплой (40—45°C) воды (порциями по 20 мл) и отжимают. Пасту переносят на чашку Петри, сушат в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 6 г (57 %). Желтоватые кристаллы; хорошо растворяется в спирте, эфире; на воздухе синее (окисляется). Хранят в вакуум-эксикаторе.

Хлорид 4,4' - бис (N,N - диметиламино) - 2'' - метил - 5'' - нитротрифенилкарбония (IV). Предварительно готовят суспензию 2,7 г MnO_2 в 10 мл воды (см. 4,4' - бис (N,N - диметиламино)бифенилметансульфокислота).

В трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром помещают 10 мл 27,5 %-ной HCl , при перемешивании добавляют 8,4 г лейкосоединения красителя. Массу размешивают до полного растворения лейкосоединения (можно нагреть до 40°C). Раствор охлаждают до 10°C, помещая колбу в ледяную баню, затем добавляют в колбу 50 г мелкоизмельченного льда и быстро вносят охлажденную суспензию MnO_2 , температура смеси при этом не должна подниматься выше 10°C. Размешивают массу 10 мин при 10°C, заменяют ледяную баню водяной, нагревают реакционную массу до 60°C, размешивают 1 ч и фильтруют горячей на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в сушильном шкафу при 60°C. Осадок на фильтре промывают 30 мл горячей ($\approx 60^\circ\text{C}$) воды и тщательно отжимают. Фильтрат, содержащий краситель, и промывные воды переносят в стакан на 500 мл, снабженный мешалкой и термометром. Нагревают до 60°C и при перемешивании добавляют 50 г мелкого NaCl . Конец высаливания определяют по вытеку на фильтровальной бумаге, который должен быть слабо окрашенным. Затем массу охлаждают до комнатной температуры

и фильтруют. Осадок на фильтре отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 50—55 °С.

Выход 8 г (87,5 %). R_f 0,61 на силуфол (уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 4.3, спектр поглощения в этаноле).

4.4. КИСЛОТНЫЙ ЯРКО-СИНИЙ

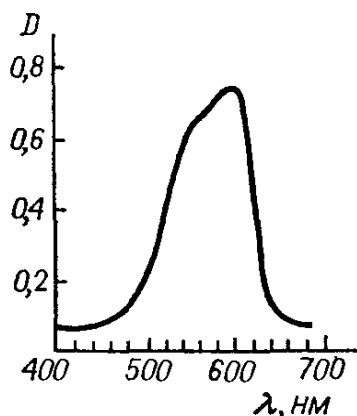


Рис. 4.4.

Натриевая соль 4,4'-бис[*N*-(3-сульфонатобензил)-*N*-этиламино]-4''-(4-фенетидино)трифенилкарбония



М 825

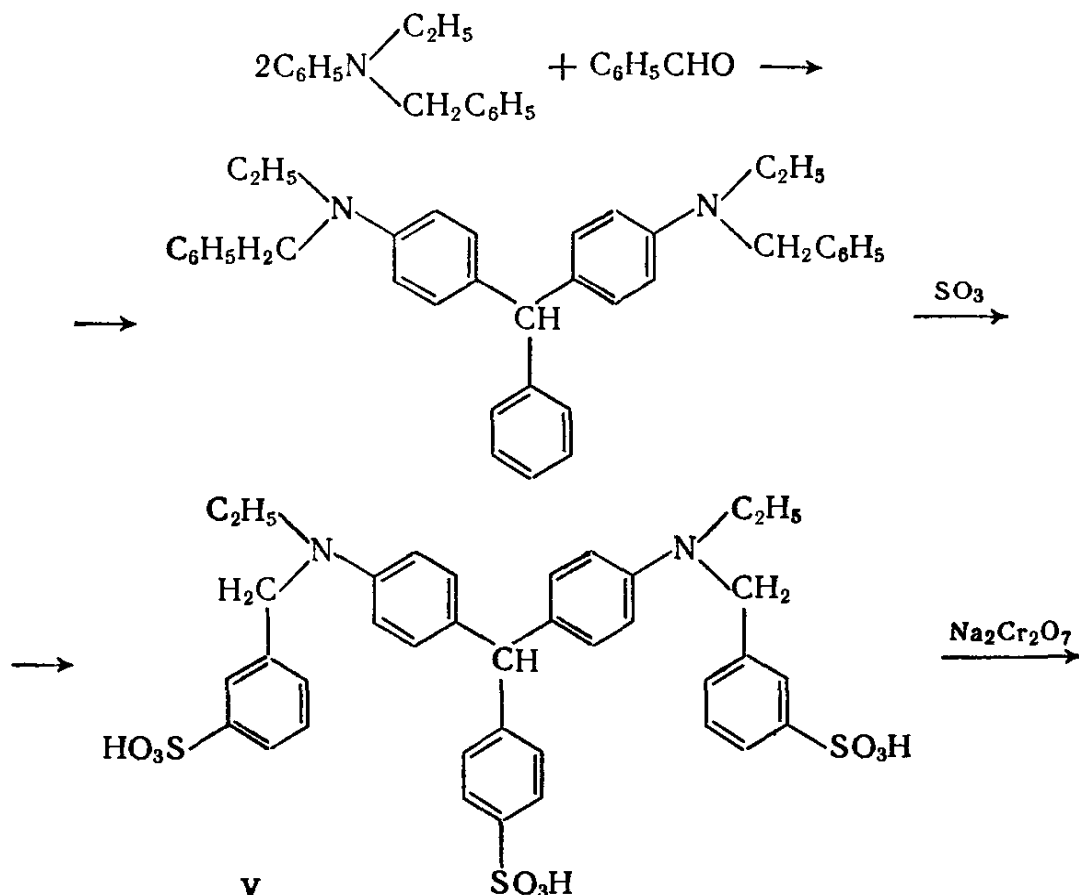
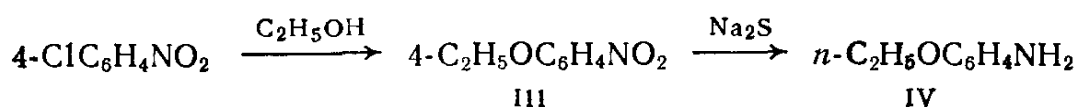
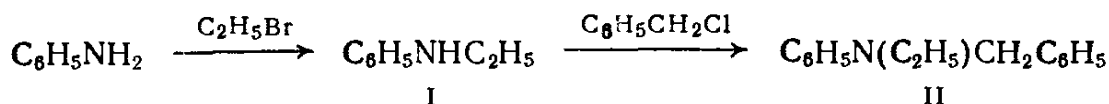
Алкилирование, этоксилирование, восстановление

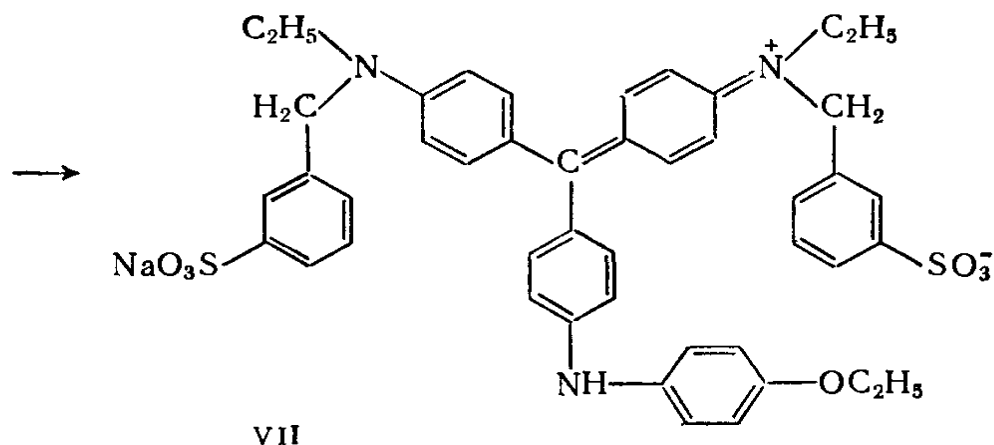
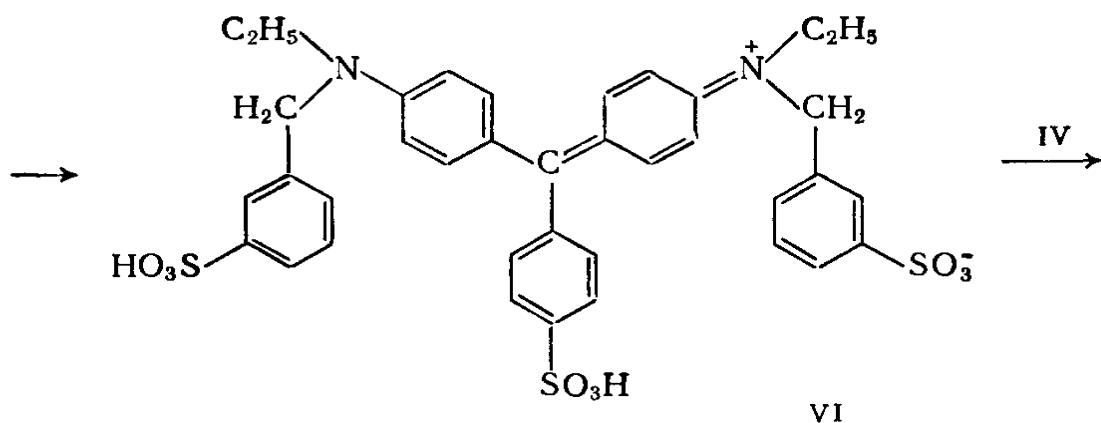
$NO_2 \rightarrow NH_2$, конденсация, сульфирование, окисление

$CH \rightarrow C^+$, нуклеофильное замещение

$SO_3H \rightarrow H_2NC_6H_5OC_2H_5$

Фиолетово-коричневый с бронзовым отливом порошок; хорошо растворяется в горячей воде, метаноле, этаноле, в конц H_2SO_4 образует оранжево-красный раствор, в разбавленной H_2SO_4 — синий, в разбавленных щелочах — фиолетовый. Применяется для крашения натурального шелка и шерсти.





N-Этиланилин (I). Предварительно готовят: а) 100 мл 25 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 60 мл 40 %-ного раствора NaOH .

Трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 46 мл анилина (см. синтез 1.1) и 40 мл этилбромид, нагревают при размешивании до кипения и выдерживают 2,5 ч. Затем заменяют обратный холодильник прямым и отгоняют избыток этилбромида (≈ 7 мл). Укрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой и капельной воронкой. В стакан переносят реакционную массу, при перемешивании добавляют 100 мл воды и 60 мл конц. HCl . Затем добавляют 200 г мелкоизмельченного льда и по каплям приливают раствор NaNO_2 , при этом *N*-этиланилин превращается в *N*-нитрозопроизводное и выделяется в виде масла, а побочные продукты алкилирования — соль третичного амина и соль четвертичного аммониевого основания — остаются в растворе. Всю массу переносят в делительную воронку на 500 мл и немедленно экстрагируют выделившееся масло 200 мл эфира (порциями по 40 мл). Эфирные вытяжки объединяют, переносят в колбу Вюрца на 350 мл и отгоняют эфир. Остаток возвращают в стакан, добавляют 60 г гранулированного олова и медленно, при размешивании, добавляют 100 мл конц. HCl , смесь при этом разогревается. Ее перемешивают 15 мин, охлаждают до комнатной температуры, помещая стакан в ледяную баню, и при размешивании и охлаждении добавляют 60 мл конц. раствора NaOH до $\text{pH} \approx 12$.

Собирают установку для перегонки с водяным паром с перегонной колбой на 500 мл. В колбу переносят реакционную массу и отгоняют с паром этиланилин до тех пор, пока дистиллят не станет прозрачным (≈ 350 мл). На каждые 50 мл дистиллята добавляют 10 г мелкого NaCl и перемешивают палочкой до растворения. Раствор переносят в делительную воронку на 800 мл и экстрагируют 300 мл эфира (порциями по 50 мл). Эфирный экстракт помещают в колбу на 300 мл, добавляют 2—3 г плавленного NaOH, закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют на ночь. Собирают установку для отгонки эфира с перегонной колбой на 100 мл. В колбу через складчатый фильтр фильтруют $1/5$ часть эфирного раствора этиланилина и отгоняют эфир, затем фильтруют следующую порцию и опять отгоняют эфир. После отгонки всего эфира колбу снабжают коротким (≈ 2 см) дефлегматором, водяной холодильник заменяют воздушным и перегоняют маслянистую жидкость, собирая фракцию с т. кип. $205\text{—}209^\circ\text{C}$.

Выход 18 г. (30 %). Бесцветная жидкость, темнеющая при действии света и воздуха; хорошо растворяется в спирте, эфире; хранят в сосуде из темного стекла с притертой пробкой.

N,N-Бензилэтиланилин (II). Предварительно готовят 15 мл 20 %-ного раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят 12 мл бензилхлорида и 15 мл *N*-этиланилина, при размешивании нагревают до 100°C и выдерживают 12 ч. В любое время можно сделать перерыв, оставить колбу на ночь при комнатной температуре, а затем вновь нагреть реакционную массу до 100°C . Затем к реакционной массе добавляют 20 % раствор NaOH до $\text{pH} \approx 8$ по УБ (≈ 15 мл) и фильтруют. Фильтрат переносят в делительную воронку на 100 мл и отделяют маслянистый слой. Собирают установку для перегонки при пониженном давлении с колбой Кляйзена на 50 мл (см. 2-Метилбензотиазол). В колбу помещают маслообразный продукт и перегоняют при остаточном давлении 1,4 кПа, собирая фракцию, кипящую при $170\text{—}180^\circ\text{C}$.

Выход 18—20 г (85—95 %). Бесцветная жидкость; т. кип. $300\text{—}301^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в спирте, эфире; темнеет при действии света и воздуха; хранят в сосуде из темного стекла с притертой пробкой.

4-Нитрофенетол (III). Трехгорлую колбу на 350 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 175 мл 96 %-ного этанола, 11,5 г KOH (х.ч.) и 26 г 4-нитрохлорбензола (см. синтез 1.2). Смесь при размешивании нагревают до 50°C , постепенно добавляют 1 г KHSO_3 , выдерживают 6 ч, затем медленно (≈ 30 мин) поднимая температуру до 60°C , добавляют еще 1 г KHSO_3 и опять выдерживают 6 ч. Вновь добавляют 1 г KHSO_3 , поднимая температуру уже до 70°C , и опять размешивают массу 6 ч и, наконец,

добавляют 1,8 г KHSO_3 (всего 4,8 г), нагревают массу до 80°C и размешивают 6 ч, постепенно поднимая температуру до 85°C . Во время реакции необходимо постоянно проверять щелочность среды ($\text{pH} \approx 12$). Выдержку можно прервать в любое время и оставить реакционную массу на ночь, а на следующий день продолжить синтез. Если при охлаждении массы выпал осадок KCl , его необходимо отфильтровать, а потом продолжать нагревание. Затем массу охлаждают и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, состоящий в основном из KCl . Фильтрат переносят в колбу Вюрца на 300 мл и отгоняют ≈ 150 мл спирта. По мере отгонки спирта в колбе выкристаллизовывается 4-нитрофенетол, загрязненный неорганическими солями. Остаток из колбы переносят в стакан на 300 мл, снабженный мешалкой, добавляют к нему отфильтрованное ранее вещество и приливают 200 мл горячей ($\approx 80^\circ\text{C}$) воды, чтобы отделить неорганические соли. (Для уменьшения потерь продукта этой водой можно вначале ополоснуть колбу, из которой вели отгонку спирта). Суспензию перемешивают 10 мин, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок на фильтре отжимают и перекристаллизовывают из 150 мл 75 %-ного спирта. Продукт сушат на воздухе или в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .

Выход 24,5 г (89 %). Мелкие светло-желтые кристаллы; т. пл. $59\text{--}60^\circ\text{C}$.

4-Фенетидин (IV). Трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят 85 г Na_2S и 25 мл воды, перемешивают до полного растворения, постепенно поднимая температуру до 100°C . Небольшими порциями добавляют 32 г 4-нитрофенетола с такой скоростью, чтобы температура массы не превышала 110°C ($\approx 1,5$ ч). Затем реакционную смесь нагревают до $118\text{--}120^\circ\text{C}$ и выдерживают 6 ч, после чего масляную баню убирают, а массу продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до 90°C , и горячей выливают в стакан на 500 мл, содержащий 250 мл воды, 4-фенетидин при этом выделяется в виде масла. Всю массу переносят в делительную воронку на 500 мл и экстрагируют фенетидин 300 мл эфира (порциями по 40—50 мл). Эфирные вытяжки помещают в колбу на 300 мл, добавляют 1—2 г плавленного NaOH , закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют на ночь. Эфирный экстракт фильтруют в колбу Вюрца на 500 мл и отгоняют эфир. Собирают установку для перегонки при пониженном давлении с колбой Кляйзена на 100 мл (см. 2-Метилбензотиазол). В колбу переносят маслообразный продукт, оставшийся после отгонки эфира, и перегоняют при остаточном давлении 2,5 кПа, собирая фракцию, кипящую при $132\text{--}134^\circ\text{C}$.

Выход 21 г (80 %). Желтоватая маслянистая жидкость; т. кип. $254\text{--}255^\circ\text{C}$; растворяется в спирте, эфире; не растворяется в воде.

4,4'-Бис [N-(3-сульфобензил)-N-этиламино]-4''-сульфотрифенилметан (V). Предварительно готовят 44 мл 18,5 %-ного олеума.

Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 5 мл конц. H_2SO_4 и при перемешивании по каплям добавляют 18 мл *N,N*-бензилэтиламина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 35°C . Затем быстро загружают 6 мл бензальдегида, реакционная масса при этом густеет и приобретает зеленый цвет. Смесь нагревают до $95\text{--}100^\circ\text{C}$ и размешивают 10 ч. В любое время можно сделать перерыв, оставив реакционную массу на ночь при комнатной температуре, а потом вновь нагревая ее до $95\text{--}100^\circ\text{C}$. Затем массу нагревают до 120°C и постепенно добавляют 4 мл 18,5 %-ного олеума. Убрав масляную баню, перемешивают массу до тех пор, пока температура ее не понизится до $95\text{--}100^\circ\text{C}$, и добавляют 10 мл 18,5 %-ного олеума с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 110°C . Перемешивают реакционную массу, пока температура ее вновь не понизится до $95\text{--}100^\circ\text{C}$, и добавляют 30 мл олеума, поддерживая температуру смеси 100°C скоростью подачи реагента. При размешивании охлаждают массу до $70\text{--}75^\circ\text{C}$ и выдерживают до окончания сульфирования (≈ 2 ч): проба реакционной массы должна полностью растворяться в воде. Затем сульфомассу охлаждают до комнатной температуры, помещая колбу в холодную воду.

Укрепляют в кольце стакан на 800 мл, с мешалкой и термометром. В стакан помещают 350 г мелкоизмельченного льда, на лед при размешивании выливают реакционную массу с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60°C (сульфомасса полностью растворяется в воде). Раствор охлаждают до 45°C и при перемешивании и наружном охлаждении (стакан помещают в баню с водой и льдом) небольшими порциями добавляют ≈ 90 г Na_2CO_3 до слабокислой реакции по БК (pH 3—4), при этом выделяется лейкотрисульфокислота в виде зеленого смолообразного продукта. Массу переносят в делительную воронку на 500 мл и оставляют на 2—3 ч, при стоянии масса расслаивается: нижний слой (водный раствор Na_2SO_4) отбрасывают, верхний слой (лейкосоединение в виде зеленовато-серого масла) возвращают в тот же стакан и добавляют 200 мл воды. Размешивают смесь, нагревая до 40°C , пока не образуется однородный раствор, и добавляют ≈ 5 г Na_2CO_3 до pH 7—8 по УБ. Раствор лейкосоединения используют в следующем синтезе, не выделяя продукт.

Натриевая соль 4,4'-бис[N-(3-сульфонатобензил)-N-этиламино]-4''-(п-фенетидино)трифенилкарбония(VI). Предварительно готовят: а) раствор 23 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 150 мл воды; б) 8 г щавелевой кислоты растворяют при нагревании до 60°C в 50 мл 10 %-ной H_2SO_4 , затем охлаждают до $30\text{--}35^\circ\text{C}$; в) 20 мл 20 %-ного раствора CH_3COONa ; г) 230 мл 3 %-ной HCl .

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром помещают в смесь льда с солью. Загружают раствор лейкосоединения, охлаждают до 0°C , добавляют 150 мл раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 50 г мелкоизмельченного льда и при интенсивном размешивании быстро

вливают смесь серной и щавелевой кислот, температура реакционной массы поднимается до 10—12°C. Массу размешивают 1 ч, затем заменяют ледяную баню водяной, нагревают раствор до 30°C и добавляют 45 мл 4-фенетидина. Перемешивают массу до тех пор, пока капля ее, нанесенная на фильтровальную бумагу, не будет образовывать слабо-зеленый вытек (30—40 мин). Потом массу переносят в делительную воронку на 500 мл и оставляют отстаиваться на 4—6 ч (можно оставить на ночь). При стоянии масса расслаивается: верхний слой — раствор солей — отбрасывают, нижний — экстракт красителя Кислотного зеленого 2Ж(VI) 4-фенетидином — переносят в трехгорлую колбу на 300 мл с мешалкой и термометром, помещенную в масляную баню с электрообогревом. При размешивании к красителю добавляют 50 мл 4-фенетидина и 25 мл 27,5 %-ной HCl, размешивают 10 мин, добавляют 2,2 г 4-нитротолуол-2-сульфоикислоты, нагревают до 120°C и выдерживают 2—2,5 ч. Контроль за реакцией осуществляют следующим образом: 1—2 капли реакционной массы вносят в 5 мл 20 %-ного раствора CH₃COONa и нагревают до кипения. Каплю раствора переносят на фильтровальную бумагу и по цвету вытека следят за ходом реакции. Если внутренняя часть вытека окрашена в синий цвет, а внешняя — в зеленый, перемешивание продолжают. В конце реакции зеленый цвет вытека бледнеет и практически исчезает. Затем масляную баню убирают, реакционную массу продолжают перемешивать, пока ее температура не понизится до 50°C.

Укрепляют в кольцо стакан на 1 л, снабжают мешалкой и термометром. В стакан помещают 330 мл воды и 65 мл конц. HCl, при размешивании выливают горячую (50°C) реакционную массу, перемешивают 30 мин и проверяют кислотность смеси, которая должна иметь рН 3—4 по УБ. Если рН > 4, добавляют дополнительно 3 % HCl до нужного значения рН. Солянокислый раствор оставляют отстаиваться на 1—2 ч, краситель при этом выделяется в виде смолообразной массы. Водный раствор солей сливают, а краситель дважды промывают 100 мл 3 % HCl, каждый раз удаляя кислоту декантацией. Затем к красителю добавляют 500 мл воды и 12 г ацетата натрия, нагревают до 86—90°C и фильтруют горячим на воронке со складчатым фильтром. Фильтрат возвращают в тот же стакан, нагревают до 90—95°C, при перемешивании небольшими порциями добавляют к нему 85 г мелкого NaCl, перемешивают 30 мин и оставляют на ночь. Полноту высаливания определяют по вытеку на фильтровальной бумаге: он должен быть слабо окрашенным. Краситель выделяется в виде смолообразной массы с бронзовым оттенком. Водный слой сливают с красителя. Смолообразный продукт переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 40—50°C.

Выход 28,5 г (81 %, считая на *N,N*-бензилэтиланилин). R_f 0,47 на силуфоле (этанол) (рис. 4.4, спектр поглощения в воде).

4.5. ЛАК ОСНОВНОЙ ФИОЛЕТОВЫЙ

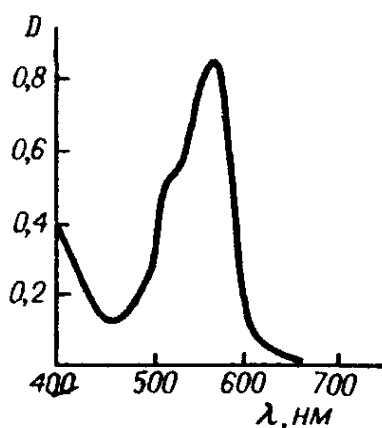


Рис. 4.5.

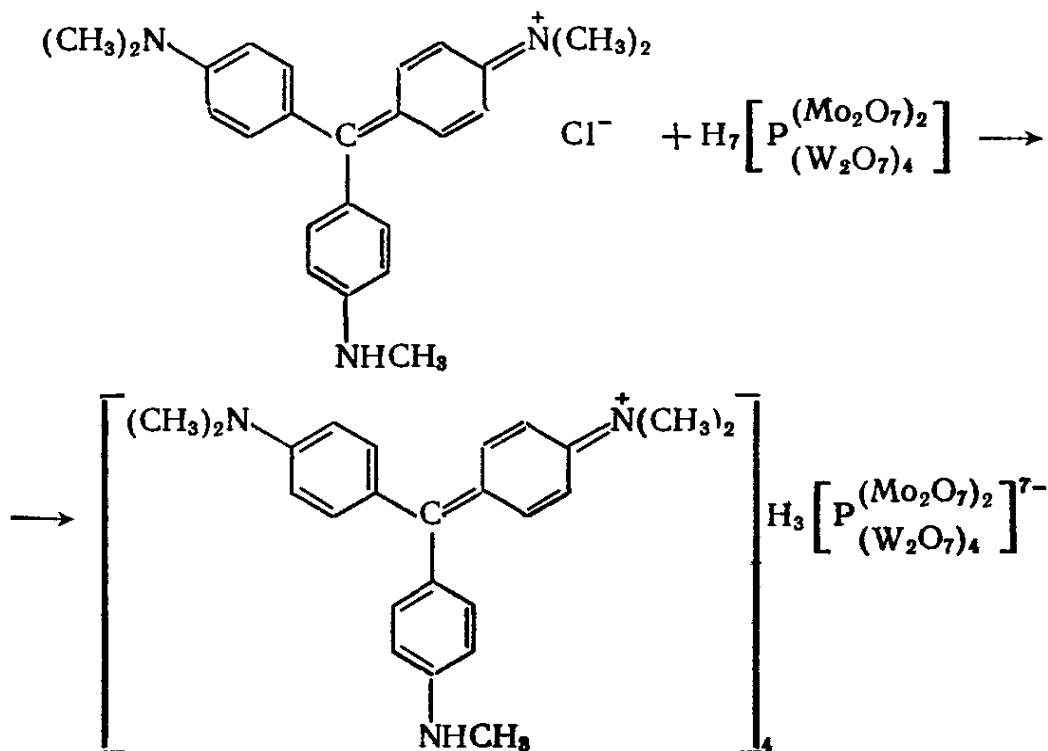
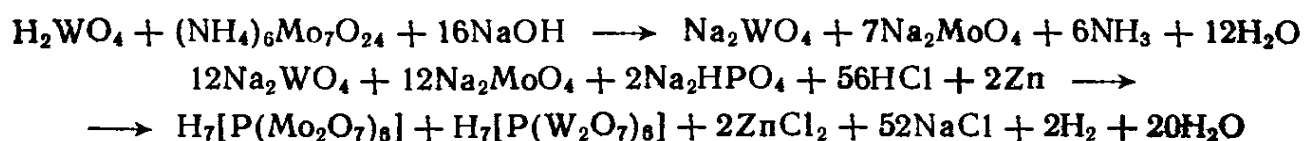
Фосфоровольфраматмолибдат 4,4'-бис(*N,N*-диметиламино)-4''-(*N*-метиламино)трифенилкарбония



М 3993

Солеобразование

Темно-фиолетовый порошок, растворяется в ацетоне, уксусной кислоте; хорошо растворяется в диметилсульфоксиде, ацетонитриле; не растворяется в воде и щелочах. Применяется для производства полиграфических красок.



Фосфоровольфраматмолибдат 4,4'-бис(диметиламино)-4''-метиламинотрифенилкарбония. Предварительно готовят раствор гетерополиокислоты. Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 20 мл воды и 2,7 г NaOH, перемешивают до растворения и добавляют 7,3 г H_2WO_4 и 2,4 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Реакционную массу нагревают до 90°C и перемешивают до получения раствора, среда должна быть щелочной ($\text{pH} \approx 10$), затем нагревают до кипения и кипятят до полного удаления аммиака (≈ 1 ч): ФФБ, смоченная водой, не должна краснеть, находясь над отверстием обратного холодильника. Затем снижают температуру реакционной массы до 90°C , до-

добавляют 1,3 г Na_2HPO_4 , перемешивают до растворения, добавляют 75 мл горячей воды и при 90°C и интенсивном перемешивании осторожно по каплям приливают 15,5 мл 27 %-ной HCl . Цвет реакционной массы после добавления кислоты должен быть желто-зеленым, $\text{pH} \approx 1,2-1,3$. Массу размешивают 10 мин, затем небольшими порциями, избегая вспенивания, добавляют 0,35 г цинковой пыли (≈ 20 мин), цвет раствора при этом становится темно-синим. Перемешивают еще 20 мин и проверяют кислотность ($\text{pH} \approx 1,5-2$), после чего убирают баню и продолжают перемешивать раствор до тех пор, пока температура его не понизится до $40-50^\circ\text{C}$. Раствор гетерополиоксислоты, не охлаждая, используют для получения лака.

Стакан на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой закрепляют в кольце и помещают на асбестовую сетку, установленную над газовой горелкой. Наливают 450 мл воды, нагревают до 90°C , при перемешивании добавляют 1,5 мл 27 %-ной HCl и 5,6 г Основного фиолетового К (см синтез 4.1), размешивают до полного растворения. Затем, поддерживая температуру 90°C , добавляют по каплям раствор гетерополиоксислоты. Когда при нанесении капли реакционной массы на фильтровальную бумагу диаметр окрашенного вытека уменьшится до 2—3 мм, оставшийся раствор гетерополиоксислоты разбавляют водой в 10 раз и добавляют по каплям к реакционной массе до тех пор, пока вытек (капля реакционной массы) на фильтровальной бумаге не будет бесцветным. Затем массу фильтруют на воронке Бюхнера, осадок на фильтре промывают 500 мл теплой ($30-40^\circ\text{C}$) воды (порциями по 50 мл) до нейтральной реакции промывных вод по КБ и отжимают. Продукт переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $60-70^\circ\text{C}$.

Выход 10,8 г (76 %). R_f 0,56 на силуфол (уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 4.5, спектр поглощения в ацетоне).

4.6. ЛАК ОСНОВНОЙ ЗЕЛЕНый

Фосфорновольфраматмолибдат
этиламино)трифенилкарбония

$\text{C}_{108}\text{H}_{135}\text{N}_8\text{O}_{42}\text{P}\text{Mo}_4\text{W}_8$

Солеобразование

Темно-зеленый почти черный порошок; хорошо растворяется в диметилсульфоксиде, ацетонитриле; растворяется в ацетоне, уксусной кислоте, горячем этаноле; не растворяется в воде и щелочах. Применяется для производства полнграфических красок.

4,4'-бис (N,N-ди-

M 4102

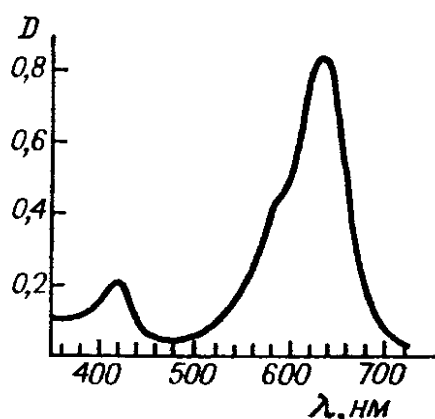
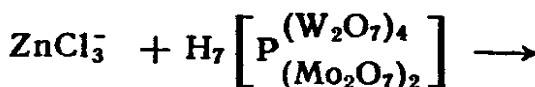
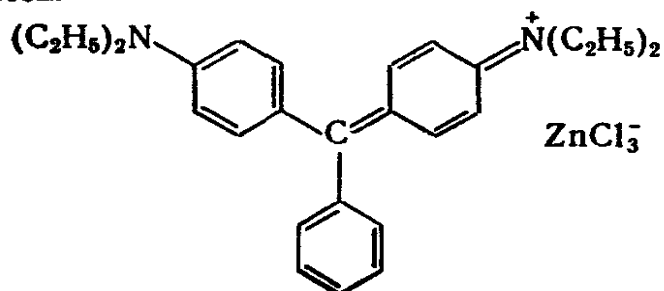
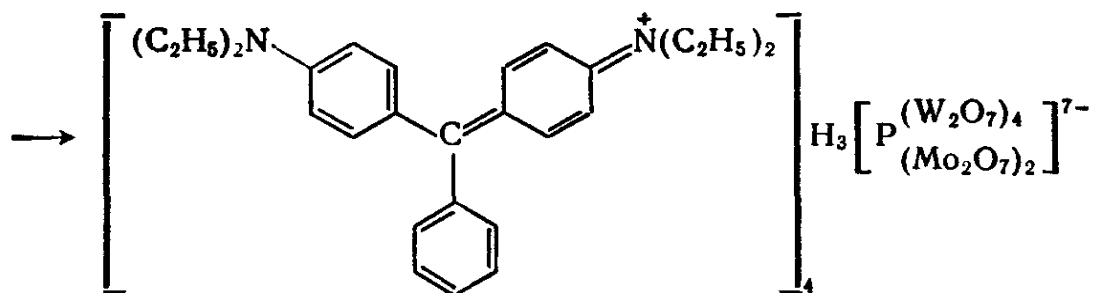


Рис. 4.6.



Фосфорновольфраматмолибдат 4,4'-бис(N,N-диэтиламино)трифенилкарбония. Предварительно готовят раствор гетерополикислоты из 7,3 г H_2WO_4 , 2,34 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 2,6 г NaOH , 1,26 г Na_2HPO_4 , 0,34 г цинковой пыли и 5 мл 27 %-ной HCl (см. синтез 4.5).

Стакан на 800 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром закрепляют в кольце, помещают на асбестовую сетку, установленную над газовой горелкой. Наливают 300 мл воды, нагревают до 45—50 °С, при перемешивании добавляют 2/3 всего количества гетерополикислоты и сразу же быстро вносят 7,5 г Основного ярко-зеленого (см. синтез 4.2). Массу размешивают 3—5 мин и добавляют по каплям оставшийся раствор гетерополикислоты, разбавленный водой в 10 раз. Конец осаждения красителя определяют по цвету вытека на фильтровальной бумаге. Он должен быть бесцветным. Затем к суспензии лака добавляют ≈ 1 мл 27 %-ной HCl до pH 2,0—2,5 по УБ, нагревают массу до 90 °С, перемешивают 10 мин и разбавляют 100 мл холодной воды. Суспензию фильтруют, осадок на фильтре промывают ≈ 400 мл воды (порциями по 40 мл) до нейтральной реакции промывных вод по КБ и отжимают. Пасту переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 65—70 °С.

Выход 9,4 г (65 %). R_f 0,73 на силифол (вода : уксусная кислота = 1 : 9) (рис. 4.6, спектр поглощения в ацетоне).

4.7. РОДАМИН С

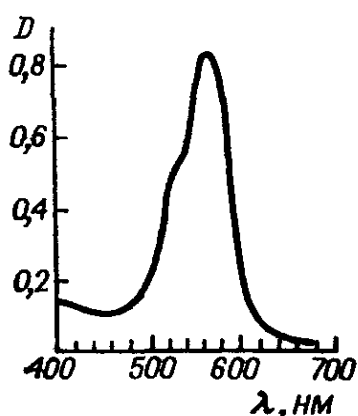


Рис. 4.7.

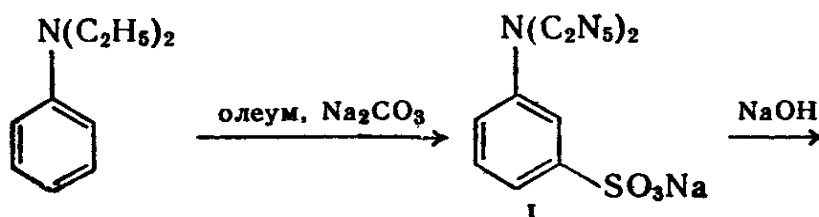
Хлорид 9-[2-карбоксифенил]-3,6-бис[N,N-диэтиламино]-ксаантилия

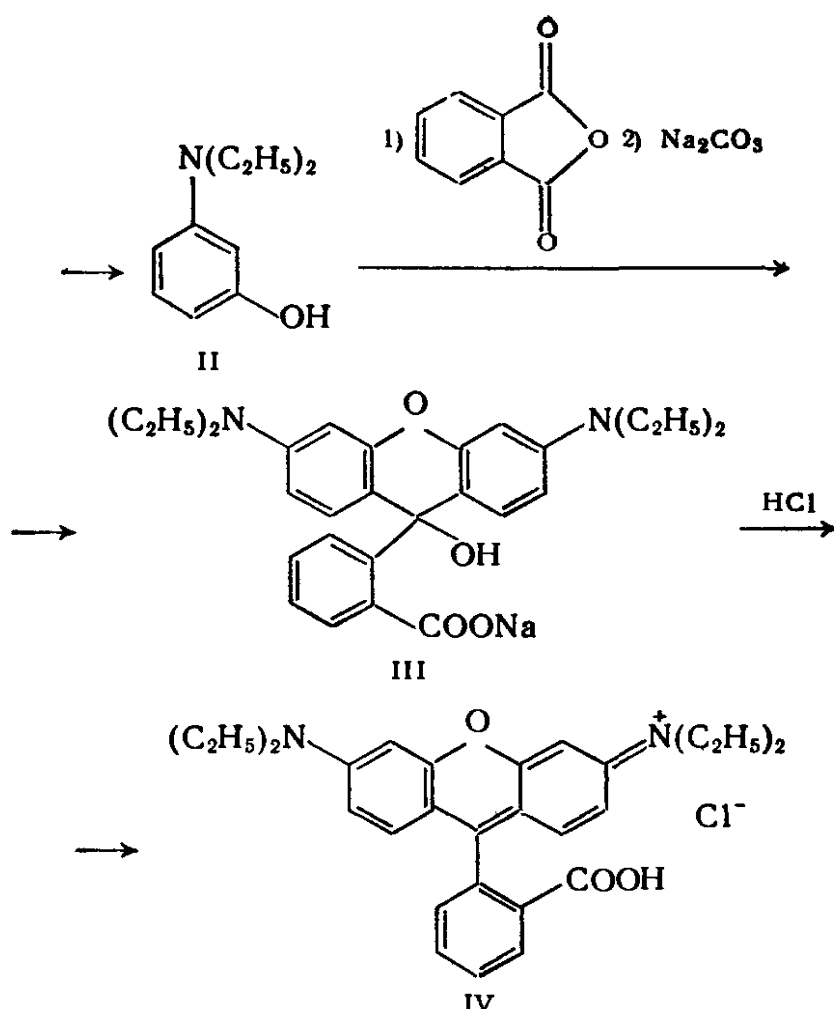
$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$

М 471

Сульфирование, щелочное плавление, конденсация.

Красно-бурый порошок; хорошо растворяется в метаноле и этаноле, уксусной кислоте и других органических растворителях растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 образует желтовато-коричневый раствор с отчетливой зеленой флуоресценцией, при разбавлении цвет меняется до синевато-красного и оранжевого; окрашивает шерсть и шелк в яркий синевато-красный цвет. Применяется в основном для крашения кожи, бумаги, мыла, в производстве лаков.





Натриевая соль 3-N,N-диэтиламинобензол-1-сульфокислоты (I). Предварительно готовят 20 мл 5 %-ного раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой и термометром помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 55 мл 20 %-ного олеума и при перемешивании осторожно добавляют 15 мл диэтиланилина (см. синтез 4.2). Смесь нагревают до 40—50°C и перемешивают до тех пор (≈ 2 ч), пока не исчезнет весь диэтиланилин (проба реакционной массы должна полностью растворяться в 5 % растворе NaOH).

Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой. В стакан помещают 200 г мелкоизмельченного льда, при перемешивании осторожно выливают реакционную массу. Перемешивают раствор 10 мин и добавляют ≈ 180 г CaO до исчезновения кислой реакции по КБ. Осадок CaSO₄ отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают. Фильтрат возвращают в стакан, при размешивании постепенно добавляют 12 г Na₂CO₃ и размешивают 15 мин. Осадок CaCO₃ отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают на фильтре. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку диаметром 25—30 см и выпаривают досуха на водяной бане.

Выход 19 г (75 %). Светло-серый порошок; R_f 0,65 на силуфол-е (вода); хорошо растворяется в воде.

3-(N,N-Диэтиламино)фенол (II). Предварительно готовят: а) 130 мл 10 %-ной HCl; б) 70 мл 10 %-ного раствора Na₂CO₃;

в) термометр на 300°C помещают в специальную металлическую гильзу (см. синтез 3.3).

Железный тигель на 100 мл закрепляют в кольце и помещают над баней со сплавом Вуда, установленной над газовой горелкой. Вводят 15 г NaOH и 5 мл воды. Нагревают баню со сплавом Вуда до плавления, помещают в сплав термометр для дополнительного контроля температуры и осторожно погружают тигель со смесью NaOH и воды. Смесью нагревают, периодически размешивая вручную термометром в гильзе, при 270°C она расплавляется. К расплаву при размешивании небольшими порциями добавляют 12,5 г сухой натриевой соли 3-диэтиламинобензол-1-сульфо кислоты (15—20 мин). Смесью нагревают до 300°C , периодически размешивая вручную термометром, и выдерживают 1 ч. Затем отключают газовую горелку, осторожно поднимают тигель над сплавом Вуда и дают реакционной массе охладиться до комнатной температуры.

Стакан на 500 мл укрепляют в кольце и снабжают мешалкой. В стакан помещают 200 мл воды и переносят металлическим шпателем реакционную массу, перемешивают до полного растворения. К горячему раствору добавляют ≈ 130 мл 10 %-ной HCl до кислой реакции по БК и фильтруют от нерастворимых примесей на воронке Бюхнера. Фильтрат возвращают в тот же стакан и прибавляют ≈ 70 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 до слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 8$ по УБ). Раствор переносят в делительную воронку на 500 мл и экстрагируют продукт 200 мл эфира (порциями по 40 мл). Эфирный экстракт переносят в колбу Вюрца на 350 мл и отгоняют эфир. Остаток перекристаллизовывают из 100 мл этилового спирта, добавляя 0,5 г активного угля.

Выход 4,1—4,5 г (50—55 %). Светло-серые кристаллы, т. пл. 76°C ; R_f 0,38 на силиуфол (n-ксилол, растворитель — этанол).

Хлорид 9-(2-карбоксифенил)-3,6-бис(N,N-диэтиламино)ксантилия(IV). Предварительно готовят: а) термометр на 200°C в металлической гильзе (см. синтез 3.3); б) 100 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ; в) 30 мл 10 %-ной HCl.

Железный тигель на 100 мл укрепляют в кольце и помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 4 г 3-N,N-диэтиламинофенола и 7,1 г фталевого ангидрида. Смесью нагревают до 170°C , периодически помешивая вручную термометром в гильзе, и выдерживают до тех пор, пока плав не затвердеет (≈ 1 ч, он приобретает темно-фиолетовый цвет). Затем тигель вынимают из масляной бани и оставляют охлаждаться до комнатной температуры, после чего плав, состоящий в основном из фталата родамина, измельчают металлическим шпателем.

Стакан на 300 мл с мешалкой и термометром устанавливают на электроплитке, закрепляют в кольце, помещают измельченный фталат Родамина и 100 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 , при перемешивании нагревают до 50°C , содержащаяся в плаве фталевая кислота при этом растворяется. Основание красителя(III) отфильтровывают на воронке Бюхнера, осадок с фильтра возвращают в тот же стакан, добавляют 200 мл воды, размешивают и посте-

пенно добавляют 20 мл 10 %-ной HCl до отчетливо кислой реакции БК. стакан помещают в ледяную баню и охлаждают массу до 10°C, жидкость декантируют с находящегося на дне осадка красителя. Продукт перекристаллизовывают из 50 мл кипящей воды, подкисленной HCl до pH $\approx$ 3 по УБ. Хлорид Родамина выделяется из раствора в виде красно-бурых кристаллов при медленном охлаждении или частичном испарении жидкости.

Выход 2,5—3 г (40—50 %). R_f 0,70 на силуфол (уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 4.7, спектр поглощения в этаноле).

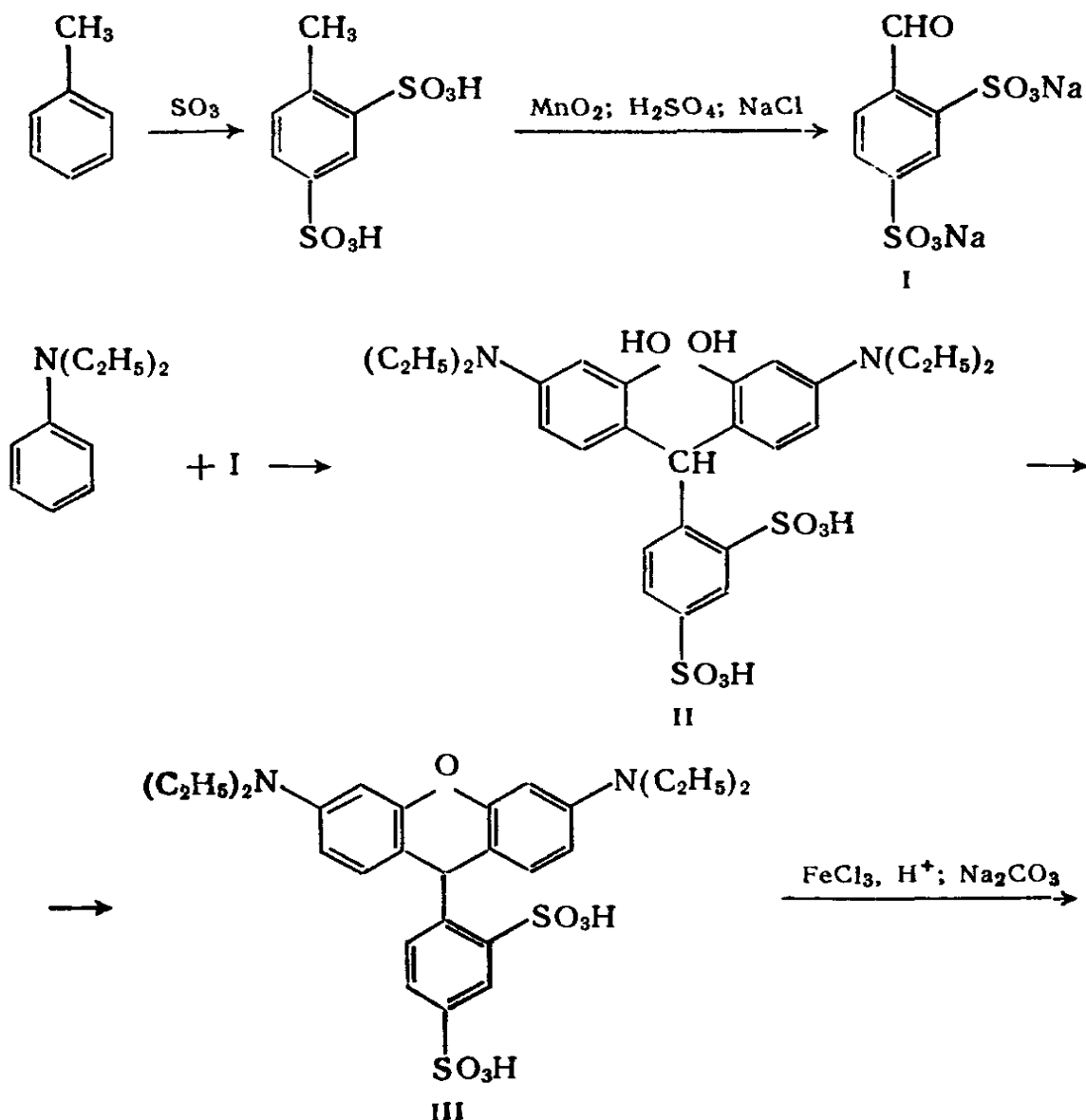
4.8. СУЛЬФОРОДАМИН С

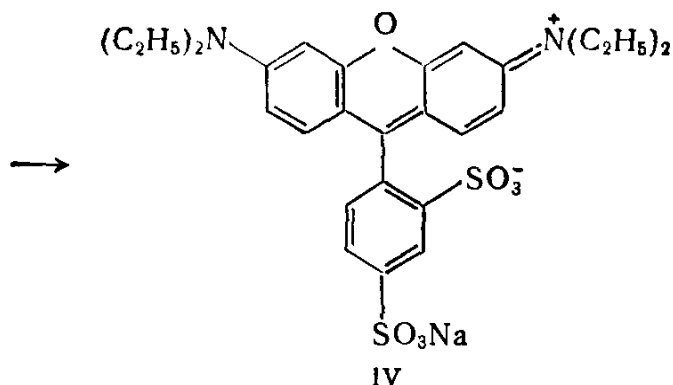
Натриевая соль 9-(2,4-дисульфonatoфенил)-3,6-бис(*N,N*-диэтиламино)ксантилия

$C_{27}H_{29}N_2O_7S_2Na$

M 580

Сульфирование, окисление $CH_3 \rightarrow CHO$, конденсация, окисление $CH \rightarrow C^+$. Красно-бурый порошок; хорошо растворяется в воде; растворяется в метаноле, этаноле; в конц. H_2SO_4 образует оранжево-желтый раствор, в разбавленной H_2SO_4 — красный, в разбавленной щелочи — синевато-красный. Применяется для крашения шерсти.





Динатриевая соль 2,4-бензальдегиддисульфокислоты (I). Четырехгорлую колбу на 300 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 26 мл толуола, нагревают до кипения и при перемешивании по каплям добавляют 22 мл моногидрата. Затем температуру постепенно (≈ 1 ч) поднимают до 125°C , при этом исчезают последние следы толуола. Охлаждают массу до 30°C , при энергичном перемешивании приливают по каплям 55 мл 60 %-ного олеума и вновь медленно (≈ 2 ч) поднимают температуру до 125°C , в результате весь толуол превращается в дисульфокислоту; затем прибавляют 110 мл конц. H_2SO_4 и оставляют на ночь. К реакционной массе небольшими порциями добавляют 50 г мелкого MnO_2 , поддерживая 25°C , затем нагревают до 30°C , выдерживают 2 ч, медленно нагревают до 120°C (≈ 2 ч) и оставляют на ночь. К концу выдержки масса загустевает, и перемешивание становится практически невозможным.

Стакан на 1 л с мешалкой закрепляют в кольце. Помещают 500 г мелкоизмельченного льда и переносят шпателем реакционную массу. Перемешивают образовавшийся раствор, добавляют порциями ≈ 250 г CaO до нейтральной реакции по БК. Затем к суспензии добавляют ≈ 53 г Na_2CO_3 до тех пор, пока отфильтрованная проба не будет образовывать мути при дальнейшем его добавлении. Отфильтровывают гипс и CaCO_3 , осадок на фильтре тщательно отжимают. Фильтрат ($\text{pH} < 8$, не больше, так как избыток щелочи разрушает бензальдегиддисульфокислоту) переносят в широкую фарфоровую чашку (диаметром ≈ 30 см) и упаривают на водяной бане до объема 250 мл. Отфильтровывают, если необходимо, выпавшие дополнительно в осадок гипс и CaCO_3 . Фильтрат возвращают в тот же стакан и вводят при перемешивании ≈ 60 г мелкого NaCl , пока проба фильтрата не будет образовывать интенсивного желтого окрашивания с ацетатным раствором фенилгидразина (0,2 г фенилгидразина растворены в 5 мл 20 %-ной уксусной кислоты). Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера, осадок отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Выход 48 г (65 %). Желтоватый порошок; R_f 0,63 на силифоле (2 %-ный раствор NaCl); хорошо растворяется в воде.

2,2'-Дигидрокси-4,4'-бис(N,N-диэтиламино)-2'',4''-дисульфотрифенилметан(II). Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Вводят 200 мл воды, 15 мл конц. H_2SO_4 , 11,6 г 2,4-бензальдегиддисульфокислоты и 13 г 3-(N,N-диэтиламино)фенола (см. синтез 4.7). При перемешивании выдерживают массу на кипящей водяной бане 15 ч (в любое время можно сделать перерыв и оставить массу на ночь).

Стакан на 500 мл с мешалкой закрепляют в кольце и помещают в ледяную баню. Загружают 200 г мелкоизмельченного льда, на лед при размешивании выливают реакционную массу, перемешивают 20 мин и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают холодной ($\approx 5^\circ\text{C}$) водой (порциями по 30 мл, всего 200 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе или в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 16 г (71 %). Красно-фиолетовый порошок; хорошо растворяется в воде.

Мононатриевая соль 9-(2,4-дисульфonatoфенил)-3,6-бис(N,N-диэтиламино)ксантилия(IV). Предварительно готовят: а) 46 мл моногидрата; б) раствор 9,5 г FeCl_3 в 20 мл воды; в) раствор 2,5 г Na_2CO_3 в 15 мл воды.

Трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 46 мл моногидрата и постепенно при размешивании вносят 16 г трифенилметанового лейкосоединения. Нагревают массу до 135°C и выдерживают 2 ч. Затем масляную баню убирают, массу продолжают перемешивать, пока температура ее не понизится до 80°C . Стакан на 500 мл закрепляют в кольце, снабжают мешалкой. В стакан помещают 250 г мелкоизмельченного льда, выливают горячую (80°C) реакционную массу, размешивают 15 мин и охлаждают до $5-10^\circ\text{C}$, помещая стакан в ледяную баню. Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера, осадок на фильтре тщательно отжимают. Получают ≈ 18 г пасты лейкосоединения красителя(III).

Четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Вводят пасту лейкосоединения красителя и 70 мл воды. При размешивании нагревают суспензию до 90°C , добавляют раствор 9,5 г FeCl_3 , затем в течение 1 ч по каплям добавляют раствор 2,5 г Na_2CO_3 . Масса после добавления раствора Na_2CO_3 должна быть кислой по БК. Выдерживают при $90-95^\circ\text{C}$ 3—4 ч, проба реакционной смеси должна полностью растворяться в воде. К горячему раствору при перемешивании добавляют 18 г мелкого NaCl и оставляют на ночь. Отфильтровывают осадок железной соли красителя на воронке Бюхнера, продукт на фильтре промывают 20 мл холодной воды и отжимают.

Стакан на 300 мл с мешалкой и термометром закрепляют в кольце, устанавливая на электроплитке. В стакан помещают пасту красителя и 150 мл воды, при размешивании нагревают до 90°C и добавляют ≈ 7 г кристаллического Na_2CO_3 до pH 8—9 по

УБ. При добавлении Na_2CO_3 краситель переходит в раствор, его фильтруют горячим на воронке Бюхнера, предварительно нагретой в сушильном шкафу при 90°C . Осадок на фильтре промывают 30 мл горячей (90°C) воды. Фильтрат и промывные воды возвращают в тот же стакан, нагревают до 70°C и постепенно добавляют ≈ 22 мл конц. HCl до кислой реакции по КБ, затем добавляют 37 г мелкого NaCl , размешивают 15 мин и оставляют на ночь. Суспензию фильтруют, осадок на фильтре отжимают, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе (спектр поглощения аналогичен спектру красителя 4.7).

Выход 10,4 г (65 %). R_f 0,7 на силуфоле (этанол : вода = 1 : 2).

ГЛАВА 5

АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

5.1. ДИСПЕРСНЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ

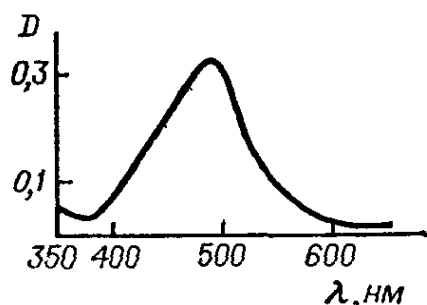


Рис. 5.1.

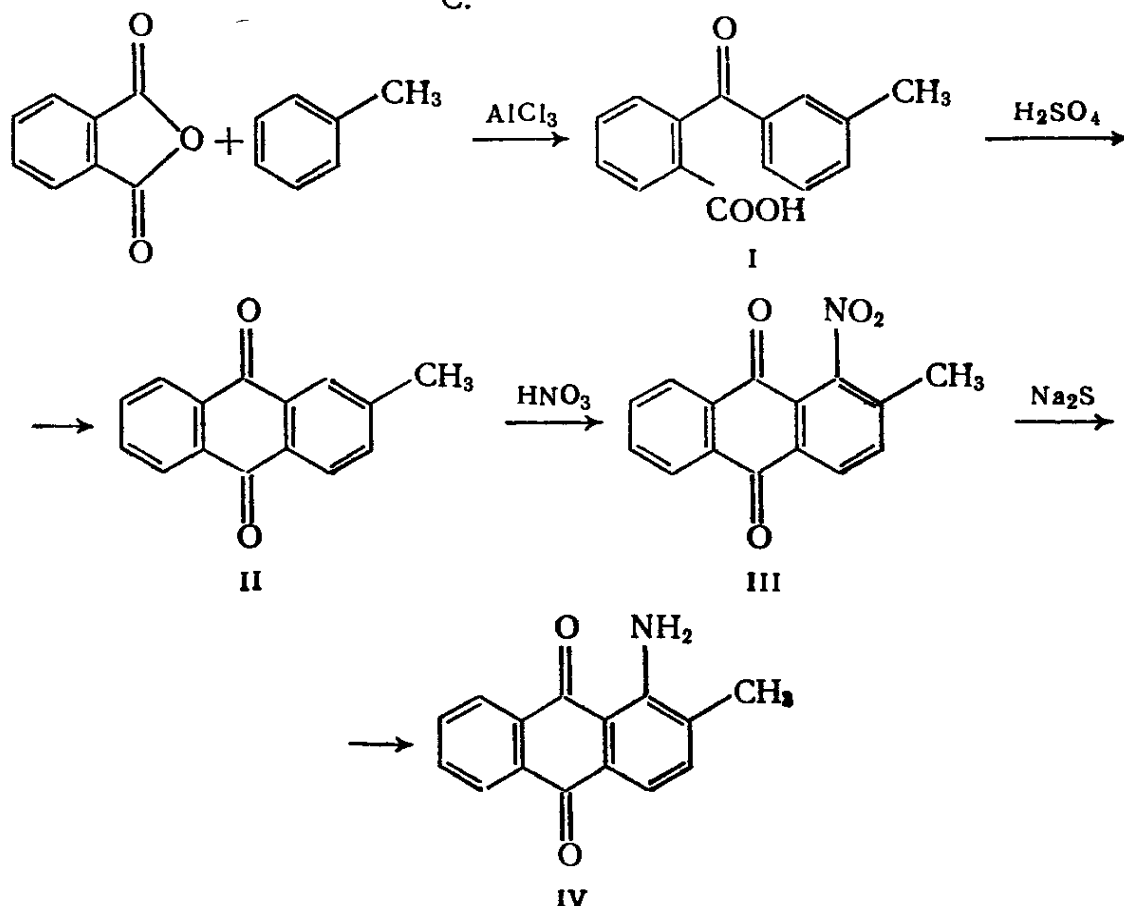
1-Амино-2-метилантрахинон

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$

M 237,2

Ацилирование, циклодегидратация, нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$.

Оранжевый кристаллический порошок; хорошо растворяется в этаноле, хлороформе, бензоле, ледяной уксусной кислоте, диметилформамиде, ацетоне; в конц. H_2SO_4 образуется желтовато-зеленый раствор. Применяется для крашения синтетических волокон и как исходный продукт при синтезе Кислотного фиолетового антрахинонового С.



2-(4-Толуил)бензойная кислота(I). Предварительно готовят: а) 30 г фталевого ангидрида расплавляют в фарфоровой чашке на песчаной бане, охлаждают до 60—70°C, измельчают в ступке и хранят в эксикаторе; б) 200 мл 30 % H_2SO_4 , 20 мл 5 %-ного раствора BaCl_2 .

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с термометром, мешалкой с затвором, газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 150 мл воды. В колбу загружают 115 мл безводного толуола и 42,5 г безводного AlCl_3 , при размешивании нагревают до 45°C и небольшими порциями в течение 2—3 ч добавляют 22,3 г тонкорастертого фталевого ангидрида и размешивают до тех пор, пока не прекратится выделение HCl (около 3 ч). Реакционную массу охлаждают до 20°C. В стакан на 500 мл помещают 250 мл холодной воды и при помешивании стеклянной палочкой осторожно добавляют реакционную смесь. Через 10—15 мин к смеси добавляют для разложения комплекса 100 мл 30 % H_2SO_4 . В колбу на 700 мл для отгонки с водяным паром помещают содержимое стакана, нагревают до 90—95°C и пропускают водяной пар до отсутствия в погоне капель толуола (1—2 ч). После охлаждения отфильтровывают на воронке Бюхнера 2-(4-толуил)бензойную кислоту, отжимают, промывают порциями холодной воды до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} (проба с 5 % раствором BaCl_2).

В закрепленный в кольце стакан на 500 мл с мешалкой приливают 220 мл воды и добавляют 24 г Na_2CO_3 , размешивают до полного растворения и загружают пасту 2-(4-толуил)бензойной кислоты. После ее растворения профильтровывают раствор через складчатый фильтр в другой стакан на 250 мл и подкисляют фильтрат ≈ 100 мл 30 % H_2SO_4 . Осадок 2-(4-толуил)бензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают порциями холодной воды до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} в фильтрате, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Выход 32,5 г (90 %). Т. пл. 142—144°C; после кристаллизации из смеси этанол + толуол т. пл. 145—146°C; растворяется в этаноле, ацетоне, при нагревании в толуоле; не растворяется в воде.

2-Метилантрахинон(II). Предварительно готовят: а) 150 мл 4 % олеума; б) 10 мл 30 % H_2SO_4 ; в) 15 мл 10 % раствора NaOH .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 135 мл 4 % олеума и нагревают до 50—55°C. При размешивании добавляют 24 г сухой 2-(4-толуил)бензойной кислоты в течение 15—20 мин и выдерживают при 95—100°C 1 ч. Для определения конца реакции пробу реакционной массы (≈ 1 мл) кипятят 10—15 мин с 10 % раствором NaOH , фильтруют и фильтрат подкисляют 30 % H_2SO_4 до pH 2 по УБ. Если осадок

не выпадает, реакция закончена. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. По окончании реакции раствор 2-метилантрахинона в H_2SO_4 охлаждают до комнатной температуры и при размешивании добавляют 20 мл воды. Полученный раствор используется на следующей стадии.

Если необходимо выделить 2-метилантрахинон, его раствор в 82 % H_2SO_4 добавляют при размешивании к 200 г льда, фильтруют, промывают на фильтре водой. Желтоватые иглы; т. пл. 175—176°C; после кристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 177—178°C; растворяется в этаноле, бензоле, ледяной уксусной кислоте.

2-Метил-1-нитроантрахинон (III). К полученному, как указано выше, раствору 2-метилантрахинона в 82—83 % H_2SO_4 при 10—15°C и размешивании добавляют по каплям в течение 20—30 мин нитрующую смесь из 4 мл HNO_3 (ρ 1,51) и 14,2 мл конц. H_2SO_4 (ρ 1,830). Температура при нитровании не должна превышать 20°C. Реакционную массу размешивают 1 ч, нагревают до 95—100°C и через 5—10 мин останавливают мешалку и, не убирая баню, оставляют смесь на ночь для кристаллизации. Осадок 2-метил-1-нитроантрахинона отфильтровывают на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром, отжимают, промывают 40 мл конц. H_2SO_4 .

В стакан на 500 мл помещают 250 мл воды, переносят осадок с фильтра, размешивают 15—20 мин стеклянной палочкой, фильтруют на воронке Бюхнера. На фильтре отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл) до слабокислой реакции промывных вод (рН 3—4) по УБ и переносят в чашку Петри, сушат при 65—70°C.

Выход 33 г (62 %). Т. пл. 265—267°C; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 269—270°C; хорошо растворяется в нитробензоле; растворяется в бензоле, хлороформе, ледяной уксусной кислоте, этилацетате.

1-Амино-2-метилантрахинон (IV). В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1,5 л с обратным холодильником, мешалкой, термометром. В колбу загружают 760 мл воды и при размешивании 22 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Через 10—15 мин смесь нагревают до 95—100°C и медленно порциями добавляют (следует избегать вспенивания) 26,7 г 2-метил-1-нитроантрахинона. Смесь выдерживают 2 ч при 95—100°C, охлаждают до 80—85°C и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают и промывают порциями по 30 мл горячей воды (65—70°C) до нейтральной реакции по УБ и отсутствия в промывных водах иона S^{2-} по СБ (всего 300 мл воды). Осадок отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 21 г (90 %). Т. пл. 202—203°C; после кристаллизации из этанола т. пл. 205—205,5°C. R_f 0,38 на силуфоле (хлороформ) (рис. 5.1, спектр поглощения в этаноле).

3.2. ДИСПЕРСНЫЙ СИНИЙ К

1-(2-Гидроксэтиламино)-4-метиламиноантрахинон

$C_{17}H_{16}N_2O_3$

М 296

Хлорирование, ацилирование, циклизация, восстановление $C=O \rightarrow COH$, алкиламинирование, окисление $C-OH \rightarrow C=O$

Синий кристаллический порошок; растворяется в метаноле, этаноле, изобутиловом и других спиртах, образуя синие растворы, растворяется в H_2SO_4 , давая красные растворы. Применяется для крашения ацетатного шелка и приготовления выпускных форм Дисперсного коричневого, Дисперсного черного и Дисперсного черного пол-амидного

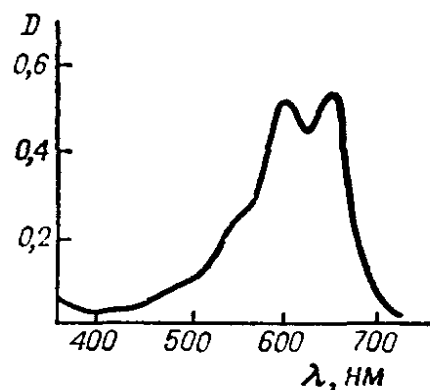
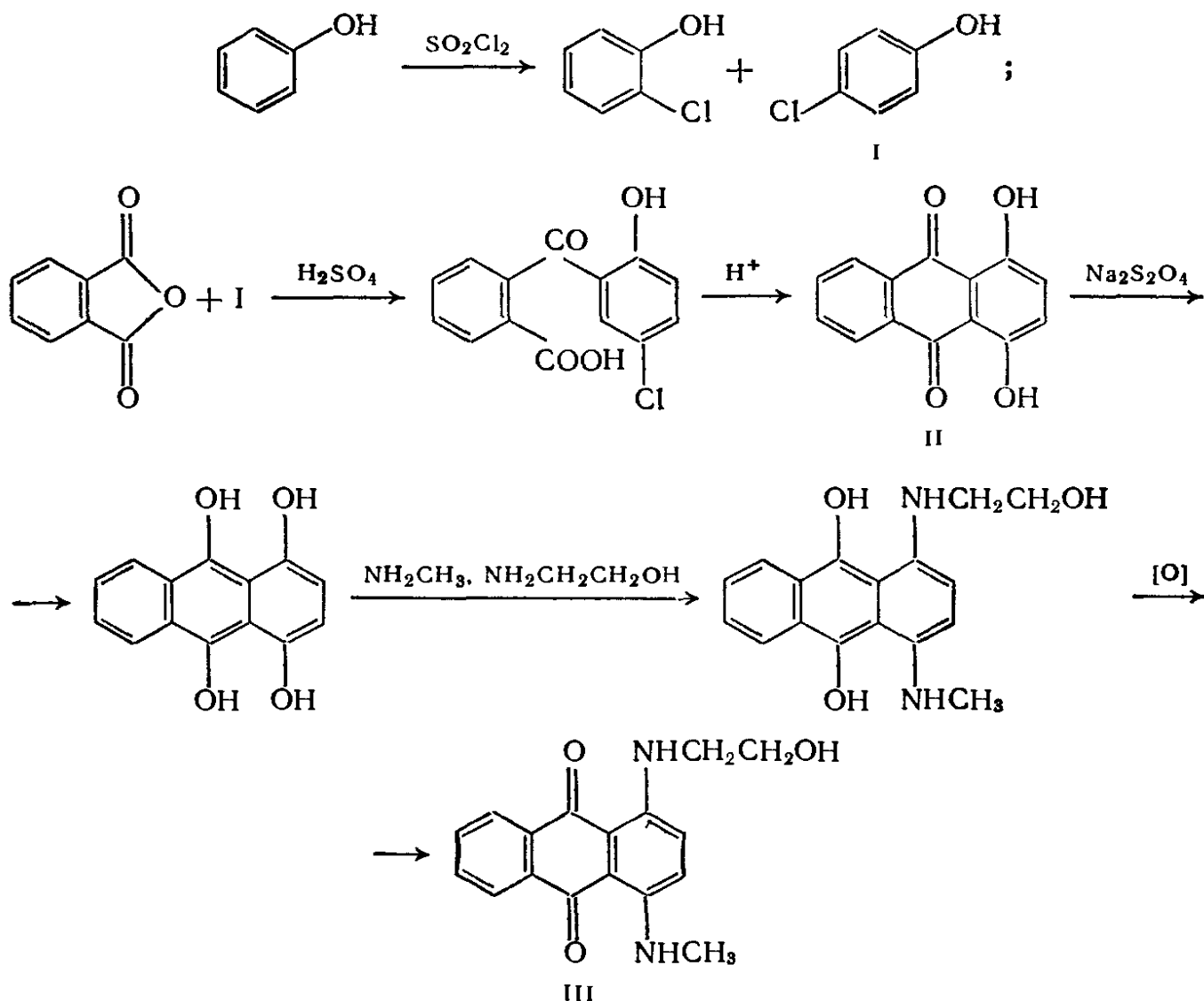


Рис. 52.



4-Хлорфенол (I). В водяную баню с электрообогревом помещают четырехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой с затвором, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей раствор 32 г NaOH в 150 мл воды. Вносят 47 г фенола и нагревают до 40—45°C. Как только фенол расплавится, включают мешалку, выключают

чают обогрев и при хорошем размешивании добавляют по каплям 15 г SO_2Cl_2 . Смесь охлаждают до 20°C и при $20\text{--}23^\circ\text{C}$ добавляют по каплям в течение 10 ч еще 60 г SO_2Cl_2 . Выделяющиеся HCl , SO_2 направляют в поглотительную склянку. Затем реакционную массу охлаждают до 10°C и пропускают аргон или азот для вытеснения из колбы избытка SO_2Cl_2 , HCl , SO_2 . Остаток переносят в колбу Вюрца, снабженную дефлегматором высотой 200 мм и прямым холодильником, для перегонки под вакуумом. Колбу Вюрца помещают в глицериновую баню, установленную на электроплитке, и при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и 266,6 кПа отгоняют 2-хлорфенол, а при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ и 266,6 кПа 4-хлорфенол.

Выход 2-хлорфенола 15 г (23 %), 4-хлорфенола 37 г (54 %). Т. пл. $35\text{--}37^\circ\text{C}$; после повторной перегонки т. пл. $42\text{--}43^\circ\text{C}$; растворяется в этаноле, эфире, растворах щелочи, не растворяется в воде.

1,4-Дигидроксиантрахинон (II, Хинизарин). Предварительно готовят: а) 40 мл моногидрата; б) 60 мл 60 %-ной H_2SO_4 .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с обратным холодильником, с пропущенной через него мешалкой и термометром. Загружают 35,3 мл моногидрата и 6,2 г H_3BO_3 , нагревают при размешивании до $50\text{--}55^\circ\text{C}$. После полного растворения H_3BO_3 при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ вносят 24 г плавленого фталевого ангидрида (см. синтез 5.1) и 6,5 г 4-хлорфенола. Реакционную массу медленно нагревают до 160°C за 1—1,5 ч и выдерживают при этой температуре 4 ч. Следить, чтобы не было перегрева реакционной массы. Для ее разбавления прибавляют порциями 53 мл 60 %-ной H_2SO_4 , нагревают до 180°C , размешивают 30—40 мин и охлаждают.

Стакан на 500 мл с мешалкой помещают в баню для охлаждения. Загружают 200 г мелкоизмельченного льда и вливают при размешивании реакционную массу. Выпавший борат 1,2-дигидроксиантрахинона красного цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают.

Разложение бората 1,4-дигидроксиантрахинона. Предварительно готовят: а) 30 мл 40 %-ного, 300 мл 10 %-ного и 20 мл 1 %-ного раствора KOH ; 250 мл 5 %-ной HCl .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с обратным холодильником и мешалкой. Загружают 250 мл кипящей воды и переносят с фильтра осадок бората 1,4-дигидроксиантрахинона, добавляют 20—30 мл приготовленного 40 %-ного раствора KOH , чтобы раствор приобрел пурпурную окраску. Затем добавляют 300 мл 10 %-ного раствора KOH , кипятят 5—10 мин и, не охлаждая, отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, отжимают, промывают 10 мл 1 %-ного раствора KOH . Осадок отбрасывают.

Колбу Вюрца на 250 мл с капельной воронкой соединяют с поглотительной склянкой, заполненную по $1/3$ конц. H_2SO_4 . Загружают 53 г NaCO_3 и из капельной воронки по каплям добавляют

30—40 мл конц HCl. Выделяющийся CO₂ направляют с помощью резиновой и стеклянной трубки в колбу с фильтратом пурпурного цвета. Выпавший хинизарин отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную двухгорлую колбу на 500 мл. Загружают 28 г NaCO₃, 250 мл воды и сырой хинизарин. Суспензию кипятят до тех пор, пока жидкость не станет черного цвета из-за образования вероятно моноватриевой соли хинизарина (30—40 мин), охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают на воронке Бюхнера, осадок тщательно отжимают. Осадок с фильтра помещают в ту же колбу, добавляют 250 мл 5 %-ной HCl и кипятят 20—30 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают хинизарин на воронке Бюхнера. На фильтре его отжимают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по БК, отжимают и сушат при 80—90°C.

Выход 8,7 г (67 %). Красные иглы; т. пл. 191—192°C; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 194—195°C; растворяется в разбавленных щелочах, конц. H₂SO₄, этаноле, нитробензоле, хлорбензоле, горячей уксусной кислоте.

1-(2-Гидроксиэтиламино)-4-метиламиноантрахинон (III). В стальной автоклав на 100 мл с мешалкой и термометром помещают 40 мл метанола, 2,1 г Na₂S₂O₄ и при размешивании 7,2 г хинизарина. Добавляют 3,6 г 80 %-ного моноэтаноламина (ρ 1,03) и 4 г 40 %-ного раствора метиламина (ρ 0,97). Автоклав закрывают, медленно нагревают до 94—95°C (1—1,5 ч) и выдерживают при этой температуре 3 ч. Охлаждают до комнатной температуры, спускают давление, открывают автоклав, добавляют 2,36 г ацетата меди(II), размешивают 15—20 мин.

Колбу Вюрца на 250 мл помещают в водяную баню для нагревания. Отводную трубку колбы Вюрца присоединяют к водоструйному насосу, в горло колбы вставляют пробку со стеклянной трубкой, доходящей до дна. Стеклянную трубку присоединяют к поглотительной склянке, заполненной на 1/3 гранулированным КОН для сушки воздуха. В колбу переносят содержимое автоклава и нагревают до 65—75°C. При этой температуре пропускают с помощью водоструйного насоса воздух в течение 4 ч. К колбе Вюрца присоединяют прямой холодильник и под вакуумом отгоняют почти досуха. Остаток в колбе разбавляют 60 мл воды и отфильтровывают на воронке Бюхнера, краситель тщательно промывают холодной водой (порциями по 20 мл, всего 100 мл) до нейтральной реакции по УБ, отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 8,2 г (92 %); не плавится до 300°C. R_f 0,63 на силуфоле; 0,37 и 0,1 (следы) (ацетон:гексан = 1:2, растворитель — ацетон) (рис. 5.2, спектр поглощения в этаноле).

5.3. ДИСПЕРСНЫЙ ФИОЛЕТОВЫЙ К

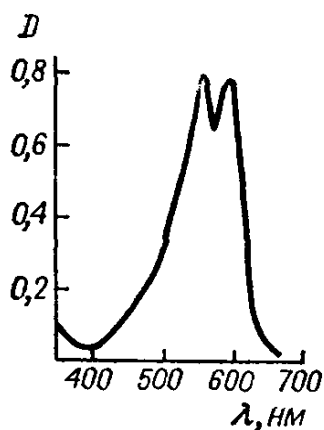


Рис. 5.3.

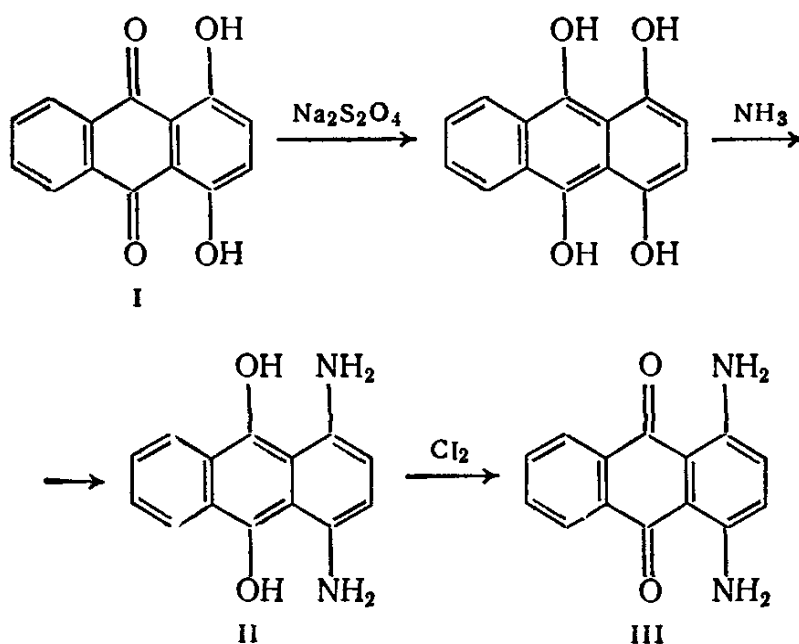
1,4-Диаминоантрахинон

$C_{14}H_{10}N_2O_2$

М 238

Восстановление $C=O \rightarrow C-OH$, аминирование, окисление $C-OH \rightarrow C=O$

Красно-фиолетовый кристаллический порошок; хорошо растворяется в бензоле, нитробензоле, пиридине; растворяется в этаноле, ледяной уксусной кислоте; не растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 образует красно-коричневый раствор. Применяется для крашения ацетатного шелка, вискозы, в качестве промежуточного продукта для получения дисперсных и кубовых красителей.



1,4-Диамино-9,10-дигидроксиантрацен (II, лейко-1,4-диаминоантрахинон). В стальной автоклав на 250 мл с мешалкой и термометром помещают 180 мл метанола, 12,1 г хинизарина (см. синтез 5.2), 3,2 г $Na_2S_2O_4$ и 10,4 мл 25 % раствора NH_4OH . Автоклав закрывают и медленно нагревают до $110^\circ C$ (≈ 1 МПа). При этой температуре выдерживают 5 ч. Охлаждают, спускают давление, открывают, разбавляют содержимое 100 мл воды и отфильтровывают. На фильтре осадок промывают порциями по 20 мл (всего 100 мл) теплой воды ($50-55^\circ C$), тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$.

Выход 10,8 г (90 %). Темно-коричневый с зеленым оттенком кристаллический порошок; т. пл. $256-258^\circ C$; растворяется в этаноле, ацетоне, нитробензоле, ледяной уксусной кислоте, HCl и H_2SO_4 .

1,4-Диаминоантрахинон (III). Круглодонную четырехгорлую колбу на 150 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой с затвором, термометром, барботером и газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склян-

кой, заполненной 200 мл 15 % раствором NaOH, помещают в глицериновую баню с электрообогревом. В колбу загружают 40 мл конц. H_2SO_4 и при 18—23°C и размешивании добавляют порциями 10 г сухого лейко-1,4-диаминоантрахинона. При этом температура смеси должна равномерно подниматься до 70—75°C. Содержимое колбы выдерживают еще 1 ч при 95—100°C до полного растворения лейкосоединения, после чего охлаждают до 30°C. Колбу с содержимым взвешивают, нагревают до 100°C и при этой температуре медленно пропускают ток Cl_2 (см. синтез 2.6) со скоростью 1,5—2 г/ч. Всего пропускают Cl_2 9,8 г (по увеличению массы). Выделяющийся HCl и проскакивающий Cl_2 поглощают раствором NaOH. Через 5—6 ч хлорирования прекращают пропускать Cl_2 , при 95—100°C выдерживают 1 ч, затем вытесняют аргоном или азотом из колбы Cl_2 и HCl в поглотительную склянку и охлаждают содержимое до 30—35°C.

Стакан на 1 л с мешалкой и термометром закрепляют в кольце, устанавливают в баню для охлаждения. В него загружают 600 мл воды и при размешивании тонкой струйкой приливают реакционную смесь так, чтобы температура не поднималась выше 35°C. Продолжительность выделения около 1—2 ч. После окончания добавления размешивание продолжают еще 30 мин и затем отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции по БК, снова отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 65—70°C.

Выход 9,1 г (93 %). Т. пл. 260—263°C; R_f 0,63 на силифоле (хлороформ : ацетон = 2 : 1, растворитель — хлороформ) (рис. 5.3, спектр поглощения в этаноле).

5.4. ДИСПЕРСНЫЙ КРАСНЫЙ 2С

1-Амино-4-гидроксиантрахинон

$C_{14}H_9NO_2$

М 239

Окисление $C-OH \rightarrow C=O$, гидроксирование $NH_2 \rightarrow OH$.

Красно-фиолетовый кристаллический порошок; растворяется в спиртах, бензоле, нитробензоле; в конц. H_2SO_4 образует коричневатожелтый раствор, в разбавленных щелочах — красно-коричневый; плохо растворяется в воде. Применяется для крашения ацетатного шелка, синтетических волокон и для печати на них.

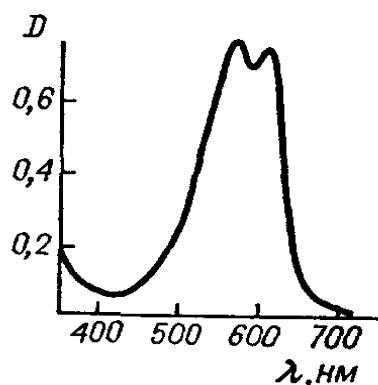
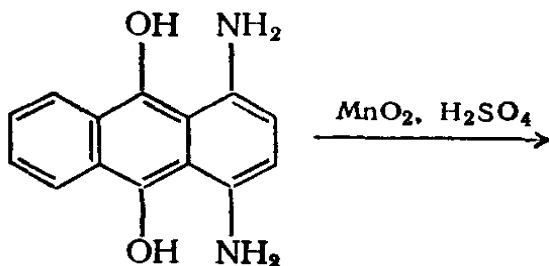
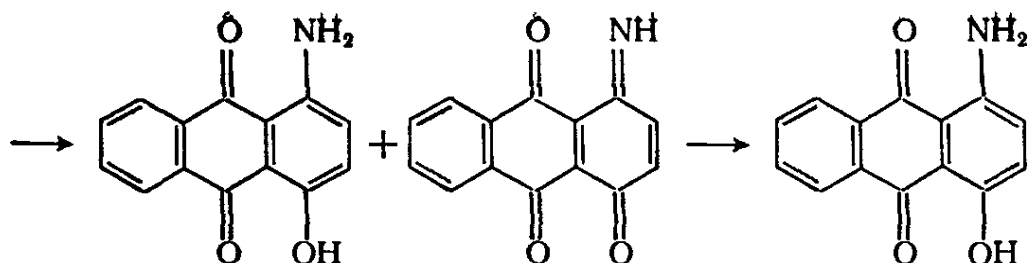


Рис. 5.4.





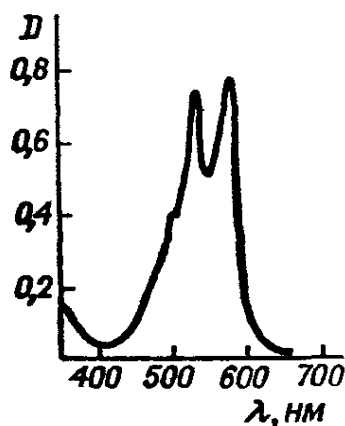
1-Амино-4-гидроксиантрахинон. Предварительно готовят 90 мл 70 % H_2SO_4 .

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 90 мл 70 % H_2SO_4 и при 25—30°C добавляют небольшими порциями так, чтобы температура не поднималась выше 30°C, 15 г лейко-1,4-диаминоантрахинона (см. синтез 5.3). Добавляют 0,3 г смачивателя НБ и 0,2 г растительного масла и при энергичном размешивании и 30—32°C равномерно в течение 1 ч небольшими порциями загружают 4,1 г пиролюзита (MnO_2). Содержимое колбы нагревают до 72—75°C и выдерживают 1 ч. Реакционную массу охлаждают до 55°C, добавляют порциями 2,3 г MnO_2 и снова нагревают до 75—80°C, выдерживают 1 ч, затем охлаждают до 55°C, загружают порциями 1,7 г MnO_2 , нагревают до 75—80°C, выдерживают 1 ч. Реакционную массу охлаждают до 25—30°C, добавляют 8,7 мл 36 % раствора NaHSO_3 и размешивают 25—30 мин.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 800 мл с мешалкой и термометром, и закрепляют его в кольце. Загружают 365 мл воды, нагревают до 30—35°C и при размешивании добавляют реакционную массу. Красно-фиолетовый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до рН промывных вод 5—5,5 по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 14 г (93 %). Т. пл. 202—205°C; после перекристаллизации из этанола (100 мл этанола и 60 мл воды) т. пл. 210—212°C; R_f 0,4 на силуфол (хлороформ) (рис. 5.4, спектр поглощения в этаноле).

5.5. ДИСПЕРСНЫЙ ЯРКО-РОЗОВЫЙ



1,4-Диамино-2-метоксianтрахинон

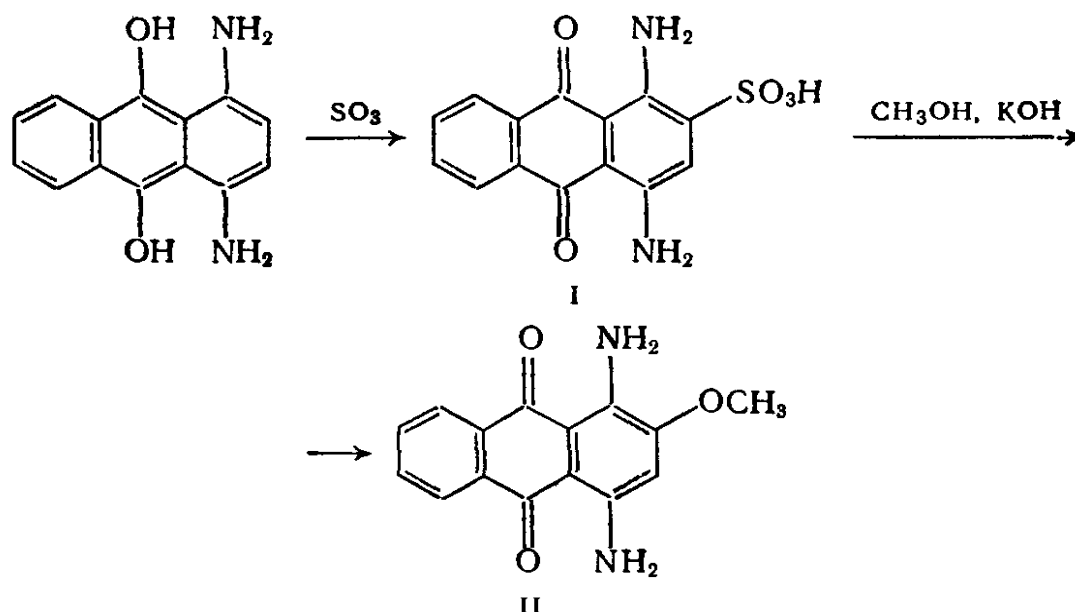
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$

М 268

Сульфирование, окисление $\text{C}-\text{OH} \rightarrow \text{C}=\text{O}$, алкоксилирование.

Темно-коричневые кристаллы; растворяется в спиртах, ацетоне, ледяной уксусной кислоте; в конц. H_2SO_4 образует коричневатый розовый раствор; не растворяется в воде. Применяется для крашения ацетатного шелка, синтетических волокон.

Рис. 5.5.



1,4-Диаминоантрахинон-2-сульфокислота (I). Предварительно готовят: а) 75 мл 4,5 % олеума; б) 10 мл 10 % раствора Na_2CO_3 ; в) 50 мл 60 % H_2SO_4 ; г) 600 мл 3 % HCl .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 70 мл 4,5 %-ного олеума и при размешивании порциями в течение 30—50 мин 15,5 г лейко-1,4-диаминоантрахинона (см. синтез 5.3). Во время загрузки температура повышается до 40—50 °С. Реакционную массу нагревают до 135—140 °С и выдерживают 5 ч, затем охлаждают до 90—95 °С и отбирают пробу для определения конца сульфирования. Реакция считается законченной, если 2—3 капли реакционной смеси практически полностью растворяются при нагревании до кипения в 10 % растворе Na_2CO_3 , или если оставшийся нерастворимый осадок, отфильтрованный и промытый горячей (60—65 °С) водой до прозрачных промывных вод, не окрашивает ацетон в фиолетовый цвет. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. По окончании сульфирования реакционную массу охлаждают до 20—30 °С.

В баню для охлаждения помещают закрепленный в кольце стакан на 400 мл с мешалкой и термометром. Загружают 97 мл воды и при размешивании приливают сульфомассу с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 30—40 °С; продолжительность выделения 1—2 ч. Выдерживают 30 мин и затем охлаждают до 20 °С. Выпавшую 1,4-диаминоантрахинон-2-сульфокислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром, отжимают, промывают 40 мл 60 %-ной H_2SO_4 , тщательно отжимают, затем промывают порциями 3 %-ной HCl до слабоокрашенных промывных вод (всего 600 мл). Осадок на фильтре отжимают и переносят в чашку Петри, сушат при 80—90 °С.

Выход 19,1 г (76,5 %). Темио-фиолетовый порошок.

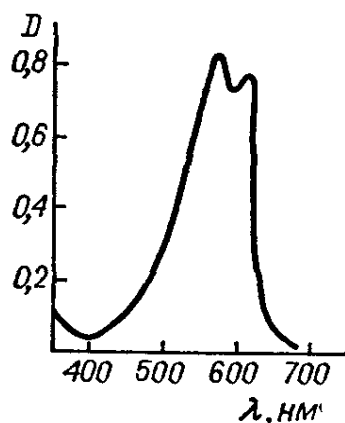
1,4-Диамино-2-метоксиантрахинон (II). В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают

145 мл метанола и постепенно порциями 42 г КОН. Для полного растворения КОН смесь нагревают до 60—70°C, затем охлаждают до 20—25°C и добавляют 14 г 1,4-диаминоантрахинон-2-сульфокислоты. Реакционную смесь кипятят 3—4 ч и отбирают пробу для определения конца реакции: раствор 2—3 капель реакционной смеси в 10 мл воды не должен иметь сине-фиолетового оттенка. В противном случае выдержку продолжают. При положительном результате смесь охлаждают до 25°C.

Стакан на 500 мл воды помещают в водяную баню, загружают 150 мл воды и при помешивании стеклянной палочкой приливают реакционную массу. Через 20—30 мин выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают и промывают 150 мл горячей воды 80—90°C до pH 8—10 по УБ промывных вод. Осадок на фильтре отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при 80—85°C.

Выход 8 г (67,7 %). Т. пл. 225—226°C; после перекристаллизации из разбавленного этанола т. пл. 230—232°C; R_f 0,61 на силуфол (хлороформ:ацетон = 2:1) (рис. 5.5, спектр поглощения в этаноле).

5.6. ДИСПЕРСНЫЙ ФИОЛЕТОВЫЙ 2С



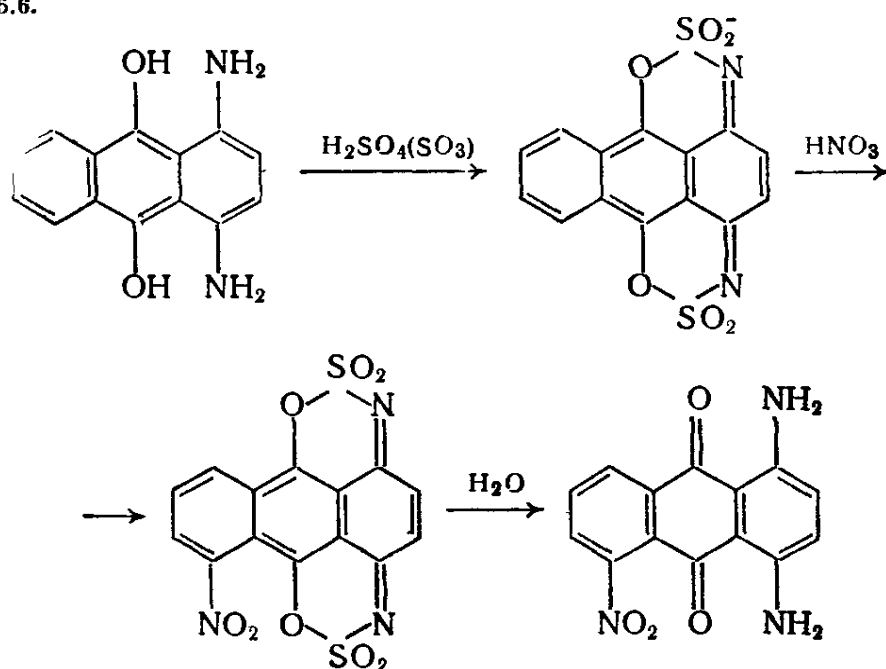
1,4-Диамино-5-нитроантрахинон

$C_{14}H_9N_3O_4$

M 283,2

Ацилирование, нитрование, гидролиз

Темно-фиолетовый с синим оттенком порошок или паста; растворяется в ледяной уксусной кислоте, ацетоне; в конц. H_2SO_4 образует коричневато-желтый раствор. Применяется для крашения полиэфирных волокон и получения Дисперсного синего 4К.



Предварительно готовят: а) 250 мл 78 % H_2SO_4 ; б) 20 мл 18,5 % олеума.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 11 мл конц. H_2SO_4 и при размешивании прибавляют 17 мл 18,5 % олеума, выдерживают 20—30 мин и добавляют 10,2 г лейко-1,4-диаминоантрахинона (см. синтез 5.3) так, чтобы температура не превышала 100°C. Температуру реакционной массы поднимают в течение 30—40 мин до 115—120°C и 5—7 мин добавляют 10 г 60 % олеума, нагревают до 120—125°C и выдерживают при этой температуре 15—20 мин, охлаждают до 30°C. При этой температуре в течение 30—40 мин добавляют 108 г 60 %-ного олеума. Смесь выдерживают при 30—40°C 1 ч и отбирают пробу на конец реакции, для чего 1—2 капли реакционной массы помещают в пробирку с 20 мл воды, добавляют 5—6 мл раствора 25 % NH_4OH и энергично встряхивают. Полное растворение осадка свидетельствует об окончании ацилирования. Если реакция не закончена, выдержку продолжают до получения положительного результата анализа. По окончании реакции массу охлаждают до 10—15°C, загружают 30 мл 78 % H_2SO_4 , при этом температура реакционной массы не должна подниматься выше 25°C. Заменяют глицериновую баню водяной, охлаждают до 0—2°C и при температуре не выше 5°C загружают нитрующую смесь 2,3 мл HNO_3 (ρ 1,51) и 4,5 мл H_2SO_4 (ρ 1,837). Реакционную массу выдерживают при 0—5°C 2 ч и затем добавляют 85 мл воды с такой скоростью, чтобы температура массы не поднималась выше 20°C. Полученную суспензию размешивают 30 мин и отфильтровывают на воронке Бюхнера через стеклоткань. Осадок с фильтра переносят в круглодонную одnogорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, добавляют 110 мл 78 % H_2SO_4 , размешивают 30 мин и снова отфильтровывают осадок. На фильтре осадок отжимают, промывают порциями по 55 мл 78 % H_2SO_4 до отсутствия коричневой окраски фильтрата, который должен быть прозрачным и светлым, в противном случае промывку H_2SO_4 продолжают. Осадок на фильтре тщательно отжимают и используют на следующей стадии.

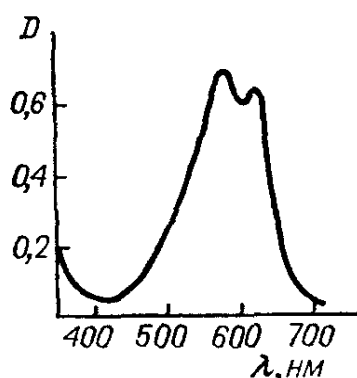
В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой и термометром. Вносят 50 мл конц. H_2SO_4 и пасту с фильтра. Смесь при размешивании нагревают до 118—120°C и выдерживают при этой температуре 2 ч. Отбирают пробу на конец реакции. Каплю реакционной массы помещают в пробирку, содержащую 3—5 мл конц. H_2SO_4 . При законченной реакции деацилирования раствор должен быть коричневым без красного оттенка. При получении положительного результата массу охлаждают до 20°C.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1,5 л с мешалкой и термометром и закрепляют его в кольце. Загружают 960 мл воды и при размешивании по каплям добавляют раствор

1,4-диамино-5-нитроантрахинона в серной кислоте с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°C. Массу размешивают 15—20 мин и затем нагревают до 90—95°C и при этой температуре выдерживают 2—3 ч, после чего медленно охлаждают до 20—25°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок. На фильтре осадок отжимают, промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод по БК (порциями, всего 700—800 мл), отжимают и сушат при 80—90°C.

Выход 10,6 г (88 %). Темно-фиолетовый порошок; т. пл. 269—275°C; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 277—280°C; R_f 0,69 на силуфол (хлороформ : ацетон = 2 : 1) (рис. 5.6, спектр поглощения в этаноле).

5.7. ДИСПЕРСНЫЙ СИНИЙ 4К ПОЛИЭФИРНЫЙ



1,4-Диамино-2,3-дибром-5-нитроантрахинон

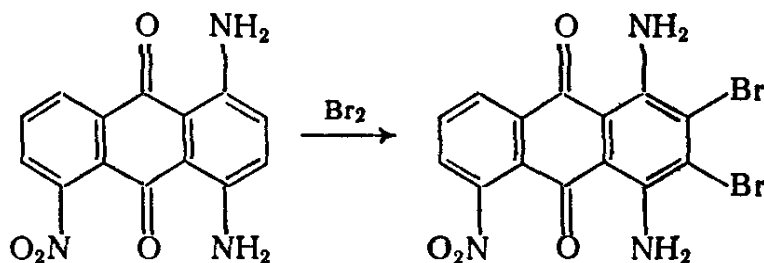


М 441

Бромирование.

Темно-синий кристаллический порошок; растворяется при нагревании в диметилформамиде, хлорбензоле, пиридине; в конц H_2SO_4 образует коричневато-фиолетовый раствор. Применяется для крашения полиэфирных волокон.

Рис. 5.7.



В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 30 мл безводного нитробензола, 0,2 г кристаллического I_2 и 5,7 г 1,4-диамино-5-нитроантрахинона (см. синтез 5.6), размешивают 10 мин и при 10—15°C добавляют по каплям в течение 1—1,5 ч 4,25 мл Br_2 . Содержимое колбы нагревают при размешивании до 60°C, выдерживают при этой температуре 6 ч и оставляют на ночь. Нагревают до 80°C и выдерживают при 80—85°C 10 ч. Реакционную массу охлаждают до 20—25°C, добавляют 100 мл метанола и после 10—15 мин размешивания отфильтровывают на воронке Бюхнера выделившийся краситель. На фильтре его отжимают, промывают 50 мл метанола и затем порциями по 50 мл горячей (60—65°C) водой (порциями по 50 мл, всего 800 мл) до отсутствия следов Br_2 в фильтрате по ИКБ, отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 5,7 г сырого продукта.

Выход 4,5 г (50 %). Не плавится до 250°C; R_f 0,36 на силу-
фоле (хлороформ, растворитель — диметилформамид) (рис. 5.7,
спектр поглощения в этаноле).

**Амид 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой
кислоты**



Окисление $\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$, аминирование $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, бромирование, метиламинирование, хлорирование, амидирование

Темио-синий кристаллический порошок; растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне, диметилформамиде; в конц H_2SO_4 образует коричнево-зеленый раствор. Применяется для крашения ацетатного шелка, капрона и печати по ацетатному и триацетатному шелку.

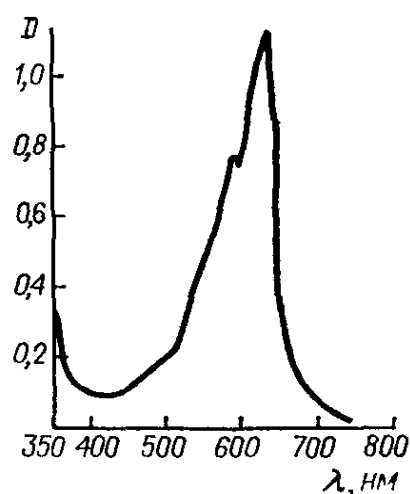
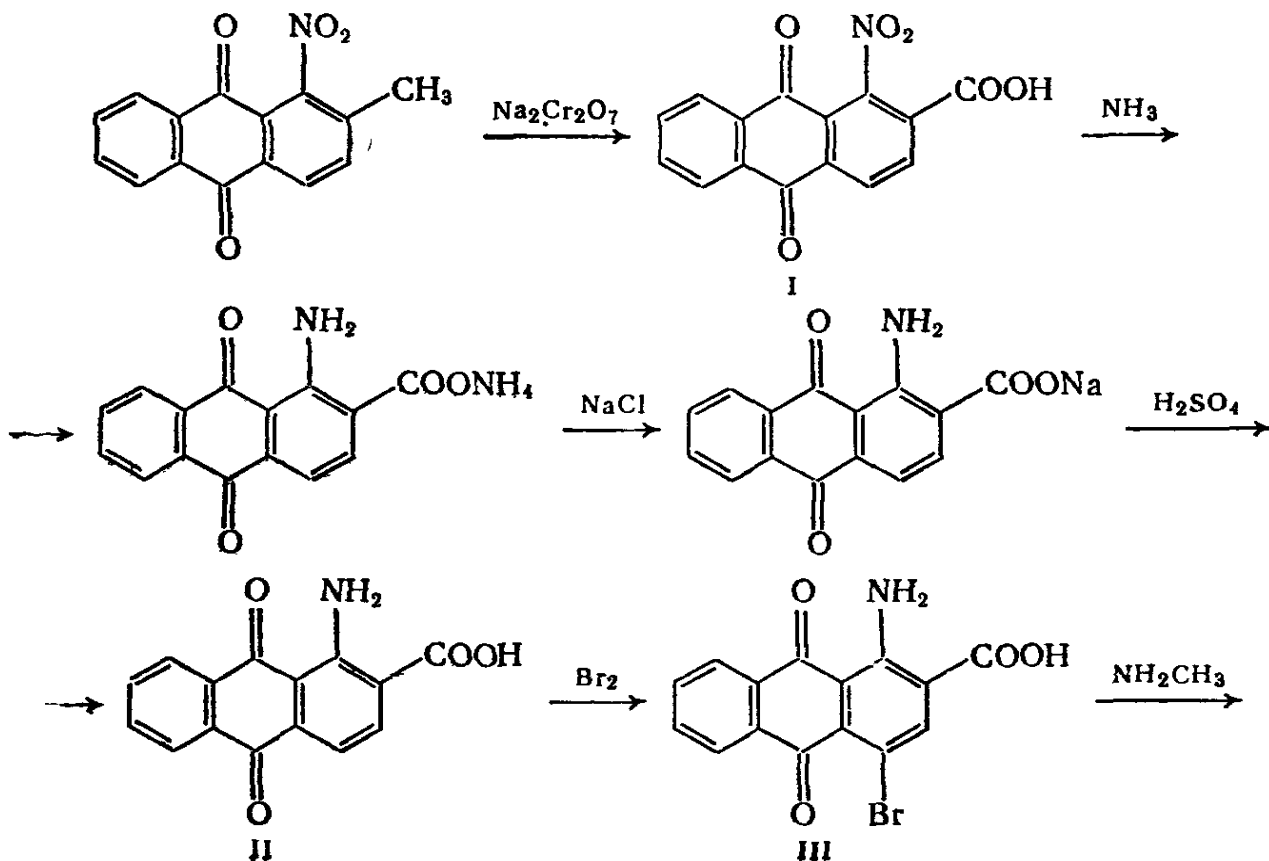
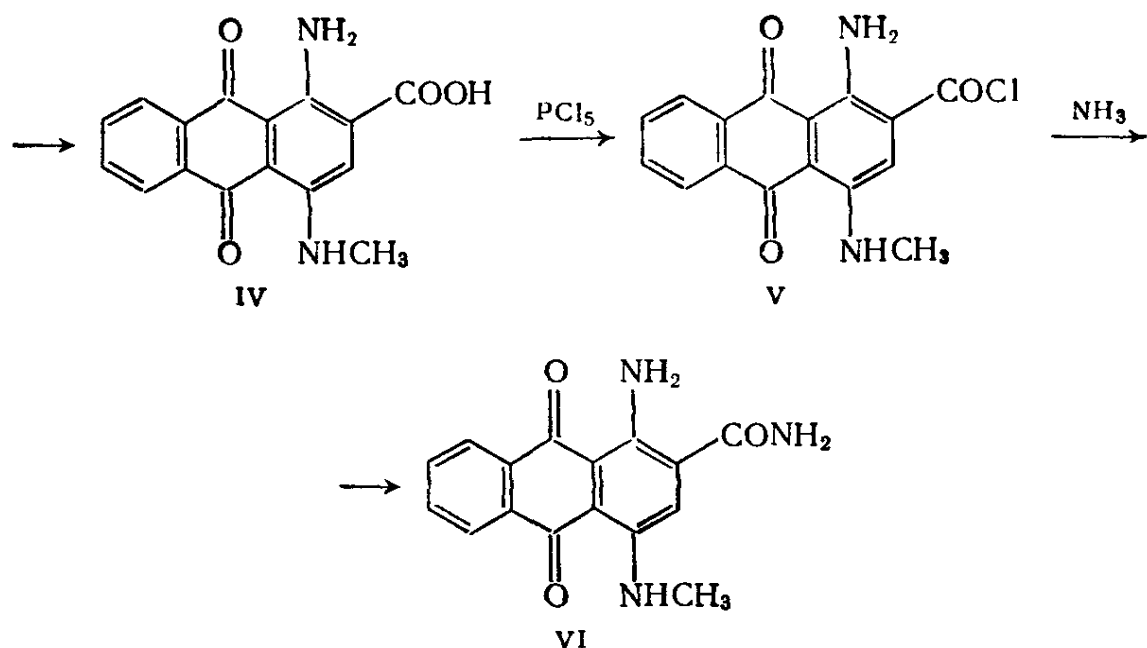


Рис. 5.8.





1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота (I). Предварительно готовят раствор 92 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 45 мл воды; 250 мл 10 % H_2SO_4 .

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 110 мл воды и при размешивании по каплям добавляют 365 мл конц. H_2SO_4 , размешивают 10 мин, нагревают до 50°C и при размешивании небольшими порциями загружают 42 г 1-нитро-2-метилантрахинона (см. синтез 5.1). К суспензии добавляют нагретый до 45—50°C раствор $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с таким расчетом, чтобы первая треть раствора была добавлена при 50—52°C за 1—2 ч, вторая — при 52—54°C, а остаток при 54—56°C. Общая продолжительность загрузки раствора 2 ч. Затем температуру реакционной массы повышают до 60—65°C и выдерживают 6 ч. Выдержку можно прервать. По мере окисления реакционная масса меняет окраску от светло-желтой через красную до темно-зеленой. Реакционную массу охлаждают до 20—25°C.

В водяную баню помещают стакан на 1 л с мешалкой и термометром и закрепляют его в кольце. Загружают 300 мл воды и затем реакционную массу. Выделившуюся 1-нитроантрахинон-2-карбоновую кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 200 мл) до слабокислой реакции промывных вод по БК.

В закрепленный в кольце стакан на 500 мл с мешалкой загружают 350 мл воды и 21 г NaOH , размешивают до полного растворения и переносят пасту 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты с фильтра. Размешивают 10—15 мин и профильтровывают раствор через складчатый фильтр в другой стакан на 1 л, снабженный мешалкой и закрепленный в кольце. Фильтрат подкисляют приготовленным раствором 10 % H_2SO_4 до pH 1—2 по УБ. Выпав-

ший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают порциями по 50 мл холодной воды до нейтральной реакции промывных вод по БК (всего 500 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 36 г (90 %). Порошок от светло-желтого до розового цвета; т. пл. 283—285 °С; после перекристаллизации из воды т. пл. 285—286 °С; хорошо растворяется в горячей воде; растворяется в разбавленных щелочах; плохо растворяется в холодной воде.

1-Аминоантрахинон-2-карбоновая кислота(II). Предварительно готовят 700 мл 10 % раствора NaCl.

В стальной автоклав на 500 мл с мешалкой и термометром помещают 120 мл воды, 36 г 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты и 200 мл 25 % раствора NH_4OH , автоклав закрывают, нагревают реакционную массу при размешивании до 130 °С (0,6 МПа) за 1 ч и при этой температуре выдерживают 5 ч. Охлаждают до 30—40 °С, спускают давление и открывают автоклав.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную колбу на 1 л для перегонки с водяным паром. В колбу загружают суспензию красного цвета из автоклава. Нагревают до 110—115 °С, пропускают водяной пар и отгоняют аммиак до отсутствия щелочной реакции в погоне по БЖБ. Продолжительность отгонки аммиака ≈ 2 ч, объем погона ≈ 200 мл 20 % раствора NH_4OH . Объем реакционной массы в колбе не должен превышать 600—650 мл.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную двухгорлую колбу на 1 л, снабженную мешалкой и термометром. Загружают остаток после отгонки аммиака, при размешивании нагревают до 80—85 °С, добавляют 70—72 г NaCl, выдерживают 30 мин и оставляют без размешивания на 12 ч для кристаллизации. Красно-коричневый осадок натриевой соли(II) отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 10 % раствором NaCl и холодной водой (порциями по 50 мл, всего 700 мл) до отсутствия HNO_2 по ИКБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой и термометром. Загружают 600 мл воды, 12,5 мл конц. H_2SO_4 и медленно, в течение 30—40 мин загружают натриевую соль соединения(II). При добавлении соли возможно вспенивание. Реакционную массу нагревают до 80 °С и выдерживают при 80—85 °С 1 ч. Смесь охлаждают до 20—25 °С и отфильтровывают 1-аминоантрахинон-2-карбоновую кислоту. На фильтре красный осадок отжимают, промывают холодной водой (порциями по 25 мл, всего 350 мл) до нейтральной реакции промывных вод по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 26,5 г (86 %). Красный порошок; т. пл. 279—282 °С; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 285—287 °С.

1-Амино-4-бромантрахинон-2-карбоновая кислота (III). Готовят: а) 10 % раствор 1-бромнафталина в этаноле и пропитывают им хроматографическую бумагу, которую затем хранят в вакуум-эксикаторе; б) 100 мл 60 % уксусной кислоты.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл, с мешалкой и термометром. Загружают 100 мл конц. H_2SO_4 и при размешивании добавляют в течение 30—40 мин 25,5 г 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты. Кислота постепенно переходит в раствор, который окрашен в зелено-бурый цвет. Содержимое колбы нагревают до 90°C и выдерживают при $90\text{—}92^\circ\text{C}$ 2 ч до полного растворения осадка (проба под микроскопом — отсутствие на зелено-желтом фоне красных включений 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты). Если последняя полностью растворилась, полученный раствор используют на стадии бромирования, в противном случае выдержку продолжают еще 1 ч.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 200 мл воды, 0,03 г диспергатора НФ и при размешивании прибавляют сернокислотный раствор 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоты с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60°C . Образуется суспензия красного цвета. Ее медленно при размешивании охлаждают до 20°C и при $20\text{—}25^\circ\text{C}$ добавляют по каплям 5,8 мл Br_2 в течение 1 ч. Реакционную массу размешивают 3 ч при $20\text{—}25^\circ\text{C}$, затем нагревают в течение 2 ч до 55°C и выдерживают при $55\text{—}60^\circ\text{C}$ 3—5 ч. Конец реакции определяют по данным хроматографического анализа. Для этого $\approx 0,5$ мл реакционной массы отфильтровывают, осадок растворяют в 5 мл диметилформамида. Каплю полученного раствора наносят на круг хроматографической бумаги, пропитанной 10 %-ным раствором 1-бромнафталина в этаноле. Элюент — 60 % уксусная кислота. На хроматограмме должна быть видна красная полоса, соответствующая 1-амино-4-бромантрахинон-2-карбоновой кислоте, и должны отсутствовать или наблюдаться в виде следов оранжевая полоса (I полоса), соответствующая 1-амино-2,4-дибромантрахинону и красная (II полоса), соответствующая 1-аминоантрахинон-2-карбоновой кислоте. Если исходное соединение присутствует в значительном количестве, то выдержку продолжают еще 1 ч и отбирают пробу на конец реакции.

При получении положительного результата анализа добавляют для удаления непрореагировавшего Br_2 5—7 мл 37 %-ного раствора NaHSO_3 . Степень удаления Br_2 определяют по отсутствию синего окрашивания по ИКБ. 1-Амино-4-бромантрахинон-2-карбоновую кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 20—25 мл, всего 400 мл) до слабокислой реакции по БК, отжимают, поме-

щают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 28,1 г (85 %). Красный порошок; т. пл. 315—317°C; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 322—324°C; растворяется в диметилформамиде, в конц. H_2SO_4 , разбавленных щелочах.

1-Амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновая кислота(IV). В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают последовательно 42 мл воды, 3,4 г NaOH , 23 г 1-амино-4-бромантрахинон-2-карбоновой кислоты, 90 мл 25 %-ного раствора метиламина (ρ 0,924) и 1,6 г $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Реакционная смесь после окончания загрузки имеет температуру $\approx 30^\circ\text{C}$, а раствор становится синим. Реакционную массу при энергичном размешивании нагревают до 60°C в течение 40—50 мин и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем ее переносят в колбу для отгонки с водяным паром, нагревают до 95°C и пропускают водяной пар для отгонки метиламина. Отгонку прекращают при отсутствии щелочной реакции в погоне по БКБ. Объем погона ≈ 50 мл. Содержимое колбы охлаждают до 15—20°C и к раствору (синему) 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты при интенсивном встряхивании добавляют 25 мл 27 %-ной HCl до кислой реакции по БК. Выпавший синий осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 900 мл) до нейтральной реакции промывных вод по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 18,8 г (97 %). Т. пл. 240—242°C.

В водяную баню для нагревания помещают трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 100 мл конц. H_2SO_4 и 18,8 г сырой 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты. Темно-синию суспензию при размешивании нагревают до 50°C, выдерживают при этой температуре 2 ч до полного растворения осадка. О полноте растворения судят по отсутствию в пробе при наблюдении под микроскопом синих кристаллов на зеленовато-желтом фоне. При достижении положительного результата анализа добавляют из капельной воронки в течение 1—1,5 ч 90 мл воды с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 70—80°C. При этом выпадает осадок сульфата 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты коричневого цвета. После окончания загрузки воды суспензию охлаждают до 15—20°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают, промывают (порциями по 50 мл) 55 %-ной H_2SO_4 , снова отжимают.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1 л с мешалкой. Загружают 500 мл воды и переносят осадок с фильтра. Размешивают 30—40 мин. Темно-коричневую суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают водой (порциями по 50 мл, всего 2 л) до нейтральной

реакции промывных вод по БК. В процессе промывки коричневый осадок становится синим. Осадок отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 15 г (76 %). Ярко-синий порошок; т. пл. 258—260°C; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 264—265°C; хорошо растворяется в диметилформамиде, конц. H_2SO_4 , разбавленных щелочах.

Хлорангидрид 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты(V). В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой. Загружают 50 мл безводного хлорбензола, 6 г сухой тонкорастертой 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты и 8 г PCl_5 . Реакционную смесь (красного цвета) выдерживают при размешивании и 20—25°C 2 ч, после чего отбирают пробу на конец реакции: 1—2 капли реакционной смеси размешивают с 0,5 мл свежеперегнанного анилина в пробирке на 10 мл. Затем добавляют 1 мл диметилформамида до полного растворения. Каплю полученного раствора наносят на круг хроматографической бумаги, пропитанной 10 % раствором 1-бромнафталина в этаноле. Элюент — пиридин : вода = 1 : 2. На хроматограмме наблюдаются: коричневая полоса — следы, сине-зеленая полоса красителя из хлорангидрида(V) и анилина и около фронта растворителя полоса исходной кислоты. Если отсутствует полоса исходной карбоновой кислоты, то реакция считается законченной. В этом случае суспензию хлорангидрида отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре осадок коричневого цвета порциями промывают 20 мл безводного хлорбензола и отжимают. Хлорангидрид 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты хранят в вакуум-эксикаторе не более 1—2 суток.

Выход количественный. Светло-коричневый порошок.

Амид 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты(VI). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную колбу на 150 мл с мешалкой, барботером и термометром. Загружают 14 мл 15 %-ного раствора NH_4OH и 70 мл воды. При энергичном размешивании и 20°C загружают 6,1 г хлорангидрида 1-амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновой кислоты в течение 10—15 мин. Размешивают при 20°C 30 мин и затем нагревают до 100—110°C, выдерживают 20—30 мин и переносят в колбу для отгонки с водяным паром на 250 мл. Нагревают до 95°C, пропускают перегретый водяной пар и отгоняют остатки хлорбензола и избыток аммиака (≈ 10 —15 мл). Суспензию в колбе охлаждают до 20°C и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 4 г (71 %). Темно-синий порошок; т. пл. 233—235°C; R_f 0,7 на силуфоле (этанол, растворитель — ацетон) (рис. 5.8, спектр поглощения в этаноле).

5.9. ДИСПЕРСНЫЙ СИНИЙ ПОЛИЭФИРНЫЙ

4,5-Диамино-2-бром-1,5-дигидроксиантрахинон

$C_{14}H_9BrN_2O_4$

М 349

Сульфирование, гидроксילирование, щелочное плавление, сульфирование, нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, десульфирование, бромирование.

Сине-фиолетовый кристаллический порошок с металлическим блеском; растворяется в нитробензоле, пиридине; в конц. H_2SO_4 образует желто-коричневый раствор, в 20 % KOH образует ярко-синий раствор; не растворяется в воде, спиртах, ацетоне. Применяется для крашения полиэфирных волокон, ацетатного шелка и для приготовления смесевых марок дисперсных полиэфирных красителей.

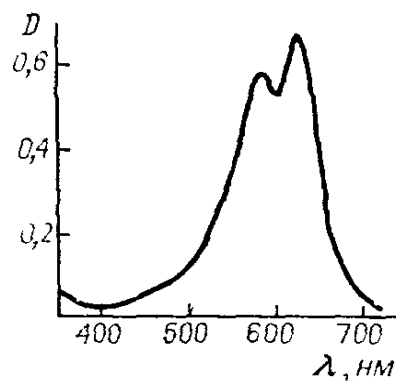
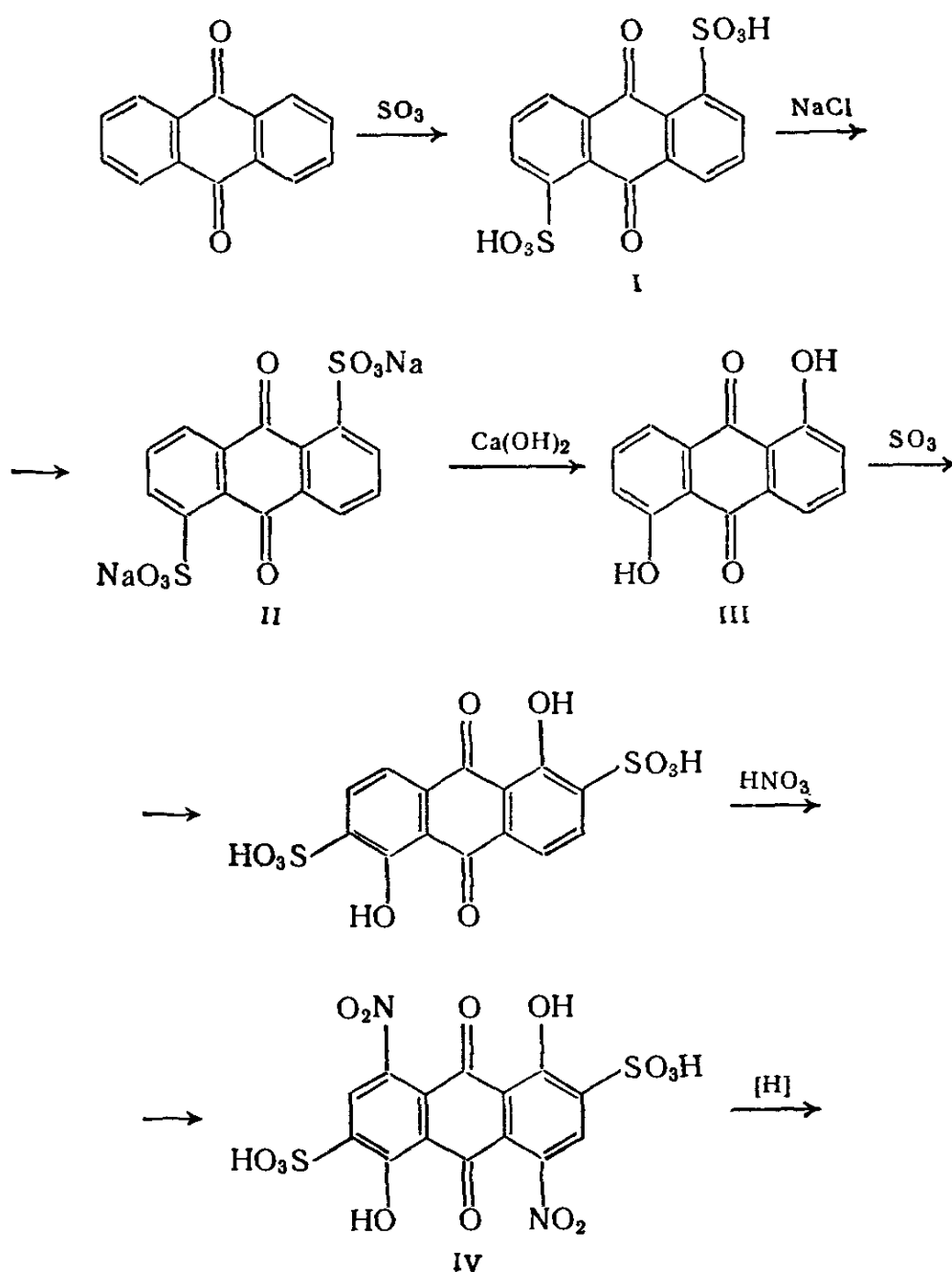
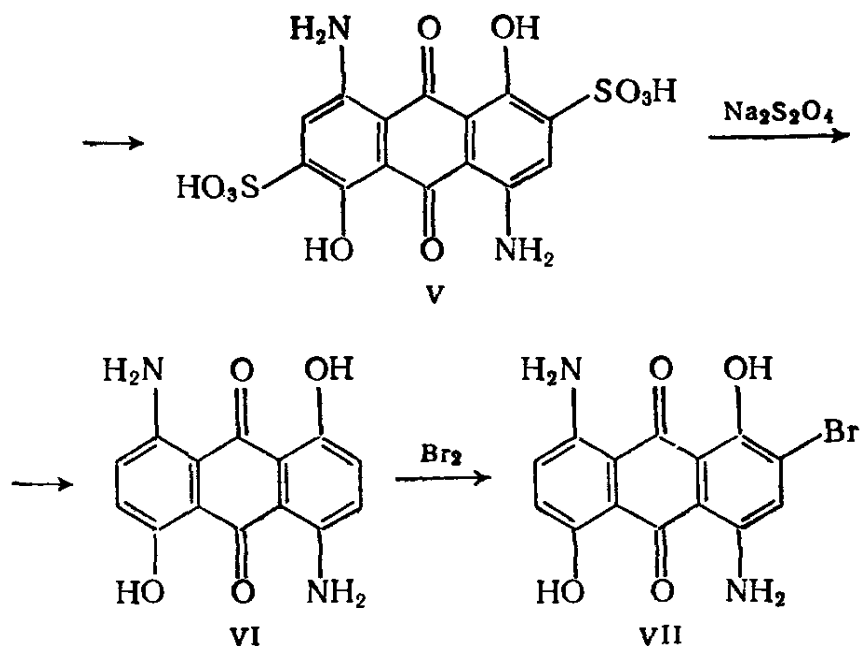


Рис. 5.9.





Антрахинон-1,5-дисульфокислота (I). Предварительно готовят: а) 70 мл 5 % олеума; б) 150 мл 78 % H_2SO_4 .

В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 70 мл 5 % олеума и 1 г HgSO_4 или HgO , нагревают до 90—92 °С и при размешивании добавляют равномерно порциями 104 г антрахинона, выдерживают 20 мин, добавляют 120 г 65 % олеума и затем нагревают до 120—125 °С. При этой температуре выдерживают 3—4 ч до полного сульфирования антрахинона. Сульфирование считается законченным, если проба сульфомассы (3—5 капель) при разбавлении водой не образует мути, в противном случае сульфирование продолжают (можно добавить 5—10 г 65 % олеума). К реакционной массе сначала добавляют при 120—125 °С до 40 мл конц. H_2SO_4 , а затем 70 мл 78 % H_2SO_4 , после чего охлаждают до 40—45 °С. Выпавшую антрахинон-1,5-дисульфокислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром, отжимают, промывают 78 % H_2SO_4 (три раза по 20 мл), отжимают и сушат при 80—90 °С.

Выход 154 г (83 %). Желтые кристаллы; т. пл. 310—311 °С, кристаллизуется с 4 H_2O ; хорошо растворяется в воде, этаноле.

Динатриевая соль антрахинон-1,5-дисульфокислоты (II). Предварительно готовят: а) раствор 155 г NaCl в 500 мл воды; б) 21,5 г NaCl в 200 мл воды.

Стакан на 2 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню для нагревания. Загружают 500 мл воды, 110,4 г антрахинон-1,5-дисульфокислоты и нагревают при размешивании до 60 °С. Для предотвращения восстановления сульфокислоты при щелочном плавлении добавляют 1 г KClO_3 , нагревают до 80 °С, выдерживают 1 ч, затем порциями приливают раствор 155 г NaCl в 500 мл воды с такой скоростью, чтобы температура под-

держивалась не ниже 65—70°C. Динатриевую соль антрахинон-1,5-дисульфокислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают раствором 21,5 г NaCl в 200 мл воды и тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 103 г (80 %). Желтый продукт; хорошо растворяется в воде.

1,5-Дигидроксиантрахинон(III). В фарфоровом стакане на 500 мл тщательно перемешивают стеклянной палочкой 82,4 г динатриевой соли антрахинон-1,5-дисульфокислоты, 46 г CaO или соответствующего количества его гидрата, 47 г MgCl₂ и 200 мл воды. Образовавшуюся суспензию переносят в стальной автоклав на 1 л, закрывают автоклав и при размешивании выдерживают 12 ч при 230—235°C (1—2 МПа). Охлаждают до комнатной температуры, спускают давление и переносят реакцию массу в стакан на 500 мл с мешалкой и капельной воронкой, помещенный в водяную баню. Смесь нагревают до 90—95°C и при размешивании добавляют по каплям конц. HCl до pH 2—3 и продолжают нагревать до исчезновения запаха SO₂ (1—2 ч). Выпавший 1,5-дигидроксиантрахинон отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают и промывают горячей (60—65°C) водой до нейтральной реакции по БК (порциями по 50 мл, всего 500 мл), отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 38,6 г (80 %), желтые кристаллы; т. пл. 278—280°C; после кристаллизации из этанола т. пл. 281—282°C; хорошо растворяется в бензоле, нитробензоле; растворяется в этаноле, эфире; не растворяется в воде.

1,5-Дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислота(IV). Предварительно готовят 30 мл моногидрата. В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 17 мл 20 % олеума и при размешивании — 8,3 г высушенного и тонкоизмельченного 1,5-дигидроксиантрахинона, затем медленно поднимают температуру до 100°C, выдерживают 2 ч, нагревают до 105—110°C и выдерживают 2—3 ч. Отбирают пробу на полноту сульфирования. Реакция считается законченной, если 2—3 капли реакционной массы полностью растворяются в 10 мл воды. В противном случае выдержку при 110°C продолжают еще 1 ч, добавив предварительно 1—2 мл 20 %-ного олеума. Охлаждают до 25—30°C и добавляют 25 мл моногидрата.

Предварительно готовят нитрующую смесь добавлением к 4 мл HNO₃ (ρ 1,51) при охлаждении в бане с ледяной водой 10 мл 20 %-ного олеума.

К сульфомассе по каплям добавляют нитрующую смесь с такой скоростью, чтобы температура не превышала 30°C (≈ 1 ч). Реакционную массу нагревают до 35—40°C и выдерживают 2 ч, затем — до 55°C и выдерживают 1 ч, после чего нагревают до 80°C и выдерживают 2 ч.

Стакан на 250 мл с мешалкой, термометром помещают в водяную баню для нагревания и закрепляют в кольце. Вносят 33 мл воды и при размешивании осторожно приливают охлажденную до 30°C реакцию массу. Температура при этом повышается до 90—100°C. Смесь оставляют для кристаллизации без размешивания на 2 сут, после чего выпавшую 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром и отжимают.

В стакан на 500 мл загружают 150 мл воды и при размешивании стеклянной палочкой переносят осадок с фильтра. Раствор должен быть прозрачным и не должен при стоянии мутнеть. Он используется на следующей стадии.

4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислота (V, Сафироль Б). Предварительно готовят: а) раствор NaSH насыщением H₂S раствора 23 г Na₂S·9H₂O в 200 мл воды; б) 200 мл 10 % раствора Na₂CO₃; в) 10 мл 1 % раствора NaCl; г) 10 мл 1 % раствора FeSO₄; д) 500 мл 15 % раствора NaCl.

С целью восстановления 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоты предварительно определяют необходимое для проведения реакции количество NaSH. Для этого в коническую колбу на 100 мл отбирают пипеткой 5 мл раствора нитросоединения, добавляют 35 мл горячей воды (50—60°C), нейтрализуют 200 мл 10 %-ного раствора Na₂CO₃ до появления исчезающей красной окраски. Содержимое конической колбы нагревают до 60—70°C. Разбавляют водой в мерной колбе на 100 мл 10 мл полученного раствора NaSH. Его наливают в бюретку, из бюретки прибавляют по каплям разбавленный раствор NaSH к раствору нитропродукта в конической колбе до появления чистой синей окраски раствора. Затем добавляют 1 мл раствора NaSH и отбирают пробу. Обрабатывают 1—2 мл раствора 1 % раствором NaCl. На фильтровальной бумаге вытек высоленной пробы не должен давать четкого почернения с раствором соли Fe(II) (образование FeS). По израсходованному на восстановление взятой пробы раствора нитросоединения количеству раствора NaSH определяют количество концентрированного раствора NaSH, необходимого для восстановления всего нитросоединения.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу загружают основное количество раствора 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоты и при размешивании добавляют сухой Na₂CO₃ до исчезающей красной окраски, нагревают до 65°C и по каплям медленно приливают конц. раствор NaSH с такой скоростью, чтобы температура была 60—65°C. При этой температуре выдерживают 3 ч, затем высаливают, добавляя порциями 30 г NaCl, после чего охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 15 %-ным раствором NaCl (порциями по 50 мл, всего

500 мл) до бесцветного фильтрата, отжимают и сушат при 80—90°C.

Выход 15 г (82 %). Темно-синий кристаллический порошок.

4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахинон(VI). В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл, с обратным холодильником, мешалкой, стеклянной трубкой для подвода аргона и термометром. В колбу загружают 150 мл воды и при размешивании 7,6 г 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоты, 1 г Na_2CO_3 и 2,3 г H_3BO_3 и нагревают смесь до 75°C. При этой температуре медленно, во избежание выброса, загружают 7,1 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, одновременно пропуская в колбу аргон (см. синтез 2.5). Реакционную смесь нагревают до 80—85°C и выдерживают 2 ч. Отбирают пробу для определения конца десульфирования по отсутствию исходной сульфокислоты методом бумажной хроматографии R_f 0,5 (вода). В противном случае выдержку продолжают до исчезновения исходной сульфокислоты. Если десульфирование закончено, в колбу добавляют 100 мл горячей (60—65°C) воды и отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок. Осадок на фильтре отжимают, промывают горячей (60—65°C) водой (порциями по 50 мл, всего 600 мл) до слабоокрашенных промывных вод, снова отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 3,6 г (83 %). Синие иглы с металлическим блеском; кристаллизуется из нитробензола; не плавится до 300°C; хорошо растворяется в пиридине, нитробензоле, растворяется в большинстве органических растворителей; в конц. H_2SO_4 образует желтый раствор; не растворяется в воде, растворах щелочи.

4,8-Диамино-2-бром-1,5-дигидроксиантрахинон(VII). Предварительно готовят 20 мл 2 % олеума.

Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл, с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают в водяную баню для нагревания. Загружают 15 мл 2 %-ного олеума; 3,5 г 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинона, 1 г H_3BO_3 и при размешивании нагревают до 40°C, добавляют 0,1 г I_2 и затем по каплям 1 мл Br_2 в 3 мл 2 %-ного олеума. Реакционную массу нагревают до 50—55°C и выдерживают 2 ч. Затем нагревают до 70—75°C и выдерживают 1 ч, после чего охлаждают до 20—25°C.

В баню для охлаждения льдом помещают фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром, загружают 70 мл воды и 4,6 мл 36 % раствора NaHSO_3 , охлаждают до 5—7°C и при размешивании добавляют раствор соединения(VII) в олеуме с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25°C. Смесь размешивают 1 ч до полного отсутствия Br_2 ; контроль ведется по ИКБ. Если имеется еще Br_2 , то добавляют 0,4—0,5 мл раствора NaHSO_3 . Выделившийся краситель отфильтровывают, на воронке Бюхнера, отжимают, промывают (порциями 160—170 мл) горячей (60—65°C) водой, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 4 г (89 %). Сине-фиолетовый кристаллический порошок с металлическим блеском; не плавится до 370 °С; R_f 0,54 на силуфолу (хлороформ) (рис. 5.9, спектр поглощения в этаноле).

5.10 ДИСПЕРСНЫЙ СИНЕ-ЗЕЛЕНый

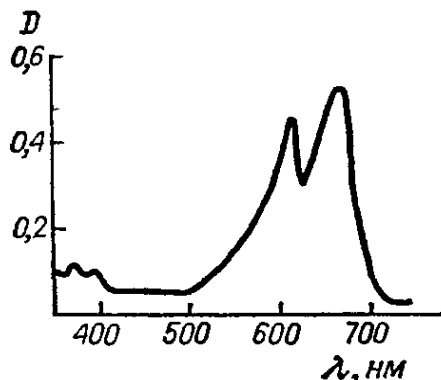


Рис. 5.10.

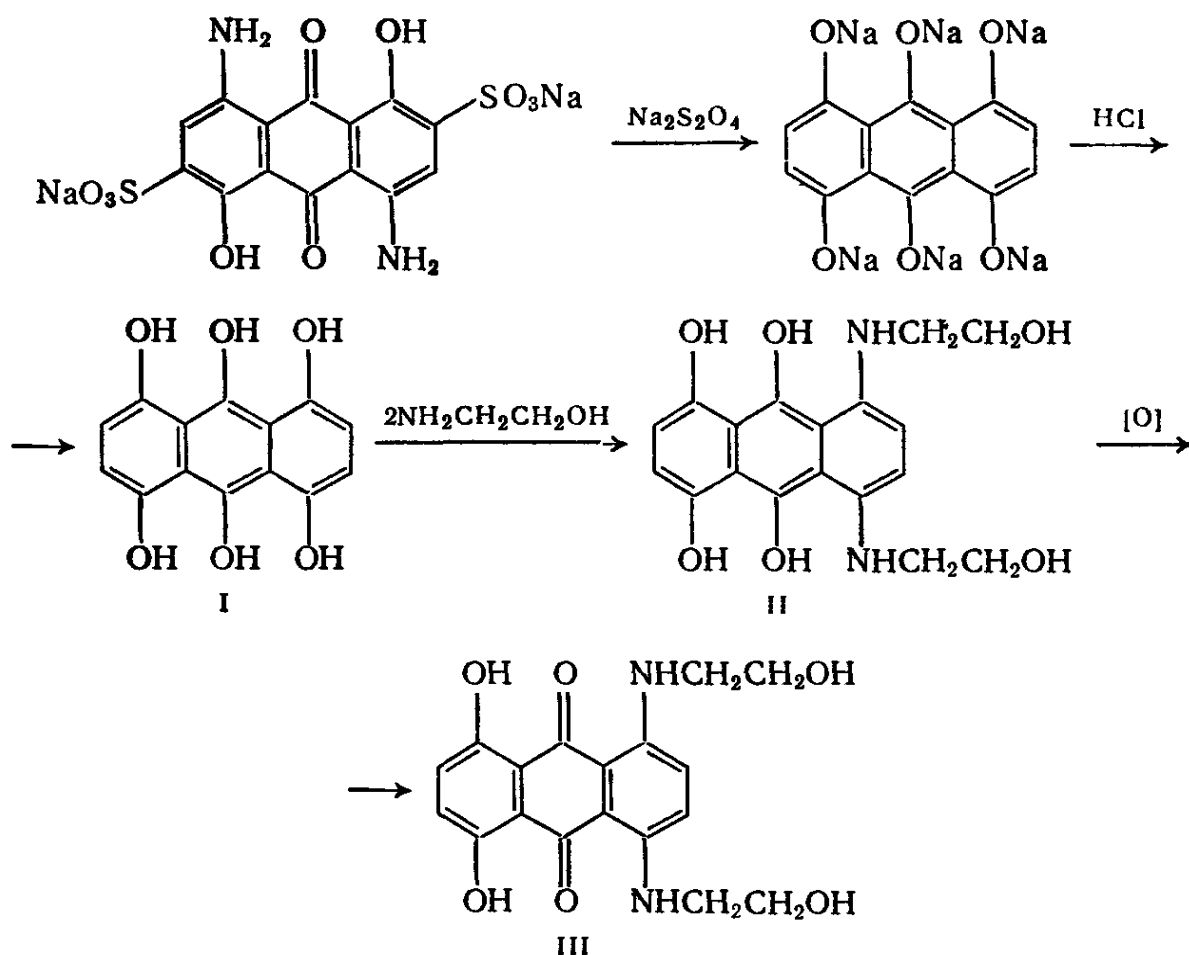
1,4-Бис(2-гидроксиэтиламино)-5,8-гидроксиантрахинон

$C_{18}H_{18}N_2O_6$

M 358,3

Восстановительное десульфирование, алкиламинирование, окисление $C-OH \rightarrow C=O$.

Темно-синий кристаллический порошок с фиолетовым оттенком; растворяется в спиртах, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях; в конц H_2SO_4 образует малиновый раствор, в 20 % KOH — синий; не растворяется в воде. В виде пасты применяется для крашения ацетатного шелка и в производстве смесевых марок красителей.



1,4,5,8,9,10-Гексагидроксиантрацен (I, лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинон). Предварительно готовят 250 мл 6 %-ной HCl .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 1 л, снабженную обратным хо-

лодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, стеклянной трубкой для подвода аргона. Загружают 72 мл воды, 33 г NaOH и после растворения последнего при размешивании добавляют 22,8 г 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфоната натрия (см. синтез 5.9) и 540 мл воды. Реакционную смесь размешивают 30 мин, нагревают до 50—55°C и в течение 15 мин добавляют 40 г Na₂S₂O₄. Вытесняют из колбы воздух аргоном, нагревают до 60—65°C и в атмосфере аргона (см. синтез 2.4), выдерживают реакционную массу 1 ч, после чего отбирают пробу. Реакция считается законченной, если вытек 1—2 капли реакционной смеси на фильтровальной бумаге имеет желтый или желто-коричневый цвет, который на воздухе не превращается в синий, а переходит в фиолетовый.

Если результат отрицательный, выдержку продолжают еще 1 ч, добавив при необходимости 1—2 г Na₂S₂O₄, если положительный — реакционную смесь нагревают 1,5—2 ч до 105—110°C и выдерживают в атмосфере инертного газа при этой температуре 3 ч, затем охлаждают до 40—45°C. Выпавшую натриевую соль лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинона отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 30 мл холодной воды, снова отжимают. Качество продукта проверяют растворением 0,1 г пасты в 1—2 мл конц. H₂SO₄. Раствор должен иметь коричневую или желто-коричневую окраску, но не фиолетовую. Если наблюдается фиолетовая окраска, натриевую соль лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинона снова гидролизуют при 105—110°C 1—2 ч. При положительном результате анализа выделяют лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинон из натриевой соли.

В водяную баню для нагревания помещают трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 250 мл 6 % HCl. Затем при размешивании порциями добавляют натриевую соль лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинона, нагревают до 35—40°C, выдерживают 1,5—2 ч отбирают пробу и проверяют наличие SO₂ по ИКБ. Если в смеси присутствует SO₂, содержимое колбы помещают в колбу Вюрца на 500 мл с барботером, доходящим до дна. Отводную трубку колбы соединяют с водоструйным насосом и пропускают воздух 1—2 ч до исчезновения пятна по ИКБ. Осадок лейкосоединения (I) отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают порциями по 30 мл ледяной водой до pH 5—7 фильтрата по УБ (всего 600 мл), отжимают, сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 9 г (68 %). Растворяется в спиртах, хлороформе, конц. H₂SO₄, разбавленных щелочах.

5,8,9,10-Тетрагидрокси-1,4-бис(2-гидроксиэтиламино)антрацен [II, лейко-1,4-бис(2-гидроксиэтиламино)-5,8-дигидроксиантрахинон]. В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром и стеклянной трубкой для подвода аргона (см. синтез 2.4). Загружают 18 мл метанола, вытесняют воздух из колбы аргоном и затем при размещи-

вании добавляют 8,7 г сухого лейко-1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинона. Размешивают до получения однородной суспензии (15—20 мин), после чего добавляют 54 мл воды и 1,8 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. В атмосфере инертного газа смесь размешивают при 25—30°C 30 мин, затем добавляют 9,1 г моноэтаноламина и постепенно, в течение 1 ч нагревают реакционную массу до 50—55°C, выдерживают 5 ч и используют в следующей стадии синтеза.

1,4-Бис(2-гидроксиэтиламино)-5,8-дигидроксиантрахинон(III).

Колбу Вюрца на 250 мл помещают в водяную баню для нагревания. Отводную трубку колбы, снабженной барботером, достигающим до дна, соединяют шлангом с водоструйным насосом. Загружают 2,7 г H_3BO_3 , 2,1 мл 25 % раствора NH_4OH и реакционную массу синтеза лейкосоединения(II). Нагревают до 70—75°C, отмечают уровень заполнения колбы, и пропускают воздух 4—6 ч. При заметном уменьшении объема реакционной массы за счет испарения воды следует добавить в колбу соответствующее количество горячей воды (60—70°C). Смесь оставляют охлаждаться до 20—25°C, краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 600 мл) до нейтральной реакции по БЖБ, отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—85°C.

Выход 9,5 г (83 %). Т. пл. 340—345°C; R_f 0,35 на силифоле (этилацетат, растворитель — диоксан) (рис. 5.10, спектр поглощения в этаноле).

5.11 КОРИЧНЕВЫЙ 2К ДЛЯ ПОЛИЭФИРОВ

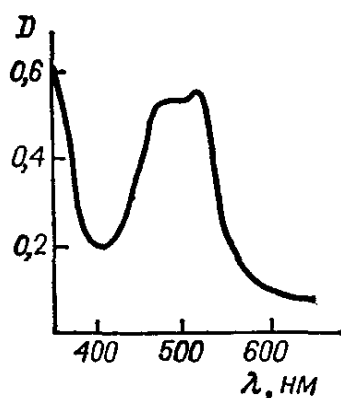


Рис. 5.11.

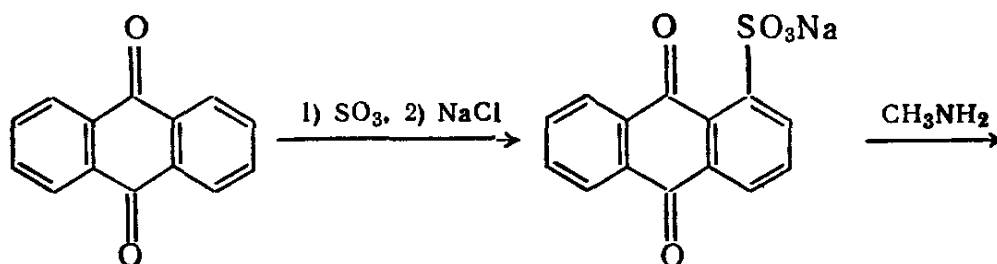
2-[4-(4-Толиламино-1-антрахионил) амино]-4,6-бис-(2,7Н-3-метилнафто-[1,3-d,e]-6-хинолил-2,7-дионамино)-1,3,5-триазин

$\text{C}_{58}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_6$

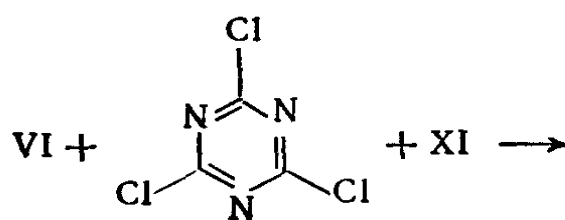
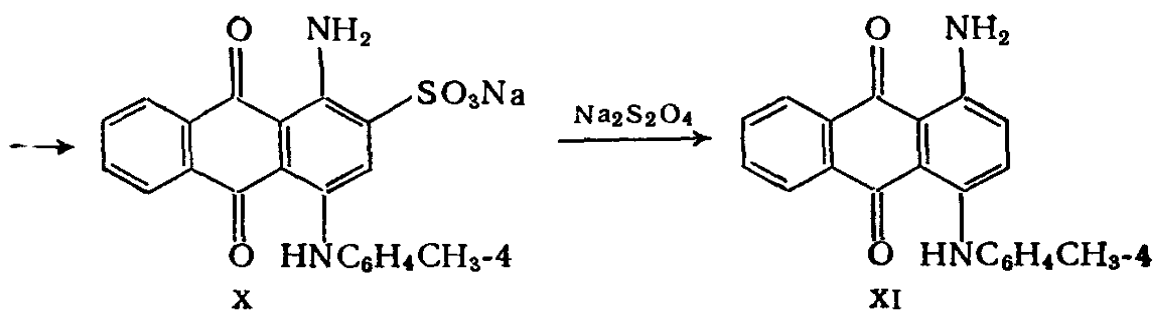
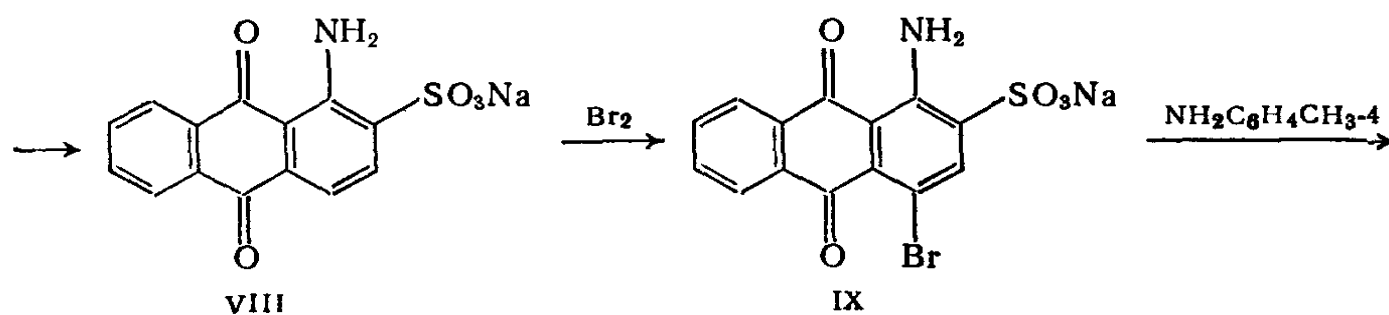
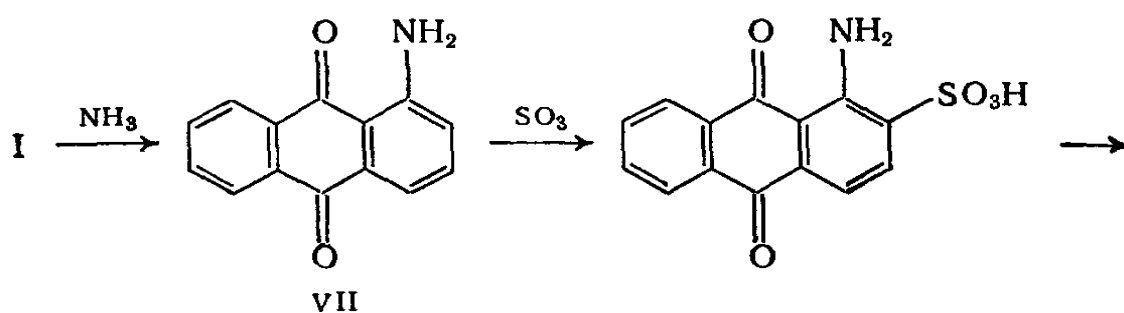
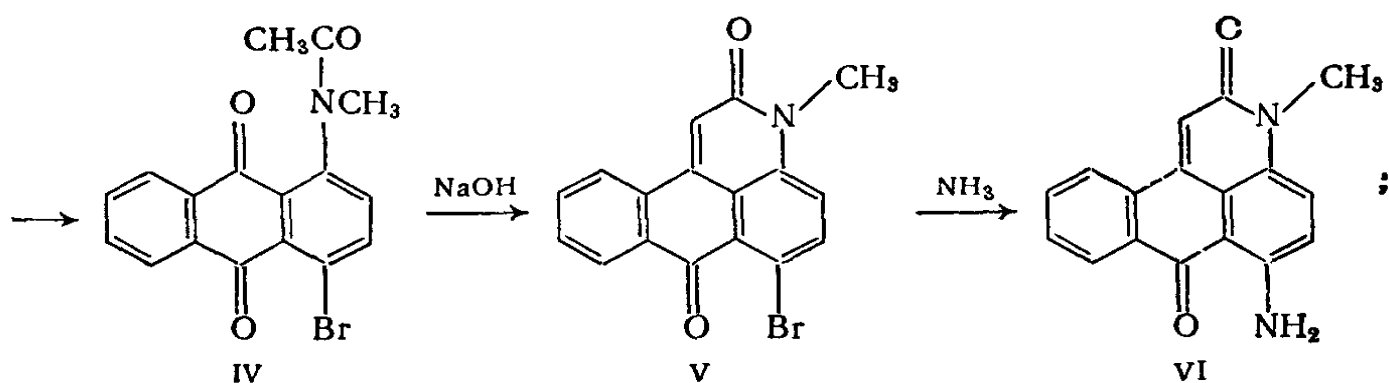
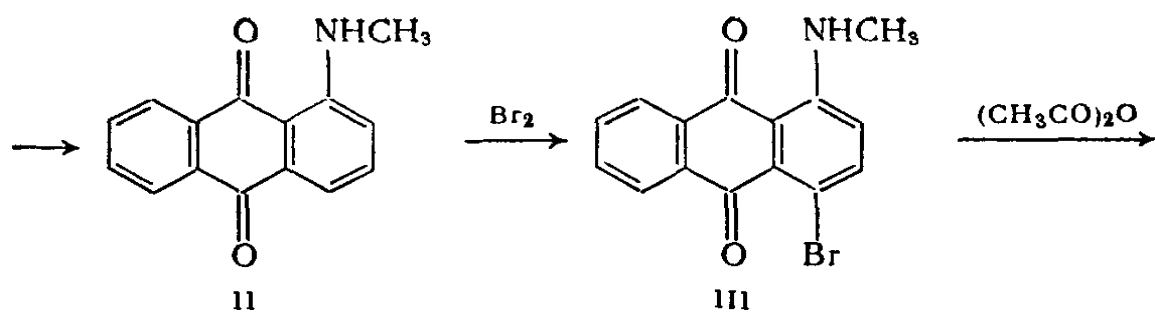
М 956

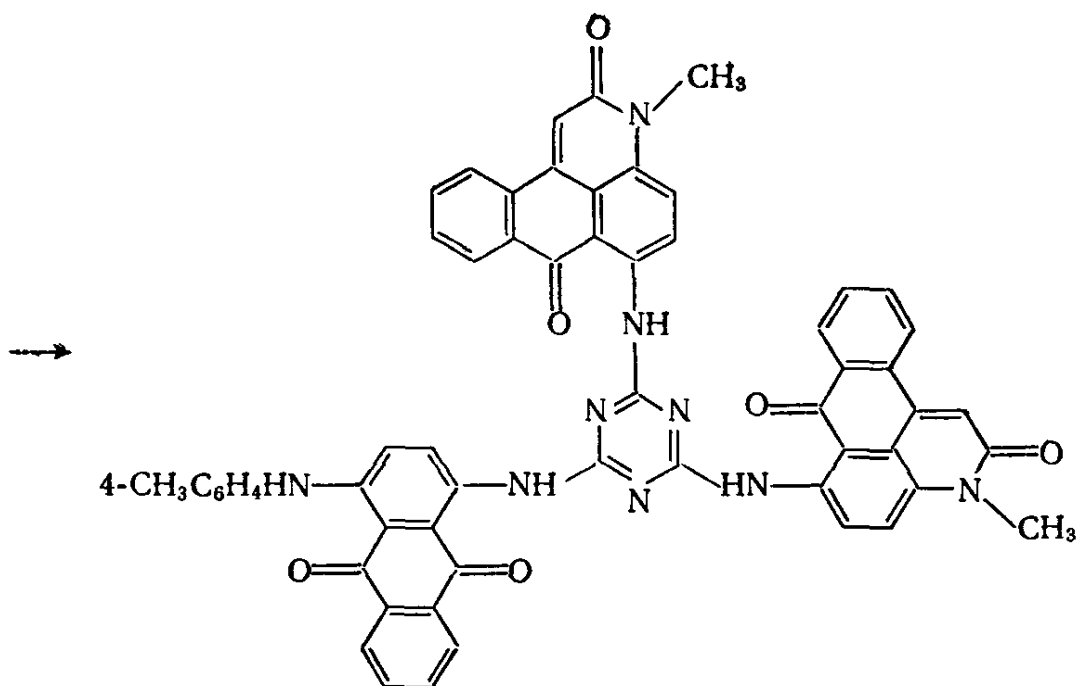
Сульфирование, метиламинирование, бромирование, ацетилирование, гетероциклзация, аминирование
 $\text{Br} \rightarrow \text{NH}_2$ и $\text{SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{NH}_2$, сульфирование, бромирование, араминование, десульфирование, араминование.

Темно-коричневый кристаллический порошок; растворяется в феноле; в конц. H_2SO_4 дает коричневый раствор; не растворяется в воде, спиртах, эфире, ацетоне. Применяется для крашения полиэфирных волокон.



I





Натриевая соль антрахинон-1-сульфокислоты(I). Предварительно готовят 350 мл 25 % раствора NaCl.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 158 мл 20 % олеума и 0,25 г HgSO₄ или 0,3 г HgO, нагревают до 50—60°C и при размешивании постепенно добавляют 260 г антрахинона, нагревают в течение 1—2 ч до 120°C. При этой температуре реакционную массу выдерживают 3 ч.

Стакан на 1,5 л с мешалкой помещают в водяную баню. Загружают 1 л воды и при размешивании палочкой сульфомассу. Осадок непрореагировавшего антрахинона отфильтровывают на воронке Бюхнера при 70—80°C, отжимают, промывают 150 мл горячей (70—80°C) воды и сушат при 80—90°C. Возвращают 190—200 г антрахинона.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1,5 л с мешалкой и термометром и закрепляют его в кольце. Фильтрат и промывные воды загружают в стакан, нагревают до 85—90°C и при энергичном размешивании добавляют приготовленный 25 % раствор NaCl.

Антрахинон-1-сульфонат натрия отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 60—70°C.

Выход 80—90 г. Желтый порошок; кристаллизуется с одной молекулой воды.

1-Метиламиноантрахинон(II). В стальной автоклав на 500 мл с мешалкой и термометром, загружают 50 г натриевой соли антрахинон-1-сульфокислоты, 15 г CuSO₄·5H₂O, 12 г натриевой соли 3-нитробензолсульфокислоты (см. синтез 7.17) и 200 мл 30—35 % раствора метиламина. Автоклав закрывают, нагревают до 125°C за 1—2 ч и выдерживают при 125—130°C (≈ 2 МПа) 7 ч. Охлаждают до 20—30°C, спускают давление, открывают автоклав. Реак-

ционную массу переносят в стакан на 1 л, закрепленный в кольце и снабженный мешалкой, разбавляют при размешивании 250 мл воды, выдерживают 20—30 мин и отфильтровывают 1-метиламиноантрахинон на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл) до нейтральной реакции по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 65—75 °С.

Выход 35 г (92 %). Желтые иглы; т. пл. 165—167 °С; после перекристаллизации из этанола т. пл. 171—172 °С; хорошо растворяется в бензоле, ледяной уксусной кислоте; растворяется в эфире.

1-Метиламино-4-бромантрахинон (III). Предварительно готовят: а) 50 мл раствора NaClO , содержащего 80 г/л активного хлора (см. синтез 2.6); б) раствор 3,7 мл Br_2 в 200 мл 10 %-ной HCl .

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 750 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 150 г мелкораздробленного льда, 100 мл воды, 6 мл конц. HCl и 23,7 г 1-метиламиноантрахинона. Реакционную массу охлаждают до 2—4 °С смесью льда с поваренной солью и при энергичном размешивании по каплям добавляют охлажденный до 5—10 °С раствор 3,7 мл Br_2 в 200 мл 10 % HCl за 1—2 ч, выдерживают при 3—5 °С 30 мин, затем прибавляют по каплям в течение 2—3 ч 50 мл приготовленного раствора NaClO . После этого добавляют для связывания Br_2 по каплям 10—15 мл 36 % раствора NaHSO_3 до исчезновения синего пятна по ИКБ, нагревают реакционную смесь до 80 °С, выдерживают 15—20 мин. Затем охлаждают до 30—40 °С и отфильтровывают на воронке Бюхнера 1-метиламино-4-бромантрахинон. На фильтре осадок отжимают, промывают горячей (60—70 °С) водой (порциями по 25 мл, всего 150 мл) до нейтральной реакции по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 70—80 °С.

Выход 28 г (89 %). Красно-коричневые кристаллы; т. пл. 188—190 °С; после перекристаллизации из нитробензола т. пл. 193—194 °С.

1-Ацетилметиламино-4-бромантрахинон (IV). Предварительно готовят безводный ацетат натрия расплавлением 1,5 г кристаллического ацетата натрия в фарфоровой чашке на песчаной бане. Плав охлаждают до 50—60 °С, быстро измельчают в ступе и измельченный порошок хранят в вакуум-эксикаторе. В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой и термометром. Загружают 15 мл ледяной уксусной кислоты и 15 мл уксусного ангидрида, нагревают до 60 °С. При этой температуре и размешивании небольшими порциями вносят 24 г 1-метиламино-4-бромантрахинона и 0,2 мл H_2SO_4 . Затем нагревают до 100—105 °С и выдерживают 2 ч; при этом весь осадок должен раствориться. Раствор охлаждают до 80 °С, добавляют 0,7 г гонкоизмельченного безводного ацетата натрия, выдерживают 30 мин.

В водяную баню помещают закрепленный в кольцо стакан на 250 мл с мешалкой. Загружают 40 г льда, 35 мл воды и переносят реакционную массу, размешивают 10—15 мин. Выпавший 1-ацетил-метиламино-4-бромантрахинон отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают (порциями по 25 мл, всего 200 мл) теплой (40—45°C) водой до нейтральной реакции по УБ, переносят в чашку Петри и сушат при 80—85°C.

Выход 24,5 г (90 %). Красно-коричневый кристаллический осадок; т. пл. 196—198°C.

2,7Н-6-Бром-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-дион(6-бром-N-метилантрапиридон, V). Предварительно готовят: а) 25 мл 78 % H_2SO_4 ; б) безводный ацетат натрия — 3 г кристаллического ацетата натрия расплавляют в фарфоровой чашке на песчаной бане; плав охлаждают до 50—60°C, быстро измельчают в ступке; измельченный порошок хранят в вакуум-экситаторе.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1,5 л с обратным холодильником, мешалкой, термометром. Загружают 800 мл воды и 25 г NaOH, размешивают до полного растворения, добавляют 24 г 1-ацетил-метиламино-4-бромантрахинона и при размешивании нагревают при 100°C 6 ч. Выпадает кирпично-красный осадок. Реакционную массу охлаждают до 40—45°C, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 25 мл 4 раза) до нейтральной реакции по УБ и сушат при 60—70°C.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают сырой 2,7Н-6-бром-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-дион и при 20—25°C 90—100 мл конц. H_2SO_4 до полного растворения осадка. В раствор при энергичном перемешивании добавляют по каплям 50—52 мл воды с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 70°C.

Суспензию охлаждают до 20—25°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром, отжимают, промывают 25 мл 78 % H_2SO_4 , затем холодной водой (порциями по 50 мл) до нейтральной реакции по УБ отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 22 г (96 %). Светло-коричневый кристаллический порошок; т. пл. 286—288°C; R_f 0,74 на силуфоле (этанол, растворитель — диоксан); растворяется в нитробензоле, пиридине.

2,7Н-6-Амино-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-дион(VI). В стальной автоклав на 500 мл с мешалкой и термометром, загружают 164 г 25 % раствора NH_4OH , 22 г 2,7Н-6-бром-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-диола и 0,5 г ацетата меди(II). Автоклав закрывают, нагревают постепенно до 180—185°C 2—3 ч и выдерживают при этой температуре 8 ч. Охлаждают до 25—30°C, спускают давление, открывают и добавляют к реакционной массе 210 мл воды, затем отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. На фильтре осадок отжимают, промывают горячей (60—65°C) водой (пор-

циями по 50 мл, всего 900 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 16,5 г (92 %). Светло-коричневый порошок; т. пл. 290—292 °С; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 300—301 °С; растворяется в феноле, нитробензоле, ледяной уксусной кислоте.

1-Аминоантрахинон(VII). В стальной автоклав на 500 мл с мешалкой и термометром вносят 60 г натриевой соли антрахинон-1-сульфокислоты, 120 мл 25 % раствора NH_4OH и 21 г натриевой соли *m*-нитробензолсульфокислоты (см. синтез 7.17). Автоклав закрывают, нагревают до 170—175 °С и выдерживают при этой температуре 12 ч. После охлаждения спускают давление, открывают автоклав и отфильтровывают 1-аминоантрахинон на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают, промывают горячей (60—70 °С) водой (порциями по 25 мл, всего 100—150 мл). Осадок с фильтра переносят в стакан на 700 мл с мешалкой, помещенный в водяную баню для нагревания, добавляют 300 мл воды, 2—5 мл конц. HCl и кипятят 30 мин. Охлаждают до 50 °С, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают горячей (60—70 °С) водой (порциями по 25 мл, всего 200—300 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 39 г (95 %). Темно-красный кристаллический порошок; т. пл. 237—239 °С; после кристаллизации из ксилола т. пл. 250—251 °С; растворяется в этаноле, бензоле, ксилоле, нитробензоле.

Натриевая соль 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты(VIII). Предварительно готовят: а) 13 г NaCl в 100 мл воды; б) 7,5 г NaCl в 25 мл воды.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 32 мл 20 % олеума, 8 г Na_2SO_4 и при размешивании добавляют порциями в течение 30—35 мин 22,3 г 1-аминоантрахинона с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 50 °С. Содержимое колбы медленно (1—2 ч) нагревают до 110—115 °С и выдерживают 3 ч. Реакция считается законченной, если 1—2 капли сульфомассы, растворенной в 10 мл горячей воды (60—65 °С) перестанут давать муть при охлаждении до комнатной температуры. Сульфомассу тонкой струйкой при помешивании стеклянной палочкой выливают в стакан на 500 мл, установленный в водяную баню и содержащий раствор 13 г NaCl в 100 мл воды. Температура при выделении не должна превышать 60—65 °С. Суспензию натриевой соли 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты охлаждают до 20—25 °С, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 20—25 мл раствора 7,5 г NaCl в 25 мл воды.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, термометром. Загружают 360 мл воды, 1 г активированного угля и пасту натриевой соли 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты и кипятят 30—40 мин. После этого, не охлаждая, фильтруют раствор

через складчатый фильтр в стакан на 500 мл. Уголь на фильтре промывают 20 мл воды, фильтрат и промывные воды охлаждают и используют на следующей стадии.

Натриевая соль 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты (IX) (натриевая соль бромаминовой кислоты). Предварительно готовят 855 мл 5 % раствора NaCl.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают раствор натриевой соли 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты, полученный в предыдущей стадии, добавляют 60 г NaCl, размешивают 30 мин, охлаждают смесью льда с поваренной солью до 0°C. Загружают 100 г мелкоизмельченного льда и затем, по каплям, добавляют 4,8 мл Br₂ с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 0—3°C. При этой температуре выдерживают 30 мин и отбирают пробу. Бромирование считают законченным, если проба реакционной массы 1—2 мл, предварительно обработанная 3 мл 5 % раствора NaCl, дает бесцветный или слабоокрашенный вытек на фильтровальной бумаге. Если вытек красный, значит в реакционной массе имеется исходный продукт. В этом случае добавляют 0,2—0,3 мл Br₂ и продолжают выдержку еще 30 мин. При достижении положительного результата для удаления избытка Br₂ прибавляют по каплям 3—5 мл 36 % раствора NaHSO₃ до исчезновения синего пятна на ИКБ. Затем реакционную массу нагревают за 1 ч до 65—70°C, выдерживают при этой температуре 1—2 ч, выключают мешалку и оставляют для охлаждения на 10—12 ч. Выпавшую кристаллическую натриевую соль бромаминовой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают (порциями по 50 мл, всего 850 мл) 5 % раствором NaCl до нейтральной реакции по БК.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную двухгорлую колбу на 1 л с мешалкой. Загружают 550 мл воды и переносят с фильтра пасту натриевой соли бромаминовой кислоты, размешивают 20—30 мин до полного растворения и определяют значение pH среды по БК. Если раствор имеет кислую реакцию, добавляют сухого Na₂CO₃ до нейтральной реакции. Раствор нагревают до 90—95°C и выдерживают 1 ч; периодически контролируют pH среды и при необходимости добавляют сухого Na₂CO₃ до нейтральной реакции по БК. Горячий раствор соли соединения (IX) профильтровывают на воронке Бюхнера.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой. Загружают раствор соли бромаминовой кислоты, нагревают до 90—95°C, при размешивании небольшими порциями добавляют 70 г тонкоизмельченного в ступке NaCl, размешивают 30 мин и затем медленно за 2—2,5 ч охлаждают до 50°C. Натриевую соль бромаминовой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 20 г (62 %), содержание основного вещества в сухом продукте 95—96 %. Темно-красный кристаллический порошок.

1-Амино-4-(4-толиламино)антрахинон (XI). Предварительно готовят: а) 25 мл смеси хлороформа, бензола, метанола в соотношении 2:1:0,6; б) 3—5 мл раствора NaOCl (см. синтез 2.5); в) 0,5 г безводного CuSO₄.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 80 г 4-толуидина (см. синтез 4.1), 5,9 г сухого Na₂CO₃, 0,4 г безводного CuSO₄ и 17,7 г сухой натриевой соли бромаминовой кислоты. Реакционную массу нагревают 1—1,5 ч до 100°C и выдерживают при 100—102°C 4 ч, после чего определяют хроматографически конец реакции. Для этого каплю реакционной массы растворяют в 50 % этаноле. Наносят на силуфол 1—2 капли полученного раствора и проявляют в системе хлороформ — бензол — метанол. Реакцию считают законченной, если на хроматограмме отсутствует полоса бромаминовой кислоты розового цвета с R_f 0,43 и наблюдается лишь полоса 1-амино-4-(4-толиламино)антрахинон-2-сульфо-кислоты (X) голубого цвета с R_f 0,66. Если по результатам хроматограммы присутствует бромаминовая кислота, выдержку продолжают еще 1—2 ч, периодически отбирают пробу для определения конца реакции.

После достижения положительного результата реакционную массу переносят в колбу для отгонки с водяным паром на 500 мл. Содержимое колбы нагревают до 98—102°C на глицериновой бане с электрообогревом и пропускают водяной пар. Отгонку 4-толуидина ведут до его отсутствия в погоне (объем погона $\approx$ 500 мл, продолжительность 2—3 ч). Наличие толуидина в погоне определяют по окраске раствора пробы. Для этого к 1 мл погона добавляют 0,2—0,3 мл раствора NaOCl. Если раствор окрашивается в бурый цвет, отгонку с водяным паром следует продолжать, в случае желтой окраски отгонку прекращают.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 300 мл воды, переносят остаток из перегонной колбы, последнюю ополаскивают по 60 мл изопропилового спирта 3—4 раза и этот раствор также загружают в колбу. Реакционную массу нагревают до 50—60°C и при размешивании небольшими порциями за 30—50 мин добавляют 11,5 г Na₂S₂O₄ нагревают до 65°C и выдерживают при 65—70°C 3 ч. Конец десульфирования определяют хроматографически. Для этого 1—2 капли реакционной массы растворяют в 2—3 мл хлороформа или этанола, 1—2 капли полученного раствора наносят на силуфол и проявляют в системе хлороформ — бензол — метанол. Реакцию считают законченной, если на хроматограмме отсутствует полоса 1-амино-4-(4-толиламино)антрахинон-2-сульфо-кислоты (X) голубого цвета с R_f 0,66 и наблюдается

лишь полоса 1-амино-4-(4-толиламино)антрахинона синего цвета с R_f 0,9. При достижении положительного результата анализа осадок соединения (XI) отфильтровывают на воронке Бюхнера. В противном случае выдержку продолжают еще 1—2 ч, добавив 0,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, и периодически проверяя конец десульфирования. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают горячей (50—60 °C) водой порциями по 30 мл до бесцветного фильтрата (всего 300 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 85—90 °C.

Выход 13 г (90 %). Светло-коричневый порошок.

2-[4-(4-толиламино-1-антрахинонил)амино]-4,6-бис(2,7Н-3-метилнафто[1,3-de]-6-хинолил-2,7-дионамино)-1,3,5-триазин (XII). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 750 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 100 г фенола, нагревают до 50 °C и при размешивании добавляют 7,4 г 1-амино-4-(4-толиламино)антрахинона, 12,1 г 2,7Н-6-амино-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-диона и, соблюдая особые меры предосторожности (резиновые перчатки, очки, респиратор) 4 г цианурхлорида. Реакционную массу нагревают постепенно за 1—2 ч до 100 °C, выдерживают 1 ч. Затем нагревают за 1 ч до 150 °C и выдерживают при 150—155 °C 6 ч. Температуру реакционной массы снижают до 70 °C, добавляют в течение 20—30 мин 450 мл метанола и размешивают 3—4 ч, охлаждают до 30—35 °C и отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера.

Осадок суспендируют в 200 мл метанола в колбе на 500 мл, снабженной обратным холодильником и помещенной в водяную баню, кипятят 1 ч, охлаждают до 25—30 °C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Кипячение в метаноле проводят еще 2 раза. Затем пасту красителя тщательно отжимают на фильтре, промывают 20—30 мл метанола и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 18,3 г (95 %). Темно-коричневый продукт; т. пл. 256—262 °C; R_f 0,73 и 0,62 (следы) на силуфоле (пиридин, растворитель — хлороформ) (рис. 5.11, спектр поглощения в хлороформе).

5.12. ДИСПЕРСНЫЙ РОЗОВЫЙ 2С

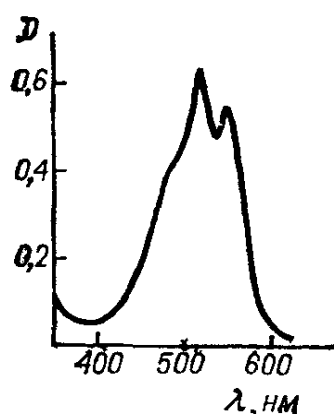


Рис. 5.12.

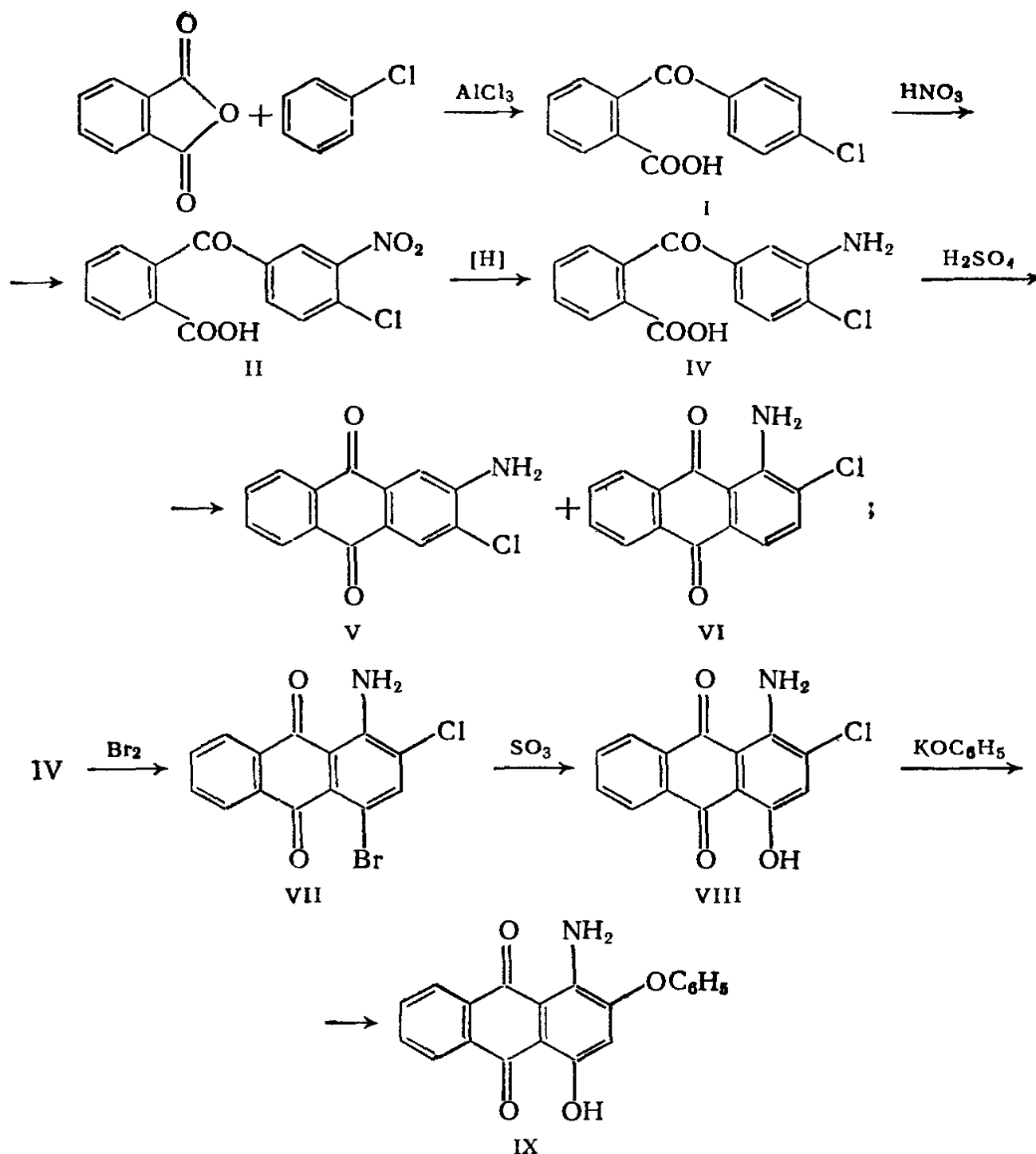
1-Амино-4-гидрокси-2-феноксиантрахинон

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_4$

M 331,3

Ацилирование, циклодегидратация, нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, бромирование, гидроксילирование, ароксילирование.

Темно-вишневый до коричневого порошок или паста; хорошо растворяется в хлороформе, дихлорэтаноле, ацетоне, толуоле, метаноле, этаноле; в конц. H_2SO_4 образует желто-коричневый раствор, в 20 % KOH — сиреневый. Применяется для получения дисперсного розового 4С и для крашения полиэфирых волокон, нейлона, ацетатного шелка. Лавсан окрашивается в красный с синим оттенком цвет.



2-(4-Хлорбензоил)бензойная кислота (I). Предварительно готовят: а) в фарфоровой чашке на песчаной бане расплавляют 20 г фталевого ангидрида, охлаждают, измельчают в ступке и хранят в вакуум-эксикаторе; б) 250 мл 10 % NaOH; в) 100 мл 30 % H₂SO₄; г) 5 мл 5 %-ного раствора BaCl₂; д) 15 мл 15 %-ной HCl.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 10 % раствор NaOH, мешалкой и термометром. В колбу загружают 14 г плавленого фталевого ангидрида и 50 мл безводного хлорбензола. Размешивают 10—15 мин и вносят в один прием 35 г безводного AlCl₃, нагревают до 50 °С,

энергично перемешивая, выдерживают при этой температуре 2—3 ч. К концу выдержки выделение HCl должно полностью прекратиться. Реакционную массу охлаждают до 20—25°C.

В водяную баню помещают круглодонную трехгорлую колбу с мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 150 мл воды и при размешивании тонкой струйкой приливают реакционную массу так, чтобы температура не превышала 40°C, размешивают 15—20 мин и для полного разложения алюминиевого комплекса прибавляют по каплям 70 мл 30 % H_2SO_4 . Реакционную массу переносят в колбу для отгонки с водяным паром на 500 мл, нагревают до 90—95°C, и пропускают водяной пар для отгонки хлорбензола до отсутствия последнего в погоне (продолжительность 2—3 ч, объем погона ≈ 500 мл). Остаток в колбе после охлаждения отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают порциями по 20 мл воды до отрицательной реакции промывных вод с 5 % раствором BaCl_2 на ион SO_4^{2-} (≈ 200 мл).

Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой, загружают в него 250 мл воды и 26 г Na_2CO_3 , размешивают до полного растворения, затем вносят осадок с фильтра. После его растворения размешивают 10—15 мин и профильтровывают через складчатый фильтр в стакан на 500 мл. Стакан с фильтром помещают в баню с ледяной водой и при размешивании стеклянной палочкой подкисляют ≈ 150 мл 15 % HCl до pH 1—2 по УБ. Осадок 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до pH промывных вод 4—5 по УБ, помещают в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 23 г (90 %). Светло-желтый порошок; т. пл. 145—149°C; хорошо растворяется в разбавленных щелочах, H_2SO_4 и уксусной кислоте.

2-(3-Нитро-4-хлорбензоил)бензойная кислота(II). Предварительно готовят 60 мл 2 % олеума.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 57 мл 2 %-ного олеума, охлаждают ледяной водой до 5°C и в течение 1—2 ч прибавляют 26 г 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25°C. Реакционную смесь выдерживают 30 мин, прибавляют в течение 1—2 ч нитрующую смесь из 4,5 HNO_3 (ρ 1,51) и 5,7 мл конц. H_2SO_4 . Температура при нитровании не должна превышать 25°C. Реакционную массу выдерживают 30—40 мин, охлаждают до 10—15°C.

В баню для охлаждения помещают стакан на 500 мл с мешалкой и закрепляют его в кольце. Загружают 100 г мелкоизмельченного льда и при размешивании приливают реакционную массу. Выпавшее соединение(II) отфильтровывают на воронке Бюхнера через стеклоткань, отжимают, промывают горячей (70—80°C) водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до pH промывных вод 4,5—5 по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 60—70°C.

Выход 27 г (90 %). Серо-желтый кристаллический порошок; т. пл. 196—197 °С.

Натриевая соль 2-(3-нитро-4-хлорбензоил)бензойной кислоты (III). В стакан, установленный на песчаной бане, загружают 30 мл воды и 3,6 г NaOH. При помешивании стеклянной палочкой нагревают до 70—80 °С, снимают стакан с песчаной бани и при помешивании добавляют 27 г 2-(3-нитро-4-хлорбензоил)бензойной кислоты, профильтровывают раствор через складчатый фильтр в другой стакан и устанавливают рН раствора (7 ÷ 7,2 по УБ). Раствор соединения III используют в следующей стадии.

2-(3-Амино-4-хлорбензоил)бензойная кислота (IV). Предварительно готовят: а) раствор 1 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды; б) 10 мл 70 % H_2SO_4 .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают четырехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 26 мл воды и 22 г мелкораздробленной в ступке чугуной стружки, нагревают до кипения и добавляют 3,6 NH_4Cl при энергичном размешивании. Реакционную массу выдерживают 30—40 мин. Вытек массы на фильтровальной бумаге после протравления чугуной стружки должен давать черное пятно при соприкосновении с вытеком раствора Na_2S . При положительном результате анализа к протравленной чугуной стружке осторожно, избегая вспенивания, медленно добавляют из капельной воронки раствор натриевой соли 2-(3-нитро-4-хлорбензоил)бензойной кислоты (III) предварительно нагретого до 80 °С. Скорость прибавления раствора соединения (III) регулируют таким образом, чтобы 2—3 капли реакционной массы полностью растворялись в 5—6 мл конц. HCl. В противном случае загрузку прекращают и смесь кипятят до тех пор пока проба на растворение в конц. HCl не будет положительной. После окончания восстановления (III) (продолжительность около 2—3 ч) загружают 3,6—4 г сухого Na_2CO_3 до щелочной реакции по БЖБ и кипятят 30 мин. Не охлаждая отфильтровывают на воронке Бюхнера шлам, промывают горячей (75—80 °С) водой (дважды по 15 мл). Промывные воды соединяют с фильтратом, раствор используют в следующей стадии синтеза.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 500 мл с мешалкой и термометром, закрепляют его в кольце. Загружают полученный раствор соли соединения (IV), нагревают до 45—55 °С и при размешивании осторожно подкисляют 7—8 мл 70 % H_2SO_4 до рН промывных вод 3—4 по УБ. Выделившуюся 2-(3-амино-4-хлорбензоил)бензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают холодной водой, порциями по 50 мл, до нейтральной реакции промывных вод по БК (всего 300 мл), помещают в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход 21 г (79 %). Желтый порошок.

2-Амино-3-хлорантрахинон (V). Предварительно готовят 60 мл моногидрата и 60 мл 70 % H_2SO_4 . В глицериновую баню с электро

обогревом помещают круглодонную колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, стеклянной трубкой для подвода аргона или азота. Вливают 55 мл моногидрата и нагревают до 145°C, вытесняют воздух из колбы инертным газом, и при энергичном размешивании равномерно, небольшими порциями, в течение 30 мин вносят 18 г 2-(3-амино-4-хлорбензоил)бензойной кислоты. К концу загрузки температуру реакционной массы поднимают до 160—165°C и выдерживают 1 ч. Затем охлаждают до 110°C и при температуре не выше 120°C добавляют за 20—30 мин 20 мл воды. Реакционную массу охлаждают до 80°C и отфильтровывают выпавший 2-амино-3-хлорантрахинон на воронке Бюхнера через стеклоткань. На фильтре осадок отжимают, тщательно отмывают от 1-амино-2-хлорантрахинона 70 % H₂SO₄ порциями по 15 мл 4 раза. Фильтрат и промывные воды используют для выделения 1-амино-2-хлорантрахинона.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают одногорлую круглодонную колбу на 1 л, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой. Загружают 750 мл воды и осадок соединения (IV) с фильтра. Полученную суспензию кипятят при размешивании 1 ч. Не охлаждая, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают горячей (75—80°C) водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл) до отсутствия кислой реакции промывных вод по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 12 г (71 %). Оранжево-красные иглы; т. пл. 306—310°C; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 310—311°C; растворяется в нитробензоле, ледяной уксусной кислоте.

1-Амино-2-хлорантрахинон (VI). В водяную баню для нагревания помещают четырехгорлую колбу на 500 мл, с мешалкой, термометром и капельной воронкой. В колбу загружают фильтрат и промывные воды после фильтрования 2-амино-3-хлорантрахинона (V) (всего около 120 мл). К раствору при размешивании добавляют в течение 1—1,5 ч из капельной воронки 240 мл воды, не допуская подъема температуры выше 40°C. Закрепляют в кольце стакан на 1 л с мешалкой и термометром, загружают 320 мл воды. При размешивании и температуре не выше 40°C приливают суспензию 1-амино-2-хлорантрахинона, размешивают 30—40 мин и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 1 л) до нейтральной реакции промывных вод по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 4 г (23 %). Красно-коричневый порошок; т. пл. 194—202°C; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 203—205°C; растворяется в нитробензоле, ледяной уксусной кислоте, конц. H₂SO₄.

1-Амино-4-бром-2-хлорантрахинон (VII). Предварительно готовят раствор 1 г KClO₃ в 16 мл воды. В водяную баню для нагревания помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 150 мл с

мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл 5 % NaOH. Загружают 10 мл конц. H_2SO_4 и при размешивании 4 г 1-амино-2-хлорантрахинона с такой скоростью, чтобы температура не подымалась выше 35°C , размешивают 2—3 ч и убеждаются в полноте растворения 1-амино-2-хлорантрахинона в H_2SO_4 , рассматривая каплю реакционной массы под микроскопом. Отсутствие кристаллов оранжево-коричневого цвета свидетельствует о полноте растворения. Раствор охлаждают до 20°C , добавляют при энергичном размешивании 60 мл воды, не допуская подъема температуры выше 25°C . Размешивают 1 ч и затем добавляют 0,6 мл Br_2 в 3 мл конц. H_2SO_4 в течение 10—20 мин, выдерживают при $20\text{—}25^\circ\text{C}$ 3 ч. Отбирают пробу для определения температуры плавления осадка. Если она после фильтрования пробы не ниже 155°C , выдержку заканчивают. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. Реакционную массу нагревают до $85\text{—}90^\circ\text{C}$ и выдерживают 2—2,5 ч. Затем добавляют 10 мл раствора KClO_3 в течение 1—2 ч. Выделяющиеся пары Br_2 , HBr полощаются раствором NaOH. Смесь выдерживают 30 мин и отбирают пробу для определения конца реакции. Если осадок отфильтрованной пробы плавится не ниже $195\text{—}200^\circ\text{C}$, реакцию считают законченной. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. Массу охлаждают до $35\text{—}40^\circ\text{C}$, добавляют 0,1 г Na_2SO_3 , размешивают 30 мин и проверяют по ИКБ наличие в реакционной массе Br_2 . В случае его отсутствия осадок 1-амино-4-бром-2-хлорантрахинона отфильтровывают на воронке Бюхнера. Если Br_2 присутствует, то добавляют еще немного Na_2SO_3 . На фильтре осадок отжимают, промывают холодной водой (порциями по 25 мл, всего 400 мл) до нейтральной реакции промывных вод по БК, помещают в чашку Петри и сушат при $80\text{—}90^\circ\text{C}$.

Выход 4,2 г (81 %) Темно-красный порошок; т. пл. $198\text{—}202^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты $209\text{—}211^\circ\text{C}$; растворяется в нитробензоле, диметилформамиде, конц. H_2SO_4 .

1-Амино-4-гидрокси-2-хлорантрахинон (VIII). Предварительно готовят 15 мл 0,5 % олеума. В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром и газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл 15 % раствора NaOH. Загружают 14 мл 0,5 % олеума. При размешивании нагревают до 50°C и добавляют 1 г H_3BO_3 . Реакционную массу нагревают до $90\text{—}95^\circ\text{C}$ и в течение 10—15 мин загружают 4 г сухого 1-амино-4-бром-2-хлорантрахинона. Воздух из колбы вытесняют аргоном. Реакционную массу нагревают до $118\text{—}120^\circ\text{C}$ и выдерживают в атмосфере аргона (см. синтез 2.4) 6 ч. Выделяющиеся Br_2 , SO_2 поглощаются в склянке раствором NaOH. Затем охлаждают до 70°C и осторожно добавляют 16 мл воды с такой скоростью, чтобы температура при добавлении 8 мл воды поднялась до $100\text{—}105^\circ\text{C}$, при добавлении же остатка воды — до

120°C. Если температура реакционной массы ниже, то нагревают до 120°C и выдерживают 15—20 мин. Затем медленно охлаждают до 30°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера через стеклоткань. На фильтре остаток отжимают, промывают горячей водой (порциями по 25 мл, всего 250 мл) до нейтральной реакции промывных вод по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 3,1 г (94 %). Темно-коричневый порошок; т. пл. 220—222°C; растворяется в нитробензоле, диметилформамиде, конц. H_2SO_4 .

1-Амино-4-гидрокси-2-феноксиантрахинон (IX). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 15 г фенола, нагревают до расплавления фенола ($\approx 50^\circ\text{C}$) и осторожно вносят 1,1 г КОН. Размешивают 15—20 мин и добавляют 3 г сухого 1-амино-4-гидрокси-2-хлорантрахинона, нагревают до 180°C и выдерживают 5 ч, затем охлаждают до 50°C и добавляют 20 мл этанола, охлаждают до 10—15°C, размешивают 1—2 ч, выключают мешалку и оставляют для кристаллизации на 12—14 ч. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают дважды по 15 мл этанола, затем горячей (50—60°C) водой (порциями по 25 мл, всего 200 мл) до бесцветного вытека промывных вод на фильтровальной бумаге, переносят в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 3,2 г (88 %). Темно-вишневый порошок; т. пл. 182—183°C; R_f 0,55 на силуфол (хлороформ : гексан = 2 : 1, растворитель — хлороформ) (рис. 5.12, спектр поглощения в этаноле).

5.13. ДИСПЕРСНЫЙ РОЗОВЫЙ 4С ПОЛИЭФИРНЫЙ

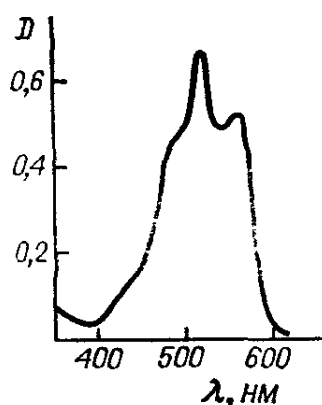


Рис. 5.13.

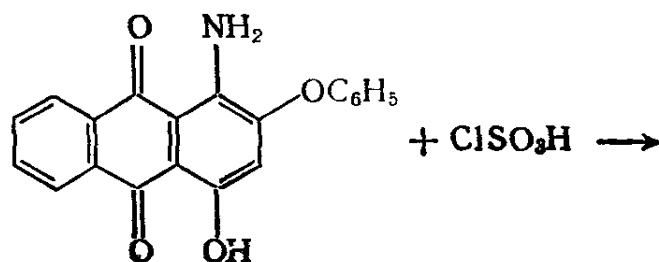
1-Амино-4-гидрокси-2-(4-сульфанилидофенокси) антрахинон

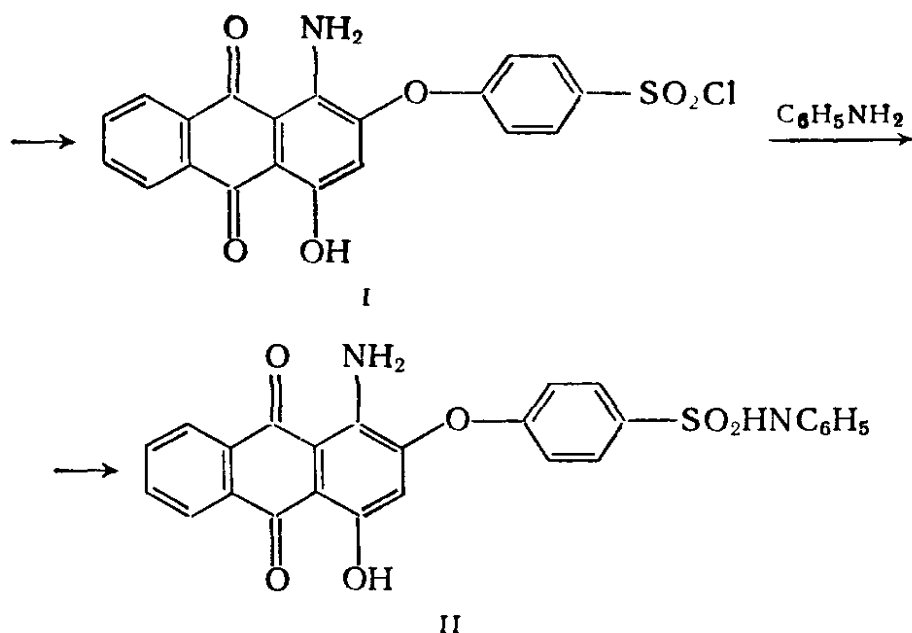
$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$

M 486

Сульфохлорирование, амидирование.

Темно-вишневый кристаллический порошок; хорошо растворяется в ацетоне, этаноле, метаноле; в конц. H_2SO_4 образует желто-оранжевый раствор; растворяется при нагревании в бензоле, толуоле, диметилформамиде; не растворяется в воде. Применяется для крашения полиэфирных волокон.





1-Амино-4-гидрокси-2-(4-сульфохлоридофенокси)антрахинон (I). Предварительно готовят: а) 1-амино-4-гидрокси-2-феноксиантрахинон (Дисперсный розовый 2С, см. синтез 5.12), сушат в сушильном шкафу до постоянной массы при 65—70°C; б) 200 мл 80 % муравьиной кислоты разбавлением продажной; в) 50 мл 10 % этанольного раствора 1-бромнафталина.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу с мешалкой и затвором, обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, термометром. Вносят 37 мл ClSO_3H , охлаждают до 15—18°C и при размешивании небольшими порциями добавляют 18 г сухого 1-амино-4-гидрокси-2-феноксиантрахинона с такой скоростью, чтобы температура массы не поднималась выше 30°C. Содержимое колбы нагревают до 45—50°C и при этой температуре выдерживают 6 ч. После окончания выдержки отбирают пробу для определения конца сульфохлорирования. Для этого 1—2 капли реакционной массы добавляют в пробирку к 2 мл анилина и хорошо размешивают стеклянной палочкой. Из хроматографической бумаги вырезают круг диаметром 200 мм, из центра проводят окружность радиусом 20 мм (линия старта). В центре вырезают круг диаметром 10 мм. Бумагу пропитывают 10 % этанольным раствором 1-бромнафталина и сушат в вытяжном шкафу при комнатной температуре 10—15 мин.

На бумажный круг наносят на линию старта микропипеткой около 0,01 мл анализируемой пробы из пробирки так, чтобы диаметр нанесенной пробы составлял 7—8 мм. Каждую последующую порцию раствора наносят после высыхания предыдущей. В отверстие круга вставляют бумажный конус, основание которого опускают в стакан на 50 мл, содержащий 30—35 мл 80 %-ной муравьиной кислоты. Стакан помещают в эксикатор. Хроматограмму вынимают, когда фронт элюента приблизится к краям круга, сушат на воздухе при комнатной температуре в вытяжном

шкафу. Краситель, образующийся в пробирке из сульфохлорида и анилина, обнаруживается на хроматограмме в виде темно-розовой полосы, R_f 0,54. Сульфокислота — побочный продукт этой реакции — обнаруживается в виде слабо-розовой полосы, R_f 0,85. Исходный продукт — в виде темно-розовой полосы, R_f 0,18—0,20. Сульфохлорирование считается законченным, если присутствуют следы сульфокислоты и отсутствует по данным хроматограммы исходный 1-амино-4-гидрокси-2-феноксидантрахинон. Реакционную массу охлаждают до 20—25°C.

Закрепленный в кольцо стакан на 800 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню. Загружают 470 мл воды, охлаждают до 5—7°C и при размешивании и охлаждении добавляют реакционную массу после сульфохлорирования с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 10°C. Сульфохлорид отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают и быстро промывают холодной (5—8°C) водой (порциями по 30 мл, всего 90 мл) до слабо-окрашенного фильтрата, рН которого 3—4 по БК. Выделение сульфохлорида следует проводить, во избежание его гидролиза, как можно быстрее и, не оставляя, вводить в следующую стадию синтеза.

Выход 78 г пасты, содержащей ≈ 22 г 100 %-ного сульфохлорида (I).

1-Амино-4-гидрокси-2-(4сульфанилидофеноксид)антрахинон (II). Предварительно готовят: а) 10 мл 20 % раствора фенолята калия; б) 100 мл элюента — муравьиная, уксусная кислоты и вода в соотношении 4 : 5 : 1 (по объему); в) 30 мл насыщенного при комнатной температуре раствора $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 95 г анилина, 5 г Na_2CO_3 и при размешивании 78 г пасты сульфохлорида. Реакционную массу нагревают до 45—50°C и выдерживают при этой температуре 5 ч. Для определения конца реакции отбирают пробу (1—2 капли) реакционной массы, ее добавляют к 2—3 мл 20 %-ного раствора фенолята калия и размешивают с 1 мл ацетона. Хроматографическую бумагу готовят, как указано выше, при анализе сульфохлорида. Элюент — муравьиная, уксусная кислоты и вода в соотношении 4 : 5 : 1. Пробы на хроматографическую бумагу наносят так же, как и при анализе сульфохлорида. Краситель, образующийся из фенолята калия и непрореагировавшего сульфохлорида, обнаруживается на хроматограмме в виде темно-розовой полосы, R_f 0,22. Дисперсный розовый 4С — в виде розовой полосы, R_f 0,54, сульфокислота — в виде слабо-розовой полосы, R_f 0,85.

Реакция считается законченной, если на хроматограмме отсутствует краситель из фенолята калия или присутствуют лишь его следы. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. В колбу вместо мешалки устанавливают насадку Вюрца с вакуумным капилляром и присоединяют прямой холодильник с алон-

жем и приемником. Реакционную смесь нагревают до 60—70°C и отгоняют под вакуумом избыток анилина. Конец отгонки определяют по результатам двух проб с $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, взятых через 30 мин. Для определения конца отгонки 1—2 капли погона добавляют в пробирку, содержащую 10 мл насыщенного при комнатной температуре раствора $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Отгонка анилина считается оконченой, если раствор окрашен в слабо-розовый цвет, не изменяющийся по сравнению с предыдущей пробой. Остаток в колбе разбавляют 100—150 мл горячей воды (50—60°C) и отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре тщательно отжимают, промывают (порциями по 25 мл, всего 500 мл) теплой (30—40°C) водой до pH 7—9 по УБ, отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 70—80°C.

Выход 22 г (82 %). Темно-вишневый порошок; т. пл. 202—204°C; R_f 0,54, в указанных выше условиях (рис. 5.13, спектр поглощения в этаноле).

5.14. ХРОВОЙ КРАСНЫЙ АЛИЗАРИНОВЫЙ

Натриевая соль 1,2-дигидроксиантрахион-3-сульфокислоты с примесью натриевых солей 1,2-дигидроксиантрахион-6- и -7-сульфокислот.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa}$

M 342,3

Сульфирование, гидроксирование

Оранжевый порошок; хорошо растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 оранжево-розовый раствор, в 20 % KOH — фиолетовый. Применяется для крашения шерстяных волокон без протравы и с протравой. По алюминиевой протраве красит шерсть в алый цвет, по хромовой — в бордо.

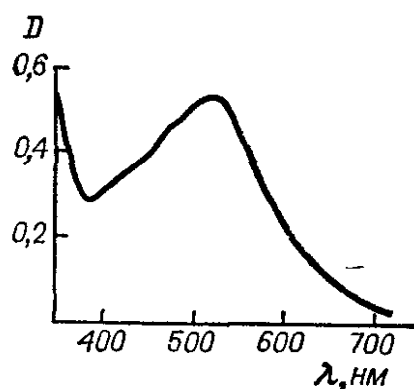
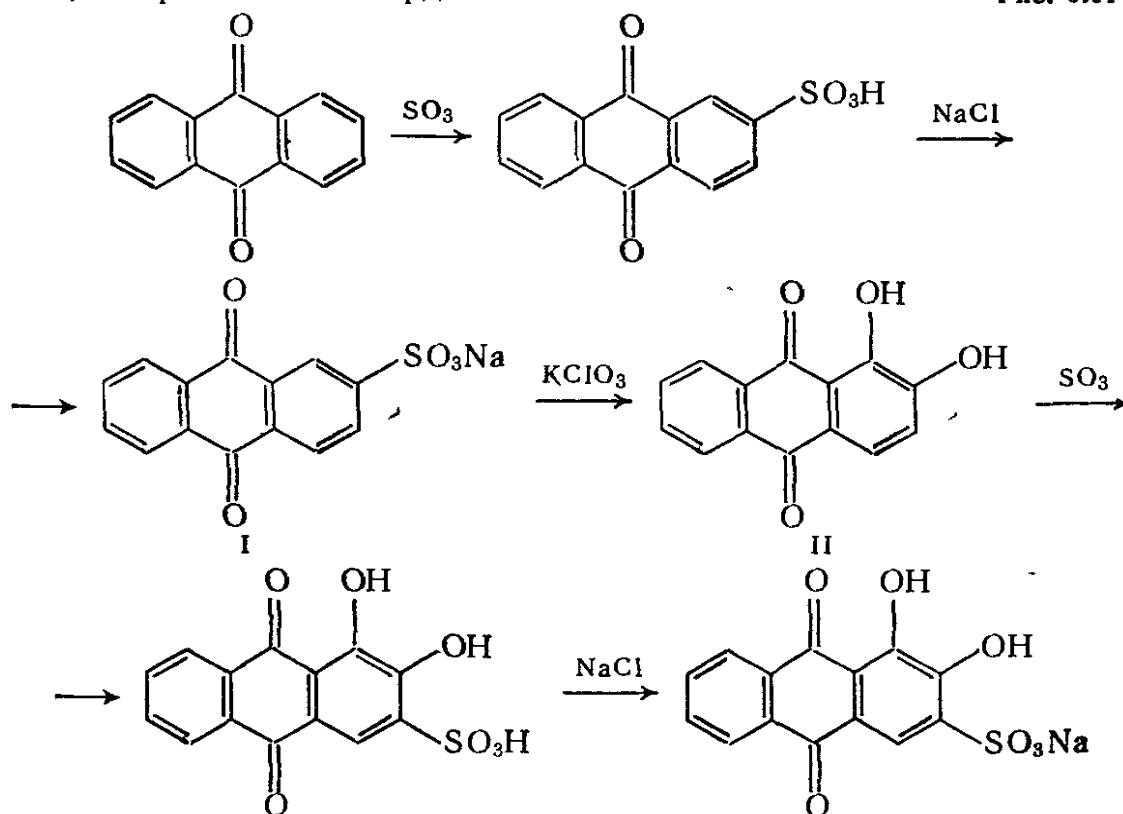


Рис. 5.14



Натриевая соль антрахион-2-сульфокислоты (I). Предваритель-

ио готовят: а) 35 мл 18 %-ного олеума; б) 100 мл 10 % раствора NaCl.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным водяным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 60 г антрахинона, 35 мл 18 % олеума, нагревают при размешивании до 130—135 °С и выдерживают при этой температуре 3 ч. Содержимое колбы охлаждают до 50 °С, добавляют по каплям 50 г 62—66 % олеума и оставляют 4 ч при 110—115 °С. После охлаждения до 30—40 °С выделяют антрахинон-2-сульфокислоту.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1 л с мешалкой, термометром, закрепляют его в кольце. Загружают 700 мл ледяной воды и при размешивании добавляют сульфомассу. Нагревают до 80—85 °С и, не охлаждая, отфильтровывают на воронке Бюхнера не вступивший в реакцию антрахинон. Осадок на фильтре тщательно отжимают, промывают горячей (60—70 °С) водой (три раза по 30 мл). Масса осадка антрахинона 18—20 г. Фильтрат и промывные воды помещают в тот же стакан, нагревают до 70—80 °С, добавляют 75 г NaCl, оставляют при размешивании для охлаждения до комнатной температуры. После этого выключают мешалку и оставляют суспензию на ночь. Выделившаяся в виде листочков натриевая соль антрахинон-2-сульфокислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 10 % раствором NaCl (порциями по 25 мл, всего 100 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 35 г (46 %); светло-желтые кристаллы; хорошо растворяется в воде.

1,2-Дигидроксиантрахинон (II, Ализарин). Предварительно готовят: а) 250 мл 50 % H_2SO_4 ; б) 5 мл 5 %-ного раствора BaCl_2 .

В стальной автоклав на 500 мл загружают 110 мл воды, 9 г KClO_3 , размешивают 15—20 мин и, после растворения, добавляют 30 г натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты, 110 г NaOH. Автоклав закрывают и нагревают до 175 °С, при размешивании выдерживают 36 ч (выдержку при 175—180 °С можно прерывать). Охлаждают, спускают давление, открывают и извлекают реакционную массу 4—5 порциями горячей (60—70 °С) воды по 150 мл каждая. Полученный раствор помещают в стакан на 1,5 л, закрепленный в кольце и снабженный мешалкой и термометром и установленный на песчаной бане. Нагревают до кипения, подкисляют 50 % H_2SO_4 до pH 2—3 по УБ. Охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают осадок Ализарина на воронке Бюхнера. На фильтре его тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 600 мл) до тех пор, пока фильтрат не будет содержать следов иона SO_4^{2-} (проба с 5 % раствором BaCl_2). Осадок отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 85—90 °С.

Выход 20 г (88 %). Оранжево-красные кристаллы; т. пл. 283—285 °С; после перекристаллизации из этанола т. пл. 289—290 °С:

хорошо растворяется в растворах щелочи; в конц. H_2SO_4 образует красно-коричневый раствор, в NH_4OH — фиолетовый; растворяется в этаноле, уксусной кислоте, бензоле и нитробензоле.

Натриевая соль 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфокислоты(III). Предварительно готовят: а) 5 мл 30 % раствора NaCl ; б) 1 л 5 % раствора NaCl ; в) прокаливают 5 г Na_2SO_4 ; г) 25 мл 4,5 % олеума.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, трубкой для подвода инертного газа. Загружают 25 мл 4,5 % олеума, 2,2 г прокаленного Na_2SO_4 , вытесняют воздух из колбы аргонem, добавляют 14,6 г сухого 1,2-дигидроксиантрахинона с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 30°C , нагревают до $118\text{--}120^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 1 ч, после чего отбирают пробу на полноту сульфирования. Если проба реакционной массы (0,5—1 мл) полностью растворяется в 10 мл воды смесь охлаждают до 80°C . В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч и отбирают пробу на полноту сульфирования.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 200 мл воды, 60,5 г NaCl , размешивают 10—15 мин и затем в течение 25—30 мин добавляют сульфомассу. Нагревают до 60°C и выдерживают реакционную массу при этой температуре 1 ч. Для определения конца реакции отбирают пробу (2—3 мл), которую фильтруют. Если при добавлении к фильтрату пробы капли 30 % раствора NaCl не наблюдается образование осадка, реакция считается законченной. В противном случае добавляют еще 3—5 г NaCl и снова отбирают пробу на полноту выделения. 1,2-Дигидроксиантрахинон-3-сульфонат натрия отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 5 % раствором NaCl (порциями по 50 мл, всего 800 мл) до нейтральной реакции промывных вод по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при $80\text{--}90^\circ\text{C}$.

Выход 20 г (96 %). R_f 0,4 на хроматографической бумаге (этанол : вода 1 : 1) (рис. 5.14, спектр поглощения в воде).

5.15. КИСЛОТНЫЙ СИНИЙ АНТРАХИНОНОВЫЙ

Натриевая соль 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2-сульфокислоты

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_7\text{SNa}$

M 372,3

Десульфирование.

Темно-синий кристаллический порошок; хорошо растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 образует коричневый раствор с желтоватым оттенком, в 20 % KOH — ярко-синий; не растворяется в большинстве органических растворителей. Применяется для крашения шерстяных тканей.

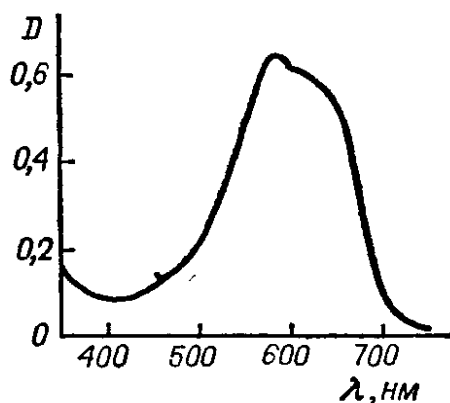
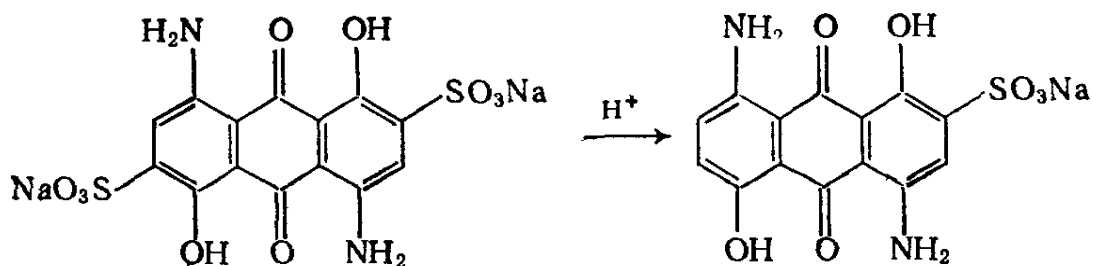


Рис. 5.15.



В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 55 мл конц. H_2SO_4 , 2 г H_3BO_3 , размешивают 15 мин и затем небольшими порциями в течение 1 ч вносят 15 г 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоты (см. синтез 5.9). Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 1 ч, после чего нагревают до 140—145°C и выдерживают при этой температуре 2 ч. Конец реакции определяют по растворимости пробы в воде: 2—3 капли реакционной массы растворяют в 5 мл воды. В случае почти полного растворения осадка реакцию продолжают, если основная часть осадка не растворится, то реакцию можно считать законченной. При положительном результате реакционную массу охлаждают до 30°C. По каплям прибавляют 340 мл воды с такой скоростью, чтобы температура массы не поднималась выше 80°C. При 80—82°C смесь выдерживают 2 ч, затем останавливают мешалку и оставляют суспензию на 10—12 ч. Верхний слой жидкости декантируют через стеклянный фильтр на воронке Бюхнера и затем отфильтровывают осадок. Пасту отжимают, промывают холодной водой, порциями по 25 мл, до тех пор, пока не начнет растворяться сам краситель, о чем можно судить по окраске фильтрата (всего воды ≈ 200 —300 мл). Осадок отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 10—11 г. R_f 0,5 на хроматографической бумаге (этанол : вода = 1 : 1) (рис. 5.15, спектр поглощения в воде).

5.16. КИСЛОТНЫЙ ФИОЛЕТОВЫЙ АНТРАХИНОНОВЫЙ

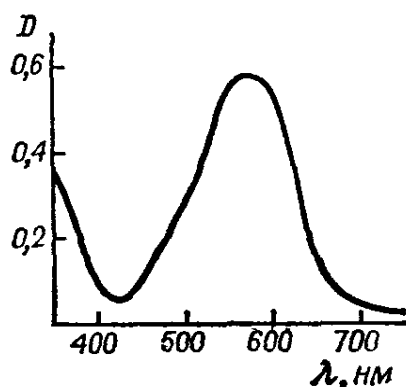


Рис. 5.16.

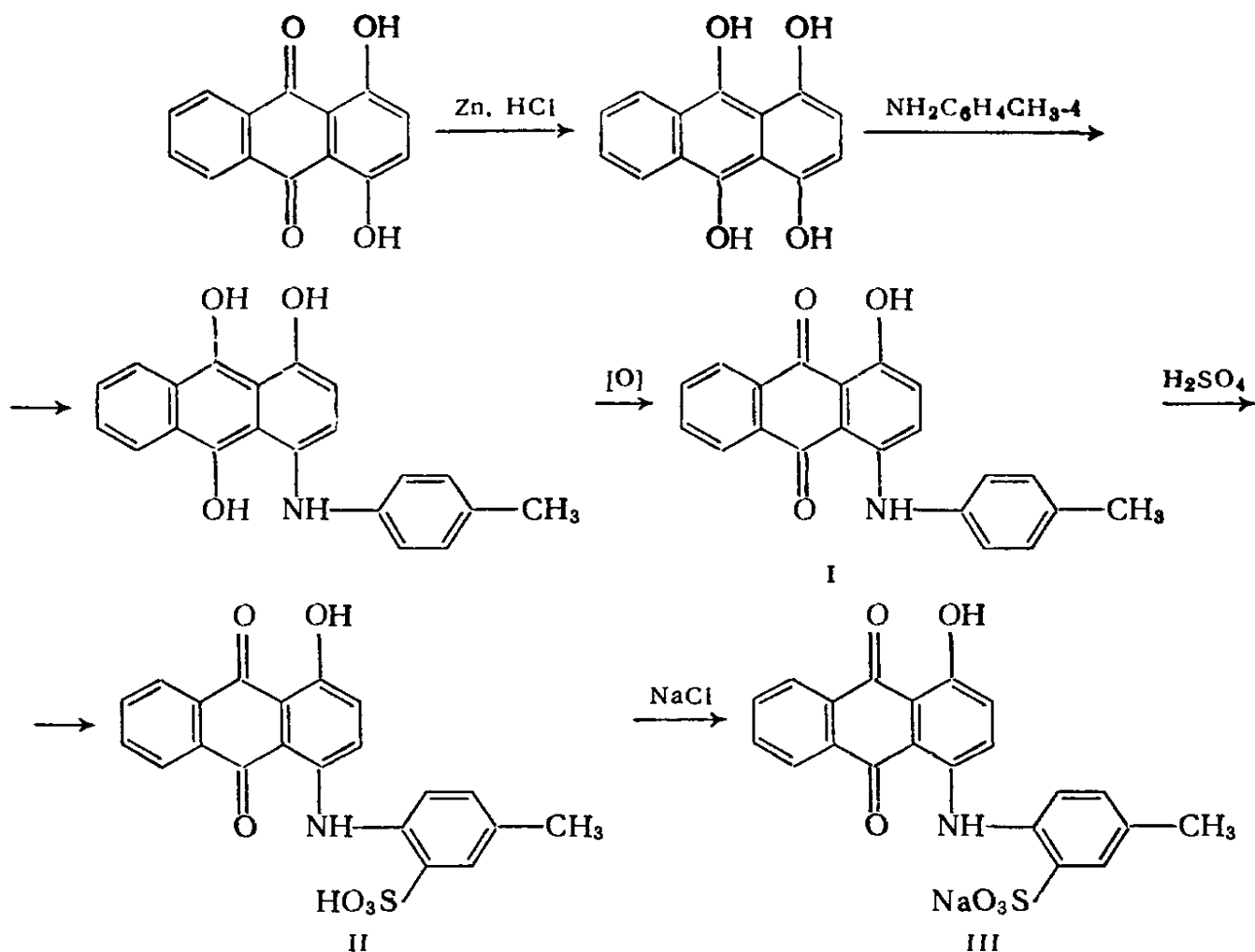
Натриевая соль 1-гидрокси-4-(3-сульфо-4-толиламино)антрахинона

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_6$

M 431,7

Восстановление $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}-\text{OH}$, аминирование, окисление $\text{C}-\text{OH} \rightarrow \text{C}=\text{O}$, сульфирование.

Темно-фиолетовый порошок или паста: хорошо растворяется в горячей воде; в CH_3COOH и H_2SO_4 образует синий раствор, в 20 % KOH — голубой. Применяется для крашения шерсти, натурального шелка и полиамидных волокон из слабокислой ванны.



1-Гидрокси-4-(4-толиламино) антрахинон (I). Предварительно готовят 10 мл 1 %-ного раствора NaOH. В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 40 мл хлорбензола, 12,4 г 4-толуидина (см. синтез 4.1) и 12 г хинизарина (см. синтез 5.2). Смесь размешивают и нагревают до 60—65°C. При этой температуре по каплям добавляют 4,5 мл 27 %-ной HCl и затем, небольшими порциями за 20—30 мин, 0,6 г цинковой пыли. Реакционную массу нагревают до 100°C, заменяют обратный холодильник прямым и отгоняют 10—13 мл воды и хлорбензола при 105—120°C. При этой температуре реакцию выдерживают 2 ч и отбирают пробу для определения конца реакции. Реакция закончена, если раствор 1—2 капль реакционной массы в 10 мл 1 %-ного раствора NaOH приобретает лимонно-желтую окраску. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. Добавляют 20 мл хлорбензола, охлаждают до 25—30°C и отфильтровывают выпавший осадок на воронке Бюхнера. На фильтре его отжимают, промывают 10 мл горячего (45—50°C) метанола.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную двухгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником и мешалкой. В колбу переносят осадок с фильтра, добавляют 75 мл мета-

нола и кипятят 30—40 мин, после чего, не охлаждая, отфильтровывают на воронке Бюхнера 1-гидрокси-4-(4-толиламино)антрахинон.

Для более полного удаления 4-толуидина эту операцию повторяют еще раз. Затем осадок на фильтре промывают 10 мл горячего метанола, горячей (75—80°C) водой (4 раза по 30 мл), холодной водой (дважды по 30 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 60—70°C.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную двухгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником и пропущенной через него мешалкой. Загружают сухое основание красителя и 35 мл хлорбензола, размешивают и нагревают до 75—80°C. При этой температуре выдерживают 1 ч, затем охлаждают до 30°C, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают горячим (45—50°C) метанолом (2 раза по 10 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 60—70°C.

Выход 12,5 г (73 %). Фиолетовый порошок; т. пл. 202—205°C; R_f 0,5 на силуфоле (хлороформ : гексан = 2 : 1).

1-Гидрокси-4-(2-сульфо-4-толиламино)антрахинон (II). Предварительно готовят 30 мл 2 % олеума.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и затвором, термометром, стеклянной трубкой для подвода инертного газа. Загружают 30 мл 2 %-ного олеума, нагревают до 25°C, вытесняют воздух аргонem или азотом и при размешивании в атмосфере инертного газа (см. синтез 2.5) небольшими порциями прибавляют за 2—3 ч 7,8 г 1-гидрокси-4-(4-толиламино)антрахинона с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 30°C. Смесь выдерживают в атмосфере аргона при 25—30°C 5 ч. После этого отбирают пробу на конец сульфирования. Реакцию считают законченной, если дихлорэтановый или хлороформный слой экстрагированной пробы (1—2 капли сульфомассы на 10 мл горячей воды) бесцветен. В противном случае выдержку продолжают до получения положительного результата на отсутствие неприсульфированного красителя.

Натриевая соль 1-гидрокси-4-(2-сульфо-4-толиламино)антрахинона (III). Предварительно готовят 500 мл 6 %-ного раствора NaCl.

В баню для охлаждения помещают фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой и термометром, закрепляют его в кольце. В стакан загружают 17 г NaCl, 275 мл воды, 0,2 г Na₂SO₃, 0,45 г полиэтилсилоксановой жидкости, размешивают 10—15 мин и затем добавляют сульфомассу с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60—65°C. Суспензию размешивают еще 30 мин, охлаждают до 20—25°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Осадок тщательно отжимают, промывают 6 % раствором NaCl (порциями по 25 мл, всего 400 мл) до нейтральной реакции по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 8,1 г (80 %). R_f 0,67 на хроматографической бумаге в закрытом цилиндре на 100 мл (вода) (рис. 5.16, спектр поглощения в воде).

5.17. ЖИРОРАСТВОРИМЫЙ ЗЕЛЕНый АНТРАХИНОНОВЫЙ

1,4-Бис(4-толиламино) антрахинон

$C_{28}H_{22}N_2O_8$

M 418

Восстановление $C=O \rightarrow C-OH$, арамиинирование, окисление $C-OH \rightarrow C=O$.

Темно-фиолетовый кристаллический порошок; хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле; в конц. H_2SO_4 образует синий раствор с фиолетовым оттенком. Применяется для крашения изделий из полистирола, полиметилакрилата и полиамидов.

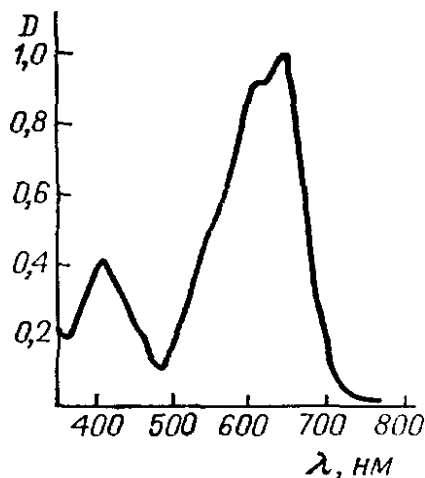
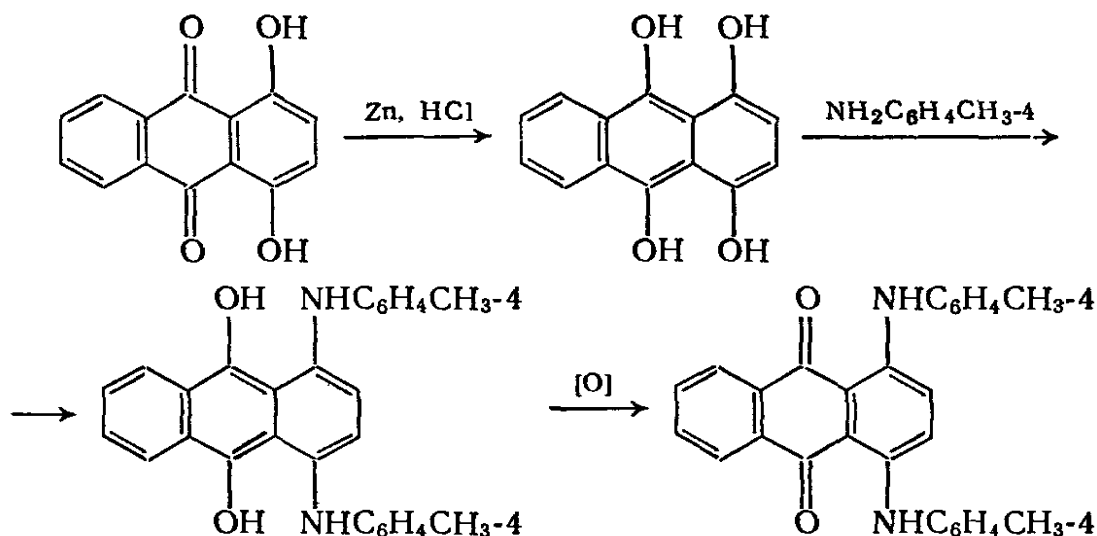


Рис. 5.17.



1,4-Бис(4-толиламино)антрахинон. В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, с системой для подвода инертного газа (см. синтез 2.6), мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 75 г 4-толуидина (см. синтез 4.1), нагревают до 60—65°C и добавляют по каплям 11 мл конц. HCl , повышая температуру к концу загрузки до 70°C. При этой температуре выдерживают реакционную массу 30 мин, добавляют 1,2 г H_3BO_3 , вытесняют воздух аргоном и загружают 13,6 г хинизарина (см. синтез 5.2). Реакционную массу нагревают до 80—85°C и при энергичном размешивании небольшими порциями за 30—40 мин загружают 1,4 г цинковой пыли и нагревают до 95°C, выдерживают 3 ч и отбирают 2 пробы через 30 мин для определения конца реакции. Реакцию считают законченной, если окраска пробы (2—3 капли) реакционной массы в 10 мл дихлорэтана или хлороформа приобретает зеленовато-голубой цвет, одинаковый с

окраской предыдущей пробы. В случае отрицательного результата добавляют еще 0,1—0,2 г цинковой пыли и продолжают выдержку еще 1 ч.

Реакционную массу выливают в колбу Вюрца на 0,5 л с барботером, доходящим до дна. Колбу Вюрца помещают в водяную баню для нагревания, отводную трубку колбы соединяют с водоструйным насосом, нагревают до 90—95°C. При этой температуре через раствор лейкосоединения 2 ч пропускают воздух с помощью водоструйного насоса. Время от времени взбалтывают содержимое колбы. После окончания выдержки охлаждают смесь до 60°C, добавляют 100 мл метанола, хорошо взбалтывают, охлаждают до 40—45°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера.

Круглодонную одногорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 мл метанола, переносят осадок с фильтра и кипятят 30 мин, охлаждают до 40°C и отфильтровывают осадок. Эту операцию повторяют еще один раз. Осадок на фильтре промывают горячим метанолом (40—50°C), порциями по 25 мл, до тех пор, пока фильтрат не становится бледно-сине-зеленым (250—300 мл). Осадок промывают горячей (85—90°C) водой (порциями по 20—25 мл, всего 100 мл) и дважды (по 25 мл) холодной водой, отжимают и сушат при 60—70°C.

Выход 21 г (88 %). Темно-фиолетовый порошок; т. пл. 220—225°C; R_f 0,77 на силуфолу (хлороформ) (рис. 5.17, спектр поглощения в этаноле).

5.18. КИСЛОТНЫЙ ЗЕЛЕНый АНТРАХИНОНОВЫЙ

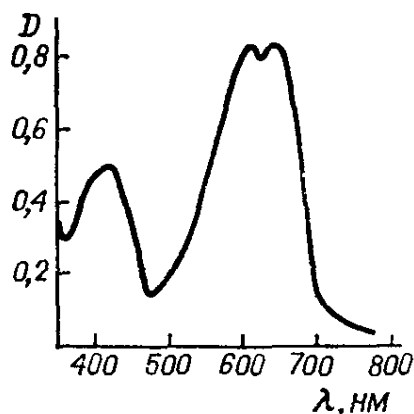


Рис. 5.18.

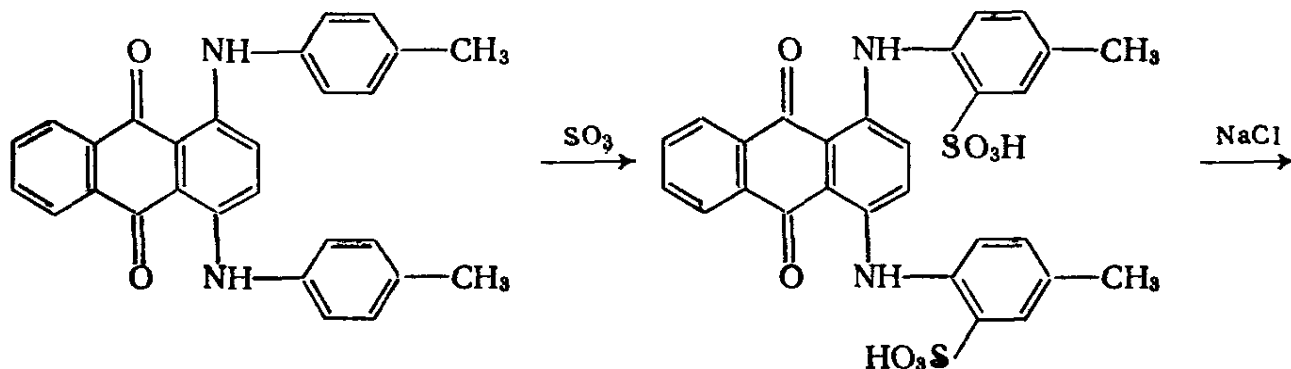
1,4-Бис(2-сульфо-4-толиламино)антрахинон

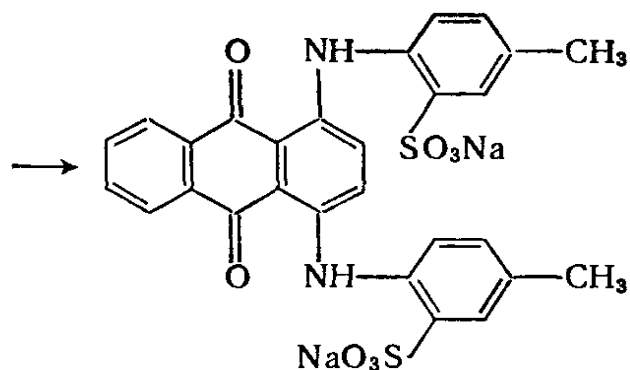
$C_{28}H_{20}N_2O_8S_2Na_2$

M 622,6

Сульфирование.

Темно-зеленый кристаллический порошок; хорошо растворяется в воде, в конц. H_2SO_4 образует синий раствор с зеленоватым оттенком, в 20 % KOH — синий. Применяется для крашения шерстяных тканей.





Предварительно готовят: а) 40 мл 2,5 % раствора NaCl; б) 25 мл 15 % олеума.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 25 мл 15 % олеума и при размешивании и 20—25°C добавляют небольшими порциями в течение 1—2 ч 10 г 1,4-бис(4-толил-амино)антрахинона (см. синтез 5.17). Реакционную массу оставляют на 2 ч при 20—25°C, затем нагревают до 30—35°C и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока 2—3 капли реакционной массы в 10 мл воды не перестанут давать осадок; допускается лишь слабая опалесценция; продолжительность выдержки 2 ч; реакционную массу охлаждают до 15°C.

В водяную баню для охлаждения помещают стакан на 250 мл с мешалкой и термометром и закрепляют его в кольце. Загружают 100 мл воды, 0,5 г Na₂S₂O₄ и 20 г NaCl. Размешивают до полного растворения и затем осторожно добавляют сульфомассу с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 35—40°C, выдерживают 2 ч при комнатной температуре, отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают 2,5 % раствором NaCl (2 раз по 20 мл) помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 8 г (53 %). Темно-зеленый порошок; *R_f* 0,82 на хроматографической бумаге (этанол : вода = 1 : 1) (рис. 5.18, спектр поглощения в воде).

5.19. КИСЛОТНЫЙ ЗЕЛЕНый АНТРАХИНОНОВЫЙ H₂C

Динатриевая соль 1,4-бис(4-бутил-2-сульфофениламино)-антрахинона

C₃₄H₃₂N₂O₈S₂Na₂

M 706,8

Хлорирование, ацилирование, аминирование, восстановление CO → CH₂, восстановление CO → COH, араминование, окисление COH → CO, сульфирование.

Темно-зеленый порошок; хорошо растворяется в воде; в конц H₂SO₄ образует голубой раствор. Применяется для крашения шерсти, полушерсти, натурального шелка и капрона в зеленый цвет.

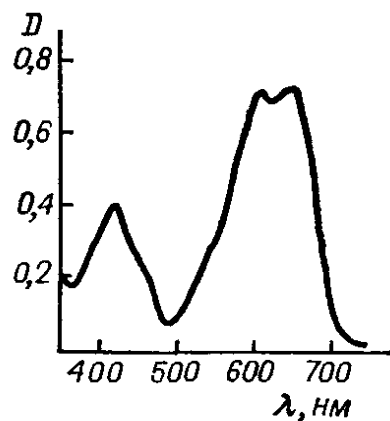
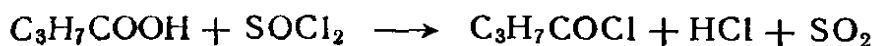
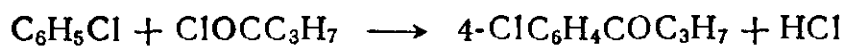
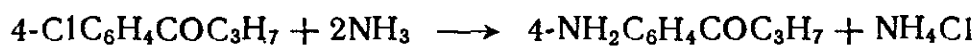


Рис. 5.19.

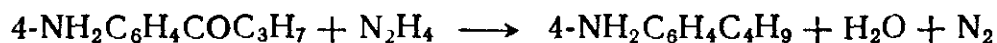




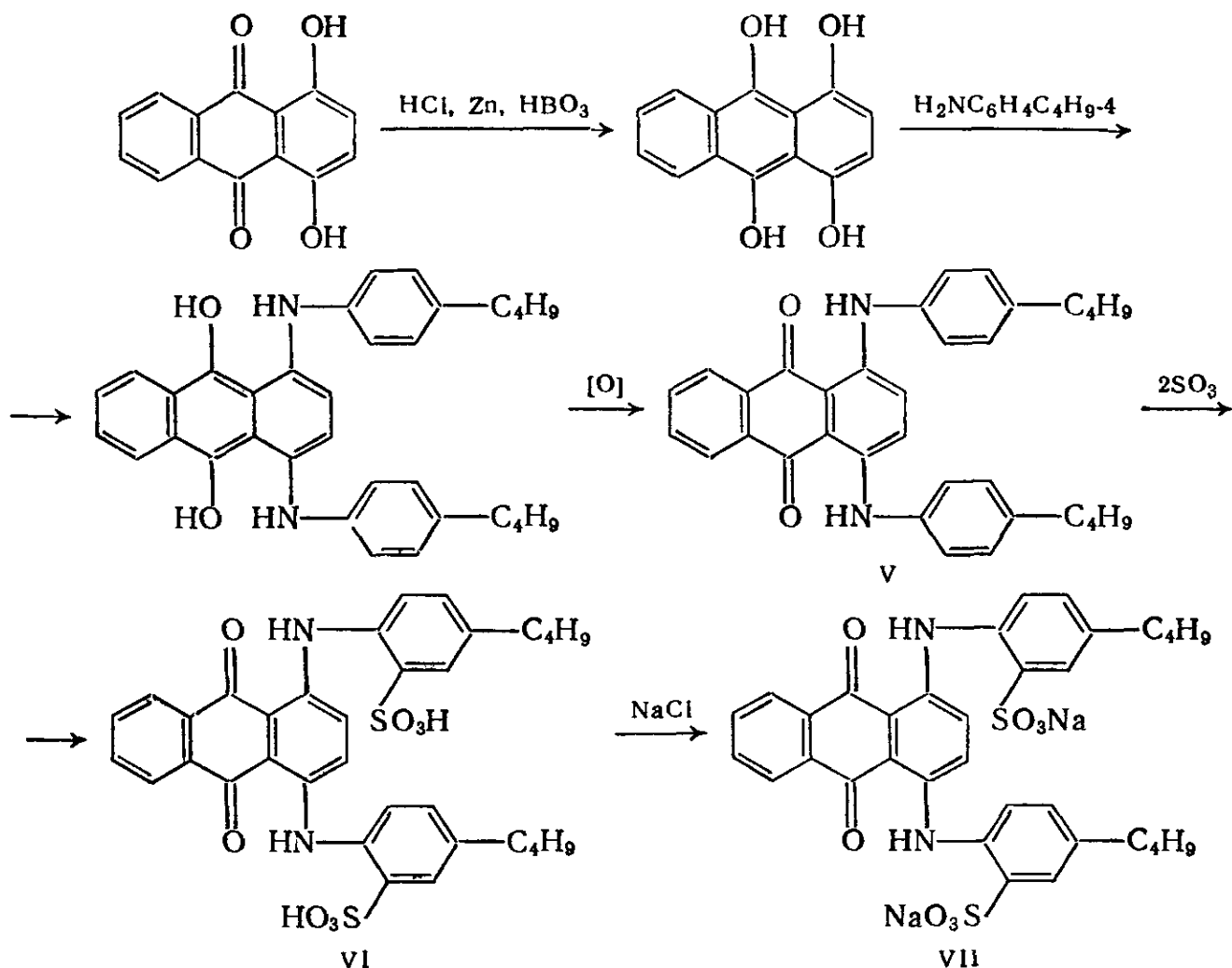
II



III



IV



Бутирилхлорид (I). В водяную баню с электрообогревом помещают колбу Клайзена на 250 мл. Отводную трубку колбы закрывают небольшой пробкой, в длинное горло вставляют капельную воронку, в короткое — обратный холодильник с газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 200 мл 25 % раствора NaOH . В колбу вносят 45 мл SOCl_2 , нагревают до 60°C и прибавляют по каплям в течение 1—2 ч 44 г масляной кислоты. Выделяющиеся HCl , SO_2 поглощают раствором NaOH в поглотительной склянке. Реакционную массу нагревают до 85°C и выдерживают при $85\text{—}90^\circ\text{C}$ 2 ч. Затем обратный холодильник заменяют термометром, к отводной трубке колбы Клайзена, предварительно убрав пробку, присоединяют прямой холодильник. Вместо водяной бани используют глицериновую. Реакционную массу нагревают и перегоняют бутирилхлорид, собирая фракцию, кипящую в интервале $76\text{—}110^\circ\text{C}$. Сырой продукт очищают повторно перегонкой в колбе Клайзена на 100 мл, снаб-

женной дефлегматором (200 мм). Отбирают фракцию, кипящую при 99—101 °С

Выход 45 г (86 %). Бесцветная жидкость; ρ_4^{20} 1,0277; n_D^{20} 1,4129. Хранят в хорошо закрытой склянке.

4-Хлорбутирофенон(II). В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой, капельной воронкой, термометром, газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл воды. Загружают 100 мл высушенного хлорбензола и 60 г безводного AlCl_3 . При охлаждении реакционной массы до 10—15 °С и размешивании по каплям добавляют 42,5 г бутирилхлорида. Массу нагревают до 20 °С и оставляют при 25 °С 2 ч, затем нагревают до 50—55 °С и выдерживают 2 ч.

В колбу для отгонки с водяным паром на 500 мл загружают 150 мл ледяной воды и реакционную массу, выдерживают 30—40 мин, периодически встряхивая. После разложения AlCl_3 содержимое колбы нагревают до 95 °С и отгоняют хлорбензол с водяным паром до отсутствия в погоне капель хлорбензола (объем погона $\approx$ 1 л, продолжительность 3—4 ч). После охлаждения отфильтровывают 4-хлорбутирофенон на воронке Бюхнера. Продукт частично отгоняется с водяным паром и хлорбензолом, его также отфильтровывают и присоединяют к основному количеству 4-хлорбутирофенона. На фильтре осадок тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат на воздухе. Сухой осадок помещают в колбу Клайзена на 150 мл, которую помещают в глицериновую баню с электрообогревом и перегоняют в вакууме, отбирая фракцию, кипящую при 142—146 °С и 2,6—3,4 кПа.

Выход 65,5 г (72 %). Т. пл. 33—36 °С.

4-Аминобутирофенон(III). В стальной автоклав на 250 мл с мешалкой и термометром помещают 45,5 г 4-хлорбутирофенона, 1 г Cu_2Cl_2 (см. синтез 8 б) и 150 мл 30 % раствора NH_4OH . Автоклав закрывают, нагревают до 240 °С и выдерживают при 240—250 °С 5 ч. После этого охлаждают, спускают давление, открывают автоклав и переносят реакционную массу на воронку Бюхнера. Отфильтровывают, тщательно отжимают, промывают ледяной водой (3 раза по 30 мл), тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 31 г (91 %). Светло-желтые кристаллы; т. пл. 93—95 °С.

4-Бутиланилин(IV). Предварительно прокаливают 100 г Na_2SO_4 .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 16,3 г 4-аминобутирофенона, 100 мл триэтиленгликоля или диэтиленгликоля, 15 мл 85 % NH_2NH_2 и 18 г тонкоизмельченного в ступке KOH . При отсутствии продажного 85 % раствора NH_2NH_2 используют соответствующее количество раствора с более низким содержанием NH_2NH_2 , предварительно его сконцентрировав. Для этого в глицериновую баню с электрообогревом поме-

щают колбу Вюрца с прямым холодильником, термометром и алонжем. Загружают раствор NH_2NH_2 , двойное по объему количество ксилола, отгоняют азеотроп ксилола с водой и затем при 118—119°C перегоняют 85 % NH_2NH_2 .

Реакционную массу нагревают при энергичном размешивании до 100°C и выдерживают при 100—105°C 2 ч, заменяют обратный холодильник прямым, нагревают до 195—200°C 2—3 ч и отгоняют образующуюся воду. Прямой холодильник заменяют обратным и выдерживают при 200—205°C 4 ч, охлаждают до 100—120°C и выливают реакцию массу в делительную воронку на 1 л, содержащую 600 мл холодной воды. Амин экстрагируют эфиром (порциями по 150 мл, всего 600 мл). Эфирные растворы 4-бутиланилина собирают в плоскодонную колбу на 1 л и сушат 1 сут безводным Na_2SO_4 . Эфирный раствор фильтруют через складчатый фильтр в колбу Вюрца на 1 л. Колбу Вюрца помещают в водяную баню, собирают прибор для отгонки и отгоняют эфир. Остаток переносят в колбу Клайзена на 50 мл и перегоняют 4-бутиланилин в вакууме при 148—150°C и 3,33 кПа или 110—115° при 0,67 кПа.

Выход 12 г (80 %). Подвижная желтоватая жидкость; $\rho_4^{20} 0,945$

1,4-Бис(4-бутилфениламино)антрахинон(V). Предварительно готовят 400 мл 3 % раствора уксусной кислоты.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 50 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром, капельной воронкой. Вносят 10,5 г 4-бутиланилина и при размешивании за 10—15 мин добавляют 2 мл 27,5 % HCl , 0,2 г H_3BO_3 и 1,2 г хинина (см. синтез 5.2). Содержимое колбы нагревают до 80°C, добавляют постепенно, порциями 0,2 г цинковой пыли. Реакционную массу нагревают до 105—110°C и выдерживают 4 ч, затем отбирают пробу. Растворяют 1—2 капли реакционной массы в 2—3 мл дихлорэтана, раствор должен быть голубовато-зеленым. При достижении положительного результата охлаждают до 80—85°C, в противном случае выдержку продолжают еще 1—2 ч, периодически проверяя окраску раствора с дихлорэтана. К охлажденной до 80—85°C реакционной массе добавляют 40 мл метанола, размешивают 30—40 мин, охлаждают до 25—30°C и отфильтровывают суспензию красителя. На фильтре осадок тщательно отжимают и переносят его в одnogорлую круглодонную колбу на 100 мл с обратным холодильником. Добавляют 40 мл метанола и кипятят на водяной бане 30 мин, охлаждают до 30—40°C и фильтруют. На фильтре осадок тщательно отжимают, дважды промывают метанолом (по 50 мл), затем горячим (80—90°C) 3 % раствором уксусной кислоты (10 раз по 40 мл, а затем ледяной водой (50 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 2 г (80 %). Красно-фиолетовый кристаллический порошок.

1,4-Бис(4-бутил-2-сульфофениламино)антрахинон(VI). Предварительно готовят 20 мл 4,5 % олеума. В водяную баню для на-

гревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 50 мл с мешалкой и термометром. Загружают 15 мл 4,5 % олеума, 1,5 мл конц. H_2SO_4 , размешивают 30 мин, охлаждают до 20—25 °С и добавляют 2 г 1,4-бис(4-бутилфениламино)антрахинона и выдерживают при 20—25 °С 4 ч. Отбирают пробу; если капля сульфомассы полностью растворяется в воде, а дихлорэтановый слой не окрашивается — сульфирование закончено.

Динатриевая соль 1,4-бис(4-бутил-2-сульфофениламино)антрахинона (VII). Предварительно готовят 150 мл 10 % раствора NaCl .

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 250 мл с мешалкой, термометром, и закрепляют его в кольце. Загружают 10,5 г NaCl , 0,2 г Na_2SO_3 и 85 мл воды, при размешивании нагревают до 20—25 °С. Добавляют по каплям в течение 1—2 ч сульфомассу. Затем выдерживают при размешивании 1 ч. Полноту выделения соли красителя проверяют по отсутствию окрашенного вытека на фильтровальной бумаге. При достижении полноты выделения сульфокислоты осадок натриевой соли отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 10 % раствором NaCl (порциями по 25 мл, всего 150 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 90—100 °С.

Выход 3,2 г. R_f 0,25 на хроматографической бумаге (вода) (рис. 5.19, спектр поглощения в воде).

5.20. ЖИРОРАСТВОРИМЫЙ ЯРКО-СИНИЙ АНТРАХИНОНОВЫЙ

1,4-Бис(1,3,5-триметилфениламино)антрахинон

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$

M 472,4

Нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, восстановление $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}-\text{OH}$, аминирование, окисление $\text{C}-\text{OH} \rightarrow \text{C}=\text{O}$

Фиолетовый кристаллический порошок; хорошо растворяется в бензоле, толуоле, дихлорэтане, ацетоне; плохо растворяется в спиртах; в конц. H_2SO_4 образует фиолетовый с синим оттенком раствор; не растворяется в воде. Применяется для окраски пластмасс и органических растворителей.

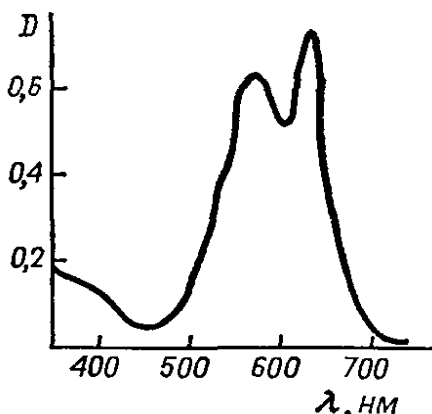
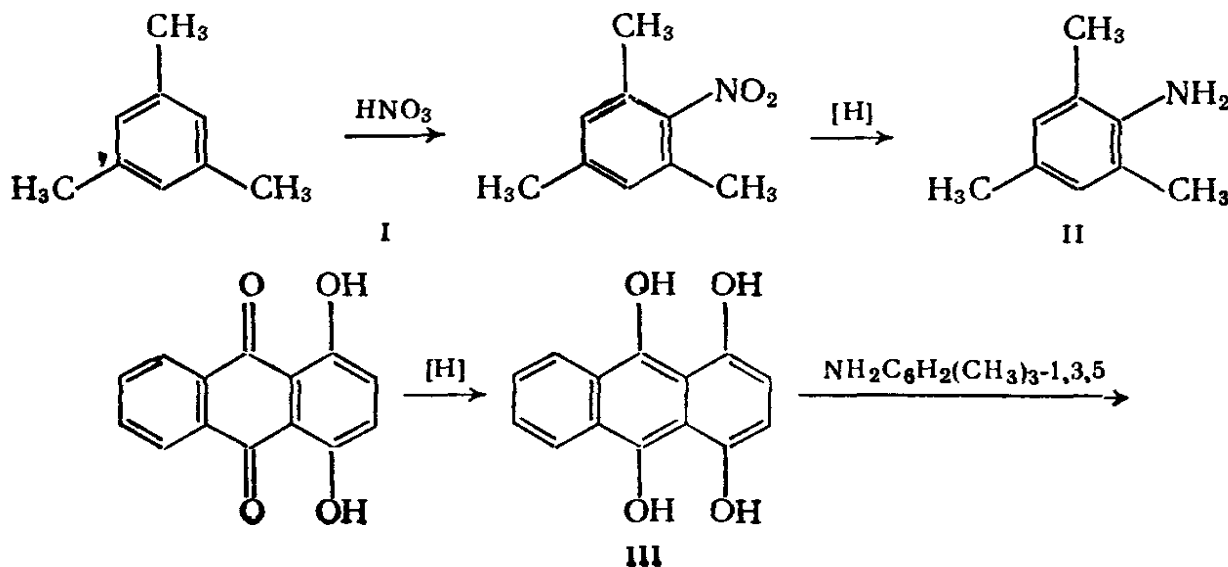
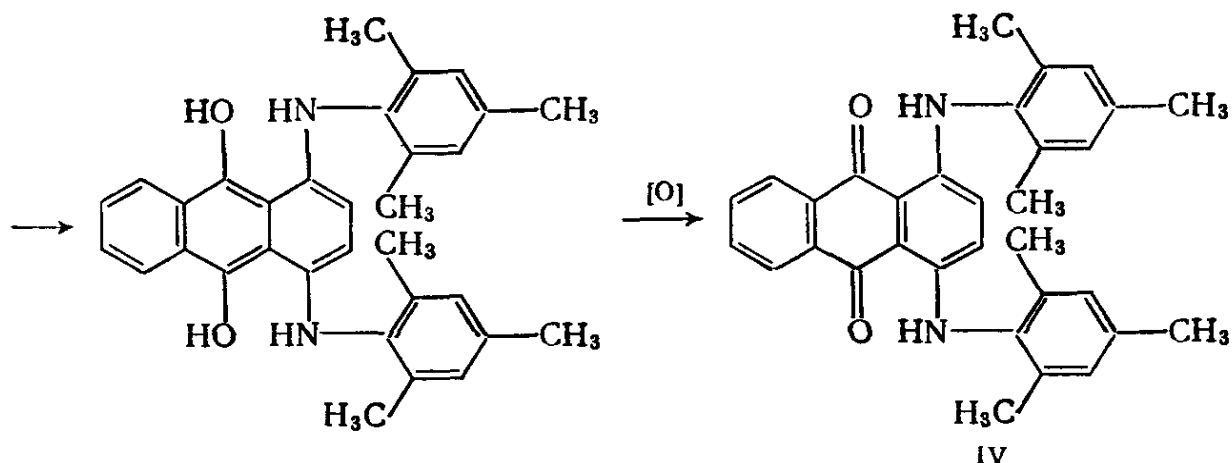


Рис. 5.20.





2-Нитро-1,3,5-триметилбензол (I). Предварительно готовят 800 мл 10 %-ного раствора NaOH.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 116 мл мезитилена и 140 мл уксусного ангидрида. Содержимое колбы охлаждают ледяной водой до 5—10°C и при размешивании начинают добавлять нитрующую смесь: 53 мл HNO₃ (ρ 1,51), 50 мл уксусной кислоты и 50 мл уксусного ангидрида. Температура при нитровании должна быть 15—20°C. Продолжительность загрузки нитрующей смеси 1—1,5 ч. Затем убирают охлаждение и оставляют реакционную массу при комнатной температуре 2 ч, нагревают до 45—50°C, выдерживают 30 мин и охлаждают до 15—20°C.

Стакан на 2 л с мешалкой помещают в баню для охлаждения, закрепляют в кольце. Загружают 1,5 л воды, и при размешивании приливают реакционную массу, размешивают 15—20 мин, добавляют 100 г NaCl, отстаивают 1—1,5 ч и декантируют водный слой. Водный слой экстрагируют 3 раза порциями по 150 мл эфира. Эфирную вытяжку добавляют к слою 2-нитро-1,3,5-триметилбензола. Эфирный раствор помещают в делительную воронку и промывают 10 % раствором NaOH (3—4 раза, порциями по 80 мл) пока реакция среды водной вытяжки не станет явно щелочной по УБ (pH 9—10).

Эфирный раствор помещают в колбу на 700 мл для перегонки с водяным паром. Сначала отгоняют на водной бане эфир, к остатку в колбе добавляют 375 мл приготовленного 10 %-ного раствора NaOH, нагревают до 95°C и отгоняют продукт с водяным паром. Перегонку прекращают, когда погон станет прозрачным и в нем не будет маслянистых капель. Продолжительность перегонки ≈ 5 ч, объем дистиллята ≈ 3,5 л. Осадок собирается на дне приемника. Воду декантируют через бумажный фильтр, если на нем имеются твердые частицы продукта, промывают 25 мл эфира. Эфирные растворы соединяют, помещают в колбу Вюрца на 250 мл и отгоняют эфир на водяной бане. После отгонки эфира заменяют водяной холодильник воздушным и отгоняют продукт, нагревая колбу на металлической бане (сплав Вуда) или на пламени газо-

вой горелки. Продукт перегоняется при 243—250 °С и по охлаждении затвердевает.

Выход 110 г (80 %). Желтоватые призмы; т. пл. 41—42 °С; после кристаллизации из этанола т. пл. 43,5—44 °С; хорошо растворяются в горячем этаноле.

2-Амино-1,3,5-триметилбензол(II, мезидин). Предварительно готовят: а) 15 мл 5 %-ной HCl; б) свежeproкаленный K₂CO₃.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с обратным холодильником, эффективной мешалкой, термометром. Загружают 150 мл воды и, при размешивании, 11,4 г NH₄Cl, 75 г мелкоизмельченной в ступке чугунной стружки, 110 г 2-нитро-1,3,5-триметилбензола. Смесь нагревают до 100—103 °С и при постоянном размешивании порциями загружают 200 г чугунной стружки с такой скоростью, чтобы реакционная масса кипела. Реакционную массу кипятят 3 ч, отбирают пробу на полноту восстановления. Если 1—2 капли реакционной смеси растворяются в 10 мл 5 %-ной HCl, реакция считается законченной. В противном случае кипячение продолжают еще 1 ч и отбирают пробу. При положительном результате реакционную массу переносят в колбу на 1 л для перегонки с водяным паром, нагревают до 95 °С и пропускают водяной пар. Конец перегонки определяют по отсутствию маслянистых пятен в погоне. Продолжительность перегонки 3—5 ч. Погоны мезидина отстаивают 2—3 ч в делительной воронке, отделяют органический слой в коническую колбу на 150 мл, высушивают 10—15 ч прокаленным K₂CO₃ (10—20 г). Затем фильтруют через складчатый фильтр в колбу Кляйзена на 150 мл, помещенную в глицериновую баню с электрообогревом. Продукт перегоняют в вакууме при 139—141 °С и 13,3 кПа или 119—121 °С при 2,7 кПа.

Выход 81 г (90 %). Желтоватая маслянистая жидкость; т. кип. 232 °С при 101,3 кПа; $\rho_4^{20} 0,9642$; $n_D^{20} 1,5518$.

1,4,9,10-Тетрагидроксиантрацен(III) (лейкохинизарин). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Вносят 250 мл воды, 18 г Na₂CO₃ и 16 г хинизарина (см. синтез 5.2). Смесь нагревают до 95—98 °С и выдерживают 4 ч до образования фиолетовых игольчатых кристаллов (наблюдают под микроскопом). Если такие кристаллы не образовались, выдержку продолжают еще 1 ч. При положительном результате анализа реакционную смесь охлаждают до 70—72 °С и добавляют 9,4 г Na₂S₂O₄. При этой температуре и размешивании выдерживают реакционную массу 5 ч до исчезновения фиолетовых кристаллов (наблюдают под микроскопом). Отфильтровывают осадок, отжимают и промывают горячей (50—60 °С) водой (порциями по 50 мл, всего 750 мл) до нейтральной реакции фильтра по БЖБ, отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе над P₂O₅.

Выход 15 г (95 %). Желтые иглы; т. пл. 130—136 °С; после кристаллизации из этанола т. пл. 155—156 °С; хорошо растворяются в этаноле, ледяной уксусной кислоте.

1,4-Бис(1,3,5-триметилфениламино)антрахинон(IV). Предварительно готовят 350 мл 1 %-ной уксусной кислоты.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с прямым холодильником, термометром, мешалкой, стеклянной трубкой для подвода аргона. Загружают 80 г мезидина, 70 г конц. HCl, размешивают 10—15 мин, вытесняют из колбы воздух аргоном и добавляют в атмосфере инертного газа (см синтез 2.4) 3,5 г хинизарина, 4,8 г H_3BO_3 и 10,2 лейкохинизарина(III). Реакционную массу нагревают до 135—140°C и выдерживают 10 ч для отгонки воды. Прямой холодильник заменяют обратным, нагревают до 145—150°C и выдерживают 3 ч. Затем прекращают подачу инертного газа, охлаждают до 70—75°C и при размешивании добавляют 120 мл метанола, предварительно нагретого до 50—60°C, 8 г NaOH и выдерживают 20—30 мин. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают.

В водяную баню для нагревания помещают одnogорлую круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой. В колбу переносят осадок с фильтра, добавляют 120 мл метанола и кипятят 25—30 мин. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 40 мл горячего (50—55°C) метанола и затем 350 мл горячего (60—70°C) 1 %-ного раствора уксусной кислоты (порциями по 50 мл) и холодной водой (3 порциями по 50 мл), тщательно отжимают и сушат при 90—100°C.

Выход 19 г (72 %). Т. пл. 240—243°C (хлороформ); R_f 0,58 на силуфоле (рис. 5.20, спектр поглощения в этаноле).

5.21. КИСЛОТНЫЙ ЯРКО-СИНИЙ АНТРАХИНОНОВЫЙ

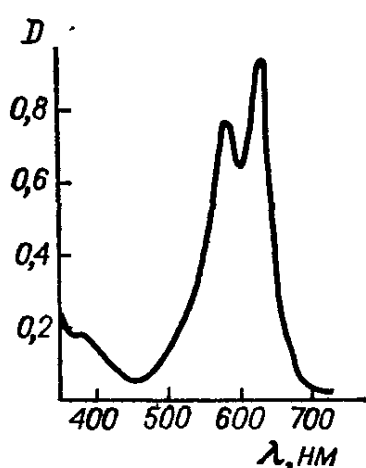


Рис. 5.21.

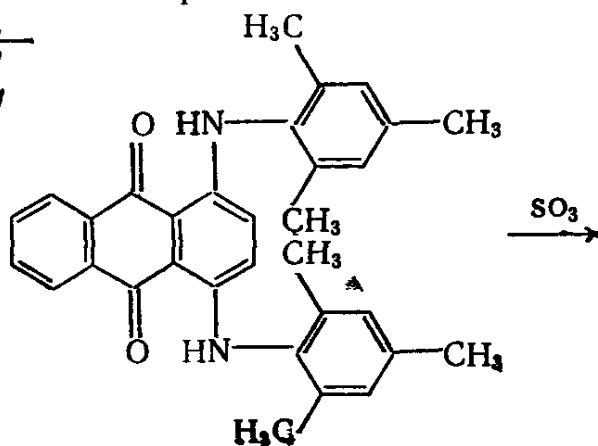
Динатриевая соль 1,4-бис(6-сульфо-1,3,5-триметилфениламино)антрахинона

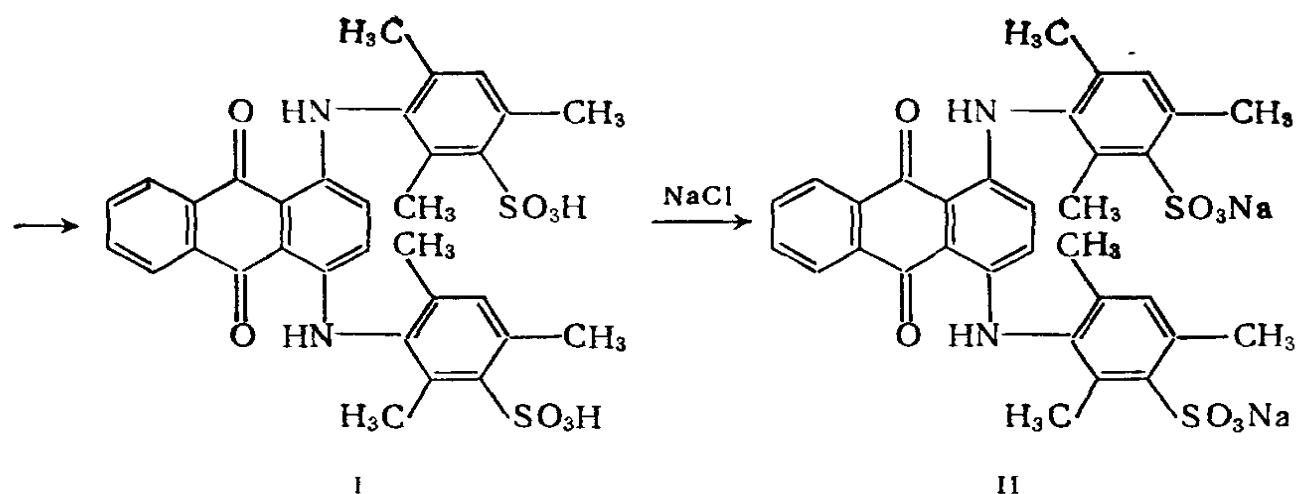
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$

M 678,7

Сульфирование

Темно-синий порошок; хорошо растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 и 20 % KOH образует синие растворы; не растворяется в органических растворителях; в растворе NaCl с содержанием более 12 % Применяется для крашения шерсти, натурального шелка, капрона.





1,4-Бис(6-сульфо-1,3,5-триметилфениламино) антрахинон (I).

Предварительно готовят 85 мл 1,5 % олеума.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл, снабженную обратным холодильником с системой для подводки аргона (см. синтез 2.5), мешалкой, термометром. Загружают 70 мл 1,5 % олеума и нагревают до 25—30°C, вытесняют из колбы воздух аргоном и при размешивании порциями добавляют 12,7 г 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино)антрахинона (см. синтез 5.20). Реакционную массу выдерживают при 25—30°C и отбирают пробу 1—2 капли на 10 мл воды для определения конца сульфирования. Реакцию считают законченной, если проба полностью растворилась в воде, а также в случае отсутствия окраски дихлорэтанового слоя при добавлении 3—5 мл дихлорэтана к раствору сульфомассы. Если основание красителя еще присутствует, добавляют 12 мл 1,5 % олеума и выдерживают 1 ч. При положительном результате анализа реакционную массу охлаждают до 20°C.

Динатриевая соль 1,4-бис(6-сульфо-1,3,5-триметилфениламино)-антрахинона (II). Предварительно готовят: а) 1700 мл 17 %-ного раствора NaCl; б) 100 мл 0,001 % раствора NaCl.

Стакан на 1 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню для нагревания и закрепляют в кольце. Загружают 38 г NaCl, 620 мл воды и при размешивании нагревают до 50—55°C. При этой температуре, не допуская ее повышения выше 80°C, добавляют постепенно сульфомассу. Размешивают 30 мин, охлаждают до 20—25°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, отжимают, промывают 17 % раствором NaCl (порциями по 50 мл) до pH фильтрата ≈ 3 по УБ. Осадок красителя сушат при 100—110°C.

Выход 22 г. R_f 0,69 на хроматографической бумаге (0,001 % раствор NaCl) (рис. 5.21, спектр поглощения в воде).

5.22. ХРОМОВЫЙ СИНЕ-ЧЕРНЫЙ АНТРАХИНОНОВЫЙ С

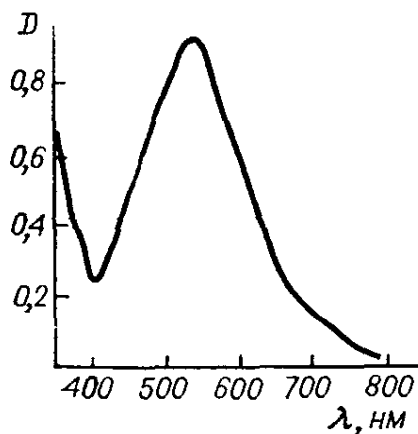
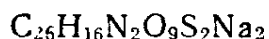


Рис. 5.22.

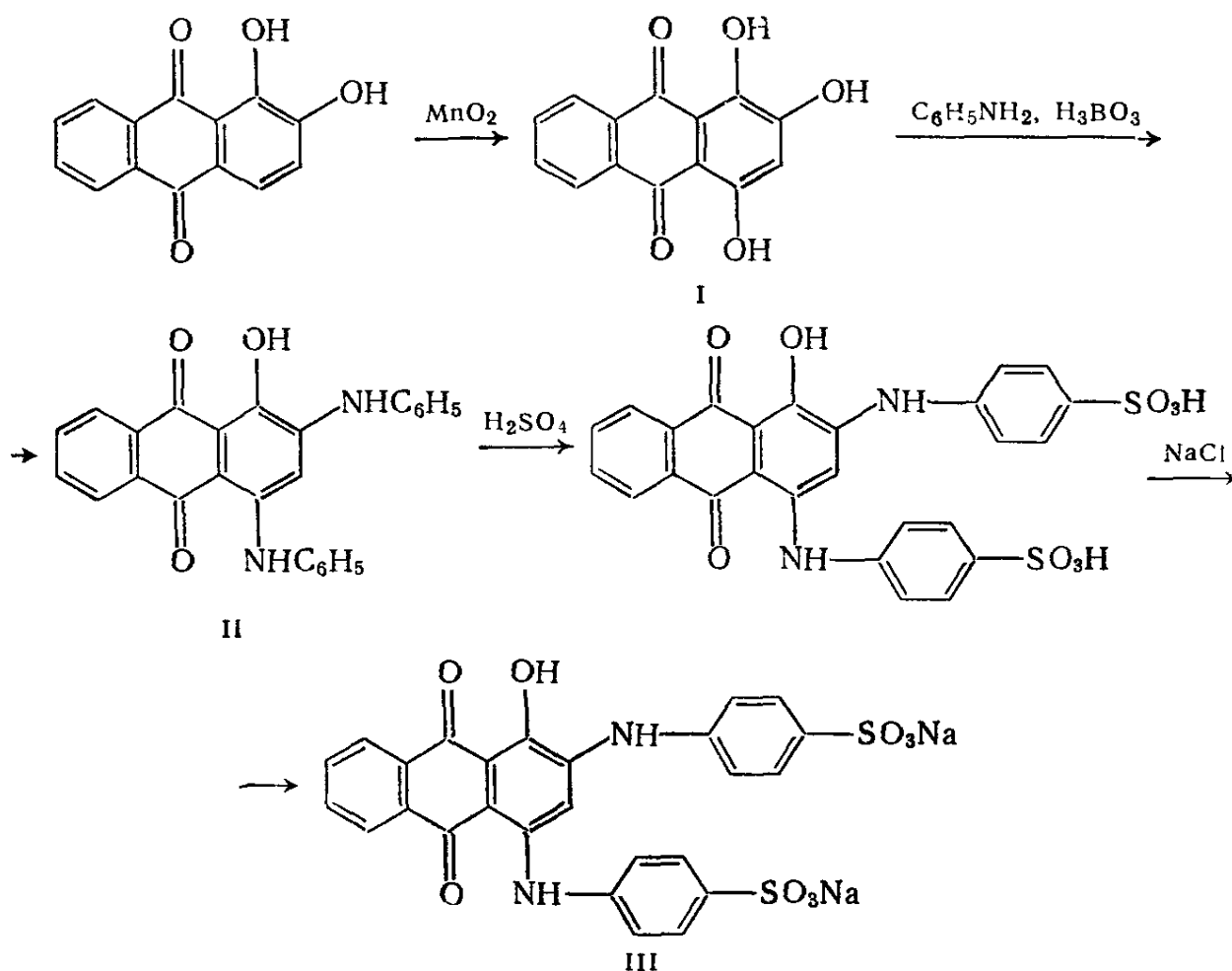
Динатриевая соль 1-гидрокси-2,4 бис(4-сульфофенил-амино) антрахинона



M 610,5

Окисление, аминирование, сульфирование.

Черный кристаллический порошок; растворяется в воде с темно-фиолетовым окрашиванием; в конц. H_2SO_4 образует фиолетовый раствор; в 20 % KOH — фиолетовый раствор с красноватым оттенком. Применяется для крашения шерстяных тканей с хромовой протравой в серый и сине-черный цвет.



1,2,4-Тригидроксиантрахинон (I, пурпурин). Предварительно готовят в стакане, снабженном мешалкой, суспензию 11,8 г MnO_2 (пиролюзита) в 20 мл H_2SO_4 .

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром, стеклянной трубкой для подвода аргона. Загружают 51 мл конц. H_2SO_4 , вытесняют воздух аргоном и при размешивании в течение 1 ч добавляют 12 г 1,2-дигидроксиантрахинона (см. синтез 5.14) небольшими порциями в атмосфере аргона. Температура реакционной массы поднимается до 35—50°C. После растворения 1,2-дигидро-

ксиантрахинона реакционную массу охлаждают до 25—30°C и прибавляют около 3 ч суспензию MnO_2 в H_2SO_4 , не допуская превышения температуры выше 40°C, размешивают при 35—40°C 1 ч и затем охлаждают до 20—25°C.

В водяную баню для нагревания помещают закрепленный в кольце стакан на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 200 мл воды, 5 мл 36 % раствора NaHSO_3 и затем приливают реакционную массу с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 70°C. Суспензию размешивают 2 ч, добавляют 85 мл воды, охлаждают до 25—30°C, отфильтровывают на воронке Бюхнера пурпурин, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 1,5 л) до нейтральной реакции фильтра по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 75—85°C.

Выход 11,2 г (87 %). Темно-красные иглы; т. пл. 245—249°C; из разбавленного этанола кристаллизуется с одной молекулой воды в виде оранжево-красных игл; т. пл. 257—259°C; хорошо растворяется в ледяной уксусной кислоте, в горячем этаноле, бензоле.

Борат 1-гидрокси-2,4-бисфениламиноантрахинона (II). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 59 мл анилина, 11 г 1,2,4-тригидроксиантрахинона и 4 г H_3BO_3 . Смесь нагревают при размешивании до 130°C и выдерживают при 130—145°C 3 ч. Содержимое колбы охлаждают до 90°C, добавляют 0,7 г Na_2CO_3 и размешивают 30 мин, выливают в колбу Вюрца на 100 мл, собирают установку для отгонки под вакуумом (с помощью водоструйного насоса). На глицериновой бане отгоняют анилин при 80—100°C и 2,7—4 кПа. Остаток помещают в чашку Петри и хранят в вакуум-экзикаторе.

Выход 17 г. Темно-коричневый порошок; продукт не плавится до 250°C.

Динатриевая соль 1-гидрокси-2,4-бис(4-сульфофениламино)антрахинона (III). Предварительно готовят: а) 2 л 7 %-ного раствора NaCl ; б) 45 мл моногидрата.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 40 мл моногидрата и при размешивании небольшими порциями добавляют 17 г бората 1-гидрокси-2,4-бисфениламиноантрахинона (II) так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 40°C. Продолжительность загрузки 1 ч. Нагревают до 45°C и выдерживают 1—2 ч до конца сульфирования. Конец сульфирования определяют по отсутствию окраски при растворении 1—2 капель сульфомассы в 5—10 мл горячей воды с 1—2 мл 25 % раствора NH_4OH . Реакционную массу охлаждают до 15—20°C.

В водяную баню помещают стакан на 500 мл с мешалкой и термометром, закрепляют его в кольце. Загружают 28 г NaCl и 330 мл воды, размешивают 10—15 мин и затем осторожно

приливают сульфомассу в течение 30—40 мин. Суспензию размешивают 30 мин, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре осадок отжимают, промывают 7 % раствором NaCl, порциями по 50 мл, до нейтральной реакции фильтрата по БК, снова отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100 °С.

Выход 24—25 г (91—95 %); R_f 0,7 на силуфол (4 мл метанола — 0,01 мл 10 % раствора NaOH) (рис. 5.22, спектр поглощения в воде).

5.23. ЖИРОРАСТВОРИМЫЙ ЗЕЛЕНый АНТРАХИНОНОВЫЙ Ж

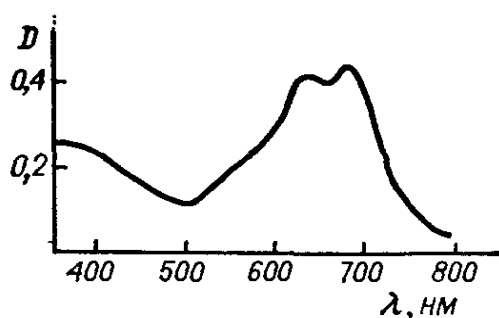


Рис. 5.23

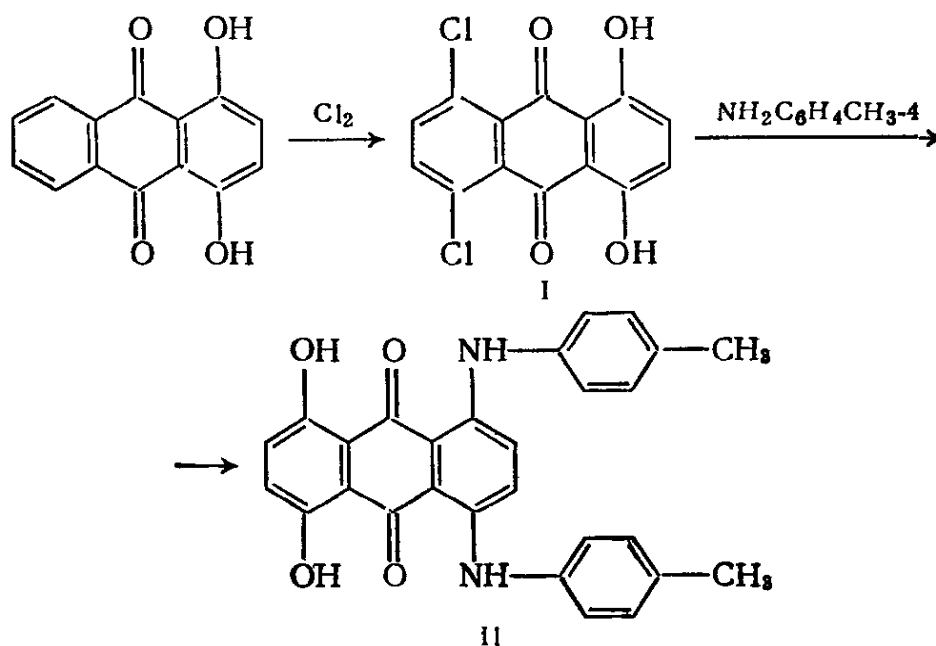
5,8-Дигидрокси-1,4-бис(4-толиламино)антрахинон

$C_{28}H_{22}N_2O_4$

M 450,5

Хлорирование, аминирование.

Кристаллический порошок от темно-фиолетового до темно-зеленого цвета; растворяется в бензоле, толуоле, нитробензоле, пиридине, диметилформамиде; в конц. H_2SO_4 образует синий раствор; не растворяется в воде. Применяется для окраски органических растворителей, полистирола, сополимеров стирола, полиметилметакрилата и полиамидов.



1,4-Дигидрокси-5,8-дихлорантрахинон (I, 5,8-дихлорхинизарин). Предварительно готовят: а) хроматографическую бумагу, пропитанную 2 % этанольным раствором 1-бромнафталина — бумагу после пропитки сушат на воздухе и хранят в эксикаторе; б) элюент 20 мл 85 %-ной муравьиной, 24 мл ледяной уксусной кислоты и 110 мл воды.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с барботером, термометром, мешалкой с затвором, газоотводной трубкой, соединенной с помощью резинового шланга с поглотительной склянкой на 500 мл, содержащей 300 мл 25 % раствора NaOH. Вносят 32 г 65 %-ного олеума

и 110 мл ClSO_3H , охлаждают смесь ледяной водой до $7-10^\circ\text{C}$ и при размешивании осторожно добавляют 11,3 г H_3BO_3 так, чтобы температура не поднималась выше $8-10^\circ\text{C}$. Затем в колбу добавляют 20 г хинизарина (см. синтез 5.2) и 0,8 г I_2 . Реакционную колбу взвешивают, нагревают до $67-70^\circ\text{C}$ и при этой температуре и размешивании пропускают Cl_2 (см. синтез 2.6) 103—160 г по изменению массы со скоростью 12—16 г/ч. Общая продолжительность хлорирования 8—9 ч. Через 8 ч хлорирования отбирают пробу для определения конца реакции: 1—2 капли реакционной массы растворяют в 10 мл толуола, капилляром наносят полученный раствор на приготовленную бумагу и затем проявляют смесью уксусной, муравьиной кислот и воды в соотношении 1:1:4,5. Оранжевая полоса с R_f 0,37 свидетельствует о наличии еще хинизарина, розовая — с R_f 0,14 относится к 5,8-дихлорхинизарину. При получении положительного анализа — отсутствие хинизарина или наличие его следов — реакционную массу охлаждают до $20-25^\circ\text{C}$. Непрореагировавшие Cl_2 , HCl поглощаются раствором NaOH .

В баню для охлаждения помещают стакан на 800 мл с мешалкой и термометром, закрепленный в кольце. Загружают 350 мл воды, охлаждают до $1-2^\circ\text{C}$ и при этой температуре медленно добавляют реакционную массу, не допуская повышения температуры выше 20°C . Полученную суспензию размешивают 2 ч при $15-20^\circ\text{C}$ и отфильтровывают на воронке Бюхнера 5,8-дихлорхинизарин. Осадок отжимают, промывают горячей ($75-85^\circ\text{C}$) водой (порциями по 100 мл, всего $\approx 2,5$ л) до нейтральной реакции промывных вод по БК, снова отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при $100-110^\circ\text{C}$.

Выход 23 г (89 %). Т. пл. $244-250^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из толуола т. пл. $280-282^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в диметилформамиде, хлороформе; растворяется в бензоле, толуоле; не растворяется в воде.

5,8-Дигидрокси-1,4-бис(4-толиламино)антрахинон (II). Предварительно готовят безводный ацетат калия — расплавляют на песчаной бане в фарфоровой чашке 12 г кристаллического ацетата калия, охлаждают до $40-50^\circ\text{C}$, измельчают в ступке и хранят в вакуум-эксикаторе.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с прямым холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 100 г 4-толуидина (см. синтез 4.1), нагревают до $120-125^\circ\text{C}$ и отгоняют из него воду. После окончания отгонки охлаждают до $60-65^\circ\text{C}$, добавляют 13,2 г безводного 5,8-дихлорхинизарина и 7,6 г безводного ацетата калия и нагревают при размешивании до 150°C , выдерживают смесь 1 ч с прямым холодильником, погон отбрасывают, затем заменяют прямой холодильник обратным, и выдерживают реакционную массу при $155-160^\circ\text{C}$ 7 ч, охлаждают до 70°C , добавляют 100 мл метанола для осаждения основания красителя, размешивают 1 ч и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок.

В водяную баню с электрообогревом помещают двухгорлую круглодонную колбу на 100 мл с обратным холодильником и мешалкой. Загружают 50 мл метанола и пасту красителя с фильтра, при кипении метанола размешивают 30 мин и, не охлаждая, отфильтровывают осадок (операцию повторяют дважды). Осадок на фильтре многократно промывают теплым ($\approx 40^\circ\text{C}$) метанолом (по 20 мл, всего 800 мл) до получения слабоокрашенного синезеленого фильтрата. Затем промывают горячей ($85\text{--}90^\circ\text{C}$) водой (3—4 порции, по 30 мл), помещают в чашку Петри и сушат при $80\text{--}90^\circ\text{C}$.

Выход 14 г (72,8 %). Т. пл. $309\text{--}311^\circ\text{C}$; R_f 0,53 на силуфол (хлороформ) (рис. 5.23, спектр поглощения в этаноле).

5.24. ХРОМОВЫЙ ЗЕЛЕНый АНТРАХИНОНОВЫЙ 2Ж

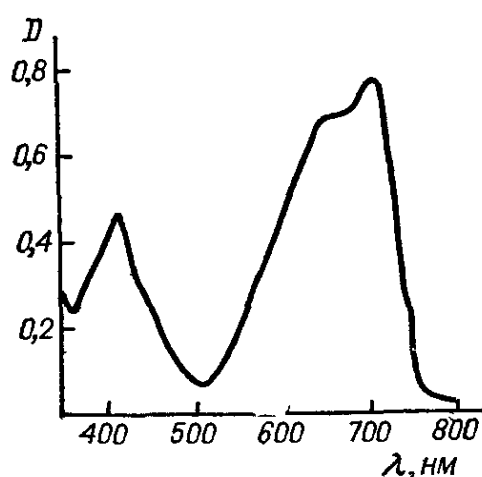


Рис. 5.24.

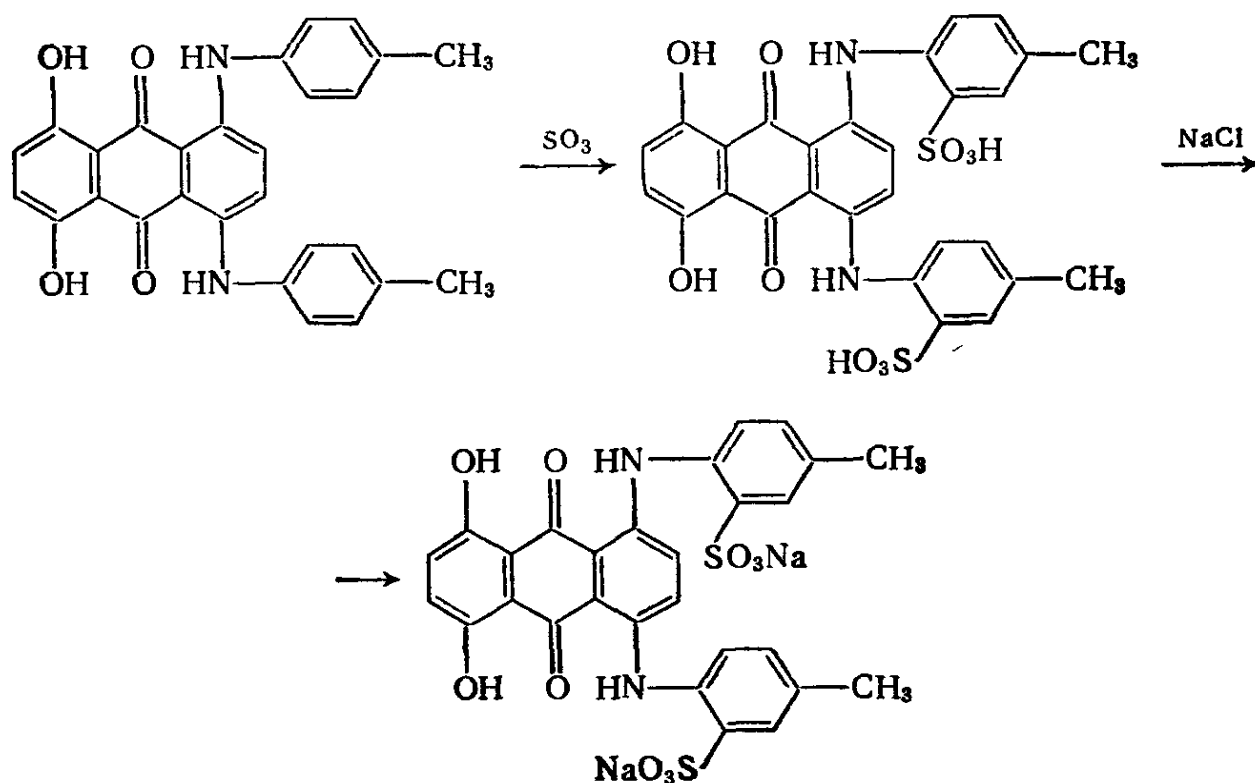
Динатриевая соль 5,8-дигидрокси-1,4-бис(2-сульфо-4-толиламино)антрахинон

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Na}_2$

M 654,6

Сульфирование

Темно-зеленый порошок; хорошо растворяется в воде; в конц. H_2SO_4 образует зеленый раствор, в 20 % KOH — голубой с зеленоватым оттенком. Применяется для крашения шерсти с хромовой протравой.



Предварительно готовят: а) 45 мл 2 %-ного олеума; б) 3,5 л 22 %-ного раствора NaCl.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой и термометром. Загружают 41 мл 2 %-ного олеума и при 20°C при размешивании добавляют небольшими порциями в течение 1—2 ч 13,6 г 5,8-дигидрокси-1,4-ди(4-толуидино)антрахинона, не допуская повышения температуры выше 30°C. Смесь выдерживают 3 ч при 30—35°C и проверяют на полноту сульфирования. Реакция считается законченной, если отсутствует непрореагировавшее основание красителя: 1—2 капли сульфомассы дают бесцветный раствор в 5 мл хлороформа. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. При положительном результате анализа реакционную массу охлаждают до 20°C.

Закрепленный в кольцо стакан на 1 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню. Загружают 650 мл воды, 150 г NaCl, 5,3 г Na₂SO₃, размешивают 20—30 мин до полного растворения и затем осторожно приливают сульфомассу с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 50°C. Суспензию размешивают еще 1 ч, охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок. На фильтре осадок отжимают, промывают 22 % раствором NaCl до слабокислой реакции фильтрата по БК (порциями по 60 мл, всего 3,5 л), снова отжимают и сушат при 80—90°C.

Выход 19 г (96 %) сырого красителя. R_f 0,47 на хроматографической бумаге (0,001 % раствор NaOH) (рис. 5.24, спектр поглощения в воде).

5.25. КУБОВЫЙ ЖЕЛТЫЙ 3X

Бейзо[5,6]индоло[3,2,1-*de*]бейзо[1,2]изотиазоло[4,3-*ab*]-1,4-феназин-11,16-дион-9,9-диоксид

C₂₆H₁₁N₃O₄S

M 461

Хлорирование, гетероциклизация, нитрозирование, гетероциклизация, окисление CH → CO, хлорирование, гетероциклизация.

Светло-коричневый или зеленовато-желтый кристаллический порошок или паста; в конц. H₂SO₄ образует ярко-красный раствор; с раствором Na₂S₂O₄ в разбавленной щелочи — куб коричневого цвета. Применяется для крашения хлопчатобумажных тканей, приготовления пасты для печати.

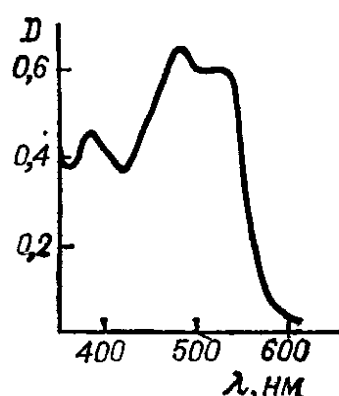
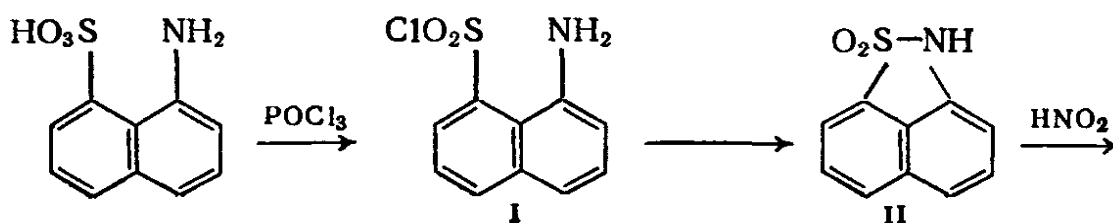
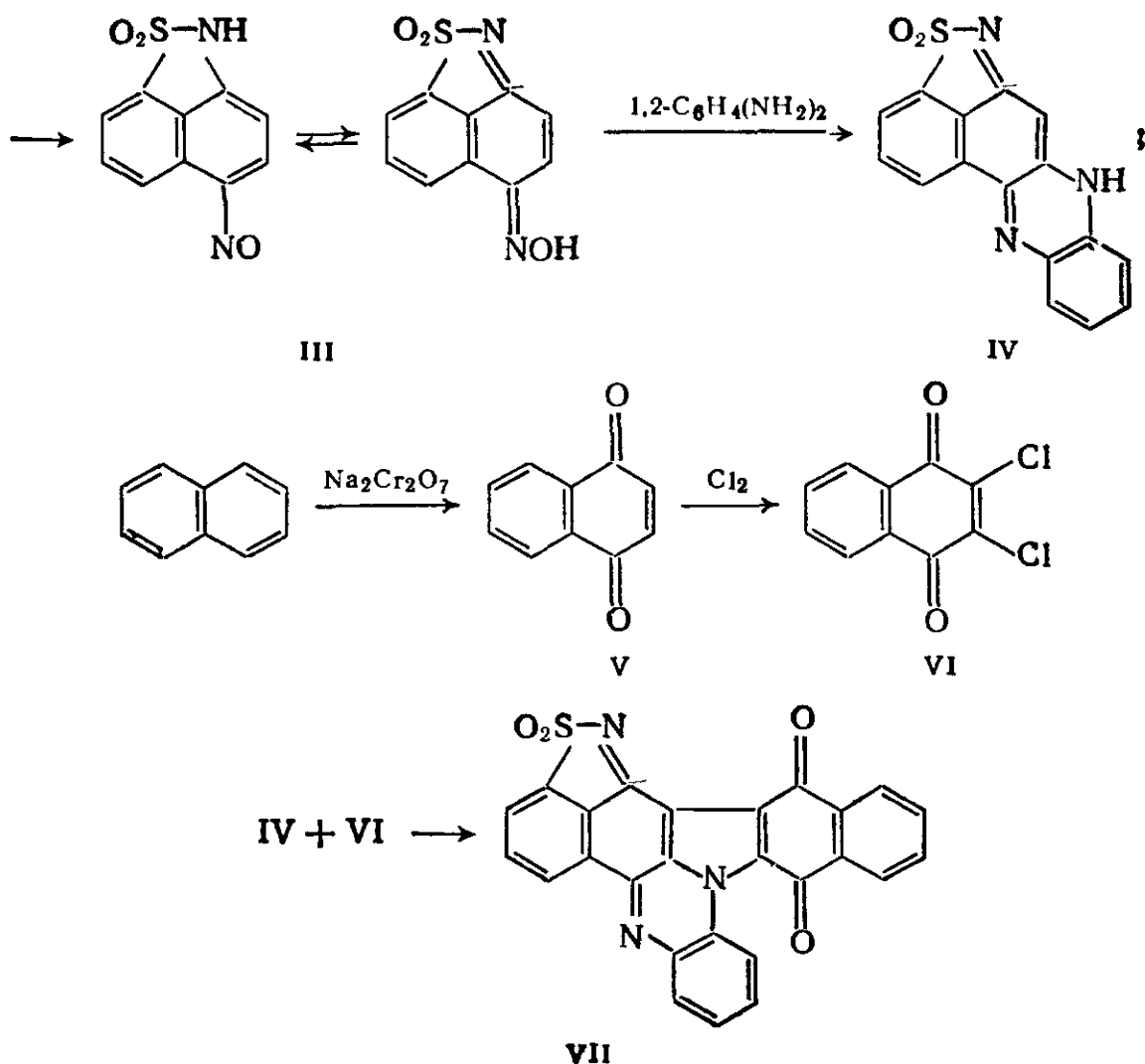


Рис. 5.25.





1,8-Нафтосульфтам(II). Предварительно готовят 30 мл 40 % H_2SO_4 .

В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу с прямым холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой с длинной стеклянной трубкой. Загружают 45 мл нитробензола, при размешивании добавляют 9,4 г 8-аминонафталин-1-сульфо кислоты (см. синтез 2.3), 3 г NaCl и нагревают до $140^\circ C$, при этом отгоняется вода. После отгонки прямой холодильник заменяют обратным с газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл воды; под слой жидкости вводят 4,4 г $POCl_3$. При $140-145^\circ C$ реакционную массу выдерживают 10 ч. К концу выдержки масса становится почти черного цвета. Ее охлаждают до $90-100^\circ C$ и выливают в колбу на 250 мл для отгонки с водяным паром. В колбу загружают 40 г NaOH и 60 мл воды. Контролируют pH среды, значение pH должно быть 7,5—8,5 по УБ. Реакционную массу нагревают до $95^\circ C$ и пропускают водяной пар. Отгонку нитробензола ведут до полного исчезновения последнего в погоне (продолжительность отгонки 2—3 ч, объем погона ≈ 500 мл).

В водяную баню для нагревания помещают фарфоровый стакан на 150 мл с мешалкой, закрепляют его в кольце. Загружают 10 мл 40 % H_2SO_4 , переносят остаток из колбы после отгонки нитробензола. Среда должна быть слабокислой по БК (рН 3—4). При необходимости добавляют соответствующее количество 40 % H_2SO_4 . Затем суспензию охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают на воронке Бюхнера 1,8-нафтосультам. На фильтре осадок отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции фильтра по БК, переносят в чашку Петри и сушат при 60—70 °С.

Выход 7,1 г (82 %). Иглы; т. пл. 168—169 °С; после кристаллизации из этанола т. пл. 177—178 °С; R_f 0,34 на силуфол (3 % раствор NaCl); хорошо растворяется в эфире, этаноле, горячей воде; растворяется в бензоле, ледяной уксусной кислоте, хлороформе.

5-Нитрозо-1,8-нафтосультам (III). Предварительно готовят: а) раствор 3,1 г NaNO_2 в 15 мл воды; б) 10 мл 40 % H_2SO_4 ; в) 20 мл 10 %-ного NaOH .

В водяную баню для нагревания помещают фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой со стеклянной трубкой для ввода под слой жидкости. Загружают 150 мл воды, нагревают до 35 °С и при размешивании добавляют 7,1 г 1,8-нафтосультама и затем порциями 1,4 г NaOH до слабой щелочной реакции (рН 7,5—8). Загружают раствор NaNO_2 и затем по каплям под слой жидкости добавляют 8,3 мл 40 % H_2SO_4 при 33—35 °С в течение 2 ч. Периодически проверяют кислотность среды и наличие HNO_2 по ИКБ. После окончания загрузки H_2SO_4 среда должна быть слабокислой по БК. Выдерживают 1 ч при 30—35 °С и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок. На фильтре осадок отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 70—80 °С.

Выход 8 г (87 %). Желтоватый порошок; т. пл. 258—261 °С; R_f 0,25 на силуфол (изопропанол : четыреххлористый углерод = 1 : 2).

Бензо[1,2]изотиазоло[4,3-ab]-1,4-феназин-9,9-диоксид (IV).

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником с газообразной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл воды, мешалкой и термометром. Загружают 30 мл воды, 4,2 г 1,2-фенилендиамина (см. синтез 9.1) и при размешивании нагревают до 95 °С, выдерживают 30 мин, добавляют 30,6 Na_2CO_3 , 40 мл воды и 8 г 5-нитрозо-1,8-нафтосультама. Выделяющийся NH_3 поглощается водой в поглотительной склянке. При 88—92 °С реакционную массу оставляют на 5 ч. Затем добавляют 11,4 г NaOH и 20 мл воды, выдерживают 30 мин и проверяют рН среды, которая должна быть щелочной по УБ. В случае необходимости добавляют еще 0,1—0,5 г NaOH . К реакционной массе порциями добавляют 11,5 г NaCl , охлаждают до 20—25 °С,

размешивают 1—1,5 ч, отфильтровывают осадок натриевой соли соединения(IV). На фильтре осадок отжимают, промывают 15 мл 10 % раствора NaOH.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 100 мл воды и пасту натриевой соли соединения(IV), нагревают при размешивании до полного растворения при 90—95 °С, добавляют 12 г тонкоизмельченного в ступке и просеянного CaCO_3 , выдерживают 30 мин и отфильтровывают. На фильтре осадок отжимают, промывают 25—30 мл горячей (50—60 °С) воды, снова отжимают. Промывные воды присоединяют к фильтрату.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 50 мл воды, 2,8 г конц. H_2SO_4 , размешивают и по каплям добавляют фильтрат — водный раствор натриевой соли соединения(IV) с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 50 °С. В конце выделения бензо[1,2]изотиазоло[4,3-*ab*]-1,4-феназин-9,9-диоксида среда должна быть слабокислой по УБ (рН 3—4). Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают горячей (50—60 °С) водой (порциями по 25 мл, всего 150 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ, переносят в чашку Петри и сушат при 60—70 °С.

Выход 6,5 г (61 %). Темно-красный кристаллический порошок; не плавится до 370 °С.

1,4-Нафтохинон(V). Предварительно готовят раствор 165 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 110 мл воды.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1,5 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 38 г нафталина, 100 мл раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и нагревают при размешивании до 65 °С. После расплавления нафталина добавляют 2—3 мл некаля и 90 мл раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, охлаждают до 60 °С и при энергичном перемешивании и температуре не выше 65 °С по каплям добавляют 140 мл конц. H_2SO_4 в течение 1 ч. Реакционную массу выдерживают при этой температуре 2 ч, разбавляют 400 мл воды, охлаждают до 20—25 °С и отфильтровывают 1,4-нафтохинон на воронке Бюхнера через стеклоткань. На фильтре тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 300 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 50—60 °С.

Выход 24 г (51 %). Желтые иглы; т. пл. 124—125 °С; после кристаллизации из этанола т. пл. 127—128 °С; хорошо растворяется в эфире, бензоле, хлороформе; растворяется в этаноле, ледяной уксусной кислоте; не растворяется в воде, петролейном эфире.

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон(VI). В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с барботером, обратным холодильником с газоотводной трубкой (соединенной с поглотительной склянкой, содержащей

200 мл 10 %-ного раствора NaOH), термометром и мешалкой с затвором. Загружают 90 мл безводного нитробензола, 20 г 1,4-нафтохинона, 0,3 г порошкового железа. Колбу взвешивают и начинают пропускать Cl_2 (см. синтез 2.6) со скоростью 5—6 г/ч (всего 40 г по увеличению массы). Температура при хлорировании должна постепенно повышаться с 20°C до 30—35°C за 2 ч, через 2—4 ч до 40—45°C, через 6 ч до 65—70°C и через 8 ч до 94—96°C. Хлорирование заканчивается, когда температура плавления выделенного из пробы реакционной массы продукта достигает 190—192°C. Для определения ее 1—2 мл реакционной массы охлаждают, фильтруют. Осадок на фильтре промывают бензолом, а затем петролейным эфиром.

Реакционную массу охлаждают до 20—25°C, пропускают аргон или азот для удаления Cl_2 и HCl и отфильтровывают осадок. На фильтре осадок отжимают, промывают бензолом (2 порциями по 20—30 мл), затем петролейным эфиром (100 мл).

Выход 22 г (77 %). Желтые иглы; т. пл. 190—192°C; после перекристаллизации из этанола т. пл. 193—193,5°C; хорошо растворяется в горячем этаноле; растворяется в эфире; не растворяется в воде, петролейном эфире.

Бензо[5,6]индоло[3,2,1-de]бензо[1,2]изотиазоло[4,3-ab]-1,4-феназин-11,16-дион-9,9-диоксид (VII). Предварительно готовят: а) 30 мл моногидрата; б) 30 мл 80 %-ной H_2SO_4 .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром. Загружают 50 мл безводного нитробензола, 4,1 г 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона и при размешивании 3,1 г сухого K_2CO_3 . Затем добавляют 6,4 г сухого бензо[1,2]изотиазоло[4,3-ab]-1,4-феназин-9,9-диооксида (IV) и нагревают до 168—170°C. При этой температуре реакционную массу выдерживают 3 ч. Охлаждают до 30—35°C и отфильтровывают осадок. На фильтре его тщательно отжимают, промывают 40 мл нитробензола, снова отжимают. В колбу для отгонки с водяным паром на 250 мл загружают 50 мл нитробензола, 110 мл воды, 1 г NaOH, 0,1 мл ализаринового масла, переносят осадок с фильтра, нагревают до 95°C и пропускают водяной пар до исчезновения нитробензола в погоне (объем ≈ 1 л, продолжительность отгонки 2—3 ч). Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают горячей (60—70°C) водой (порциями по 20 мл, всего 100 мл), переносят в чашку Петри и сушат при 60—70°C.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 27 мл моногидрата и при размешивании сухой осадок красителя. Размешивают при 30°C до полного растворения красителя (3—4 ч), добавляют 12,6 мл воды с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 80°C. После чего охлаждают до 30°C, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром. На фильтре осадок отжимают, промывают 29 мл 80 % H_2SO_4 , тщательно отжимают.

В стакан на 250 мл с мешалкой помещают 140 мл воды и при размешивании вносят порциями пасту красителя с фильтра, размешивают 10—15 мин и отфильтровывают. Осадок отжимают, промывают холодной водой (порциями по 25 мл, всего 200 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ, переносят в чашку Петри и сушат при 80—85 °С.

Выход 4,8 г (58 %). Светло-коричневый порошок; R_f 0,32 на силуфоле (хлороформ, растворитель — диметилформамид при нагревании) (рис. 5.25, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.26. КУБОВЫЙ БИРЮЗОВЫЙ ЗХ

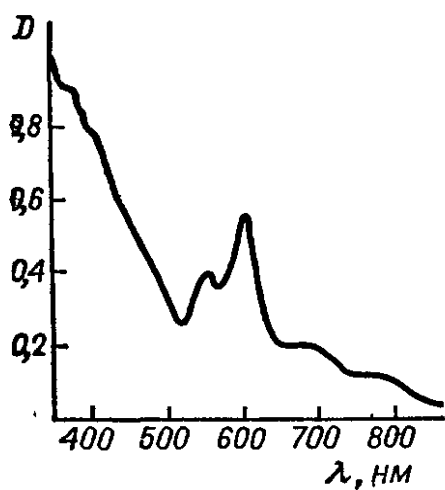


Рис. 5.26.

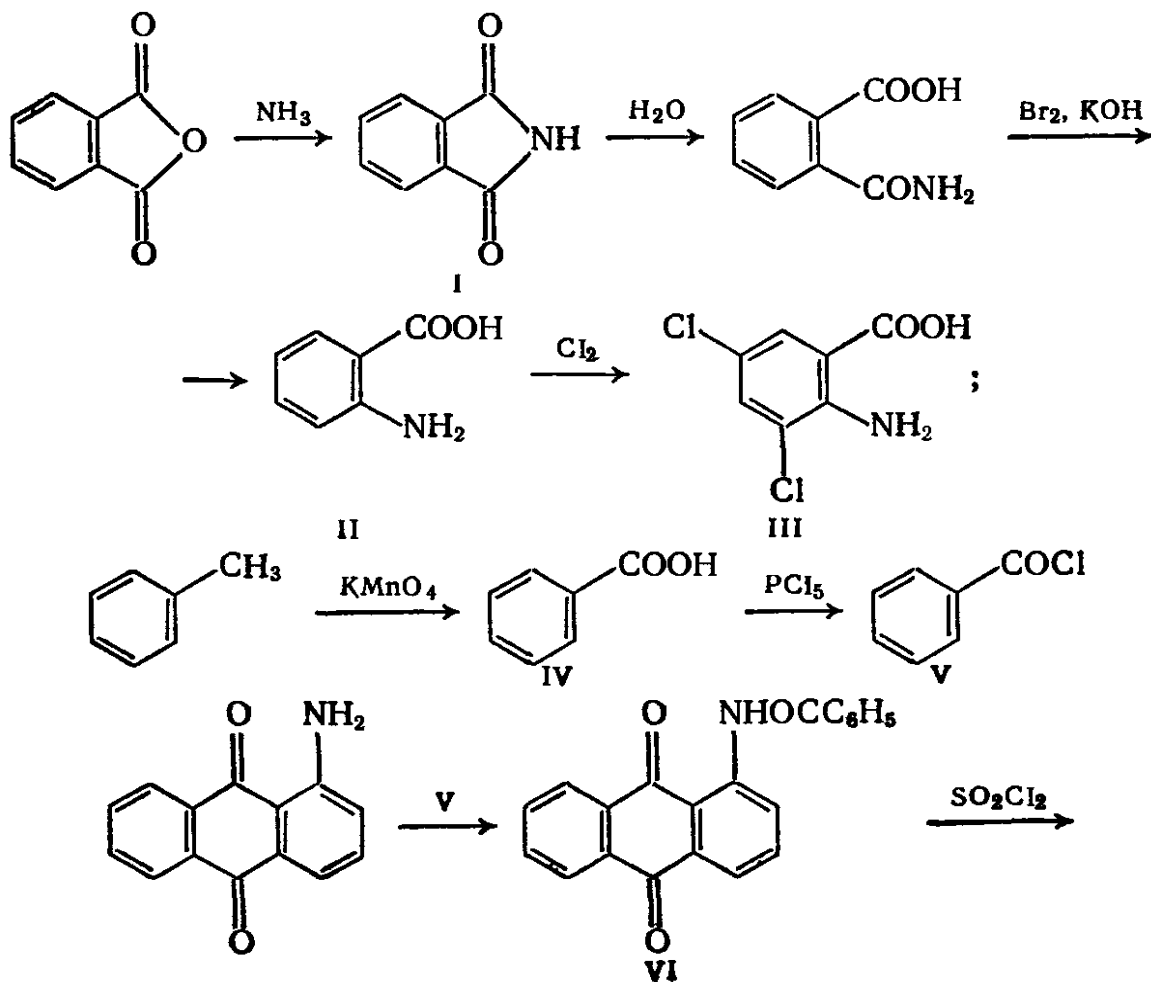
13Н-6-амино-10,12-дихлорнафто[2,3-с]акридин-5,8,14-трион

$C_{21}H_{10}Cl_2N_2O_3$

М 409

Имидирование, гидролиз, перегруппировка Гофмана, хлорирование, сульфирование, аминирование, ацилирование, хлорирование, арамирование, гетероциклизация.

Зеленовато-синий порошок или паста. В конц. H_2SO_4 образует ярко-оранжевый раствор, в щелочах лейкосоединение образует — сиреневый раствор; не растворяется в воде и большинстве органических растворителей. Применяется для крашения хлопчатобумажных и вискозных тканей, в виде пигмента — для окрашивания пластмасс.



добавляют для разложения избытка HNO_3 7,5 мл 36 %-ного раствора NaHSO_3 , охлаждают и фильтруют. Прозрачный фильтрат нейтрализуют 45—50 мл конц. HCl . Реакция среды должна быть щелочной по УБ. После этого осаждают антраниловую кислоту, добавляя 30—35 мл ледяной уксусной кислоты, отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок. Его отжимают, промывают 15—20 мл ледяной воды и сушат при 60—65 °С.

Выход 24 г (86 %). Светло-желтый порошок; т. пл. 143—145 °С; растворяется в этаноле, минеральных кислотах, разбавленных щелочах.

2-Амино-2,5-дихлорбензойная кислота(III). Предварительно готовят 200 мл 10 % NaOH .

В водяную баню для охлаждения помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л, снабженную барботером, обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, заполненной 200 мл 10 %-ного раствора NaOH . В колбу загружают 22,4 г антраниловой кислоты, 430 мл воды и 76 мл конц. HCl . Колбу с содержимым взвешивают и затем при размешивании и охлаждении водой пропускают Cl_2 (см. синтез 2.6) до тех пор, пока масса реакционной смеси не увеличится на 22,4 г. Температура смеси при хлорировании не должна подниматься выше 30 °С. Выделяющийся HCl и проскакивающий Cl_2 направляют через газоотводную трубку в поглотительную склянку. Показателем окончания хлорирования может быть появление бурого окрашивания суспензии за счет образования хлораминов. Обычно продолжительность хлорирования не превышает 1—2 ч. Осадок отфильтровывают, отжимают, промывают 50 мл холодной воды и сушат на воздухе или в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

В водяную баню с электрообогревом помещают одnogорлую круглодонную колбу на 250 мл с обратным холодильником. Загружают сухой осадок 2-амино-2,5-дихлорбензойной кислоты, добавляют 150 мл толуола, кипятят 20—30 мин и отфильтровывают. На фильтре промывают 20 мл холодного толуола и сушат на воздухе.

Выход 25 г (73 %). Светло-серый порошок; т. пл. 211—212 °С; после кристаллизации из этанола т. пл. 230—231 °С; растворяется в этаноле, нитробензоле, разбавленных щелочах.

Бензойная кислота(IV). В глицериновую баню с электрообогревом помещают трехгорлую круглодонную колбу на 2 л с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 1,2 л воды, 41 г тонкоизмельченного KMnO_4 и 15 г толуола. При размешивании смесь нагревают до кипения и выдерживают 3—5 ч до обесцвечивания раствора. Если после окончания выдержки раствор окрашен, добавляют немного этанола для восстановления KMnO_4 . После обесцвечивания раствора смесь охлаждают до 20—25 °С и отфильтровывают MnO_2 на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают горячей (55—65 °С) водой, 2 раза по 50 мл. Фильтрат и промывные воды упаривают в фарфоровой чашке на

кипящей водяной бане до объема 175—225 мл. Если выпал осадок MnO_2 , раствор профильтровывают на воронке Бюхнера, осадок промывают 50 мл воды. Фильтрат и промывные воды подкисляют конц. HCl до кислой реакции по БК. Бензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 50 мл холодной воды и сушат при 50—60°C.

Выход 15 г (75 %). Т. пл. 120—121°C; после перекристаллизации из воды т. пл. 121—122°C; хорошо растворяется в бензоле, спиртах, хлороформе, ацетоне.

Бензоилхлорид (V). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную одногорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником, соединенным резиновой трубкой с поглотительной склянкой, заполненной на $1/3$ водой. Загружают 12,2 г тщательно высушенной бензойной кислоты, 4,2 г PCl_5 , затем колбу осторожно нагревают, периодически встряхивая, до тех пор, пока смесь в колбе не станет жидкой (≈ 1 ч). После окончания реакции обратный холодильник заменяют насадкой Вюрца с прямым холодильником и отгоняют $POCl_3$. Заменяют водяной холодильник воздушным и перегоняют бензоилхлорид, отбирая фракцию, кипящую при 196—198°C.

Выход 10 г (71 %). Бесцветная, слегка дымящая на воздухе жидкость с резким запахом; т. кип. 198°C; $\rho_4^{20} 1,219$, $n_D^{20} 1,5535$.

1-Бензоиламиноантрахинон (VI). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой с длинной стеклянной трубкой и термометром. Загружают 100 мл безводного нитробензола, тонкоизмельченную в ступке смесь 11,5 г 1-аминоантрахинона (см. синтез 5.11) и 2,1 г Na_2CO_3 и нагревают при размешивании до 170—174°C, добавляют по каплям (30 мин) 7,5 г бензоилхлорида. Смесь выдерживают при 175—180°C 1 ч, охлаждают до 30°C и без выделения 1-бензоиламиноантрахинона используют в следующей стадии.

При необходимости выделить 1-бензоиламиноантрахинон реакционную массу переносят в колбу на 250 мл для перегонки с водяным паром и отгоняют нитробензол до отсутствия нитробензола (судя по запаху) в погоне. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой (порциями по 50 мл, всего 200 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ и сушат при 80—90°C.

Выход 14 г (86 %). Оливковый кристаллический порошок; т. пл. 252—253°C; растворяется в конц. H_2SO_4 ; не растворяется в этаноле.

1-Бензоиламино-4-хлорантрахинон (VII). К охлажденной до 30°C реакционной смеси (полученной, как указано выше) добавляют по каплям 0,7 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до 50—55°C. К обратному холодильнику присоединяют газоотводную трубку, соединенную с поглотительной склянкой, содержащей 200 мл 25 %-ного $NaOH$. При размешивании медленно под слой жидкости добавляют 36 г SO_2Cl_2 так, чтобы температура не превышала 60°C.

(продолжительность загрузки 1—2 ч). Смесь нагревают при 60—63°C 5 ч. Отбирают 1—2 мл реакционной массы, добавляют 2—3 мл петролейного эфира, отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, промывают 10 мл петролейного эфира. Хлорирование считается законченным, когда температура плавления продукта будет не ниже 236°C. Выделяющиеся в процессе хлорирования газы HCl, SO₂, а также SO₂Cl₂ поглощаются раствором NaOH в поглотительной склянке. Реакционную массу охлаждают до 15—20°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера с фильтром из стеклоткани в 3 слоя. На фильтре осадок промывают 10 мл нитробензола и отжимают. Затем его суспендируют с 20 мл нитробензола в колбе на 250 мл для отгонки с водяным паром. К суспензии 1-бензоиламино-4-хлорантрахинона в нитробензоле добавляют 23 мл воды и 1,5 г Na₂CO₃. Реакция среды должна быть щелочной по БЖБ. При необходимости добавляют еще 0,1—0,2 г Na₂CO₃. Нагревают массу до 95°C и с водяным паром отгоняют нитробензол до отсутствия капель последнего в погоне. После окончания отгонки нитробензола отфильтровывают осадок, отжимают, промывают горячей (50—60°C) водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл), до нейтральной реакции промывных вод по БЖБ, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 10 г (55 %, считая на 1-аминоантрахинон). Золотистожелтый кристаллический порошок; т. пл. 236—238°C; хорошо растворяется в хлорбензоле, нитробензоле, этаноле; не растворяется в воде, ледяной уксусной кислоте.

2-(1-Бензоиламино-4-антрахинониламино)-3,5-дихлорбензойная кислота(VIII). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, прямым холодильником и термометром. Загружают 250 мл нитробензола, 25 г 2-амино-3,5-дихлорбензойной кислоты, 4,1 г 1-бензоиламино-4-хлорантрахинона(VII), 2,8 г Na₂CO₃ и 0,4 г CuI. Массу нагревают до 160°C для отгонки следов воды, затем заменяют прямой холодильник обратным, нагревают до 185—190°C и выдерживают при этой температуре 16 ч (выдержку можно прерывать), затем охлаждают до 60—70°C и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 25 мл подогретого до 70°C нитробензола и переиосят в колбу на 250 мл для отгонки с водяным паром, добавляют 40 мл воды, нагревают до 95°C и пропускают водяной пар для отгонки остатков нитробензола до отсутствия в погоне. Антримид(VIII) отфильтровывают, отжимают, промывают горячей (50—60°C) водой (порциями по 25 мл, всего 200 мл) до нейтральной реакции по БЖБ, отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 90—95°C.

Выход 4,5 г (76 %). Темно-коричневый порошок.

13Н-6-Амино-10,12-дихлорнафто[2,3-с]акридин-5,8,14-трион(X). Предварительно готовят 25 мл 98 % H₂SO₄.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 25 мл 98 % H₂SO₄ и 4,5 г высушенного антримида(VIII)

нагревают до 90—94 °С и выдерживают при этой температуре 3 ч, после чего охлаждают.

В фарфоровый стакан с мешалкой и термометром помещают 250 мл воды и при размешивании приливают реакционную массу с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 40 °С. Массу размешивают 30 мин, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют осадок на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего ≈ 300 мл) до нейтральной реакции по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100 °С.

Выход 3,1 г (91 %). Зеленовато-синий порошок; R_f 0,54 на силифоле (диоксан : гексан = 1 : 1, растворитель — диметилформамид при нагревании) (рис. 5.26, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.27. КУБОВЫЙ БОРДО С

2,5-Бис(1-амино-2-антрахинонил)-1,3,4-оксади-азол

$C_{30}H_{16}N_4O_5$

Хлорирование $COOH \rightarrow COCl$ ацилирование, гетероциклизация, аминирование.

Темно-вишневый кристаллический порошок; растворяется в горячем нитробензоле, трихлорбензоле. Применяется для крашения и печатания по хлопку, а также для крашения вискозы в массе.

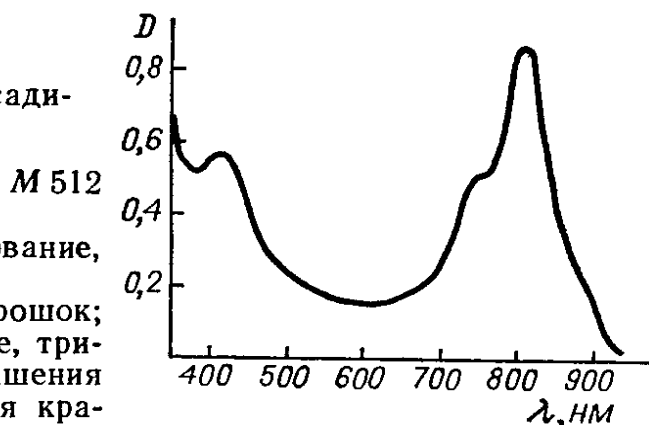
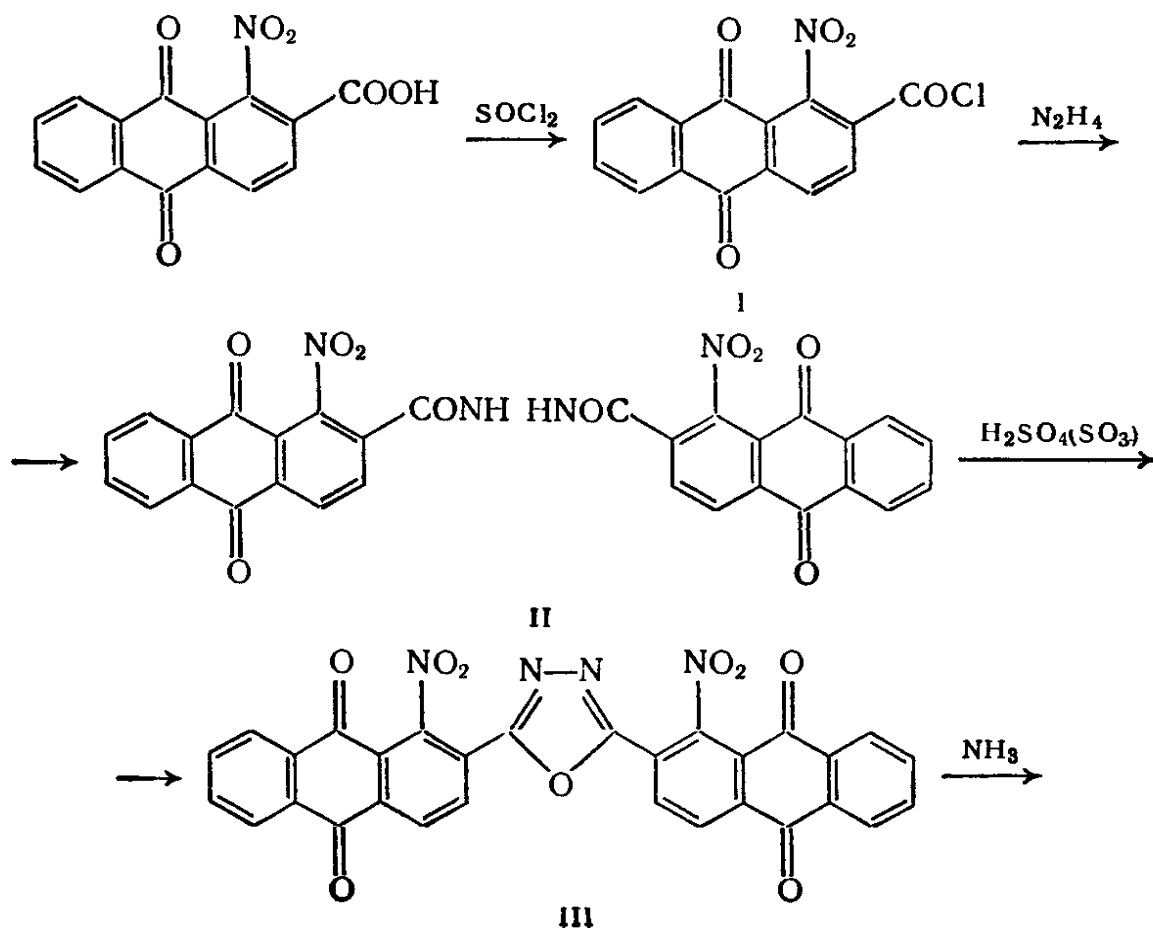
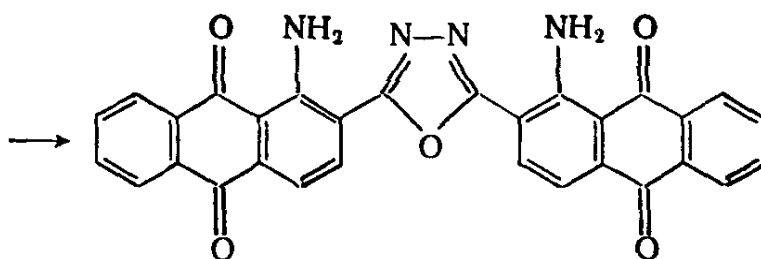


Рис. 5.27.





IV

Хлорангидрид 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты (I). Предварительно сушат 300 мл хлорбензола над прокаленным CaCl_2 .

В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную двухгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником и капельной воронкой. Загружают 30 г сухой 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты (см. синтез 5.8), 160 мл безводного хлорбензола и 16 г SOCl_2 . Содержимое колбы нагревают до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ и добавляют по каплям 1 г диметилформамида в 5 мл хлорбензола. Затем смесь кипятят 2 ч. Реакционную массу охлаждают до $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок, отжимают и промывают безводным хлорбензолом (порциями по 15 мл, всего 75 мл) до отсутствия кислой реакции фильтрата по БК, отжимают. Продукт помещают в вакуум-эксикатор и возможно быстрее используют в следующей стадии синтеза.

Выход 31 г (98 %). Светло-желтый кристаллический продукт.

Гидразид 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты (II). Предварительно готовят эмульсию 1,8 г 85 % NH_2NH_2 в 10 мл хлорбензола.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 100 мл безводного хлорбензола и 31 г хлорангидрида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты. При размешивании и температуре не выше 30°C добавляют эмульсию 1,8 г 85 % NH_2NH_2 в 10 мл хлорбензола, выдерживают 3 ч при $25\text{--}30^\circ\text{C}$, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, тщательно отжимают. Осадок с фильтра переносят в колбу на 500 мл для перегонки с водяным паром, добавляют 200 мл горячей воды $85\text{--}90^\circ\text{C}$, нагревают до 95°C , пропускают водяной пар и отгоняют хлорбензол до отсутствия последнего в погоне (объем погона 500 мл, продолжительность 2—3 ч). Суспензию диацилгидразина (II) охлаждают до 50°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают горячей ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) водой (порциями по 50 мл, всего 300 мл) до pH промывных вод 5—6 по УБ, переносят в чашку Петри и сушат при $90\text{--}95^\circ\text{C}$.

Выход 27 г (95 %). Красный порошок; не плавится до 300°C .

2,5-Бис(1-нитро-2-антрахинонил)-1,3,4-оксадиазол (III). Предварительно приготавливают: а) 280 мл 2 % олеума; б) 200 мл 65 % H_2SO_4 ; в) 400 мл 1 %-ного NH_4OH . В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 250 мл

2 % олеума и при энергичном перемешивании и охлаждении добавляют небольшими порциями 27 г гидразид(II). Температура реакционной массы не должна превышать 25°C, выдерживают 1 ч и проверяют полноту растворения осадка, рассматривая пробу реакционной массы под микроскопом. В случае полного растворения осадка в реакционную массу при охлаждении ледяной водой добавляют по каплям 200 мл воды так, чтобы температура не превышала 40—50°C. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. Реакционную массу оставляют для кристаллизации на 10—12 ч. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера через стеклоткань, тщательно отжимают, промывают 65 % H_2SO_4 (порциями по 25 мл, всего 200 мл), затем осадок тщательно отжимают.

В стакан на 1,5 л с мешалкой загружают 900 мл воды и осадок нитрокрасителя(III). Размешивают 1 ч и дают суспензии отстояться 30—40 мин, сливают верхний слой, содержащий некоторое количество красителя, в воронку Бюхнера и отфильтровывают. К остатку красителя в стакане добавляют 600 мл воды, размешивают 30 мин, дают суспензии отстояться и снова отфильтровывают верхний слой. Эту операцию повторяют 2—3 раза до слабокислой реакции фильтрата по БК. Затем в этот стакан добавляют 400 мл воды, переносят осадок красителя с фильтра и при размешивании нейтрализуют 20 % раствором NH_4OH . Осадок нитрокрасителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 1 % раствором NH_4OH (порциями по 50 мл, всего ≈ 400 мл), пока окраска фильтрата не станет слабо-розовой. Осадок промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 350 мл) до нейтральной реакции фильтрата по БЖБ, переносят в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 17 г (63 %). Темно-красный порошок; не плавится до 250°C.

2,5-Бис(1-амино-2-антрахинонил)-1,3,4-оксадиазол(IV). В одногорлую круглодонную колбу с мешалкой загружают 35 мл воды, 100 мл 25 % раствора NH_4OH и 17 г 2,5-бис(1-нитро-2-антрахинонил)-1,3,4-оксадиазола и энергично размешивают 1 ч до получения однородной суспензии. Полученную суспензию помещают в стальной автоклав на 250 мл. Колбу дважды ополаскивают 25 % раствором NH_4OH (порциями по 15 мл) и растворы также загружают в автоклав. Автоклав закрывают и медленно нагревают до 135—140°C (1—2 МПа) и при этой температуре выдерживают 7—8 ч. Затем охлаждают, спускают давление, открывают автоклав и переносят реакционную массу на воронку Бюхнера, где осадок отжимают, промывают горячей (50—60°C) водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции фильтрата по БЖБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 12 г (79 %). R_f 0,32 на силуфоле (хлороформ, растворитель диметилформамид при нагревании) (рис. 5.27, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.28. КУБОВЫЙ СИНИЙ О

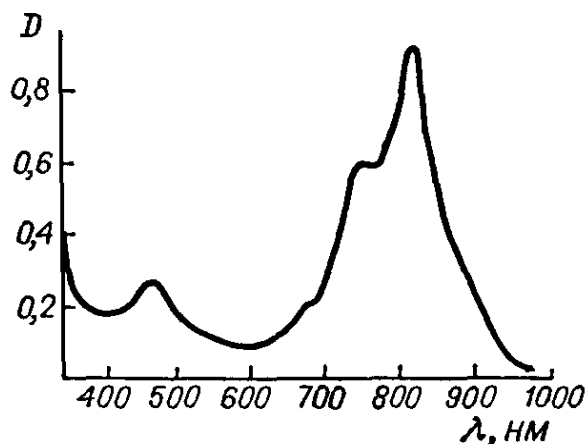


Рис. 5.28.

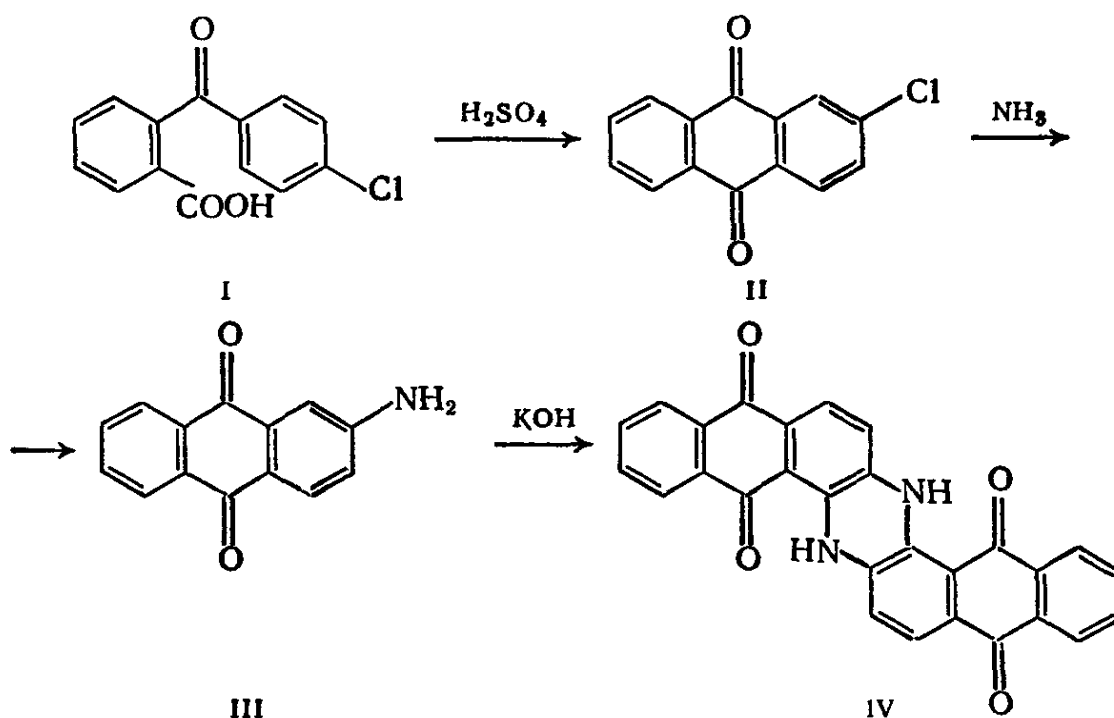
6,15Н-Динафто[2,3-с; 2,3-і]феназин-5,9,14,18-тетраон

$C_{28}H_{14}N_2O_4$

М 442,4

Циклодегидратация, аминирование, гетероциклизация

Синие кристаллы; растворяется в горячем хлороформе, о-хлорфеноле, хинолине; в конц. H_2SO_4 образует коричневый раствор; не растворяется в ацетоне, ледяной уксусной кислоте, этаноле, пиридине, толуоле. Применяется для крашения хлопчатобумажных тканей.



2-Хлорантрахинон(II). Предварительно готовят: а) раствор 26 г $NaOH$ в 50 мл воды; б) 40 мл моногидрата; в) 50 мл 15 %-ной HCl .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 37 мл моногидрата и нагревают до $130^\circ C$. При размешивании быстро вносят 23 г 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислоты (см. синтез 5.12) и выдерживают при $130-135^\circ C$ 2—3 ч до завершения дегидратации. Конец реакции определяют с помощью пробы. Для этого 2—3 капли реакционной массы кипятят в 5 мл приготовленного раствора $NaOH$, осадок отфильтровывают, а фильтрат подкисляют 15 % HCl . Если осадок не выпадает, реакция считается законченной, в противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. После окончания выдержки смесь охлаждают до $100^\circ C$.

В водяную баню для нагревания помещают закрепленный в кольцо стакан на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 250 мл ледяной воды и при размешивании добавляют раствор

2-хлорантрахинона в H_2SO_4 . Суспензию нагревают до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ и, не охлаждая, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при $80\text{--}90^\circ\text{C}$.

Выход 20 г (93 %). Светло-желтый кристаллический порошок; т. пл. $202\text{--}203^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. $208\text{--}209^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в хлорбензоле, горячем бензоле и ледяной уксусной кислоте.

2-Аминоантрахинон(II). В стальной автоклав на 250 мл с мешалкой и термометром помещают 12,5 г 2-хлорантрахинона, 0,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 97 мл 35 % раствора NH_4OH . Автоклав закрывают, нагревают до $180\text{--}185^\circ\text{C}$ и выдерживают 10 ч. Затем автоклав охлаждают, спускают давление и открывают. Реакционную массу переносят в стакан на 250 мл, снабженный мешалкой и размешивают 10—15 мин. Добавляют 100 мл воды, после чего отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 50 мл, всего ≈ 300 мл) до нейтральной реакции по УБ, отжимают и сушат при $90\text{--}100^\circ\text{C}$.

Выход 9,5 г (82 %). Оранжевые иглы; т. пл. $296\text{--}299^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из хлорбензола т. пл. $300\text{--}301^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в нитробензоле, анилине, конц. H_2SO_4 , растворяется в этаноле, бензоле.

6,15Н-Динафто[2,3-с; 2,3-й]феназин-5,9,14,18-тетрон(IV). Предварительно готовят: а) тщательно растирают в ступке 5 г 2-аминоантрахинона, 2,5 г ацетата калия и 0,6 г KNO_3 ; б) 500 мл 2 % раствора NaOH , содержащего 2,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Фарфоровый стакан на 50 мл закрепляют в кольце на асбестовой сетке, снизу устанавливают газовую горелку. Загружают 15 г KOH , 2 мл воды и при размешивании медной гильзой с термометром со шкалой до 250°C нагревают до 210°C . При размешивании гильзой добавляют заранее приготовленную в ступке смесь. Загрузка занимает ≈ 20 мин. При постоянном хорошем перемешивании плав выдерживают 5 мин при $215\text{--}220^\circ\text{C}$, стараясь не превышать эту температуру. Горячий плав сразу же выливают в фарфоровый стакан на 300 мл, содержащий 100 г льда. Остаток плава в стакане смывают 50 мл воды. Промывные воды прибавляют к основному количеству. В раствор плава осторожно при размешивании стеклянной палочкой добавляют 4 мл конц. H_2SO_4 . Реакционную смесь в стакане помещают на плитку и, продолжая размешивать, нагревают до 60°C , добавляют 3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Размешивание следует вести осторожно, стараясь не окислить лейкосоединение красителя Кубового синего О. Суспензию охлаждают до $20\text{--}30^\circ\text{C}$, отфильтровывают на воронке Бюхнера с 2 слоями фильтровальной бумаги, отжимают, промывают 2 % раствором NaOH . Промывку ведут порциями по 10—15 мл до получения прозрачного светло-синего фильтрата, отжимают, промывают 10 мл холодной воды и переносят осадок в колбу Вюрца на 200 мл. В водяную баню для нагревания помещают колбу Вюрца

с барботером, доходящим до дна, и соединенную с водоструйным насосом. К осадку в колбе добавляют 50 мл воды, нагревают до 60°C и пропускают с помощью водоструйного насоса воздух в течение 2—3 ч до полного окисления лейкосоединения в краситель. Окисление считается законченным, если небольшая проба реакционной массы не растворяется в 100—150 мл воды. Отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 600 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 2,2 г (45 %). Темно-синие иглы; не плавится до 250°C; R_f 0,58 на силуфол (хлороформ, растворитель — диметилформамид при нагревании) (рис. 5.28, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.29. КУБОВЫЙ ГОЛУБОЙ К

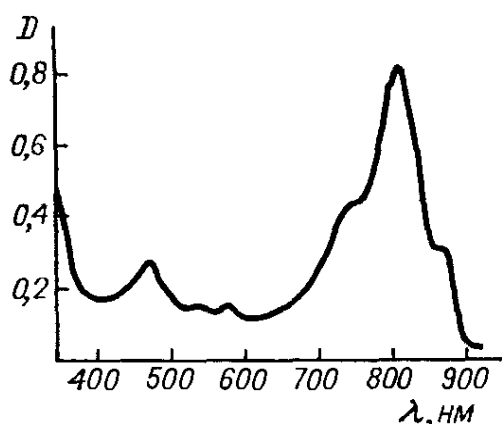


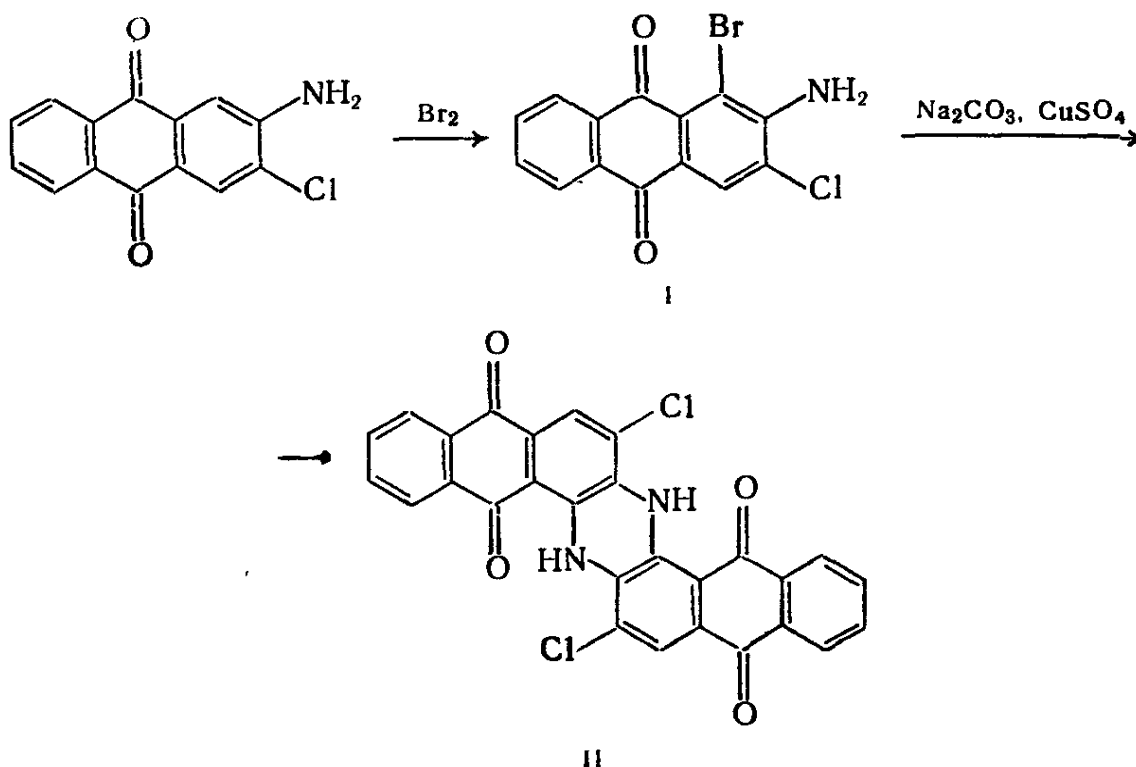
Рис. 5.29.

6,15Н-Динафто[2,3-с; 2,3-*j*]7,16-дихлорфеназин-5,9,14,18-тетрон

$C_{28}H_{12}Cl_2N_2O_4$

M 511,3

Бромирование, гетероциклизация.
Синий порошок; в конц. H_2SO_4 образует коричневатозеленый раствор, в щелочном растворе $Na_2S_2O_4$ — ярко-голубой. Применяется для крашения хлопчатобумажного, штапельно-вискозного и льняного волокон.



2-Амино-1-бром-3-хлорантрахинон (I). Предварительно готовят:
а) 40 мл моногидрата; б) 100 мл 10 % $NaOH$.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 35 мл моногидрата и при 25—30°C и энергичном размешивании небольшими порциями добавляют 12 г 2-амино-3-хлорантрахинона (см. синтез 5.12), размешивают до полного растворения осадка 1 ч.

В баню для охлаждения смесью льда с поваренной солью, установленную на электроплитке, помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл 10 % NaOH. Загружают 300 мл воды и при температуре не выше 20°C и постоянном размешивании полученный раствор 2-амино-3-хлорантрахинона. При 20—30°C прибавляют по каплям 2,9 мл Br₂. Реакционную массу выдерживают при этой температуре 1,5 ч. К 1—3 каплям реакционной массы добавляют 5 мл воды, отфильтровывают осадок и определяют температуру плавления. Если она составляет 220—225°C реакционную массу нагревают до 95°C и выдерживают 2 ч. Вновь отбирают пробу для определения температуры плавления, которая должна быть не ниже 230°C. При достижении положительного результата реакционную массу разбавляют 100 мл воды и охлаждают до комнатной температуры. В противном случае выдержку при 95°C продолжают еще 1 ч. Осадок соединения (I) отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают горячей (70—75°C) водой (порциями по 50 мл, всего 600 мл) до нейтральной реакции фильтрата по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 14 г (89 %). Темно-красный кристаллический порошок; т. пл. 232—234°C; хорошо растворяется в нитробензоле; растворяется в ледяной уксусной кислоте.

*6,15H-Динафто[2,3-с; 2,3-*j*]7,16-дихлорфеназин-5,9,14,18-тетрон (II)*. Предварительно готовят: а) 60 мл моногидрата; б) 200 мл 75-ной H₂SO₄.

В глицериновую баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с прямым холодильником, термометром, мешалкой. Загружают 50 мл трихлорбензола, 4,2 г Na₂CO₃, 10 г 2-амино-1-бром-3-хлорантрахинона и 1,2 г CuSO₄·5H₂O. При размешивании реакционную массу нагревают до 160—165°C и после отгонки следов воды заменяют прямой холодильник обратным. Нагревают до 195—200°C и выдерживают 4 ч. Охлаждают до 170—180°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок. На фильтре осадок тщательно отжимают.

В круглодонную одnogорлую колбу с обратным холодильником загружают 50 мл трихлорбензола и переносят осадок с фильтра, нагревают до 150—160°C 30 мин и отфильтровывают. На фильтре осадок тщательно отжимают. В колбу на 250 мл для перегонки с водяным паром загружают 50 мл горячей (85—90°C) воды и переносят осадок с фильтра, перегретым паром отгоняют трихлорбензол. Остаток в колбе отфильтровывают, отжимают, промывают

горячей (60—70°C) водой (порциями по 50 мл, всего 300 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 85—90°C.

Выход 5,6 г (75 %).

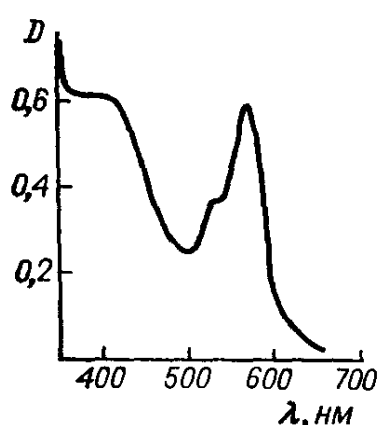
В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 22 мл моногидрата и порциями вносят 5,6 г сухого красителя(II). Смесь нагревают до 50—60°C и размешивают до полного растворения осадка, о чем судят при рассмотрении капли раствора под микроскопом. К раствору красителя(II) в H_2SO_4 при 50—60° прибавляют в течение 1—2 ч 10 мл воды, затем останавливают мешалку и оставляют для кристаллизации на ночь. Осадок сульфата красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром, отжимают, промывают 75 % раствором H_2SO_4 , порциями по 20 мл, до тех пор, пока 1—2 капли фильтрата, разбавленные водой, не будут давать осадка.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 35 мл моногидрата, переносят осадок с фильтра, нагревают до 50—60°C и выдерживают при энергичном размешивании до полного растворения 1 ч.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 500 мл с мешалкой и термометром и закрепленный в кольце. Приливают 250 мл воды и при размешивании добавляют раствор красителя в H_2SO_4 с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25°C, оставляют суспензию без размешивания на сутки. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера через стеклоткань, тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 25 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 90—95°C.

Выход 4,5 г (60 %). Синий порошок; R_f 0,3 на силуфоле (хлороформ, растворитель — диметилформамид при нагревании) (рис. 5.29, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.30. КУБОВЫЙ КОРИЧНЕВЫЙ К



2,14-Дибензоиламинодинафто[2,3-е; 2,3-*j*]карбазол-1,6,8,13-тетрон

$C_{42}H_{23}N_3O_6$

M 663

Нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, ацилирование, арамирование, гетероциклизация.

Красновато-коричневый кристаллический порошок; в конц. H_2SO_4 образует красно-коричневый раствор; не растворяется в разбавленных кислотах, разбавленных щелочах и органических растворителях. Из щелочного раствора $Na_2S_2O_4$ окрашивает хлопок и лен в коричневый цвет.

Рис. 5.30.

вносят 17,3 г антрахинона. Реакционную массу нагревают до 130—140 °С и размешивают до полного растворения антрахинона (2—3 ч). Раствор охлаждают до 50 °С и в течение 30—40 мин добавляют по каплям нитрующую смесь из 26,7 мл HNO_3 (ρ 1,4) и 23,3 мл 98 %-ной H_2SO_4 . Температура во время загрузки нитрующей смеси поднимается до 80 °С и через некоторое время начинает выпадать осадок 1,5-динитроантрахинона. Реакционную массу нагревают до 120—130 °С, выдерживают при этой температуре 2 ч, охлаждают до комнатной температуры. 1,5-Динитроантрахинон отфильтровывают на стеклянном фильтре от раствора, содержащего изомерный 1,8-динитроантрахинон. Осадок на фильтре отжимают, промывают 10 мл моногидрата, снова отжимают и затем промывают холодной водой (порциями по 25 мл, всего 250 мл) до нейтральной реакции фильтрата по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 10 г ($\approx 40\%$). Желтые иглы; т. пл. 328—330 °С; после перекристаллизации из нитробензола т. пл. 384—385 °С; хорошо растворяется в горячем нитробензоле; растворяется в горячем ксилоле и ледяной уксусной кислоте; плохо растворяется в этаноле, эфире, бензоле.

1,5-Диаминоантрахинон(II). В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром. Загружают 85 мл воды и 10 г 1,5-динитроантрахинона. При размешивании нагревают суспензию до 80 °С, добавляют 58,3 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и после окончания загрузки нагревают до 95—98 °С. Вначале раствор окрашивается в зеленый цвет (образование гидросиламинного производного), затем цвет меняется и начинает выпадать 1,5-диаминоантрахинон. При этой температуре реакцию массу выдерживают 3 ч. Осадок 1,5-диаминоантрахинона красного цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают горячей (65—70 °С) водой (порциями по 25 мл, всего 300 мл) до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным и сушат при 80—90 °С.

Выход 7 г (88 %). Кристаллы красного цвета; т. пл. 315—317 °С; после кристаллизации из этанола т. пл. 318—319 °С; хорошо растворяется в горячем нитробензоле, ацетоне; растворяется в этаноле, ледяной уксусной кислоте, хлороформе, бензоле; в конц. H_2SO_4 образует бесцветный раствор.

(5-Бензоиламино-1-антрахинонил)-(4-бензоиламино-1-антрахинонил)амин(V, диантримид). Предварительно прокаливают 3,5 г Na_2CO_3 . В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 100 мл безводного нитробензола, 4,8 г 1,5-диаминоантрахинона, 2,3 г сухого Na_2CO_3 и нагревают до 175 °С. При этой температуре начинают приливать по каплям за 10—20 мин 2,8 г бензоилхлорида (см. синтез 5.26). Реакционную массу выдерживают 2 ч при 175—180 °С, охлаждают до 150—155 °С. К полученному раствору

1-бензоиламино-5-аминоантрахинона (III) в нитробензоле загружают 7,3 г сухого 1-бензоиламино-4-хлорантрахинона (IV, см. синтез 5.26), 5,1 г Na_2CO_3 и 0,35 г Cu_2Cl_2 (см. синтез 8.6). После чего реакционную массу нагревают до 205—210°C за 1 ч и оставляют при этой температуре 3 ч. Охлаждают до 180°C и продолжают бензоилирование, добавляя 0,5 мл бензоилхлорида в 15 мл нитробензола. Выдерживают 1 ч, охлаждают до 100°C и переносят реакционную массу в колбу на 500 мл для отгонки с водяным паром. Нагревают до 95°C, пропускают водяной пар и отгоняют нитробензол до исчезновения последнего в погоне (объем погона $\approx$ 800 мл, продолжительность 2—3 ч). Остаток в колбе отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают горячей (60—70°C) водой (порциями по 25 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции фильтрата по БЖБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 12 г (90 %). Коричневый порошок; растворяется в конц. H_2SO_4 .

2,14-Дибензоиламинодинафто[2,3-е; 2,3-*j*]карбазол-1,6,8,13-тетрон (VI). Предварительно готовят: а) 50 мл моногидрата; б) 260 мл 3 %-ного раствора KClO_3 .

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную двухгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Вносят 35 мл моногидрата, охлаждают до 15°C и прибавляют порциями 12 г диантримида (V). Нагревают до 25—30°C и выдерживают 3 ч. Затем охлаждают до 15°C и используют на следующей стадии.

В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 750 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 210 мл раствора KClO_3 и при размешивании приливают тонкой струйкой раствор соединения (V) в H_2SO_4 , полученный, как указано выше. Скорость добавления раствора регулируют таким образом, чтобы температура реакционной массы была не выше 60—65°C. Колбу ополаскивают 15 мл моногидрата и этот раствор также вводят в реакцию окисления. Температуру реакционной массы медленно (1—2 ч) поднимают до 90—95°C и выдерживают 6 ч. Добавляют 30 мл раствора KClO_3 и выдерживают при 90—93°C 1 ч, проверяя наличие окислителя по ИКБ. Для удаления избытка окислителя прибавляют по каплям 36 % раствор NaHSO_3 до отсутствия пятна по ИКБ ($\approx$ 50 мл). Затем разбавляют реакционную массу 280 мл воды. Отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают горячей (50—60°C) водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до pH промывных вод 4—5 по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 8 г (67 %). Красновато-коричневый кристаллический порошок; R_f 0,5 на силуфол (хлороформ, растворитель — диметилформамид) (рис. 5.30, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.31. КУБОВЫЙ КОРИЧНЕВЫЙ СК

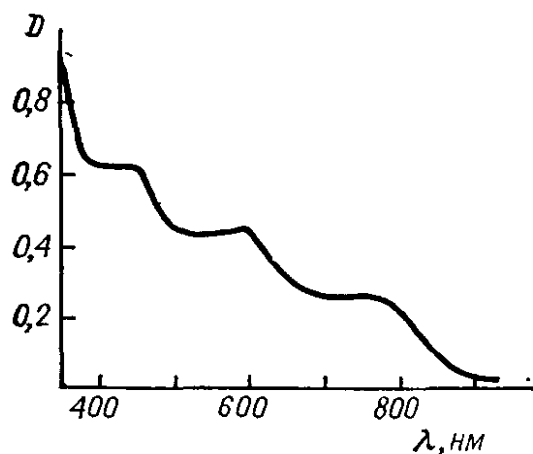


Рис. 5.31.

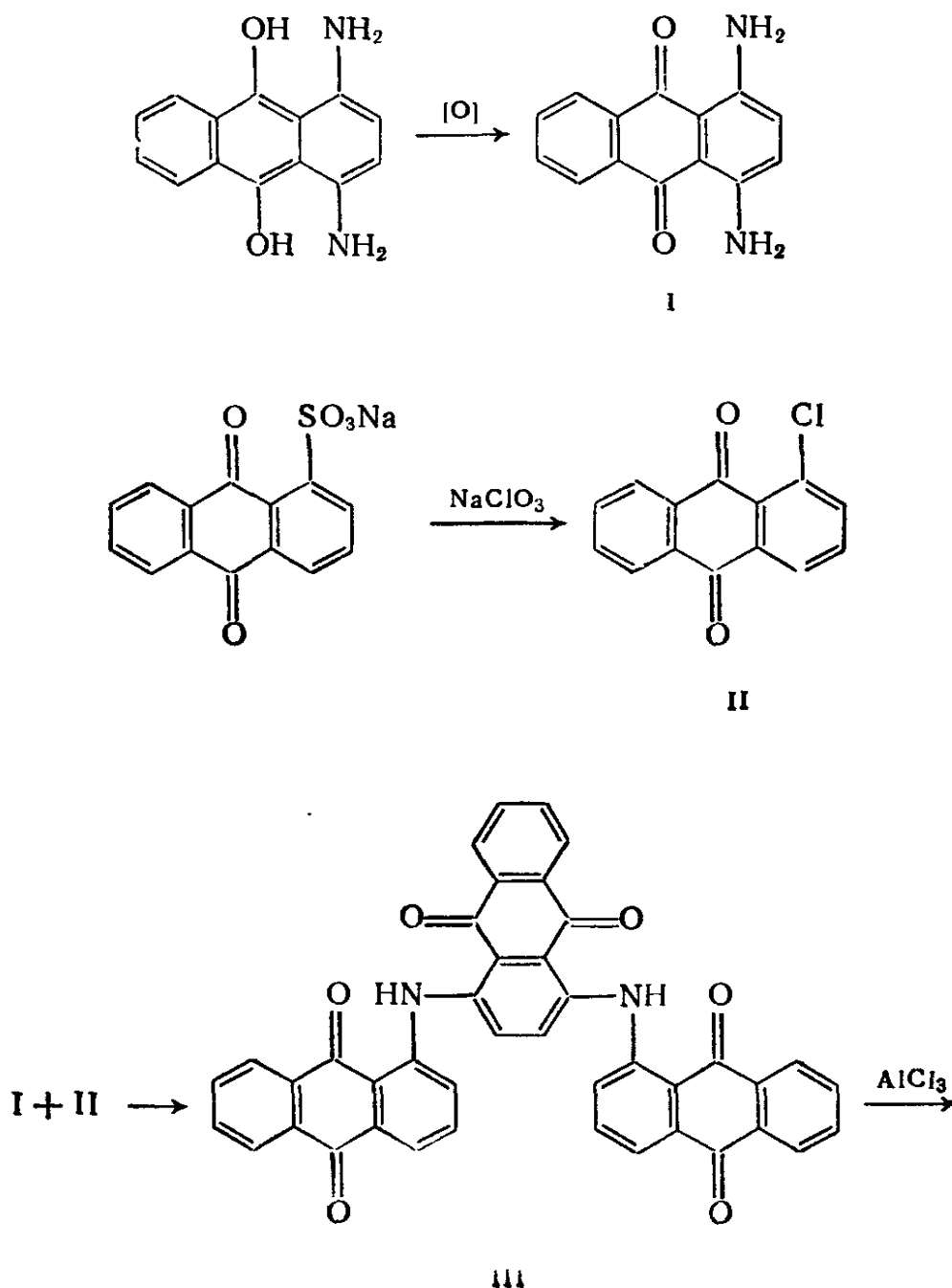
Нафто[2',3';6',7']индоло[2',3'-g]динафто[2,3-e;
2,3-i] карбазол-1,6,8,13,15,20-гексаон

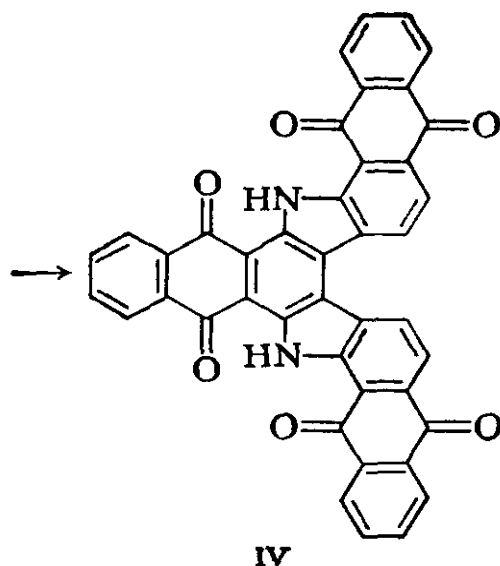
$C_{42}H_{18}N_2O_6$

M 646

Окисление $C-OH \rightarrow C=O$, хлорирование
 $SO_3Na \rightarrow Cl$, арамиинирование, гетероцик-
лизация.

Коричнево-черный кристаллический порошок;
растворяется в нитробензоле, трихлорбен-
золе, пиридине; в конц. H_2SO_4 образует ко-
ричнево-зеленый раствор; не растворяется
в воде, этаноле. Применяется для краше-
ния искусственных и растительных воло-
кон.





1,4-Диаминоантрахинон(I). Предварительно готовят 20 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Круглодонную трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 65 мл безводного нитробензола, 10,2 г сухого лейко-1,4-диаминоантрахинона (см. синтез 5.3) и 0,6 г диметиланилина (см. синтез 4.1). Нагревают до 150°C и выдерживают до тех пор, пока проба 1—2 мл реакционной массы в 10 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 будет образовывать слабо-розовый раствор. Выдержка 1—2 ч, затем добавляют 0,4 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, размешивают 30 мин и полученную суспензию используют в синтезе соединения (III).

1-Хлорантрахинон(II). Предварительно готовят раствор 33 г NaClO_3 в 160 мл воды.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 2 л с обратным холодильником и пропущенной через него мешалкой, капельной воронкой, термометром. Загружают 32,6 г натриевой соли антрахинон-1-сульфокислоты (см. синтез 5.11), 700 мл воды и 143 мл конц. HCl . При размешивании нагревают до кипения и по каплям в течение 2—3 ч медленно добавляют раствор NaClO_3 . Реакционную массу кипятят 1 ч, отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, отжимают, промывают горячей ($70\text{—}80^\circ\text{C}$) водой (порциями по 50 мл, всего 600 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при $60\text{—}70^\circ\text{C}$.

Выход 22 г (90 %). Желтые иглы; т. пл. $158\text{—}162^\circ\text{C}$; после кристаллизации из уксусной кислоты т. пл. $161\text{—}162^\circ\text{C}$; растворяется в бензоле, толуоле, уксусной кислоте.

1,4-Бис(1-антрахинониламино)антрахинон(III). Предварительно готовят: а) 10 г безводного ацетата натрия (см. синтез 5.11); б) 10 г прокаленного Na_2CO_3 .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником

с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 140 мл безводного нитробензола, нагревают до 140°C, добавляют 21,4 г 1-хлорантрахинона, 5,8 г тонкоизмельченного в ступке плавленого ацетата натрия, 5,6 г прокаленного Na_2CO_3 при размешивании нагревают до 204—205°C. При этой температуре в течение 2—3 ч добавляют нитробензольную суспензию 1,4-диаминоантрахинона и CuSO_4 , выдерживают 3 ч, затем охлаждают до 80—90°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Колбу ополаскивают дважды по 50 мл нитробензола, растворы отфильтровывают. На фильтре осадок дважды промывают горячим нитробензолом (90—100°C), тщательно отжимают и переносят в круглодонную колбу на 750 мл для отгонки с водяным паром. В колбу добавляют 150 мл горячей (70—80°C) воды, нагревают до 95°C, пропускают водяной пар и отгоняют нитробензол до отсутствия его капель в погоне (объем ≈ 300 мл, продолжительность 1—2 ч). Осадок в колбе отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают горячей (70—80°C) водой (порциями по 50 мл, всего 600 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 19 г (68 %). Темно-фиолетовый кристаллический порошок.

Нафто[2',3'; 6',7']индоло[2',3'-g]динафто[2,3-e; 2,3-j]карбазол-1,6,8,13,15,20-гексаон(IV). Предварительно готовят раствор 40 г NaOCl в пересчете на 100 % активный хлор (см. синтез 2.6).

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и термометром. Загружают 140 мл безводного пиридина, 23 г безводного AlCl_3 , при размешивании нагревают до 100—105°C и в один прием добавляют 19 г сухого 1,4-ди(1-антрахинониламино)антрахинона. Нагревают до 125—130°C и выдерживают 3 ч. Конец реакции определяют, рассматривая каплю реакционной массы под микроскопом (по отсутствию сине-фиолетовых игл исходного соединения, вместо них должны присутствовать аморфные коричневые агломераты). При достижении положительного результата реакционную массу охлаждают до 150°C и окисляют.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1,5 л с прямым холодильником, термометром, мешалкой. Загружают 620 мл воды, 45 г NaOH , размешивают 15—20 мин и добавляют в один прием раствор 35,5 г NaOCl (в пересчете на 100 % активный хлор). Приливают порциями суспензию красителя(IV) в пиридине, нагретую до 102—105°C. Реакционную массу нагревают до 100—105°C, отгоняют пиридин с водой. Во время отгонки пиридина периодически проверяют наличие активного хлора в реакционной смеси по посинению ИКБ. Если активный хлор в реакционной смеси отсутствует, добавляют 0,4—0,6 мл раствора NaOCl . После окончания отгонки пиридина избыток NaOCl удаляют добавлением нескольких мл 36 % раствора NaHSO_3 до отсутствия синего пятна по ИКБ. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают,

промывают горячей (60—70°C) водой (порциями по 50 мл, всего 600 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1 л с мешалкой и термометром. Закрепляют стакан в кольце, загружают 300 мл воды, 105 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до 70—75°C и при размешивании добавляют пасту красителя. Выдерживают 30 мин, затем охлаждают до 25—30°C, отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, на фильтре осадок тщательно отжимают, промывают горячей (50—60°C) водой (порциями по 50 мл, всего 1,5 л) до нейтральной реакции фильтрата по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 14 г (75%). R_f 0,5 на силуфол (хлороформ, растворитель — диметилформаид при нагревании) (рис. 1, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.32. КУБОВЫЙ СЕРЫЙ С

5Н-Бензо[6',7']идазоло[2',3',4'-fgh]нафто[2',3'; 6',7']идоло[3,2; 5,6]антра[2,1,9-mna]-акридин-5,8,13,25-тетрон

$\text{C}_{45}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$

M 665

Диазотирование, восстановление $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{NH}-\text{NH}_2$, циклодегидратация, бромирование, арамирование, гетероциклизация, окисление $\text{C}-\text{OH} \rightarrow \text{CO}$.

Черная паста; растворяется в хлорбензоле, трихлорбензоле, пиридине, толуоле; в конц. H_2SO_4 образует коричневый раствор; плохо растворяется в бензоле; не растворяется в этаноле и воде. Из щелочного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ окрашивает хлопок, лен и вискозу в серый цвет.

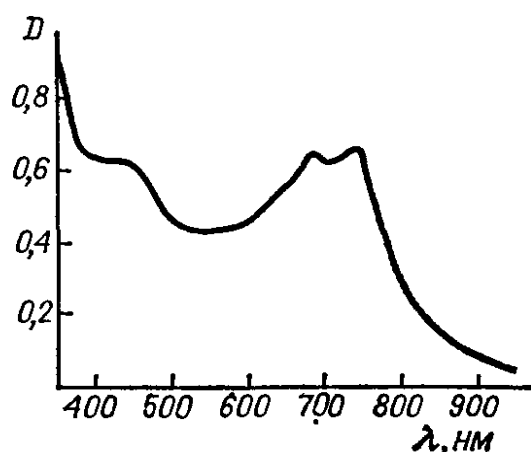
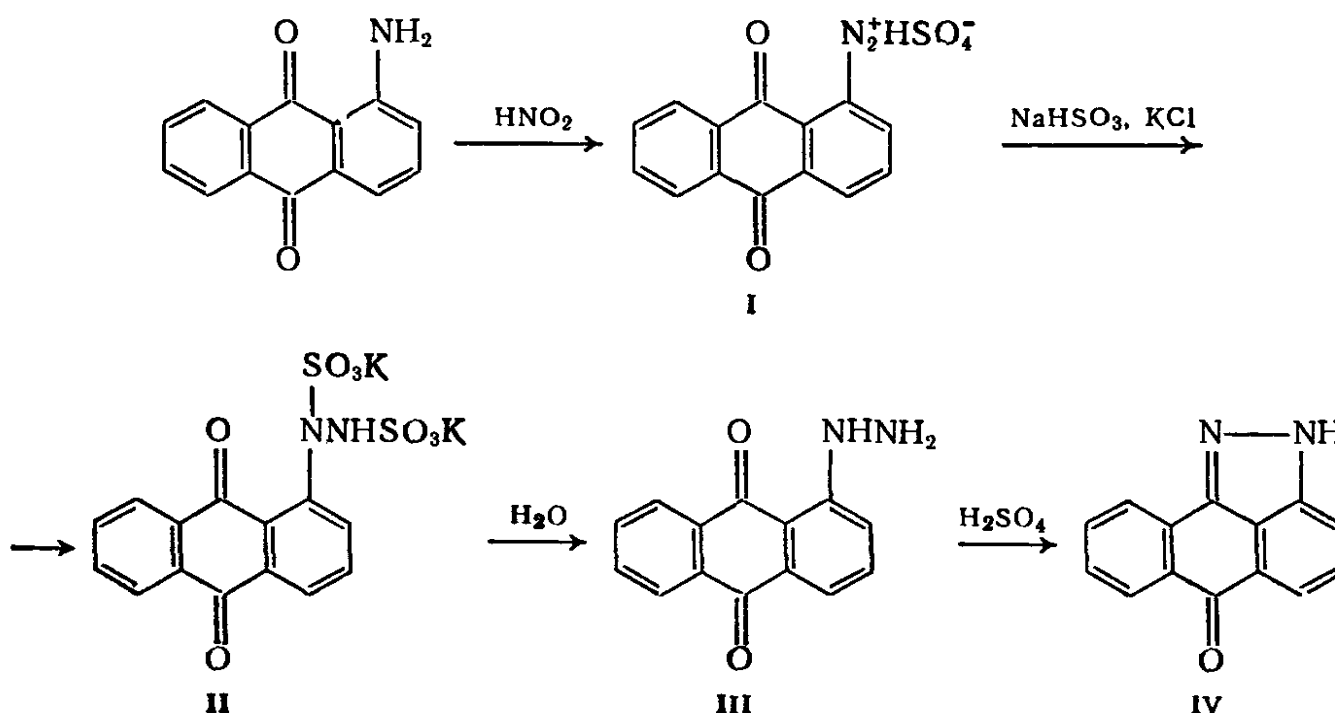
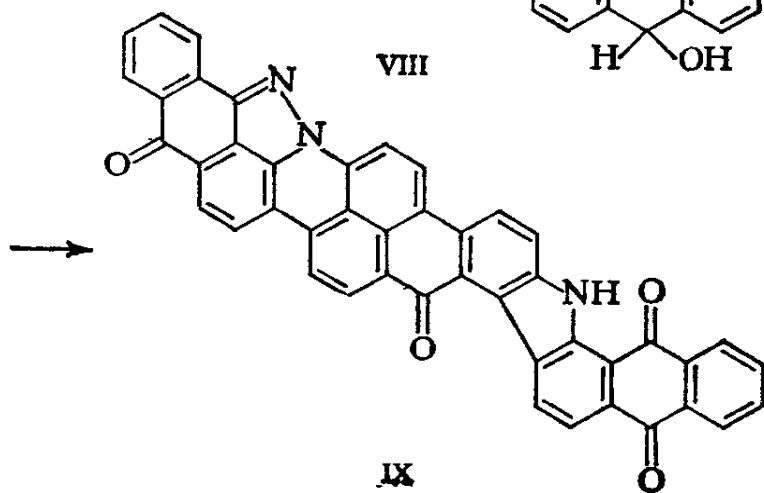
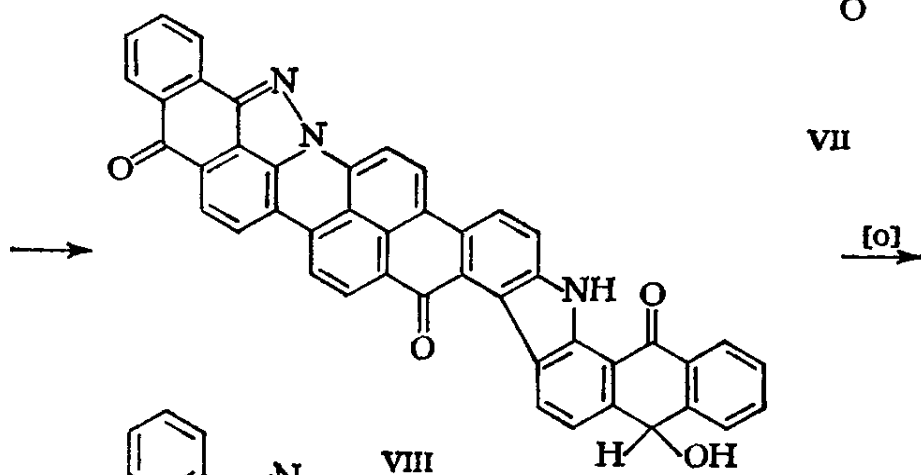
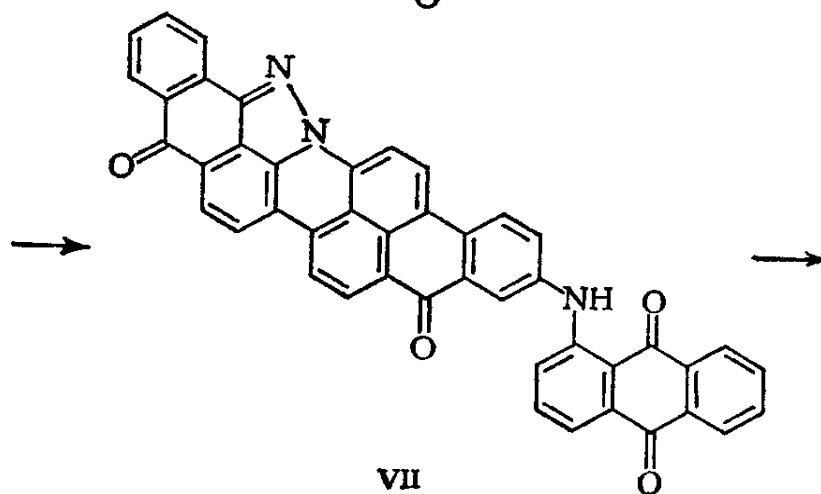
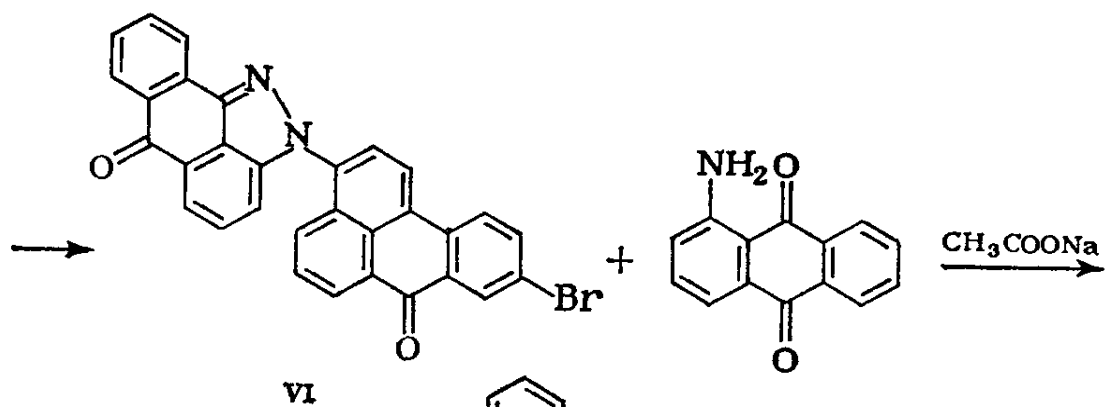
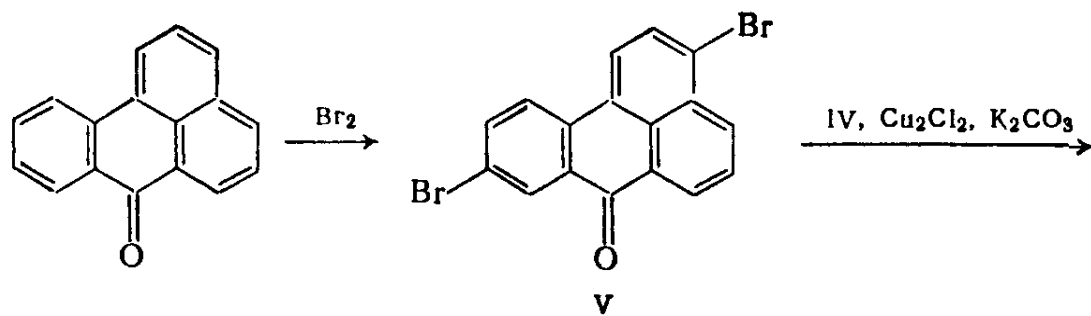


Рис. 5.32.





Сульфат 1-антрахинонилдиазония(I). В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром. Загружают 22 мл конц. H_2SO_4 и при размешивании добавляют порциями 3,6 г NaNO_2 с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20°C . Нагревают до 90°C и оставляют при этой температуре 1 ч, затем охлаждают до 50°C и добавляют небольшими порциями в течение 1—2 ч 10,5 г 1-аминоантрахинона (см. синтез 5.11), приливают 6 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до 60°C и выдерживают реакционную массу 2 ч. Отбирают пробу на конец реакции. Реакцию считают законченной, если 1—2 капли реакционного раствора в 10 мл воды образуют желтый раствор, а не красно-коричневый. В противном случае выдерживают еще 1 ч. При достижении положительного результата массу охлаждают до 20°C .

В баню для охлаждения смесью льда с поваренной солью помещают стакан на 250 мл с мешалкой, капельной воронкой, термометром и закрепляют его в кольце. Загружают 46 мл ледяной воды и при размешивании и охлаждении прибавляют раствор сульфата 1-антрахинонилдиазония с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°C . Продолжительность выделения 1—2 ч. Реакционную массу выдерживают 30 мин, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 10 мл 30 % раствора NaCl .

В стакан на 150 мл снабженный мешалкой и термометром помещают 50 мл ледяной воды и при температуре не выше 5°C переносят осадок с фильтра, размешивают 10—15 мин и полученную суспензию используют сразу же в следующей стадии синтеза.

1-Антрахинонилгидразин- N,N' -дисульфонат калия(II). Предварительно готовят: а) раствор 5 г NaOH в 8 мл воды; б) раствор 1,6 г KCl в 14 мл воды.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 22 мл 36 % раствора NaHSO_3 и приготовленный раствор NaOH охлаждают до $0-5^\circ\text{C}$ и при энергичном размешивании медленно приливают суспензию сульфата 1-антрахинонилдиазония с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20°C . Постоянно контролируют pH среды (8—9 по УБ). Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 10—15 ч, затем разбавляют 95 мл воды и нагревают при размешивании до $70-75^\circ\text{C}$. После полного растворения осадка добавляют 22 г KCl , оставляют на 30 мин, затем охлаждают до $0-5^\circ\text{C}$, при этой температуре выдерживают 2 ч и отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают 3 раза по 5 мл приготовленным раствором KCl , помещают в чашку Петри и сушат при $45-50^\circ\text{C}$.

Выход 17,5 г (79 %).

2,6-Н-Нафто[1,2,3- cd]индазол-6-он(IV, пиразолантрон). В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром. Загружают 32 мл

конц. H_2SO_4 и при размешивании добавляют порциями 17,3 г 1-антрахинонилгидразин- N,N' -дисульфоната калия. Реакционную массу постепенно нагревают до 90—95°C и выдерживают 2 ч. Затем охлаждают до 60°C, добавляют 10 мл конц. H_2SO_4 , размешивают 20—30 мин и охлаждают до 30—35°C.

В водяную баню помещают стакан на 500 мл с мешалкой и термометром, закрепляют его в кольце, загружают 75 мл ледяной воды. При размешивании и охлаждении осторожно приливают реакционную массу, не допуская возрастания температуры выше 70°C. Полученную суспензию охлаждают до 20—25°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера через стеклоткань. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают 40 мл 50 %-ной H_2SO_4 и затем холодной водой (порциями по 50 мл, всего 1,2 л) до нейтральной реакции по БК, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 6,4 г (79 %). Зеленовато-желтый кристаллический порошок; т. пл. 276—278°C; хорошо растворяется в этансле, нитробензоле, конц. H_2SO_4 .

3,9-Дибромбенз[1,9-*mn*]антрацен-7-он(V). Предварительно готовят 50 мл раствора NaOCl (см. синтез 2.6). В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 36 мл воды и 7,8 г бенз[1,9-*mn*]антрацен-7-она (бензантрона, см. синтез 2.5), размешивают 30 мин, добавляют 35 мл хлорбензола, 5 мл 27 % HCl , 5,8 мл Br_2 и 0,24 г (в пересчете на 100 %) раствора NaOCl . Реакционную массу нагревают за 1,5—2 ч до 50—60°C, затем за 1 ч до 70—75°C и выдерживают 5 ч. Добавляют раствор NaOCl (1,6 г в пересчете на 100 %), выдерживают 1 ч при 70—77°C, добавляют еще раствор NaOCl (2,2 г в пересчете на 100 %) и выдерживают 1 ч при 75—80°C. Эту операцию повторяют еще раз, после чего реакционную массу охлаждают до 25—30°C. Для удаления избытка Br_2 добавляют по каплям 1,5—1,7 мл 36 % раствора NaHSO_3 до исчезновения синего пятна на ИКБ. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 70 мл горячей (50—60°C) водой, помещают в чашку Петри и сушат при 65—70°C.

Выход 11,6 г (89 %). Желтые иглы; т. пл. 235—240°C; после кристаллизации из хлорбензола т. пл. 255—256°C; растворяется в трихлорбензоле, ледяной уксусной кислоте и конц. H_2SO_4 .

3-(1-Антрахинониламино)антра[2',1',9'-*mna*]бензо[6,7]индазоло-[2,3,4-*gh*]акридин-5,10-дион(VII, антримид). Предварительно готовят: а) 1 г Cu_2Cl_2 (см. синтез 8.6); б) 3 г плавленного ацетата натрия (см. синтез 5.11); в) 5 г прокаленного K_2CO_3 ; г) 150 мл нитробензола, высушенного над CaCl_2 ; в) 100 мл 5 %-ной HCl .

В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с прямым холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 90 мл безводного нитробензола, 7,8 г 3,9-дибромбенз[1,9-*mn*]антрацен-7-она, 3,1 г прокаленного K_2CO_3 и 4,7 г 2,6Н-нафто[1,2,3-*cd*]индазол-6-она(IV). Реакционную массу при энергичном размешивании нагревают до 160—

180°C, заменяют прямой холодильник обратным, нагревают до 205—210°C и выдерживают 10—12 ч. Отбирают 0,5—1 мл реакционной массы, фильтруют. Фильтрат не должен быть красным и при подкислении конц. H_2SO_4 из него не должен выпадать желтый осадок. При отрицательном результате выдержку продолжают еще 2 ч, при достижении положительного — охватывают реакционную массу до 40—45°C, добавляют 4,5 г сухого 1-аминоантрахинона (см. синтез 5.11), 2 г плавленого ацетата натрия и 0,45 г Cu_2Cl_2 . Нагревают до 200°C и выдерживают при 205—210°C 12 ч. В период выдержки несколько раз переключают обратный холодильник на прямой для отгонки образующей воды. В конце реакции раствор должен быть желто-красным, а не красно-фиолетовым. В противном случае реакционную массу выдерживают еще 3—4 ч при 205—210°C. После достижения положительного результата реакционную массу охлаждают до 100°C, выливают в колбу на 250 мл для отгонки с водяным паром. Содержимое колбы нагревают до 95°C, пропускают водяной пар до отсутствия капель нитробензола в погоне (объем погона ≈ 1 л, продолжительность 2—3 ч). Суспензию антримида(VII) охлаждают до 70°C, отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре осадок отжимают, промывают горячей (50—60°C) водой (порциями по 25 мл, всего 250 мл) до нейтральной реакции фильтрата по УБ.

В водяную баню для нагревания помещают колбу Вюрца на 250 мл с барботером, доходящим до дна, и соединенную с водоструйным насосом. Загружают 90 мл 5 % HCl и переносят осадок антримида(VII) с фильтра. Суспензию антримида в растворе HCl нагревают до 70—75°C, пропускают с помощью водоструйного насоса воздух 4 ч. Реакционную массу охлаждают до 20—25°C, отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают теплой (40—50°C) водой (порциями по 30 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 90—100°C.

Выход 11,8 г (86 %). Темно-коричневый порошок.

5Н-Бензо[6',7']индазоло[2',3',4'-fgh]нафто[2',3';6',7]индоло[3,2;5,6]антра[2,1,9-tna]акридин-5,8,13,25-тетрон(IX). В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл, снабженную обратным холодильником, с пропущенной через него мешалкой, и термометром. Загружают 40 мл этанола и порциями при размешивании 24 г KOH . Нагревают до 40—50°C до полного растворения KOH , охлаждают до 20—25°C, добавляют 11,8 г антримида(VII), нагревают при размешивании до кипения и выдерживают 10 ч. В водяную баню с электрообогревом помещают колбу Вюрца на 250 мл с прямым холодильником. В колбу загружают реакционную массу и отгоняют этанол. К остатку в колбе Вюрца добавляют 180 мл воды, вставляют барботер, доходящий до дна, присоединяют к отводной трубке колбы вместо прямого холодильника — шланг от водоструйного насоса, нагревают содержимое колбы до 60—70°C и 3 ч пропускают воздух для окисления лейкосоединения в краситель. Краситель отфильтровывают

на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают теплой (40—50 °С) водой (порциями по 25 мл, всего 250 мл), помещают в чашку Петри и сушат при 80—90 °С.

Выход 11 г (82 %). Черный кристаллический порошок; R_f 0,3 на силуфол (хлороформ, растворитель — диметилформамид при нагревании) (рис. 5.32, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

5.33. АКТИВНЫЙ ЯРКО-ГОЛУБОЙ 2КР

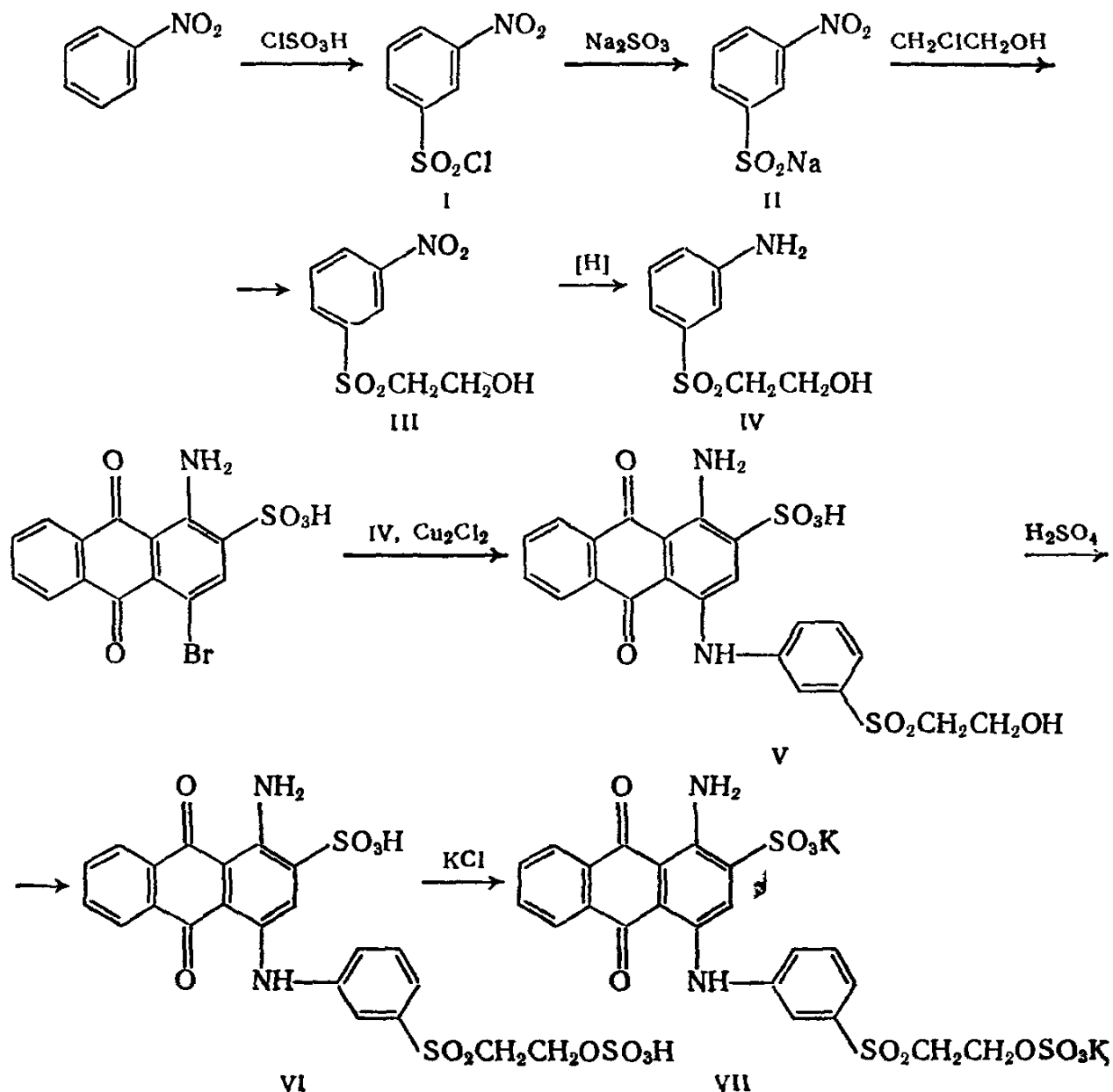
Дикалиевая соль 1-амино-4-[3-(2-сульфоксиэтилсульфонил)фениламино]антрахинон-2-сульфокислоты

$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3K_2$

M 658,8

Сульфохлорирование, восстановление $SO_2Cl \rightarrow SO_2Na$, алкилирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, араминование, сульфатирование.

Синий порошок; хорошо растворяется в воде; плохо растворяется в большинстве органических растворителей; в конц. H_2SO_4 образует голубой раствор с зеленоватым оттенком. Применяется для крашения и печати вязкозных и шелковых тканей в ярко-голубой цвет.



3-Нитробензолсульфохлорид (I). Предварительно 50 мл нитробензола 2—3 ч сушат над 10 г КОН в конической колбе на 150 мл.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и газоотводной трубкой, соединенной с поглотительной склянкой, содержащей 100 мл воды для поглощения HCl. Загружают 66 мл ClSO_3H и при размешивании из капельной воронки добавляют в течение 25—30 мин 20,5 мл нитробензола, высушенного над КОН. Во время загрузки нитробензола температура смеси повышается до 35—40°C. Медленно нагревают до 90—95°C и выдерживают 5 ч. Хлорсульфирование считается законченным, если при выливании 1—2 мл реакционной массы в пробирку на 5—10 г льда не обнаруживается запаха нитробензола. В противном случае выдержку продолжают еще 1 ч. После окончания реакции массу охлаждают до 20—25°C.

В стакан на 500 мл с мешалкой и термометром, закрепленный в кольце, помещают 80 мл воды и 150 г мелкоколотого льда. При размешивании и 0—5°C приливают тонкой струйкой реакционную массу так, чтобы температура не превышала 5—6°C. Размешивают 20—30 мин и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, отжимают и промывают ледяной водой до нейтральной реакции фильтрата по БК. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 34 г (76,5 %). Желтоватые иглы; т. пл. 55—58°C; после кристаллизации из гептана т. пл. 61—62°C.

Натриевая соль 3-нитробензолсульфиновой кислоты (II). Предварительно готовят раствор 17,2 г NaOH в 25 мл воды. В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 130 мл воды, 24 мл 36 %-ного раствора NaHSO_3 и 9 мл приготовленного раствора щелочи. Затем при интенсивном размешивании и 10—15°C добавляют в течение 2—2,5 ч 22,1 г 3-нитробензолсульфохлорида и одновременно из капельной воронки прикапывают 15 мл раствора NaOH. Реакция среды должна быть щелочной по ФФ. Реакционную массу размешивают 30—40 мин до полного растворения 3-нитробензолсульфохлорида, затем нагревают до 50°C, загружают 1,5 г активного угля, размешивают 10—15 мин и фильтруют раствор через складчатый фильтр. Фильтрат ($\approx$ 95—98 мл), содержащий 17,6 г (80 %) натриевой соли 3-нитробензолсульфиновой кислоты используют на следующей стадии.

3-(2-Гидроксиэтилсульфонил)нитробензол (III). Предварительно готовят 50 мл 25 %-ного раствора NaOH. В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают раствор натриевой соли 3-нитробензолсульфиновой кислоты, полученный на предыдущей стадии, и 32 г этиленхлоргидрина. Реакционную смесь при размешивании нагревают до 75—78°C и при этой температуре равномерно добавляют по каплям 38 мл 25 %-ного раствора NaOH, поддерживают pH среды

не менее 8—8,5. После окончания загрузки массу размешивают еще 2 ч, охлаждают до 0—5°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок. На фильтре осадок тщательно отжимают и сушат на воздухе.

Выход 18 г (86 %). Бесцветные призмы; т. пл. 75—77°C; при концентрировании эфирного раствора т. пл. 78—78,5°C.

Хлоргидрат 3-(2-гидроксиэтилсульфонил)анилина(IV). Предварительно готовят 10 мл 1 %-ного раствора Na_2S для проб. В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, пропущенной через водяной холодильник, капельной воронкой и термометром. Загружают 60 мл воды, 54 г просеянной чугунной стружки, нагревают при размешивании до 80—85°C и добавляют по каплям 18,5 мл 27,5 %-ной HCl , нагревают до 98—100°C, размешивают 30 мин и при этой температуре равномерно, небольшими порциями, загружают 16 г 3-(2-гидроксиэтилсульфонил)нитробензола в течение 1,5—2 ч. Реакционную массу размешивают при 98—100°C 3 ч, проверяя наличие солей железа пробой на фильтровальной бумаге (вытек реакционной смеси с вытеком 1 %-ного раствора Na_2S должен при слиянии давать черную окраску). После выдержки температуру реакционной массы снижают до 90°C и для осаждения солей железа добавляют 10 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по БЖБ, затем, не охлаждая, фильтруют через воронку Бюхнера. Шлам на фильтре промывают горячей (80—85°C) водой (порциями по 25 мл, всего 100 мл), которую соединяют с основным фильтратом.

В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1 л с мешалкой, термометром, капельной воронкой, и закрепляют его в кольцо. Загружают раствор 3-(2-гидроксиэтилсульфонил)анилина, нагревают до 50°C и при 50—60°C и размешивании добавляют по каплям ≈ 38 мл 27,5 % HCl до кислой реакции по БК. Раствор становится прозрачным. Его нагревают до 90—95°C, добавляют 5 г активного угля, размешивают 20—30 мин и горячим отфильтровывают через складчатый фильтр в стакан на 1 л. Получают ≈ 600 мл раствора хлоргидрата 3-(2-гидроксиэтилсульфонил)анилина. После охлаждения до 10—15°C выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 15 мл ледяной воды, помещают в чашку Петри и сушат при 50—60°C.

Выход 12 г (73 %). Т. разл. 208—210°C.

1-Амино-4-[3-(2-гидроксиэтилсульфонил)фениламино]антрахинон-2-сульфокислота(V). Предварительно готовят: а) 100 мл 10 %-ного раствора KCl ; б) 10 мл 10 %-ного HCl ; в) суспензию 0,75 г Cu_2Cl_2 (см. синтез 8.6) в 2,8 мл 10 % HCl ; г) раствор 8 г бромаминовой кислоты (см. синтез 5.11) в 100 мл воды при нагревании на песчаной бане до 95—98°C; д) 50 мл смеси хлороформ : бензол : метанол = 2 : 1 : 0,6.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают четырехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой, пропущенной

через водяной холодильник, термометром, капельной воронкой и трубкой для подвода инертного газа. Загружают 35 мл воды и (при размешивании) 7,2 г хлоргидрата 3-(2-гидроксиэтилсульфонил)анилина, размешивают до полного растворения и добавляют 1,8—2 г Na_2CO_3 до pH 6,5—7 по УБ. Добавляют 3 г NaHCO_3 и нагревают до 60—65°C. При этой температуре пропускают ток CO_2 или аргона над поверхностью реакционной массы и осторожно добавляют (вспенивание) суспензию 0,75 г Cu_2Cl_2 в 2,8 мл 10 % HCl . Затем при 70—72°C через капельную воронку, предварительно нагретую в сушильном шкафу, приливают в течение 30 мин горячий (95—98°C) раствор, 8 г бромаминовой кислоты (см. синтез 5.11) в 100 мл воды (раствор должен быть прозрачным). Перед загрузкой раствора бромаминовой кислоты и через каждые 10 мин добавляют по 2,8 г NaHCO_3 (3 раза). Реакционную массу нагревают до 95—98°C, выдерживают 1 ч и отбирают пробу реакционной массы для хроматографического определения бромаминовой кислоты [на силуфолу при размывании капли реакционной смеси элюентом не должно быть полосы бромаминовой кислоты R_f 0,43; условия хроматографирования см. синтез 5.11]. В случае отсутствия бромаминовой кислоты реакционную массу подвергают очистке от минеральных солей. Если же бромаминовая кислота присутствует, выдержку продолжают еще 1 ч.

В водяную баню для нагревания помещают трехгорлую круглодонную колбу на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 400 мл воды, нагревают до 60—62°C и при размешивании приливают реакционную массу. Через 10—15 мин осторожно (сильное вспенивание) по каплям добавляют 18 мл конц. HCl до кислой реакции по БК. После чего при размешивании охлаждают до 20°C и отфильтровывают выпавший осадок на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 5 мл 10 %-ной HCl , 10 % раствором KCl (порциями по 25 мл, всего 100 мл), тщательно отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 70—80°C.

Выход 7,6 г (64 %). Синий порошок.

Дикалиевая соль 1-амино-4-[3-(2-сульфонатооксиэтилсульфонил)фениламино]антрахинон-2-сульфо кислоты (VII). Предварительно готовят: а) 200 мл 20 %-ного раствора KCl ; б) 25 мл 6 %-ного раствора KCl ; в) 100 мл 25 %-ного раствора KCl ; г) 50 мл 3 %-ного раствора KCl .

В водяную баню для нагревания помещают трехгорлую круглодонную колбу на 50 мл с мешалкой и термометром. Загружают 15 мл конц. H_2SO_4 и при энергичном перемешивании небольшими порциями загружают 5 г тонкорастертого порошка калиевой соли 1-амино-4-[3-(2-гидроксиэтилсульфонил)фениламино]антрахинон-2-сульфо кислоты в течение 30—40 мин. Температура при этом не должна подниматься выше 15—20°C. Реакционную массу при этой температуре выдерживают 2—3 ч, отбирают пробу на конец этерификации. Капля реакционной массы, растворенная в 2—3 мл воды и нанесенная на полоску фильтровальной бумаги при проявлении в воде, не должна давать второго пятна синего цвета. При

получении положительного результата (одного пятна) реакция считается законченной, в противном случае выдержку продолжают еще 1 ч.

В баню для охлаждения помещают круглодонную двухгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и термометром. Загружают 12 г KCl и 100 мл воды, охлаждают до 0—5°C и при температуре не выше 10°C и размешивании приливают реакционную массу для выделения красителя. Выделение считается законченным, если капля суспензии дает бесцветный вытек на фильтровальной бумаге. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают и промывают 20 %-ным раствором KCl (порциями по 25 мл, всего 200 мл) до нейтральной реакции по БК. Для уменьшения содержания в красителе KCl осадок на фильтре промывают 25 мл 6 %-ного раствора KCl, отжимают и затем переосаждают.

В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром. Загружают 250 мл воды и (при размешивании) краситель. Смесь нагревают до 60°C и добавляют 100 мл 25 % раствора KCl. Размешивают 10—15 мин и постепенно охлаждают до 20—25°C. Капля суспензии, нанесенная на фильтровальной бумаге, должна давать вытек слабо-оранжевого цвета. При достижении положительного результата анализа, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают два раза по 25 мл 3 % раствором KCl, отжимают, помещают в чашку Петри и сушат при 70—75°C.

Выход 5 г (81,8 %). Синий порошок; R_f 0,7 на хроматографической бумаге (этанол).

ГЛАВА 6

ДИАРИЛАМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

6.1. МЕТИЛЕНОВЫЙ ГОЛУБОЙ

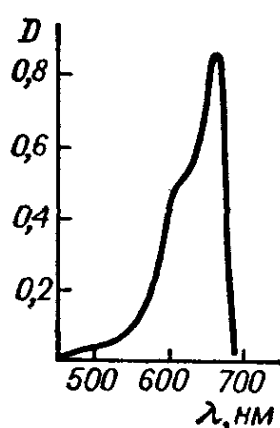


Рис. 6.1.

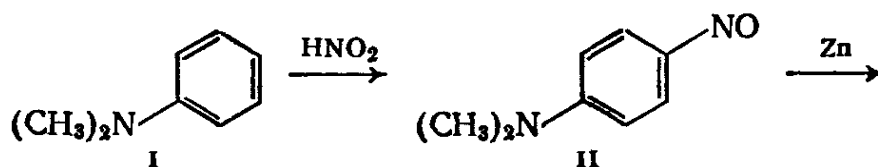
Хлорцинкат 3,7-бис(диметиламино)фенотиазиния

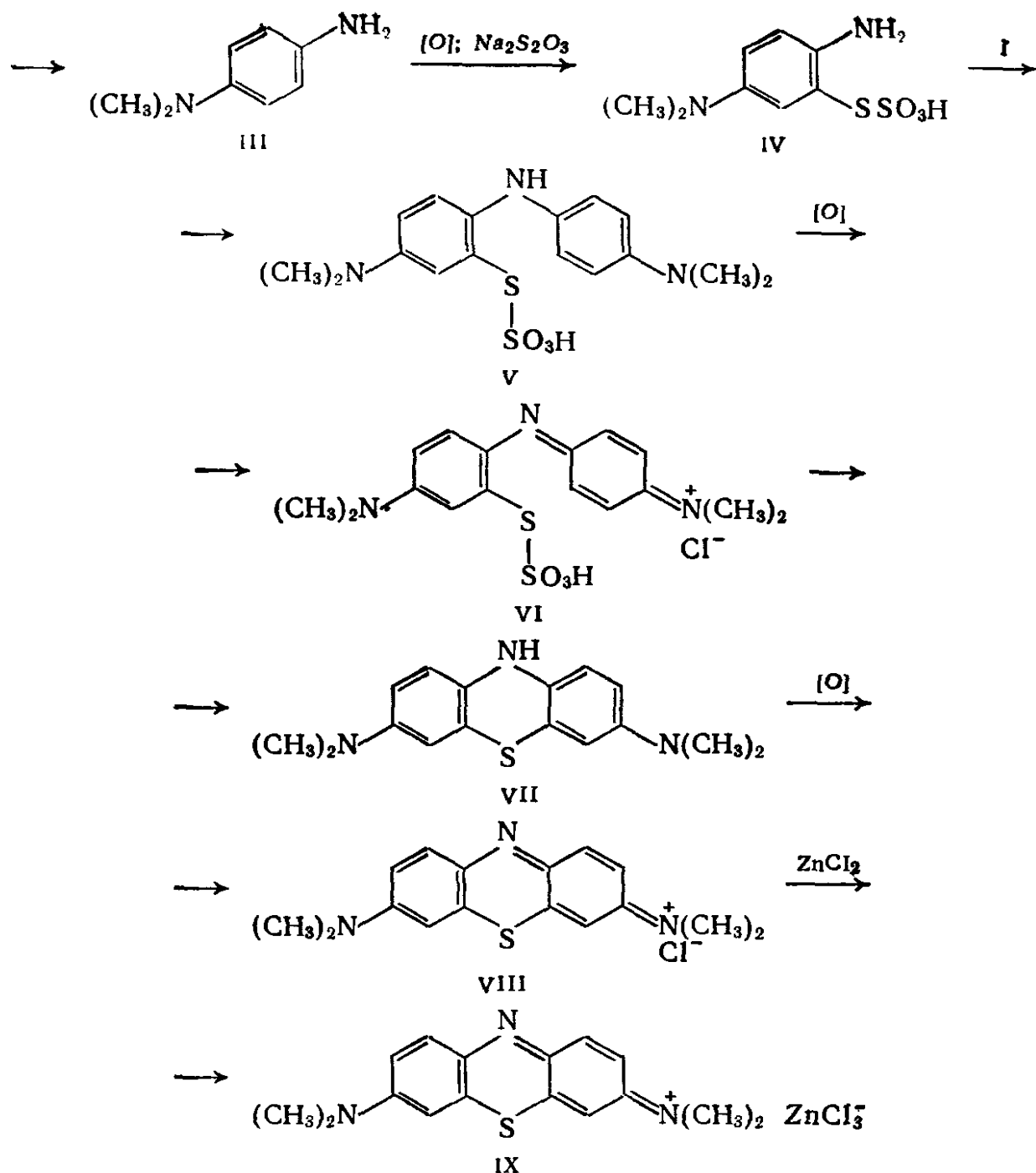
$C_{16}H_{18}Cl_3N_3SZn$

M 456,1

Нитрозирование, восстановление $NO \rightarrow NH_2$, сульфатирование, конденсация, окисление $C-N \rightarrow C=N$, гетероциклизация, окисление $C-N \rightarrow C=N$

Порошок с медно-бронзовым блеском; хорошо растворяется в воде; растворяется в этаноле; в конц H_2SO_4 образует желтовато-зеленый раствор, в разбавленной H_2SO_4 — синий, в разбавленном растворе NaOH — фиолетовый или темно-фиолетовый осадок. Применяется для изготовления чернил и карандашей, для окраски бумаги, в аналитической химии; может использоваться для крашения хлопка по таниновой протраве, а также шелка.





4-Амино-*N,N*-диметиланилин (III). Предварительно готовят 18 мл 20 %-ного раствора $NaNO_2$.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в водяную баню. Загружают 6,3 мл *N,N*-диметиланилина (I) (см. синтез 4.1), 16 мл конц. HCl , 40 г измельченного льда и при 15—20°C и интенсивном перемешивании приливают по каплям из капельной воронки за 20—30 мин 17,5 мл 20 %-ного раствора $NaNO_2$. Для завершения нитрозирования дают выдержку 1—2 ч. Затем проводят пробу на наличие небольшого избытка HNO_2 в реакционной массе по ИКБ. Загружают 19 мл конц. HCl , 50 г измельченного льда и за 15 мин небольшими порциями прибавляют 9 г цинковой пыли. Температура реакционной массы может повышаться до 25°C.

Раствор становится почти бесцветным и имеет рН 6—7 по УБ. Его профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Шлам промывают два раза на фильтре небольшими порциями воды (по 7—10 мл). Фильтрат и промывные воды используют далее. Вследствие легкого окисления 4-аминодиметиланилина кислородом воздуха, его раствор не подлежит длительному хранению.

Хлорцинкат 3,7-бис(диметиламино)фенотиазиния (IX). Предварительно готовят: а) раствор 25 г $ZnCl_2$ в 25 мл воды и разделяют его на две равные части; б) раствор 9,5 г $Al_2(SO_4)_3$ в 15 мл воды; в) раствор 13,1 г $Na_2S_2O_3$ в 12,5 мл воды; г) раствор 14,2 г $Na_2Cr_2O_7$ в 20 мл воды; д) раствор 5 г *N,N*-диметиланилина в 6,7 мл конц. HCl ; е) пасту 6,25 г тонкоизмельченного пиролюзита (MnO_2) в 7,5 мл воды (смесь хорошо затирают в ступке в однородную массу); ж) 30 мл 10 %-ного раствора $NaCl$; з) установку для получения перегретого (острого) пара.

Установка для острого пара. Паровик помещают на газовую горелку, выход из паровика соединяют со спиралевидным змеевиком вертикального типа (пароперегреватель), который дополнительно обогревают газовой горелкой. Второй выход пароперегревателя соединяют гибким шлангом со стеклянной трубкой, длина которой 1,2—1,4 высоты реакционного стакана для синтеза. До начала синтеза воду в паровике нагревают до кипения и зажигают горелку, обогревающую пароперегреватель.

Фарфоровый стакан на 500 мл с термометром закрепляют в кольце и устанавливают на асбестовую прокладку непосредственно на рабочий стол. Загружают нейтральный раствор свежеприготовленного 4-аминодиметиланилина (III), подкисляют его конц. H_2SO_4 до рН 1 по УБ ($\approx 0,5$ мл) и добавляют 0,5 части раствора «а». Затем при хорошем перемешивании стеклянной палочкой от руки при 20°C приливают раствор «б», потом раствор «в» и через 2—3 с одну треть раствора «г» (≈ 7 мл). После этого в реакционную смесь быстро вводят стеклянную трубку от установки перегретого пара и пропусканием последнего повышают за 1 мин температуру массы до 40°C. Паровую трубку извлекают из стакана, к реакционной массе при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой добавляют раствор «д» и остаток раствора «г». Пропусканием перегретого пара температуру быстро повышают до 70°C. Вследствие образования тиосульфокислоты Зеленого Биндшедлера (VI) раствор становится темным зелено-синим. Как только температура достигла 70°C, добавляют водную пасту MnO_2 и повышают температуру вводом перегретого пара до 85°C. Раствор приобретает красивый бронзовый блеск и в осадок выпадает образовавшийся краситель (IX).

Реакционной массе дают самопроизвольно охладиться до 50°C ($\approx 0,5$ ч) и добавляют 10 мл конц. H_2SO_4 для растворения MnO_2 , $Al(OH)_3$, Cr_2O_3 . Краситель отфильтровывают при 20°C на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, промывают ≈ 10 мл 10 %-ного раствора $NaCl$ и вновь отжимают.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешал-

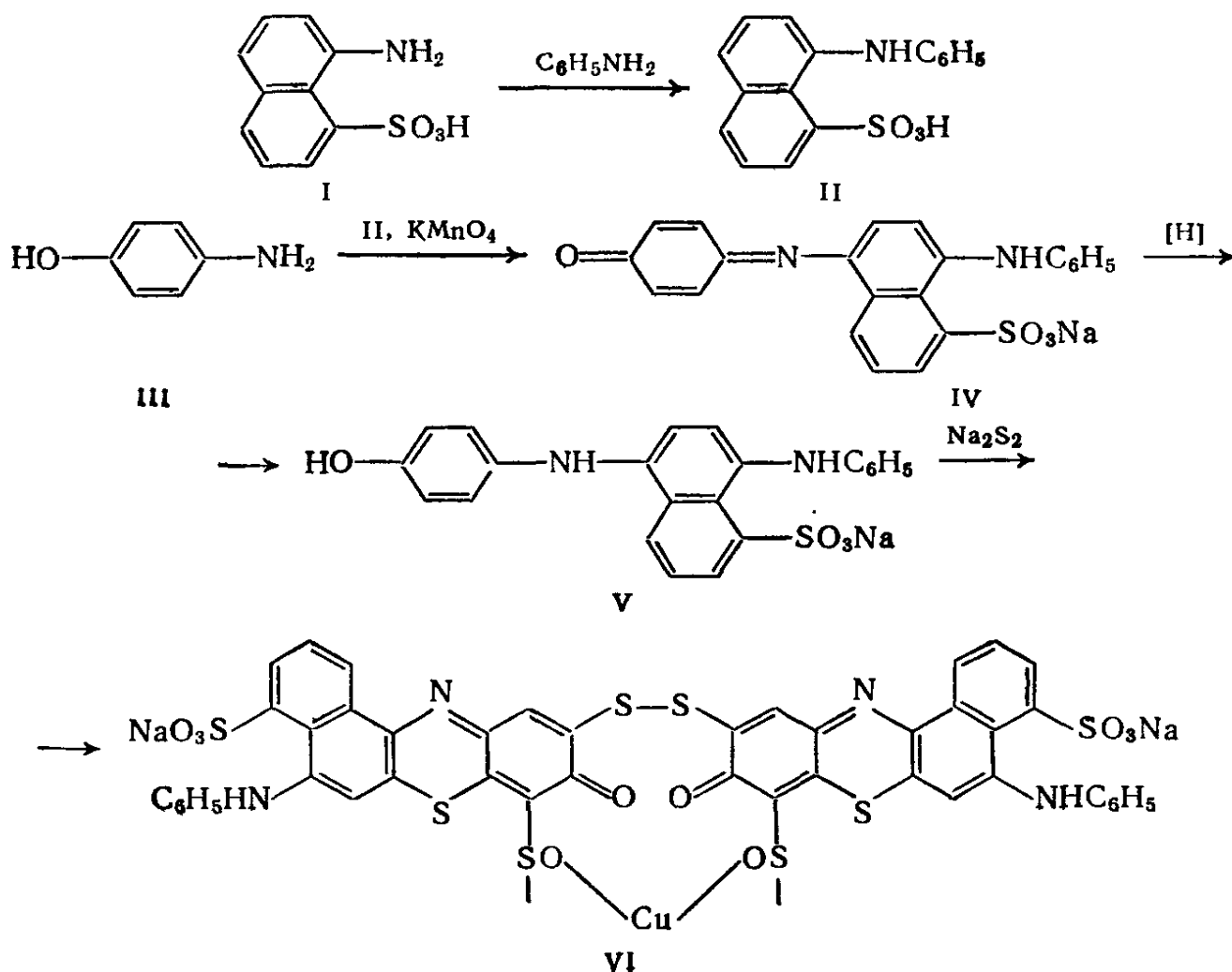
кой и термометром и устанавливают на электроплитке. Загружают влажную пасту неочищенного красителя, 275 мл воды, нагревают при перемешивании до 85—90°C и профильтровывают в горячем состоянии на воронке Бюхнера с отсасыванием. Фильтрат сразу возвращают в стакан, добавляют 38 г мелкокристаллического NaCl и оставшую половину раствора «а». Суспензию перемешивают при 50—60°C 5—10 мин и оставляют на ночь. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, промывают ≈ 10 мл 10 %-ного раствора NaCl. Хорошо отжатый осадок переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 50°C.

Выход ≈ 11 г; R_f 0,19 на силуфол (ледяная уксусная кислота : вода = 9 : 1). (рис. 6.1, спектр поглощения в воде).

6.2. СЕРНИСТЫЙ ЯРКО-ЗЕЛЕНЫЙ Ж

Араминирование, окисление $C-O \rightarrow C=O$, $C-N \rightarrow C=N$; конденсация, восстановление $C=O \rightarrow C-OH$, $C=N \rightarrow C-N$; сульфуризация, окисление, гетероциклизация, комплексообразование.

Порошок от темно-зеленого до черного цвета; в конц H_2SO_4 образует голубой раствор; не растворяется в воде; в растворе N_2S дает растворимое лейкоединение оливкового цвета. Применяется для крашения хлопка-волокна, хлопчатобумажных тканей и прижи, а также вискозно-штапельных тканей и штапельного волокна.



8-Фениламинонафталин-1-сульфокислота (фенилперикислота) (II). Предварительно готовят 80 мл 1 %-ного раствора NH_4OH .

Круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой с гидравлическим затвором, термометром, дефлегматором длиной 25—30 см помещают в масляную баню с электрообогревом. Араминирование проводят в атмосфере аргона (см. синтез 2.5) для уменьшения осмоления реакционной массы.

Загружают 50 мл анилина (см. синтез 1.1), 7,8 г гидрохлорида анилина и, не перемешивая смесь, вытесняют из системы воздух аргоном. Включают механическую мешалку и нагревают реакционную массу до 120°C , добавляют 22,5 г 8-амино-1-нафталинсульфокислоты (I) (см. синтез 2.3). Повышают температуру до $150\text{—}160^\circ\text{C}$ и выдерживают при ней (размешивая!) 7—8 ч. Выдержку можно прерывать, оставляя систему в атмосфере аргона.

Конец араминирования устанавливают методом ТСХ. Для этого периодически отбирают пробу реакционной массы (2—3 капли), помещают в пробирку, добавляют 1 % раствор NH_4OH до слабощелочной реакции в УБ ($\text{pH} \approx 8$) и хроматографируют на силуфол, используя в качестве элюента смесь бутанол:пропанол:вода:конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10:5:4:1$. На хроматограмме должно наблюдаться лишь слабовыраженное пятно исходной 8-аминонафталин-1-сульфокислоты (I) с R_f 0,52 и интенсивное пятно фенилперикислоты (II) с R_f 0,78. Для визуализации пятен хроматограмму облучают УФ-светом—оба соединения люминесцируют голубым свечением.

После окончания реакции температуру снижают до $60\text{—}70^\circ\text{C}$ и загружают 65 мл 1 %-ного NH_4OH . Реакционную смесь нагревают до 70°C и профильтровывают с отсасыванием в горячем состоянии на предварительно прогретой в сушильном шкафу воронке Бюхнера. Фильтрат переносят в одногорлую круглодонную колбу на 500 мл с длинным тубусом, снабженную трубкой для подвода пара, прямым холодильником, и отгоняют анилин с острым паром (см. синтез 6.1). Массу можно подогревать электроплиткой для избежания накопления в ней большого количества водного конденсата. Отгонку считают оконченной, если дистиллят не дает окрашивания с $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Общий объем погона ≈ 400 мл. К остатку добавляют 8 мл конц. NH_4OH и доводят объем реакционной массы водой до 100 мл. Оставляют на ночь, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $60\text{—}70^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 20 г ($\approx 70\%$).

5-(4-Гидроксифениламино)-8-фениламинонафталин-1-сульфокислота (лейкоиндоанилин, V). Предварительно готовят: а) 5 мл 1 %-ного раствора KMnO_4 ; б) раствор 8,1 г 4-аминофенола в 97 мл 3 %-ного раствора NaOH (раствор неустойчив, готовят непосредственно перед реакцией!); в) 50 мл 18 %-ного раствора Na_2S ; г) 5 мл 5 %-ного раствора фенола для проведения проб; д) 10 мл 10 %-ного раствора ацетата свинца для проведения проб.

Круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, барботером для ввода воздуха, соединенным с воздуходувкой, термомет-

ром помещают в ледяную баню. Загружают 21,6 г высушенной фенилперикислоты(II), 350 мл воды, перемешивают до образования однородного раствора, охлаждают до 5—6 °С, после чего добавляют 5 мл 1 %-ного раствора KMnO_4 . При перемешивании и одновременном энергичном барботировании сжатого воздуха в один прием загружают свежеприготовленный раствор 4-аминофенолята натрия. Барботирование воздуха продолжают 3—4 ч при 5—10 °С. Для определения полноты конденсации на фильтровальную бумагу помещают небольшое количество мелкокристаллического NaCl и наносят на него несколько капель реакционной массы. Полученный бесцветный вытек смачивают 5 % раствором фенола. Если в течение 10 мин не происходит окрашивания вытека в синий цвет, то продувку реакционной массы воздухом прекращают. Загружают при 8—10 °С (перемешивая!) 47 мл 18 %-ного раствора Na_2S . Спустя 10 мин мешалку останавливают и дают выдержку 2,5 ч. Затем проводят пробу на полноту восстановления. Вытек раствора на фильтровальной бумаге должен иметь светло-желтую окраску, а при нанесении на него капли раствора ацетата свинца изменять цвет на черный (избыток Na_2S в реакционной массе).

К образовавшемуся раствору лейкоиндоанилина(V) добавляют 145 г мелкокристаллического NaCl и перемешивают 1 ч. Для полного высаливания продукта смесь оставляют на ночь в закрытой колбе. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, хорошо отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50—60 °С.

Выход ≈ 24 г (≈ 90 %). Светло-серый порошок.

Сернистый ярко-зеленый Ж(VI). Предварительно готовят: а) 8 мл 42 %-ного раствора NaOH ; б) 10 мл 18 %-ного раствора Na_2S ; в) 10 мл 10 %-ного раствора ацетата свинца для проведения проб.

Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 15 мл воды, 92 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и нагревают при перемешивании до 80—85 °С. После растворения Na_2S температуру повышают до 90—95 °С и добавляют 31,8 г мелко-растертой в ступке серы. Смесь выдерживают при размешивании на кипящей водяной бане 1—2 ч до образования однородного раствора. К горячему раствору полисульфида натрия при перемешивании прибавляют 19,7 г лейкоиндоанилина(V) и 6,6 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Затем заменяют обратный холодильник прямым и упаривают реакционную массу при непосредственном обогреве на электроплитке до объема ≈ 100 мл. После этого вместо прямого холодильника вновь ставят обратный и выдерживают реакционную смесь при 111—113 °С не менее 40 ч; выдержку можно прерывать. Если температура реакционной массы повышается выше 113 °С, в колбу добавляют немного воды, чтобы кипение происходило в пределах 111—113 °С. Варку заканчивают при наличии следов лейкоиндоанилина (бледно-розовый вытек на фильтровальной бумаге)

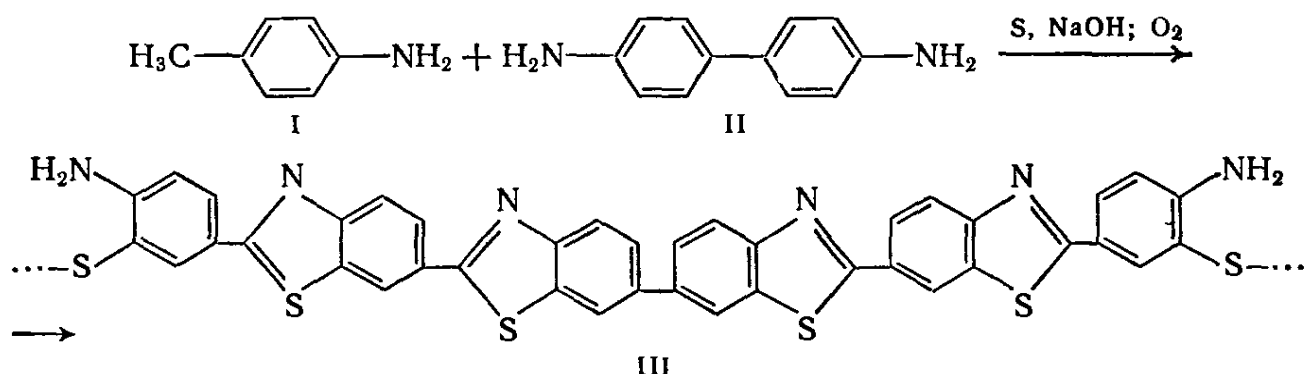
После окончания реакции в колбу загружают 50 мл воды, перемешивают 10 мин и добавляют 7,1 мл 42 %-ного раствора NaOH. Массу размешивают 1 ч при 100—103 °С. Затем охлаждают до 50 °С и переносят реакцию смесь в колбу с высоким тубусом на 1—1,5 л, помещенную в водяную баню с электрообогревом. Колбу снабжают пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют стеклянный барботер, доходящий почти до дна колбы, а в другое — короткую изогнутую стеклянную трубку. Последнюю присоединяют к водоструйному насосу. Объем реакционной массы в колбе доводят водой до 350 мл, нагревают до 60 °С и включают водоструйный насос, пропуская таким образом через реакционную массу воздух. Интенсивное перемешивание осуществляют барботируемым воздухом 10—15 ч при температуре не ниже 85 °С с периодическим отбором проб на вытек на фильтровальной бумаге с раствором ацетата свинца. Проба должна свидетельствовать о постоянном наличии в реакционной массе сульфид ионов (образование черной окраски). Затем добавляют 15—20 г мелкокристаллического NaCl, перемешивают 20 мин и проводят пробу на вытек, который должен иметь светло-зеленую окраску. Если цвет вытека интенсивно-зеленый, добавляют дополнительное количество NaCl до положительной пробы на вытек. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 70—80 °С.

Выход 36—41 г.

6.3. СЕРНИСТЫЙ ЖЕЛТЫЙ

Окисление, сульфуризация, гетероциклизация

Коричневый порошок; в растворах Na₂S образует лейкосоединение; не растворяется в воде, во многих органических растворителях. Может применяться для крашения хлопчатобумажных материалов. Приводится вероятное строение красителя.



Сернистый желтый (III). Предварительно готовят 20 мл 40 %-ного раствора NaOH.

В фарфоровой ступке тщательно затирают до образования однородной смеси 11,4 г серы, 2 г 4-толуидина (I) (см. синтез 4.1) и 4,6 г бензидина (II).

Тигель из нержавеющей стали на 100 мл закрепляют в кольце,

помещают в баню с эндотермом и электрообогревом, снабженную термометром. Загружают смесь серы, 4-толуидина, бензидина и доводят температуру теплоносителя до 200—205 °С. Массу сплавляют при этой температуре 10 ч. После этого дают остыть до комнатной температуры. Плав сначала измельчают с помощью шпателя, а затем затирают в порошок в фарфоровой ступке.

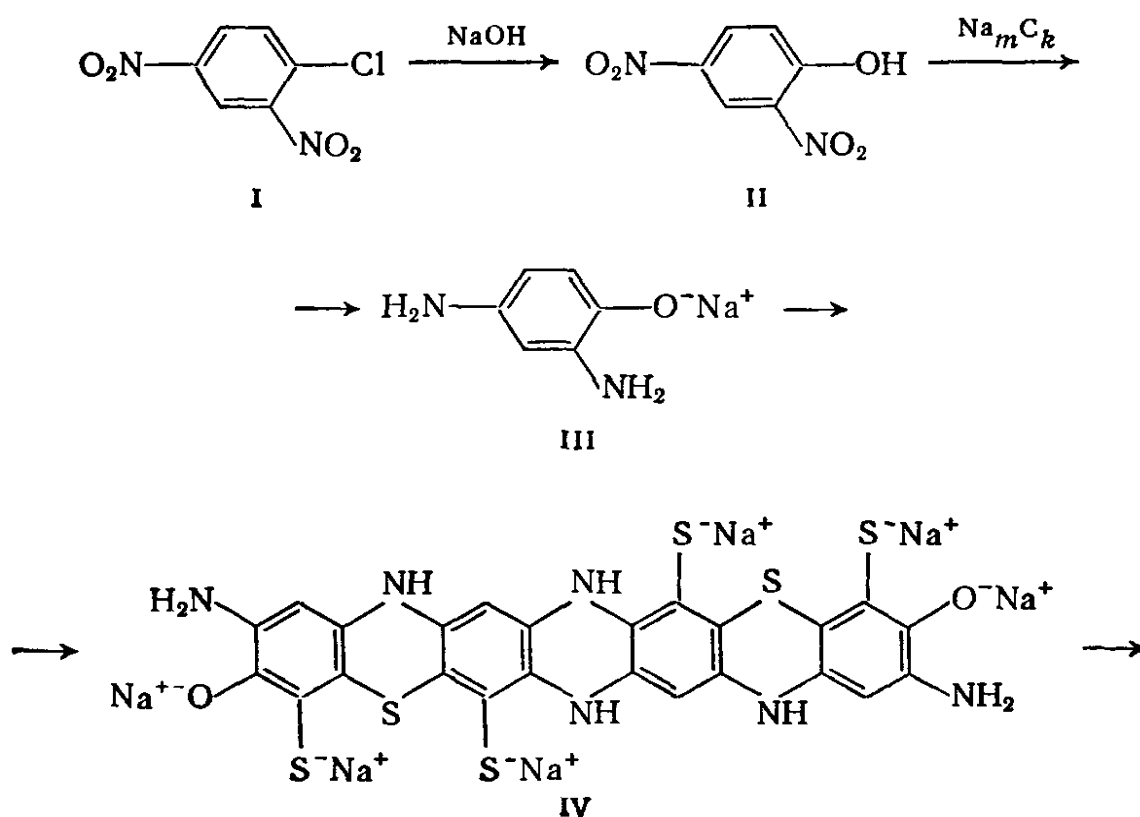
Двугорлую круглодонную колбу на 250 мл снабжают обратным холодильником, мешалкой и устанавливают на электроплитку. Загружают растертый в порошок плав, добавляют 20 мл 40 %-ного NaOH и кипятят 7 ч при перемешивании. Реакционную смесь помещают в водяную баню с электрообогревом и снижают температуру до 50 °С. Вносят 50 мл воды, удаляют мешалку, обратный холодильник. В колбу вставляют барботер и при 50 °С просасывают воздух с помощью водоструйного насоса (см. синтез 6.2). Барботирование продолжают до тех пор, пока проба не будет давать почти бесцветный вытек на фильтровальной бумаге (5—6 ч). Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок отжимают, промывают на фильтре 3 раза теплой водой по 15—20 мл, вновь отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 80—90 °С.

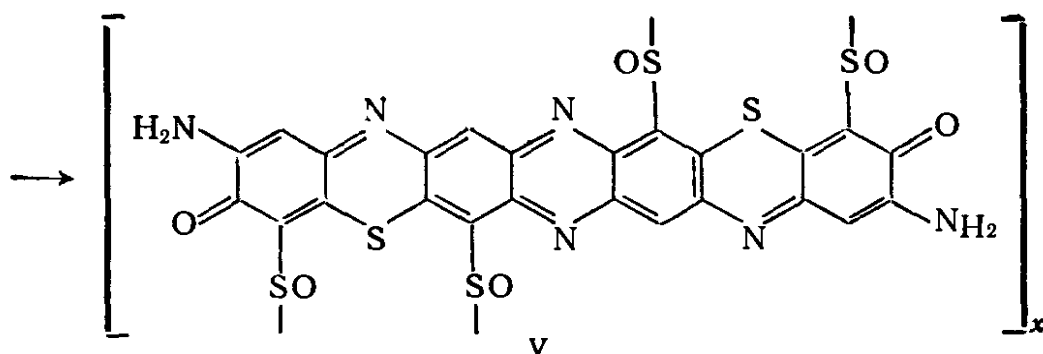
Выход ≈ 10 г.

6.4. СЕРНИСТЫЙ ЧЕРНЫЙ К

Гидроксилирование, восстановление, сульфуризация, гетероциклизация.

Черный порошок; растворяется в конц. H_2SO_4 , растворе Na_2S ; не растворяется в воде, большинстве органических растворителей. Применяется для крашения хлопка, льна, вискозного волокна в черный или серый цвета.





Сернистый черный(V). Предварительно готовят: а) 30 мл 35 %-ного раствора NaOH; б) раствор полисульфида натрия.

Приготовление раствора полисульфида натрия. Круглодонную двухгорлую колбу на 200 мл с обратным холодильником и мешалкой помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 42 мл воды, 42 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 17 г тонкорастертой в ступке серы. Смесь кипятят при перемешивании до образования однородного раствора. Для этого требуется обычно 30—40 мин. Раствор охлаждают до 30°C и используют свежеприготовленным в синтезе красителя.

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром, капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 40 мл воды, 23,4 г 2,4-динитрохлорбензола (см. синтез 3.1). Смесь нагревают при перемешивании до 90°C , приливают по каплям (за 1 ч) 19,5 мл 35 %-ного раствора NaOH. Реакционную смесь выдерживают при 90°C до тех пор, пока взятая проба не будет полностью растворяться в воде. В случае необходимости через 2 ч добавляют небольшое количество 35 %-ного раствора NaOH, не повышая $\text{pH} > 8$ по УБ. Суспензию 2,4-динитрофенолята натрия охлаждают до 45°C и при этой температуре за 30—40 мин (хорошо перемешивая!) приливают из капельной воронки теплый ($\approx 30^\circ\text{C}$) раствор полисульфида натрия. Затем постепенно добавляют 40 мл воды и за 1 ч повышают температуру реакционной массы до 80°C , а затем за 2 ч до 105°C . Останавливают мешалку и дают выдержку при $105\text{—}107^\circ\text{C}$ 10 ч. Выдержки можно прерывать. Смесь разбавляют 200 мл воды и переносят в одногорлую колбу на 1 л, снабженную пробкой с двумя стеклянными трубками, одна из которых доходит до дна колбы. Вторую трубку присоединяют к водоструйному насосу. Колбу погружают в баню с теплой водой, установленную на электроплитку. В баню вставляют термометр. Включают водоструйный насос и через реакционную массу при температуре водяной бани 65°C пропускают воздух (см. синтез 6.2) для окисления лейкопроизводного(IV) в краситель(V). Продувку воздухом продолжают до полного выпадения красителя из раствора. Контроль осуществляют пробой на вытек на фильтровальной бумаге. Отсутствие окрашивания вытека на воздухе в течение 10—15 мин свидетельствует о завершении окисления. Суспензию охлаждают до комнатной температуры, краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту красителя отжи-

мают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 70°C.

Выход ≈ 20 г.

6.5. ПРЯМОЙ ЯРКО-ГОЛУБОЙ СВЕТОПРОЧНЫЙ

Динатриевая соль 7,14-диаза-5,12-дигидро-5,12-диокса-3,10-бис(фениламино)-6,13-дихлорпентацен-2,9-дисульфокислоты

$C_{30}H_{16}Cl_2N_4O_6S_2Na_2$

$M 741,48$

Сульфирование, аминирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, аминирование, гетероциклизация, сульфирование, десульфирование.

Темно-синий порошок; растворяется в воде; не растворяется в этаноле, бензоле. Применяется для крашения хлопчатобумажных тканей, а также тканей из вискозного волокна и натурального шелка.

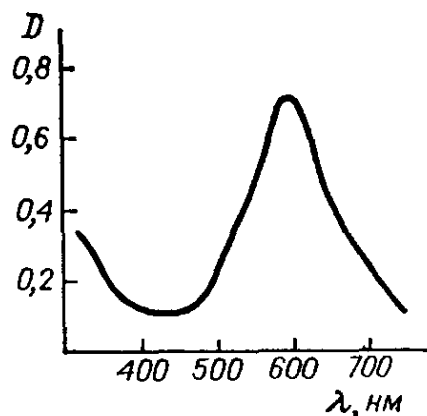
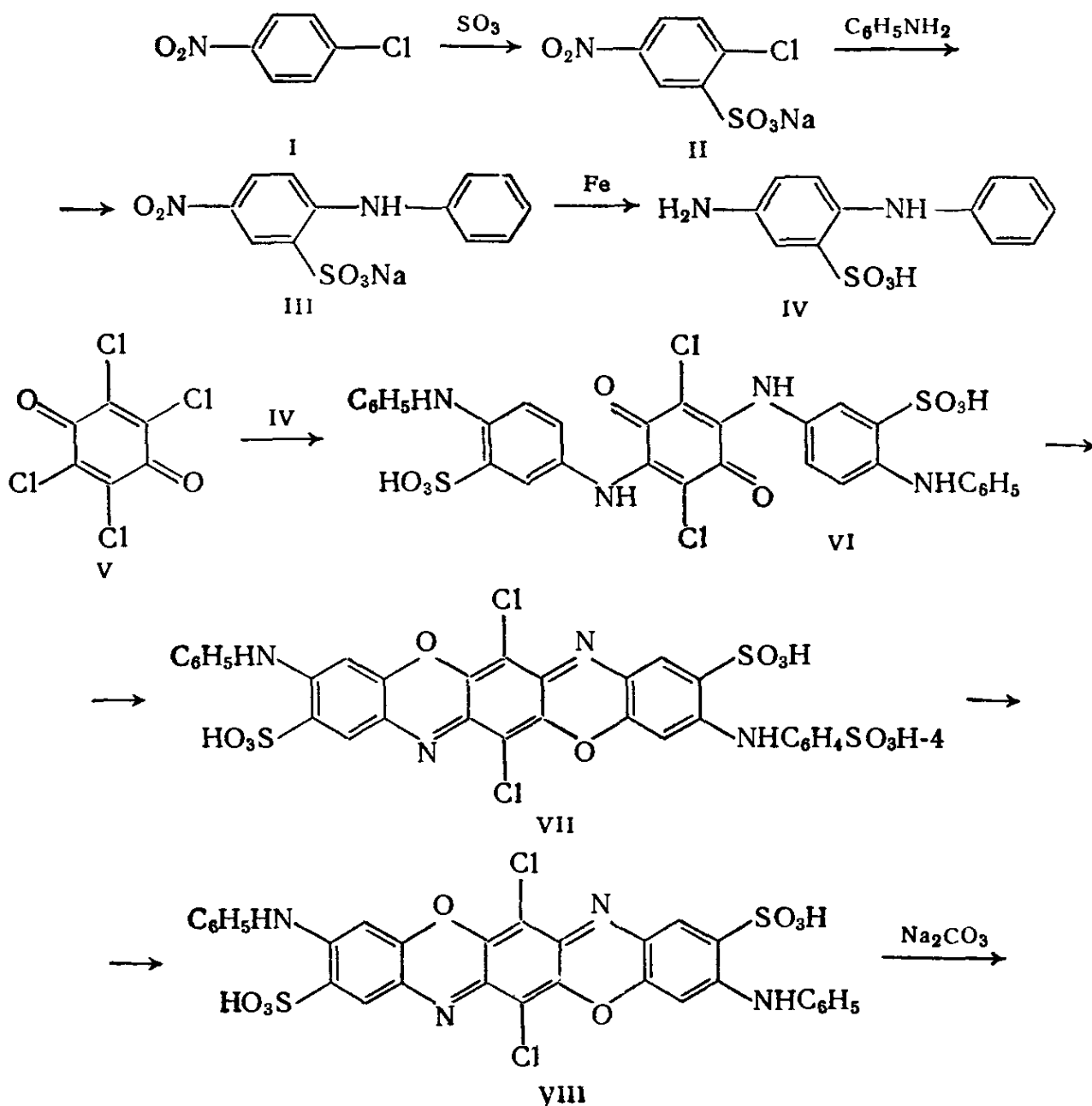
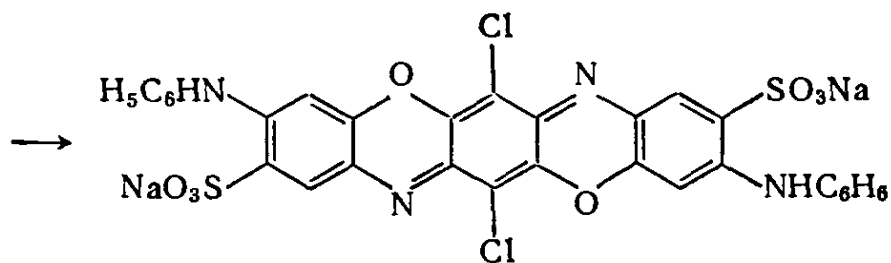


Рис. 6.2.





IX

5-Нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислота(II). Предварительно готовят 30 мл 18,4 %-ного олеума.

Круглодонную четырехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, обратным воздушным холодильником и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 15 г 4-нитрохлорбензола(I) (см. синтез 1.2), нагревают до 50°C и при хорошем перемешивании добавляют постепенно 30 мл 18,4 %-ного олеума с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 60°C. Затем повышают температуру до 100—110°C и перемешивают 1—2 ч. Реакция считается законченной, если проба реакционной массы полностью растворяется в воде. При положительном анализе сульфомассу выливают при перемешивании в смесь 40 г льда и 45 мл холодной воды, помещенную в стакан, закрепленный в кольце и снабженный мешалкой. Через 10—15 мин размешивания добавляют 30 г мелкокристаллического NaCl, продолжают перемешивание 30—40 мин и оставляют на ночь. Отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту тщательно отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 80°C.

Выход ≈ 18 г (≈ 70 %). R_f 0,6 на силифоле (бутанол:пропанол:вода:конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10:5:4:1$).

4-Нитродифениламин-2-сульфокислота(III). Предварительно готовят 15 мл 48 %-ной H_2SO_4 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой. Загружают 65 мл воды, 1,3 г Na_2CO_3 и затем при интенсивном перемешивании порциями за 10—15 мин 16,5 г натриевой соли 4-нитро-2-хлорбензолсульфокислоты(II). Раствор должен иметь слабощелочную реакцию по БЖБ. Если необходимо, добавляют небольшое количество Na_2CO_3 до достижения $\text{pH} \approx 8$. Раствор переносят в вертикальный стальной автоклав на 200 мл с мешалкой. Загружают 2 г MgO , 9,1 мл анилина (см. синтез 1.1). Аппарат герметизируют, нагревают реакционную смесь при перемешивании до 130°C и дают выдержку 15 ч. Охлажденный до комнатной температуры автоклав открывают и, используя промежуточную емкость, переносят реакционную массу в установку для перегонки с паром. Отгонку непрореагировавшего анилина продолжают 1—2 ч до тех пор, пока дистиллят при добавлении к нему $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ не будет давать фиолетового окрашивания. Объем погона составляет ≈ 200 мл. Объем массы в колбе для перегонки

(вследствие разбавления конденсатом) не должен превышать 100—150 мл. Если необходимо, колбу подогревают внешним обогревом (электроплиткой, газовой горелкой). К еще горячему кубовому остатку добавляют при перемешивании 3,5 мл 48 %-ной H_2SO_4 до слабокислой реакции на БК (фиолетовое пятно) и подкисленный раствор нитропродукта используют в последующей стадии восстановления.

4-Аминодифениламин-2-сульфокислота(IV). Предварительно готовят 10 мл 10 %-ного раствора Na_2S для проб.

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 60 мл воды, 0,5 мл 48 %-ной H_2SO_4 и затем при перемешивании 13 г чугуновой стружки. Массу нагревают до 90°C и размешивают 5—10 мин для протравливания стружки. После этого доводят водяную баню до кипения и из капельной воронки за 30—40 мин приливают при интенсивном перемешивании подогретый ($\approx 60\text{—}70^\circ\text{C}$) водный раствор 4-нитродифениламин-2-сульфокислоты(III), следя за тем, чтобы температура реакционной смеси была ниже 95°C . Одновременно проверяют наличие солей железа в массе пробой на вытек с раствором Na_2S . При отсутствии темно-серого или черного окрашивания в месте слияния вытеков следует добавить дополнительное количество чугуновой стружки (2—3 г). Реакционную массу выдерживают при размешивании на кипящей бане 2 ч. Конец восстановления определяют пробой на вытек (образование фиолетового пятна на фильтровальной бумаге и отсутствие окрашенного в светло-желтый цвет вытека). При положительной пробе в реакционную массу при 95°C медленно, во избежание сильного вспенивания, загружают около 6 г Na_2CO_3 для перевода аминодифениламинсульфокислоты(IV) в раствор и полного осаждения ионов железа. Контроль ведут пробой на вытек с раствором Na_2S . При положительном результате анализа (отсутствие окрашивания в месте слияния вытеков) в колбу добавляют 100 мл воды, 5 г активного угля и размешивают при $90\text{—}95^\circ\text{C}$ 15—20 мин. После выдержки реакционная масса должна иметь слабощелочную реакцию по БЖБ (рН 8). Избытка соды следует избегать для исключения осмоления продукта. Железный шлам и уголь отфильтровывают в горячем состоянии на воронке Бюхнера с отсасыванием. Шлам промывают горячей ($90\text{—}95^\circ\text{C}$) водой (2 раза по 30 мл), промывные воды присоединяют к фильтрату и переносят в фарфоровый стакан на 1 л, закрепленный в кольце, снабженный мешалкой, термометром, капельной воронкой и установленный на электроплитке. Если раствор натриевой соли 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты сильно окрашен, к нему добавляют 3 мл 30 %-ного раствора NaHSO_3 для стабилизации амина. Раствор нагревают до 80°C и при этой температуре и интенсивном перемешивании добавляют постепенно около 10 мл 48 %-ной H_2SO_4 до слабокислой реакции по БК. Продукт выделяется в виде мелкого серовато-

фиолетового осадка. Суспензию отфильтровывают, не охлаждая, на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок тщательно отжимают на фильтре, промывают теплой (50—60 °С) водой, 2 раза по 20 мл, переносят в фарфоровую чашку и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 35—40 °

Выход $\approx$ 13,5 г ($\approx$ 80 %).

3,6-Дихлор-2,5-бис[3-сульфо-4-фениламино-фениламино]-1,4-бензохинон(VI). Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают последовательно при перемешивании 90 мл воды, 6,3 г 2,3,5,6-тетрахлорбензохинона (хлоранила, см. синтез 4.2) и 13,2 г сухой 4-аминодифениламин-2-сульфоокислоты(IV). Смесь нагревают до 55—57 °С и добавляют небольшими порциями 2,3 г MgO. За счет теплоты реакции температура повышается до 60—61 °С. Реакционную массу размешивают при этой температуре 6 ч. Еще горячую суспензию отфильтровывают на предварительно подогретой в сушильном шкафу до 50—60 °С воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту отжимают на фильтре, несколько раз промывают порциями по 15—20 мл нагретой до 50—60 °С воды до светло-коричневого фильтрата, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 100—110 °С.

Выход $\approx$ 18 г. Коричневый порошок.

7,14-Диаза-5,12-дигидро-5,12-диокса-10-(4-сульфофениламино)-3-фениламино-6,13-дихлорпентацен-2,9-дисульфокислота(VII). Предварительно готовят 100 мл 8—12 %-ного олеума.

Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в баню со смесью льда и поваренной соли. Загружают 80 мл 8—12 %-ного олеума и охлаждают при перемешивании до 0—2 °С, добавляют 12,1 г (VI) с такой скоростью, чтобы температура смеси не была выше 20—25 °С. Не прекращая перемешивания, заменяют охлаждающую баню баней с горячей водой, устанавливают на электроплитке, и возможно быстрее доводят температуру реакционной массы до 60 °С. Дают выдержку, в процессе которой через каждые 30 мин отбирают пробы для определения конца реакции. Одну каплю реакционной смеси растворяют в 250 мл холодной воды, часть раствора наливают в две пробирки. Одну из них нагревают 5 мин на кипящей водяной бане и затем сравнивают окраски холодного и нагретого растворов. В процессе гетероциклизации окраска нагретого раствора постепенно приближается к окраске холодного и после завершения реакции должна иметь синий цвет. Если через 4—5 ч после начала выдержки при 60 °С нагретая проба все еще окрашена в фиолетовый цвет, то в реакционную колбу добавляют 1—5 мл 8—12 %-ного олеума и продолжают выдержку, контролируя ход реакции описанным методом. При положительной пробе реакционную массу охлаждают и используют в последующей стадии; ее можно оставить на ночь в закрытой колбе.

Динатриевая соль 7,14-диаза-5,12-дигидро-5,12-диокса-3,10-бис-(фениламино) -6,13-дихлорпентацен-2,9- дисульфокислоты (IX). Предварительно готовят 400 мл 17 %-ного раствора NaCl.

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в пустую баню с электрообогревом. Загружают 70 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно приливают раствор (VII) с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 90°C. Перемешивают 10—15 мин и отбирают пробу для определения содержания H_2SO_4 титрованием. Добавлением к массе воды или конц H_2SO_4 доводят содержание последней в массе в пределах 57—58 %. В баню заливают горячую воду, включают электроплитку и выдерживают реакционную массу при размешивании на кипящей водяной бане 7 ч. Десульфирование считают законченным, если капля фильтрата реакционной массы при разбавлении 10 мл дистиллированной воды становится сиреневой или розовой. Если раствор синее, выдержку продолжают и последующие пробы берут через каждый час до получения положительного результата анализа. Выдержки можно прерывать.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой и загружают 400 мл холодной воды. При интенсивном перемешивании добавляют из реакционной колбы гидролизат. Суспензию размешивают 15—20 мин и отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, многократно промывают на фильтре порциями по 20—30 мл 17 %-ного раствора NaCl до нейтральных промывных вод. Перед добавлением очередной порции раствора NaCl пасту тщательно отжимают.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 60 мл 17 %-ного раствора NaCl и при перемешивании отмытую до нейтральных промывных вод пасту продукта (VIII).

Смесь размешивают 15—20 мин до образования однородной массы, нагревают до 35—40°C и, не снижая температуры, добавляют при постоянном перемешивании небольшими порциями $\approx 3,5$ г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по БЖБ ($pH \approx 8$). Последние порции Na_2CO_3 следует добавлять после перемешивания массы в течение 5—10 мин для полного растворения и взаимодействия щелочного агента. Затем массу размешивают 1 ч и проводят пробу на вытек на фильтровальной бумаге. В случае интенсивно окрашенного вытека добавляют 1—3 г мелкокристаллического NaCl до полного высаливания красителя (светло-синий вытек). Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 100—110°C.

Выход ≈ 15 г (≈ 80 %, считая на хлоранил). R_f 0,4 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $NH_4OH = 10 : 5 : 4 : 1$) (рис. 6.2, спектр поглощения в воде).

6.6. САФРАНИН

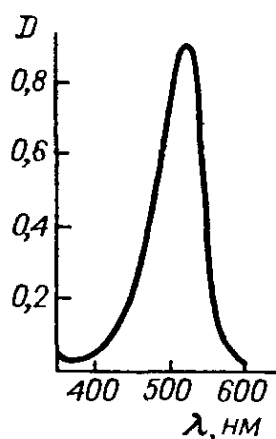


Рис. 63.

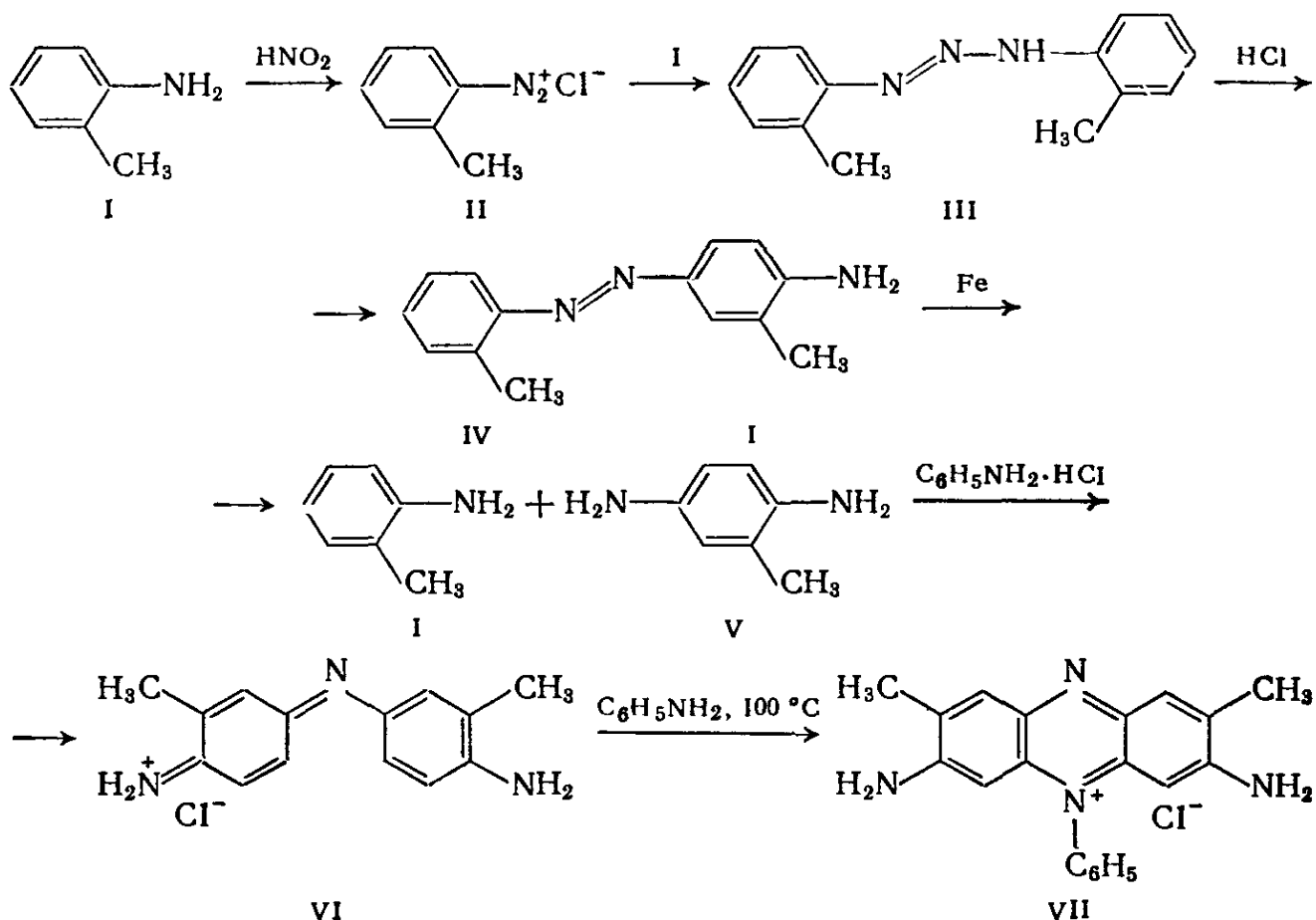
Хлорид-3,7-диамино-2,8-диметил-5-фенилфенотиазиния

$C_{20}H_{19}ClN_4$

M 370,9

Диазотирование, азосочетание, перегруппировка, восстановление $N=N \rightarrow NH_2$, конденсация, гетероциклизация.

Красно-фиолетовый порошок; в воде образует красный раствор, в этаноле — с желтовато-красной флуоресценцией, в конц. HCl — сине-фиолетовый, в конц. H_2SO_4 — зеленый, при разбавлении переходящий в синий, а затем в красный. Применяется для крашения бумаги, хлопка, шерсти и шелка.



2-(4-Амино-3-метилфенилазо)толуол(аминоазотолуол)(IV). Предварительно готовят 20 мл 30 %-ного раствора $NaNO_2$.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 150 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в ледяную баню. Загружают 17,8 мл 2-аминотолуола (I) и при размешивании по каплям 7,2 мл конц. HCl , следя за тем, чтобы температура смеси не превышала $20^\circ C$. Смесь охлаждают до $10^\circ C$ и за 10—15 мин добавляют из капельной воронки при интенсивном перемешивании 17,7 мл 30 %-ного раствора $NaNO_2$. При этом температура не должна быть выше $15^\circ C$. После загрузки $NaNO_2$ дают выдержку 15—20 мин.

Желтую суспензию диазоминосоединения(III) нагревают в водяной бане до 35°C и выдерживают при размешивании 4 ч. Реакционную массу охлаждают до 25°C и добавляют последовательно 70 мл воды, 5 мл конц. HCl. Аминоазотолуол(IV) отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре теплой (60—65°C) водой (2 раза по 15 мл), переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl₂.

Выход $\approx$ 13 г (70 %). Оранжевый кристаллический порошок; т. пл. 95—97°C; R_f 0,75 на силуфол (бутилацетат).

Хлорид-3,7-диамино-2,8-диметил-5-фенилфенотиазиния(VII).

Предварительно готовят: а) 90 мл 40 %-ного раствора Na₂Cr₂O₇; б) 5 мл 18 %-ного раствора Na₂S; в) 10 мл 78 %-ной H₂SO₄; г) раствор 10,6 г гидрохлорида анилина в 23 мл воды.

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают в водяную баню, установленную на газовую горелку. Загружают 14 г тонкорастертого в ступке аминоазотолуола(IV), 63 мл воды и затем при размешивании 62,5 мл конц. HCl. Смесь нагревают на кипящей бане и вносят в нее порциями по 1—2 г за 1,5—2 ч 28 г измельченной чугушной стружки. После окончания загрузки продолжают нагревание 2—3 ч, проводя контроль реакции методом ТСХ. Для этого берут пробу, помещают ее в пробирку, охлаждают холодной водой, вносят небольшое количество диэтилового эфира и встряхивают. С помощью капилляра наносят каплю эфирного экстракта на пластинку с силуфолом и хроматографируют, используя в качестве элюента бутилацетат. Отсутствие на хроматограмме пятна исходного аминоазотолуола (R_f 0,75) свидетельствует о завершении восстановления. В колбу добавляют 150 мл воды и фильтруют еще теплую реакционную смесь на воронке Бюхнера с отсасыванием. Шлам промывают на фильтре (теплой водой 2 раза по 15 мл). Фильтрат и промывные воды, содержащие смесь гидрохлорида 2-аминотолуола(I) и гидрохлорида 2,5-диаминотолуола(V) сразу используют в последующих окислении и конденсации. Непродолжительное хранение раствора можно осуществить в закрытой емкости, на холоду и в темноте.

Круглодонную трехгорлую колбу на 1,5 л с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню. Загружают объединенные фильтрат и промывные воды с предыдущей стадии, охлаждают при перемешивании до 10°C и добавляют 62,5 г CaCO₃. Температуру смеси доводят до 0°C, помещая в баню смесь льда с поваренной солью. При интенсивном размешивании из капельной воронки приливают предварительно охлажденные до 0°C 83 мл 40 %-ного раствора Na₂Cr₂O₇, а затем раствор гидрохлорида анилина. Через 5—10 мин удаляют охлаждающую баню. Перемешивание продолжают до тех пор, пока смесь нагревается до комнатной температуры, отключают мешалку и оставляют на ночь.

Реакционную массу, содержащую индамин(VI) и окрашенную в синий цвет, нагревают при перемешивании до кипения на элек-

троплитке. Дают выдержку 1 ч. Образовавшийся краситель отфильтровывают от шлама на воронке Бюхнера с отсасыванием. Шлам промывают на фильтре кипящей водой (5 раз по 25 мл). Фильтрат и промывные воды объединяют, возвращают в реакционную колбу и приливают по каплям при размешивании 7,5 мл 78 % H_2SO_4 . Раствор нагревают до 95°C и при этой температуре загружают небольшими порциями ≈ 15 г Na_2CO_3 (осторожно, вспенивание!) до щелочной реакции по БЖБ (рН 8). Затем для осаждения ионов железа добавляют 2,3 мл 18 %-ного раствора Na_2S . Реакционную массу фильтруют в горячем состоянии с отсасыванием. Фильтрат сразу переносят в фарфоровый стакан на 1,5 л, закрепленный в кольце, снабженный мешалкой, термометром и установленный на электроплитку. Доводят температуру раствора до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ и загружают при хорошем размешивании 30 г мелкокристаллического NaCl . Выдерживают 20—30 мин и определяют полноту осаждения красителя. Для этого отбирают пробу в пробирку и охлаждают холодной водой. Часть суспензии с помощью стеклянной палочки наносят на фильтровальную бумагу. Вытек не должен быть интенсивно красным. В противном случае для полноты высаливания к суспензии красителя добавляют еще немного (до 20 г) NaCl , и после перемешивания проводят пробу на вытек. Суспензию красителя охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок тщательно отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при $70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 14 г, R_f 0,67 на силуфол (бутанол : ледяная уксусная кислота : вода = 2 : 1 : 5); после перекристаллизации из этанола (на 1 г вещества — 1 г растворителя) выход ≈ 60 % (рис. 6.3, спектр поглощения в воде).

6.7. ИНДУЛИН ЖИРОРАСТВОРИМЫЙ

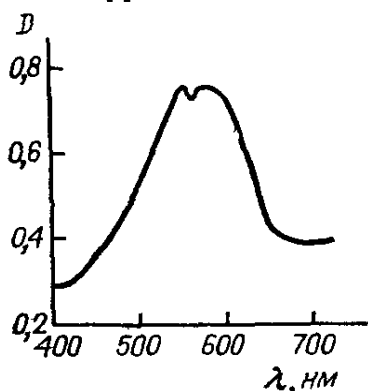
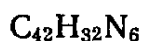


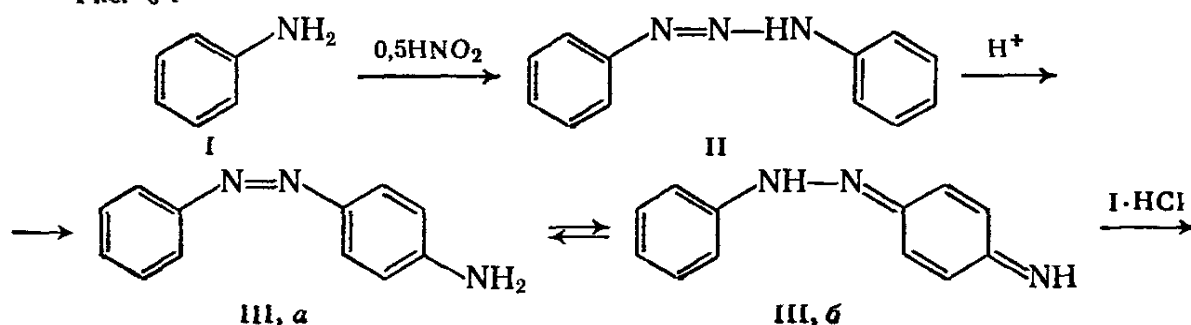
Рис. 6.4

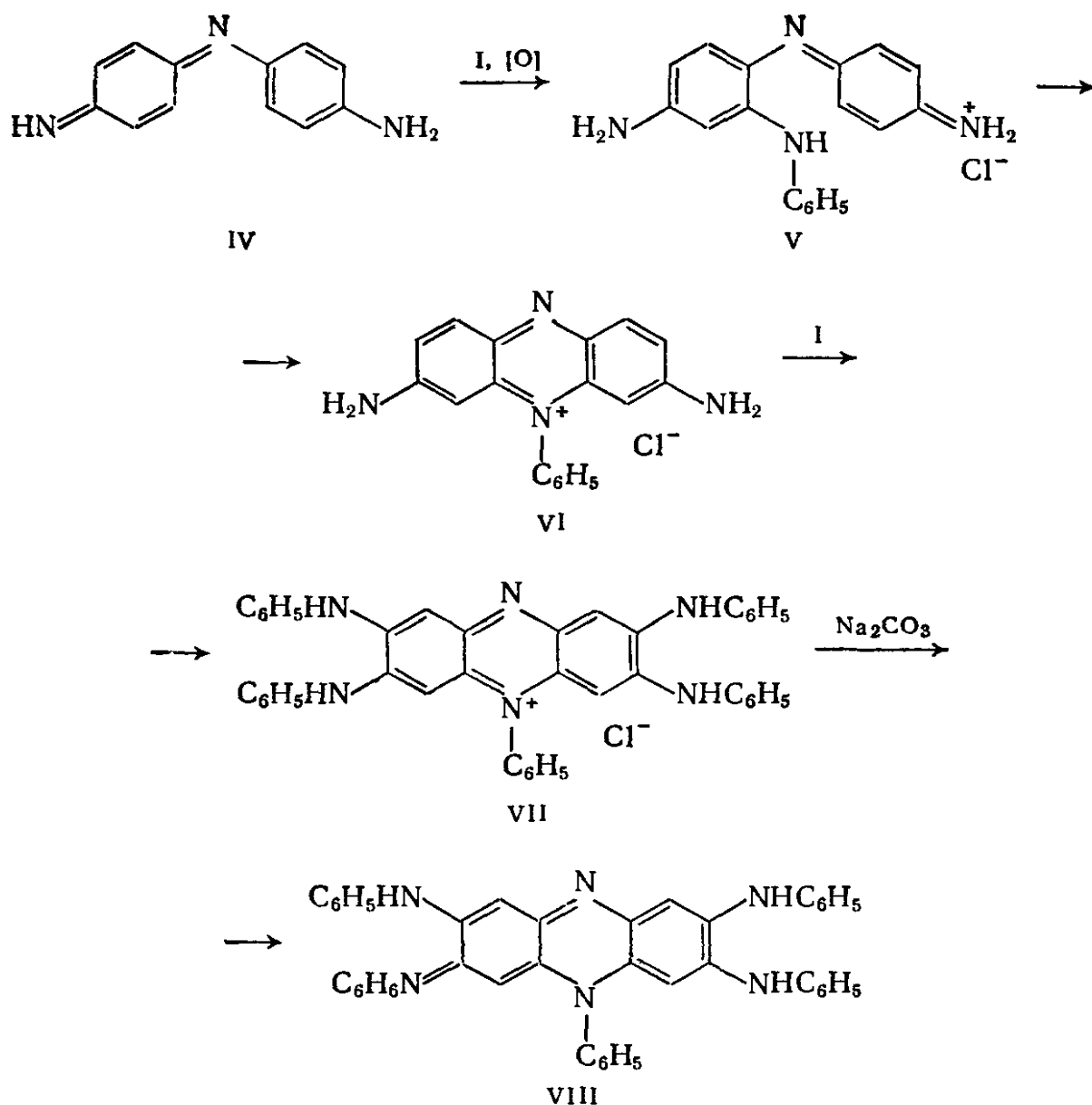
5,7-Дигидро 2,3,8 трис (фениламино)7-фенилимино-феа-
зин



Диазотирование, азосочетание, перегруппировка, перегруппировка, араминование, гетероциклизация, араминование

Черный порошок, растворяется в бензоле, в этаноле образует фиолетовый раствор; не растворяется в воде. Применяется в полиграфической промышленности, для крашения пластмасс.





4-Аминоазобензол (III). Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 8 мл воды, 15,9 мл анилина (см. синтез 1.1). При перемешивании постепенно добавляют 4,5 г NaNO_2 и после растворения последнего еще 15,9 мл анилина. К смеси за 5—10 мин приливают 10,3 мл конц. HCl так, чтобы температура реакционной массы не превысила 35°C . Включают электроплитку и содержимое колбы нагревают до $40\text{—}45^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре 5 ч, добавляют 2 г NaCl и дополнительно перемешивают при той же температуре 4—5 ч, затем приливают 3,6 мл конц. HCl и размешивают 30 мин. Содержимое колбы переносят в делительную воронку и дают отстояться. Верхний слой, представляющий собой раствор аминоазобензола в анилине, отделяют и используют далее.

5,7-Дигидро-2,3,8-трис(фениламино)-7-фенилиминофеназин (VIII). Предварительно готовят 45 мл 9 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с термометром, прямым холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают раствор аминоазобензола в анилин и отгоняют воду из реакционной массы при нагревании. После отгонки 7 мл воды при 105°C температура реакционной смеси в процессе обезвоживания постепенно повышается до 145—150°C. Выдерживают при этой температуре 4 ч и затем охлаждают до комнатной. К образовавшемуся гидрохлориду индулина (VII), содержащему непрореагировавший анилин, добавляют постепенно 40,4 мл 9 %-ного раствора Na_2CO_3 (осторожно, вспенивание!). После этого реакционную массу нагревают до 95°C и выдерживают при этой температуре 1 ч; pH среды должен быть 9—10. Колбу соединяют с пароперегревателем и отгоняют анилин с паром. Объем погона ≈ 300 мл. Одновременно с отгонкой анилина происходит образование основания индулина (VIII). В процессе отгонки объем реакционной массы поддерживают постоянным (≈ 70 мл) добавлением воды или дополнительным внешним обогревом для отгонки избыточной воды из массы. Тестообразную массу индулина выливают в горячем состоянии в стакан на 200 мл, содержащий 40 мл воды, дают охладиться до комнатной температуры и затем отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 100°C.

Выход ≈ 12 г (рис. 6.4, спектр поглощения в диметилформамиде).

6.8. НИГРОЗИН СПИРТОРАСТВОРИМЫЙ

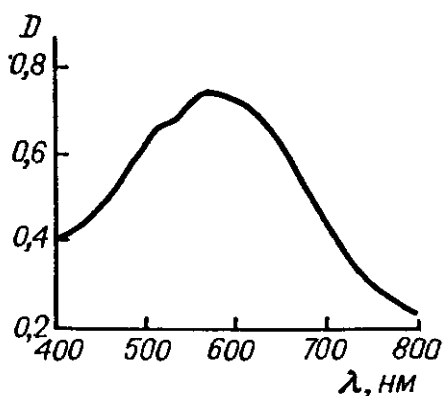
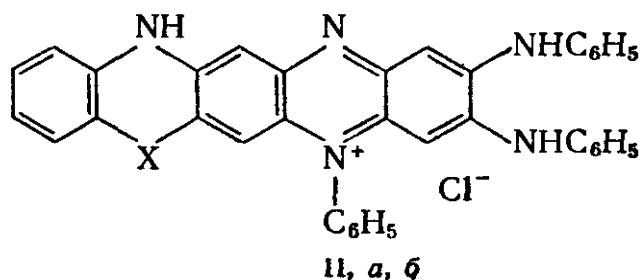
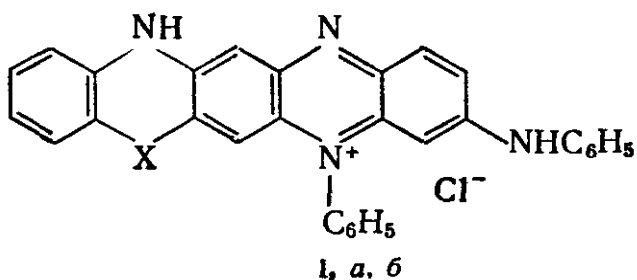


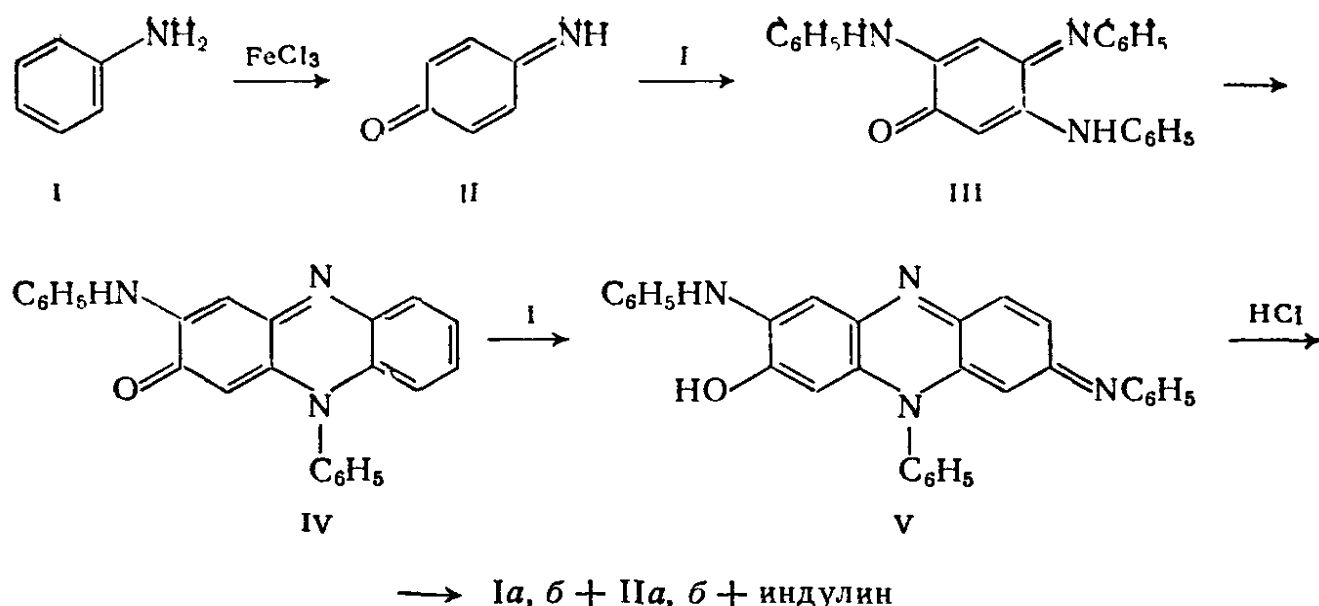
Рис. 6.5.

Смесь различных азиновых красителей, содержащая красновато-черные красители (Ia) и (Iб), синие-черные красители (IIa) и (IIб) и незначительное количество индулина (см. синтез 6.6).

Окисление $-\text{NH}_2 \rightarrow =\text{NH}$, араминирование, гетероциклизация, араминирование.

Черный порошок; хорошо растворяется в ацетоне, анилине, нитробензоле, олеиновой и стеариновой кислотах; в этиоле образует синие-черный раствор; в конц. H_2SO_4 от синего до синие-черного, при разбавлении выпадает синие-черный осадок; не растворяется в воде, бензоле, толуоле, керосине. Применяется для окраски пластмасс, дерева и изготовления спиртовых лаков.





Нигрозин спирторастворимый. Предварительно готовят: а) 3 мл 45 %-ного раствора FeCl_3 ; б) 5 мл 29 %-ной HCl ; в) разбавленную HCl из 15 мл конц. HCl и 45 мл воды.

Круглодонную четырехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, прямым холодильником, термометром, капельной воронкой и помещают в масляную баню, установленную на газовую горелку с асбестовой сеткой. Загружают 16 мл анилина (см. синтез 1.1), 0,8 мл нитробензола (см. синтез 1.1) 2,2 мл 45 %-ного раствора FeCl_3 и 1 мл 28 %-ной HCl . Реакционную смесь нагревают при перемешивании; при 104°C в массе начинает отгоняться вода. По мере отгонки температура растет. Когда она достигает 175°C , из капельной воронки за 1 ч приливают 7,5 мл нитробензола. Дают выдержку 1 ч. Затем массу охлаждают до комнатной температуры, останавливают мешалку и вместо нее помещают в колбу вакуум-капилляр. Установку присоединяют к водоструйному насосу и создают разряжение в колбе 666,6 Па. Температуру массы повышают до $175\text{--}180^\circ\text{C}$ и выдерживают при ней 6 ч. Реакционную смесь охлаждают, отключают вакуум и оставляют на ночь. Загружают 1,5 мл анилина, создают в колбе вакуум и нагревают до $175\text{--}180^\circ\text{C}$. После 3—4-часовой выдержки реакцию заканчивают.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 45 мл разбавленной водой (1:3) HCl и нагревают до $60\text{--}70^\circ\text{C}$. При перемешивании к кислоте добавляют охлажденную до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ реакционную массу и проверяют по У. Б. рН, который должен быть 1—2. Размешивают при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ 1—2 ч и отфильтровывают в горячем состоянии на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре 50 мл горячей воды, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 12 г (рис. 6.5, спектр поглощения в этаноле).

6.9. НИГРОЗИН ВОДОРАСТВОРИМЫЙ

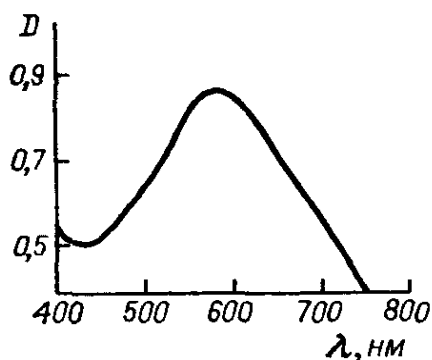
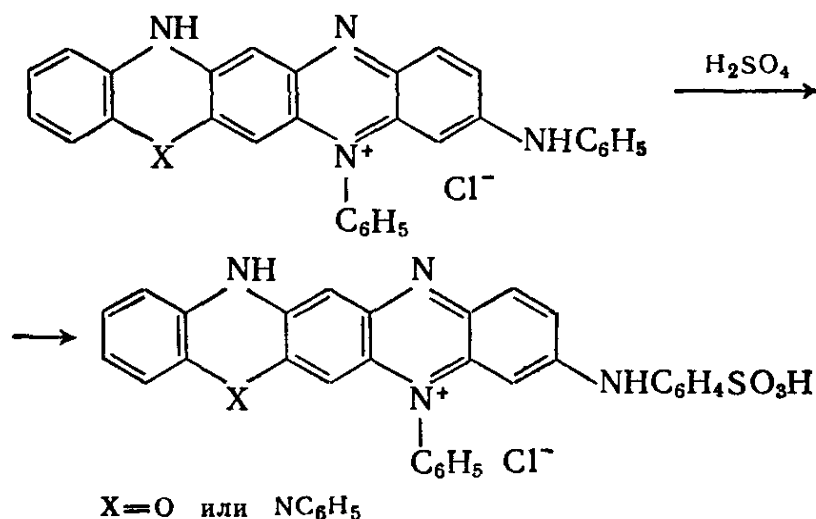


Рис. 6.6.

Смесь натриевых солей сульфокислот, образующихся при сульфировании Нигрозина спирторастворимого или Нигрозина жирорастворимого.

Сульфирование

Черный порошок; в воде образует сине-фиолетовый раствор; в конц. H_2SO_4 — синий, при разбавлении переходящий в фиолетовый, дальнейшее разбавление приводит к образованию осадка; не растворяется в этаноле. Применяется как кислотный краситель для крашения кожи, для изготовления чернил.



Нигрозин водорастворимый. Предварительно готовят: а) 2 мл 40 %-ного раствора NaOH; б) 20 мл моногидрата.

Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 18 мл моногидрата и нагревают до $100^\circ C$. Затем при перемешивании, постепенно поднимая температуру, в течение 1,5 ч добавляют 15 г Нигрозина спирторастворимого (см. синтез 6.8). В конце операции температуру реакционной массы необходимо повысить до $125^\circ C$. При загрузке следует учитывать бурное выделение хлороводорода и вспенивание. Дают выдержку 1 ч при $125^\circ C$. Конец реакции определяют по полной растворимости пробы в водно-щелочном растворе.

После охлаждения сульфомассу переносят в стакан на 1 л с 400 мл воды. Суспензию тщательно перемешивают стеклянной палочкой и отстаивают. Верхний слой осторожно декантируют, добавляют свежую порцию 400 мл воды и повторяют операцию 2—3 раза. После промывки суспензию красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту переносят в фарфоровую чашку, добавляют 1,5 мл 40 %-ного NaOH и после тщательного перемешивания стеклянной палочкой проверяют по УБ (рН 10—11). Краситель сушат в сушильном шкафу при 100 — $120^\circ C$.

Выход 25—26 г (рис. 6.6, спектр поглощения в воде).

6.10. НИГРОЗИН ЖИРОРАСТВОРИМЫЙ

Нейтрализация.

Черный порошок; не растворяется в воде, этаноле, бензоле, при сплавлении с жирными кислотами (олеиновой, стеариновой) дает продукт, растворимый в бензоле. Применяется для изготовления сапожных кремов, краски для лент пишущих машин, типографских красок.

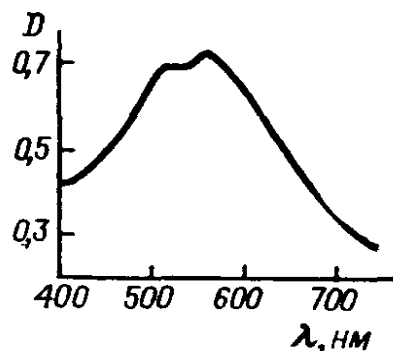
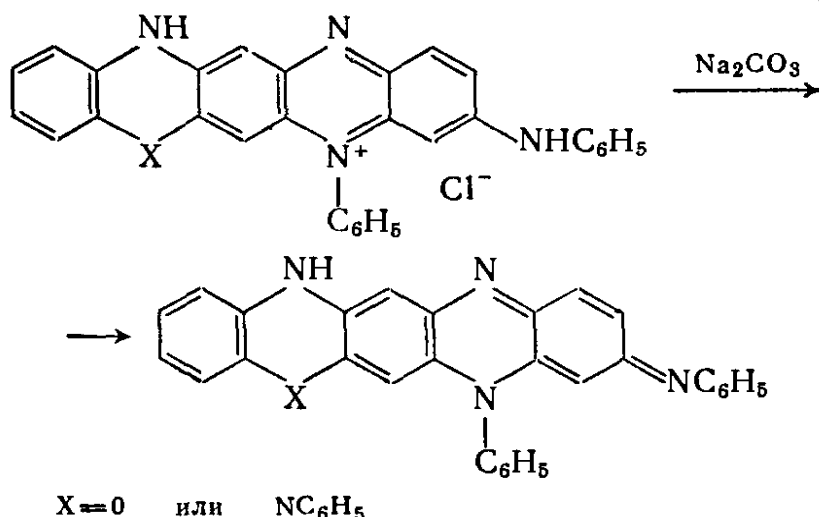


Рис. 6.7.



Нигрозин жирорастворимый. В фарфоровый стакан на 150 мл загружают 40 мл воды и 4,9 Na_2CO_3 . Перемешивают стеклянной палочкой до растворения и затем добавляют 40 г Нигрозина спирторастворимого (см. синтез 6.7.) Реакционную смесь тщательно перемешивают и загружают в стальной автоклав на 0,5 л, рассчитанный на 2 МПа. Стакан споласкивают 20 мл воды и выливают в автоклав, который затем герметизируют. Реакционную массу нагревают до 110—115°C и дают выдержку 6—10 ч. После этого охлаждают до 90°C, спускают давление и проводят горячее фильтрование на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту красителя отжимают, промывают на фильтре горячей водой до слабощелочной реакции промывных вод (рН 8), вновь тщательно отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 90°C. Выход 43 г (рис. 6.7, спектр поглощения в диметилформамиде).

6.11. ЧЕРНЫЙ ДЛЯ МЕХА Д

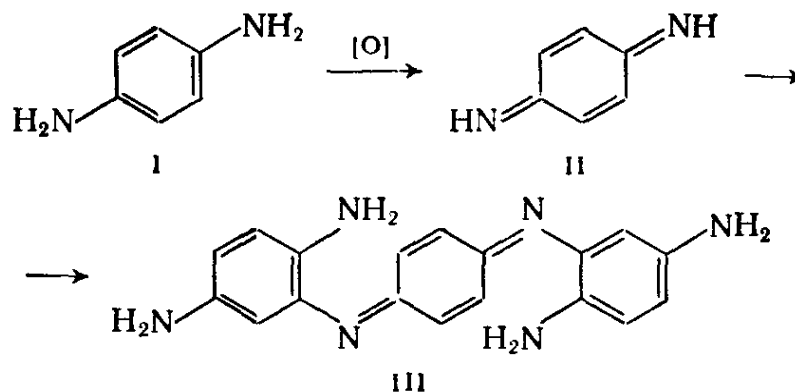
1,4-Фенилендиамин

$C_6H_8N_2$

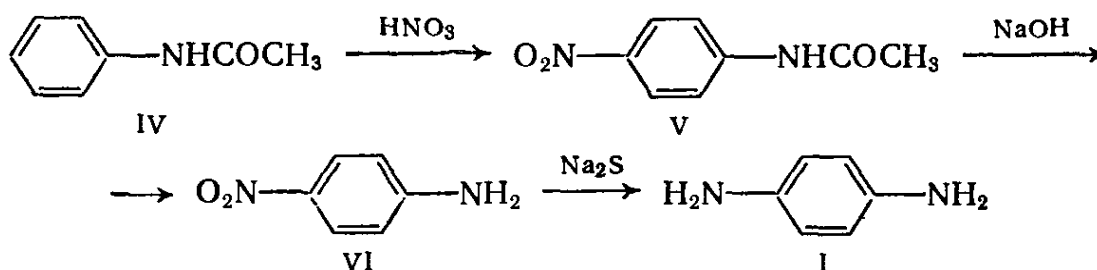
М 108,1

Нитрование, деацетилирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$.

1,4-Фенилендиамин — исходный продукт в синтезе красителя, образующегося непосредственно на субстрате при окислении пероксидом водорода через стадию 1,4-бензохиондинимина (II) и основание Бандровского (III). Состав и химическое строение конечного красителя не установлены.



Бесцветные кристаллы (технический — серые с фиолетовым оттенком куски или чешуйки; т. пл. 140°C); растворяется в горячей воде, этаноле, этиловом эфире, хлороформе; легко окисляется, темнеет на воздухе и разлагается. Применяется для крашения меха, в косметике.



4-(Нитроацетанилид (V)). Предварительно готовят: а) нитрующую смесь из 15 мл 62 %-ной HNO_3 и 12 мл конц. H_2SO_4 ; б) 10 мл 30 %-ного NaOH .

Трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в баню со льдом. Загружают 65 мл конц. H_2SO_4 и затем при перемешивании 27 г сухого тонкорастертого в ступке ацетанилида (IV) (см. синтез 1.1); во избежание гидролиза (IV) температура при смешении не должна превышать 25°C . После полного растворения ацетанилида при интенсивном перемешивании и хорошем охлаждении смесью льда с поваренной солью добавляют из капельной воронки в течение 30 мин нитрующую смесь. При нитровании температура не должна превышать 5°C , так как относительно более низкая температура благоприятствует снижению количества побочно образующегося 2-нитроацетанилида. После прибавления всей нитрующей смеси раствор перемешивают еще 3 ч при $3\text{--}5^{\circ}\text{C}$. Отбирают пробу, разбавляют ее водой и кипятят в пробирке с 30 % раствором NaOH ; отсутствие запаха анилина свидетельствует о конце реакции.

Фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой закрепляют в кольце и загружают 70 мл воды и 70 г мелкоизмельченного льда. При перемешивании выливают в стакан тонкой струей реакционную массу после нитрования. Образовавшуюся суспензию нитроацетанилида оставляют на 1 ч при медленном перемешивании для формирования кристаллов и затем отфильтровывают с отсасыванием.

Осадок тщательно промывают на фильтре холодной водой (порциями по 20—30 мл) до слабокислых промывных вод по УБ (рН 3—4), отжимают на фильтре и переносят в закрепленный в кольцо термостойкий стакан на 500 мл с мешалкой, установленный на газовую горелку с асбестовой сеткой. К влажному нитроацетанилиду добавляют 150 мл воды, взмучивают при интенсивном перемешивании до образования однородной суспензии и затем присыпают порциями $\approx 0,5$ г Na_2CO_3 до отчетливой щелочной реакции по УБ (рН 9). Перемешивают 5—10 мин и после этого суспензию быстро нагревают до кипения. В этих условиях омыляется только побочный 2-нитроацетанилид, переходящий в раствор. Затем стакан быстро помещают в баню с холодной водой. Охлажденную до 40—50°C суспензию отфильтровывают с отсасыванием, промывают несколько раз водой (порциями по 30—40 мл) до нейтральной реакции промывных вод по УБ. Осадок тщательно отжимают на фильтре и используют влажным в последующей стадии. Выход 32,4 г (90 %, считая на высушенный продукт); светло-желтый порошок, т. пл. 213—214°C; R_f 0,63 на силуфоле (этилацетат), 0,24 (бутилацетат).

4-Нитроанилин(VI). Предварительно готовят: а) 30 мл 35 %-ного раствора NaOH ; б) 30 мл 15 %-ного HCl для проведения проб.

Трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой и обратным холодильником устанавливают на газовую горелку с асбестовой сеткой. Загружают весь полученный влажный 4-нитроацетанилид, 40 мл воды и перемешивают 10—15 мин. К образовавшейся густой суспензии добавляют 29 мл 35 %-ного раствора NaOH и нагревают до кипения. Кипячение продолжают при перемешивании 2—3 ч. В процессе выдержки реакционная масса должна иметь отчетливо щелочную реакцию. Если проба суспензии полностью растворяется в 15 % HCl с образованием прозрачного раствора, то гидролиз ацетильной группы закончен. Реакционной смеси дают охладиться до 40°C и отфильтровывают с отсасыванием. Осадок тщательно промывают (порциями по 20—30 мл) до нейтральных промывных вод по УБ, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход 20 г (70 %, считая на ацетанилид). Желтый порошок, т. пл. 145—146°C; R_f 0,73 на силуфоле (бутилацетат).

1,4-Фенилендиамин(I). Предварительно готовят: а) 65 мл 20 %-ного раствора Na_2S ; б) баню с холодной водой.

Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 60 мл 20 %-ного раствора Na_2S при перемешивании повышают температуру до 50—55°C и добавляют 17 г 4-нитроанилина. Суспензию медленно нагревают при перемешивании до 90°C. Реакция протекает быстро с выделением тепла, возможно вскипание. В последнем случае внешний обогрев удаляют и, если наблюдается чрезмерное повышение

температуры (выше 100°C), содержимое колбы охлаждают заранее приготовленной водяной баней. Поддерживают умеренное кипение массы при постоянном размешивании 1,5 ч. Проводят пробу на конец восстановления методом ТСХ. На хроматограмме должно отсутствовать пятно исходного 4-нитроанилина с R_f 0,73 на силуфоле (бутилацетат). При необходимости нагревание реакционной массы продолжают до положительной пробы.

После окончания восстановления содержимое колбы разбавляют 45 мл воды и дают охладиться на воздухе при медленном перемешивании до 25°C. Из раствора начинают выделяться кристаллы 1,4-фенилендиамина. Дополнительно охлаждают суспензию до 8—10°C в ледяной бане. Не следует проводить переохлаждение реакционной массы ниже 8°C или быстрое охлаждение, так как это приводит к образованию мелких кристаллов, что затрудняет фильтрование. Осадок в виде серых кристаллов отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре водой ($\approx 10^\circ\text{C}$, порциями по 15—20 мл) до нейтральной реакции промывных вод по УБ, тщательно отжимают. Осадок переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 60°C.

Выход ≈ 8 г ($\approx 60\%$), т. пл. 137—138°C.

6.12. ЖЕЛТЫЙ ДЛЯ МЕХА Н

4-Нитро-1,2-фенилендиамин

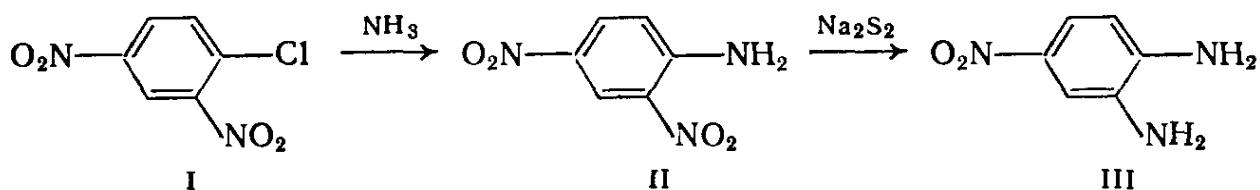
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$

M 153,1

Аминирование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$.

Желтовато-коричневый порошок; т. пл 198°C, хорошо растворяется в воде.

Применяется для крашения меха (краситель образуется на субстрате при окислении).



2,4-Динитроанилин (II). Широкогорлую термостойкую колбу на 250 мл погружают наполовину в масляную баню с электрообогревом. Загружают 50 г 2,4-динитрохлорбензола (см. синтез 3.1), 18 г ацетата аммония и хорошо перемешивают стеклянной палочкой. В колбу вставляют стеклянную трубку диаметром не менее 2 см. Нижний конец трубки должен почти доходить до поверхности реакционной смеси, а верхний ее конец присоединяют к установке для получения газообразного NH_3 .

Масляную баню нагревают до 170°C и при этой температуре в течение 3—4 ч в колбу пропускают газообразный NH_3 со скоростью 3—4 пузырька в секунду. После охлаждения реакционной смеси твердую массу измельчают стеклянной палочкой, добавляют 100 мл воды и нагревают до кипения на газовой горелке. Горячую

суспензию ярко-желтого цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием; 2,4-динитроанилин отжимают на фильтре и кристаллизуют.

Двугорлую круглодонную колбу на 1 л с обратным холодильником и мешалкой помещают в водяную баню с электрообогревом. В колбу загружают 500 мл этанола, влажный 2,4-динитроанилин и при перемешивании кипятят до образования раствора. Затем к нему добавляют небольшими порциями около 150 мл теплой воды до начала помутнения. Раствор вновь нагревают, пока он не станет прозрачным, и дают ему охладиться. После стояния в течение ночи выпавшие желтые кристаллы 2,4-динитроаналина отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, хорошо отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 80°C.

Выход 31—35 г (68—77 %), т. пл. 175—177°C; после перекристаллизации выход 90 %; R_f 0,65 на силуфоле (бутилацетат).

4-Нитро-1,2-фенилендиамин(III). Предварительно готовят: а) раствор Na_2S_2 ; б) 10 мл 10 %-ного раствора ацетата свинца.

Приготовление раствора Na_2S_2 . Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 22,5 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20 мл воды, нагревают до 90°C при перемешивании и добавляют 9,25 г чистой тонкоизмельченной в ступке серы. Баню доводят до кипения и выдерживают 1 ч. После полного растворения серы охлаждают до 20—30°C, переносят в плоскодонную колбу на 100 мл и отстаивают массу 1 ч, после чего осторожно декантируют. Раствор должен быть прозрачным.

Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в водяную баню, установленную на электроплитку. Загружают 63 мл воды и 24 г тонкоизмельченного в ступке 2,4-динитроанилина. Смесь нагревают до 30—35°C и перемешивают до получения однородной суспензии. Затем осторожно (возможно бурная реакция!) по каплям при интенсивном размешивании добавляют из капельной воронки раствор Na_2S_2 (около 18 г в пересчете на 100 % Na_2S_2). Наблюдается разогрев реакционной массы. Необходимо следить за тем, чтобы температура в колбе не превышала 60°C. Регулируют температуру внешним охлаждением и скоростью подачи раствора Na_2S_2 . Реакционную массу перемешивают при 50—60°C 2 ч. Реакция считается законченной, если проба полностью растворяется в воде, подкисленной HCl . В противном случае добавляют дополнительное количество раствора Na_2S_2 и вновь после выдержки проводят пробу на конец восстановления. Массу охлаждают до 35—40°C и фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок тщательно отжимают на фильтре, несколько раз промывают холодной водой (по 20—30 мл) до отсутствия в фильтрате серусодержащих примесей (проба на вытек с раствором ацетата свинца). Продукт переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 70—80°C.

Выход ≈ 19 г (≈ 95 %). Т. пл. 195—197°C.

7.1. ДИСПЕРСНЫЙ ЖЕЛТЫЙ 3

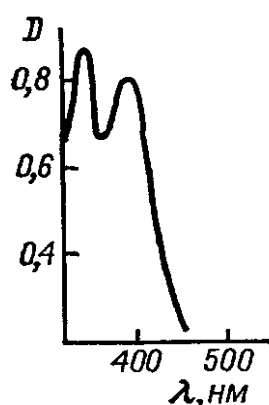


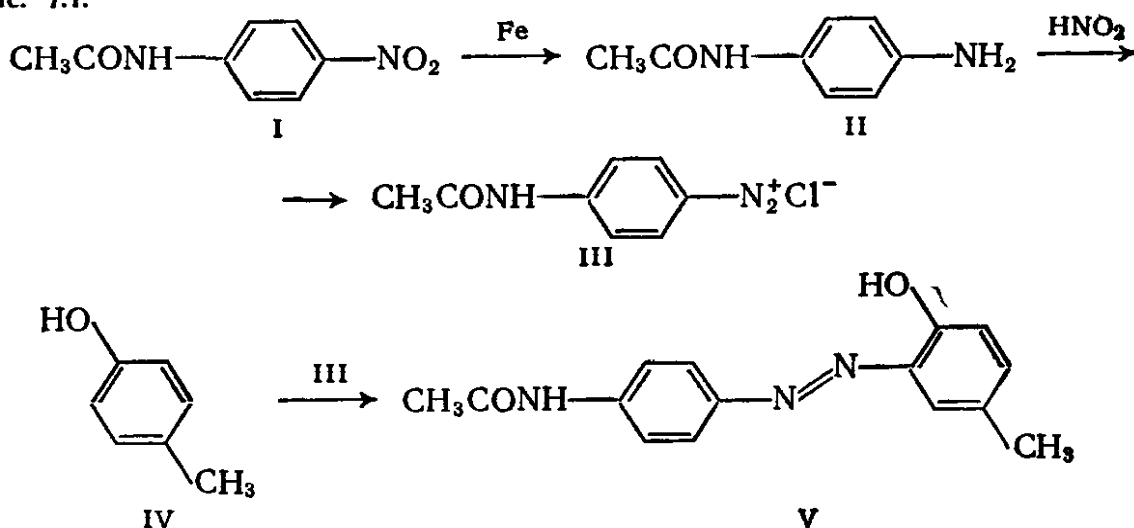
Рис. 7.1.

4-(2-Гидрокси-5-метилфенилазо)ацетанилд

 $C_{15}H_{15}N_3O_2$

M 269,29

Восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, диазотирование, азосочетание.
Желтый порошок; растворяется в этаноле, ацетоне, бензоле; в конц H_2SO_4 образует оранжевый раствор, при постепенном разбавлении становится золотисто-желтым, переходящим в желто-коричневый; в конц растворе $NaOH$ образует оранжевый раствор; не растворяется в воде. Применяется для крашения ацетатного шелка и капрола.



4-Аминоацетанилд (II). Предварительно готовят: а) 35 мл 40 %-ной уксусной кислоты; б) 10 мл 10 %-ного раствора Na_2S для проведения проб.

Трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой устанавливают на электроплитке. Загружают 100 мл воды, 30 мл 40 %-ной уксусной кислоты и 50 г измельченных в ступке чугунных стружек. Смесь кипятят 5—10 мин. Затем при постоянном кипении и перемешивании прибавляют небольшими порциями 32,4 г сухого 4-нитроацетанилида (I) (см. синтез 6.11) с такой скоростью, чтобы проба на вытек раствора на фильтровальной бумаге была бесцветной. Обычно время, требуемое для восстановления всего количества нитроацетанилида, составляет 1—1,5 ч. Реакционную массу кипятят еще 10—15 мин и затем дают охладиться до $70^\circ C$. При этой температуре очень осторожно (внимание, вспенивание!) прибавляют небольшими порциями соды (ориентировочно 5 г) до слабощелочной реакции по УБ (рН 8). При нейтрализации не следует использовать большой избыток соды или повышать температуру выше $70^\circ C$, так как это может привести к гидролизу 4-аминоацетанилида. Для осаждения

ионов железа к нейтрализованному раствору прибавляют при 70 °С минимальное количество кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ориентировочно 3 г) до тех пор, пока капля раствора в пробе на вытек на фильтровальной бумаге при прибавлении раствора сульфида не будет давать черного или серого окрашивания. Лишь после этого отфильтровывают FeS от горячего раствора с отсасыванием. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на паровой бане до объема 80 мл и охлаждают. Выделившийся в виде красивых длинных игл 4-аминоацетанилид отфильтровывают с отсасыванием, отжимают на фильтре. Осадок переносят в чашку Петри и сушат при 80 °С. Выход 15 г (55 %). Светло-серый порошок; т. пл. 158—160 °С; R_f 0,68 на силуфоле (этанол); очищают перекристаллизацией из шестикратного объема кипящей воды с добавкой небольшого количества животного угля для осветления.

Хлорид 4-ацетаминобензолдиазония(III). Предварительно готовят 15 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой и термометром закрепляют в кольце и помещают в пустую баню. Загружают 150 мл воды, 15 мл конц. HCl и растворяют 9 г 4-аминоацетанилида с т. пл. не ниже 159 °С. Затем в баню помещают смесь льда с поваренной солью и охлаждают раствор до 0—2 °С. К нему при хорошем перемешивании добавляют в один прием 13,6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Реакционную массу выдерживают 20—30 мин при 2—3 °С и постоянном перемешивании. В процессе выдержки контролируют кислотность среды и наличие HNO_2 . Реакционная масса должна быть постоянно кислой по БК, содержать постоянный избыток HNO_2 по ИКБ. В случае отрицательных проб добавляют немного HCl или NaNO_2 соответственно. После окончания выдержки избыток HNO_2 удаляют добавлением небольшого количества $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ или мочевины с одновременным контролем по ИКБ. Диазораствор используют сразу в азосочетании.

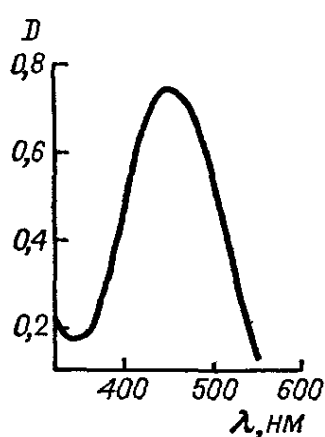
4-(2-Гидрокси-5-метилфенилазо)ацетанилид(V). Для проведения проб предварительно готовят: а) содовый раствор Аш-кислоты из 50 мг 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты и 4 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония; для этого растворяют в пробирке 35 мг 4-нитроанилина в 2 мл разбавленной (1 : 2) HCl , раствор охлаждают в ледяной бане и добавляют при встряхивании 2 мл 1 %-ного раствора NaNO_2 до положительной пробы на присутствие HNO_2 в растворе по ИКБ. Диазораствор используют свежеприготовленным.

Фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой закрепляют в кольце и помещают в пустую баню. Загружают 150 мл воды и затем при перемешивании 12,1 г Na_2CO_3 . К раствору добавляют 7,15 г 4-крезола (IV) (см. синтез 4.1) и перемешивают до получения однородного раствора, загружают 3 г диспергатора НФ и охлаждают до 5—6 °С, помещая в баню лед. При этой температуре из капельной воронки при интенсивном перемешивании добавляют постепенно раствор 4-ацетаминобензолдиазония(III). Реакционную массу выдерживают при 5—6 °С 1 ч и

проводят пробы на вытек. Реакция считается законченной, если проба с содовым раствором Аш-кислоты показывает полное отсутствие диазосоставляющей, а проба с 4-нитробензолдиазонием свидетельствует о небольшом избытке 4-крезола. Если реакция не закончена, выдерживают дополнительное время до завершения азосочетания. Осадок отфильтровывают с отсасыванием, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 50°C.

Выход 13,4 г (83 %). R_f 0,34 на силуфоле (дихлорэтан) (рис. 7.1, спектр поглощения в этаноле).

7.2. ДИСПЕРСНЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ



4-(4-Нитрофеиилазо)-*N*-(2-цианоэтил)-*N*-этиланилин

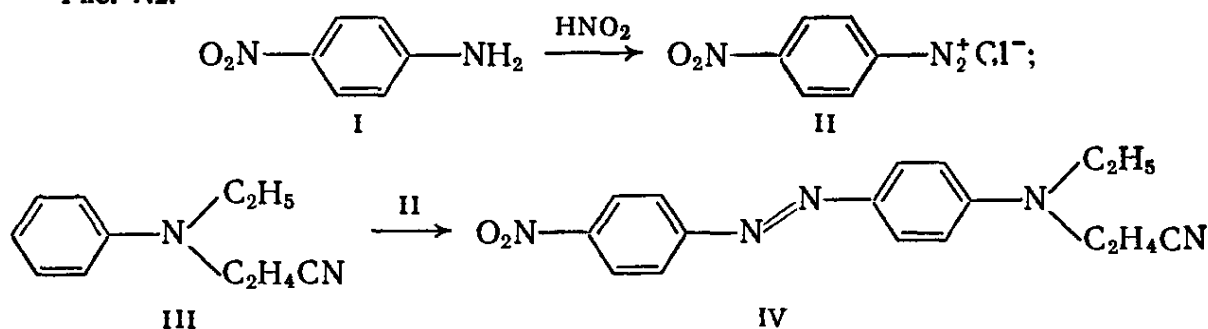
$C_{17}H_{17}N_5O_2$

M 323,4

Диазотирование, азосочетание.

Оранжевый порошок; растворяется в этаноле, ацетоне, конц. HCl и H_2SO_4 ; не растворяется в воде. Применяется для крашения ацетатных и полиамидных материалов, полиэфирых волокон.

Рис. 7.2.



Хлорид 4-нитробензолдиазония (II). Предварительно готовят: а) 7 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 10 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой и термометром закрепляют в кольце и устанавливают на электроплитке. Загружают 15 мл воды, 8 мл конц. HCl и растворяют при 70—80°C и перемешивании 3,5 г 4-нитроанилина (I) (см. синтез 6.11). Затем убирают электрообогрев, стакан быстро погружают в баню с холодной водой и к образовавшейся тонкодисперсной суспензии добавляют 25 мл воды и сразу проводят диазотирование. Для этого содержимое стакана охлаждают в бане со смесью льда и поваренной соли до 0—3°C и при интенсивном перемешивании быстро вносят в один прием 5,6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Реакционную массу выдерживают 20—30 мин при 2—3°C и постоянном перемешивании. Во время диазотирования HCl должна быть в избытке (проба по БК). В конце диазотирования реакционная масса должна со-

держат слабый избыток HNO_2 по ИКБ. При наличии большого избытка HNO_2 (образование интенсивно окрашенного пятна при помещении капли раствора на ИКБ) в реакционную массу добавляют постепенно (по каплям!) 10 % раствор $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Обычно его расход не превышает 4 мл. Раствор 4-нитробензолдиазония необходимо сразу использовать в последующей операции (хранить его не более 1 ч 0°C в темноте!).

4-(4-Нитрофенилазо)-*N*-(2-цианоэтил)-*N*-этиланилин (IV). Предварительно готовят: а) раствор 5,3 г *N*-(2-цианоэтил)-*N*-этиланилина (III) в 7 мл конц. HCl ; б) содовый раствор Аш-кислоты для проведения проб (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой и термометром и помещают в баню со льдом. Загружают 120 мл воды и растворяют в ней 15,6 г ацетата натрия. Затем при размешивании приливают раствор гидрохлорида *N*-(2-цианоэтил)-*N*-этиланилина (III) и доводят температуру до $0-3^\circ\text{C}$, добавляя в баню поваренную соль. К азосоставляющей при непрерывном интенсивном перемешивании добавляют в один прием охлажденный до 0°C раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (II). Размешивание продолжают 3—4 ч, поддерживая температуру не выше 3°C . После окончания выдержки проводят пробу на вытек с содовым раствором Аш-кислоты на отсутствие избытка диазосоставляющей. При наличии фиолетового окрашивания реакционную массу оставляют на ночь в холодильнике. На следующий день отбирают пробу для повторного анализа на конец азосочетания (проба с раствором Аш-кислоты). Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок отжимают, промывают на фильтре несколько раз водой (порциями по 15—20 мл) до pH 6—7 промывных вод по УБ, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $80-90^\circ\text{C}$.

Выход $\approx 7,8$ г (95 %). R_f 0,64 на силуфоле (дихлорэтан), 0,60 (хлороформ) (рис. 7.2, спектр поглощения в этаноле).

7.3. ДИСПЕРСНЫЙ ЖЕЛТО-КОРИЧНЕВЫЙ

4-(4-Нитро-2,6-дихлорфенилазо)-*N*-(2-цианоэтил)-*N*-этиланилин

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2$

Хлорирование, диазотирование, азосочетание.

Красно-коричневый порошок; растворяется в этаноле, ацетоне, бензоле; в конц. H_2SO_4 и конц. HCl образует красный раствор, при разбавлении переходящий в оранжевый; не растворяется в воде, растворах NaOH . Применяется для крашения лавсана.

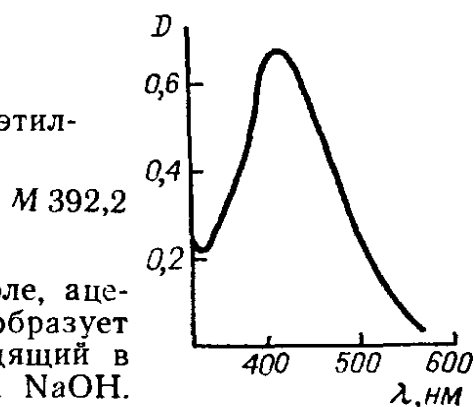
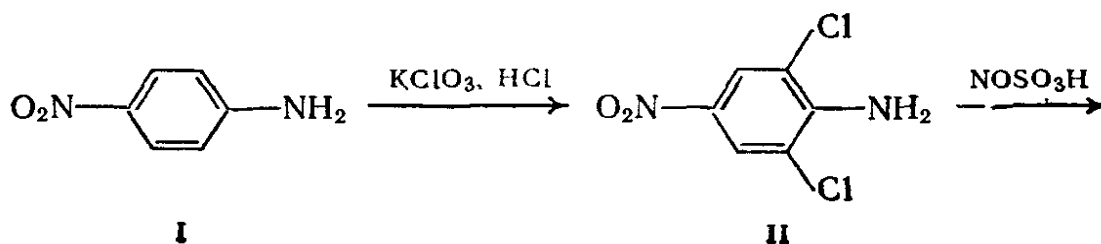
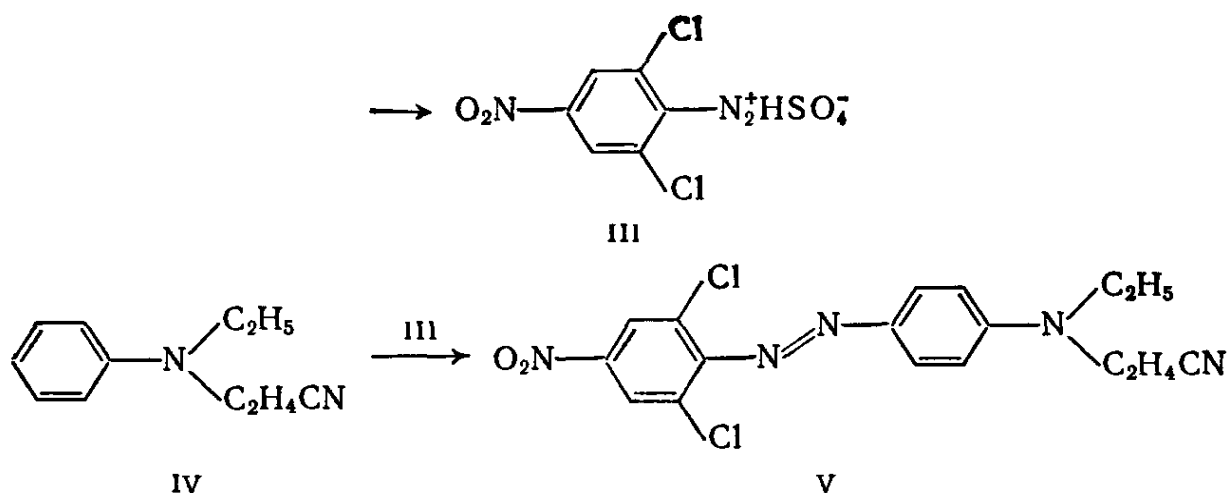


Рис. 7.3.





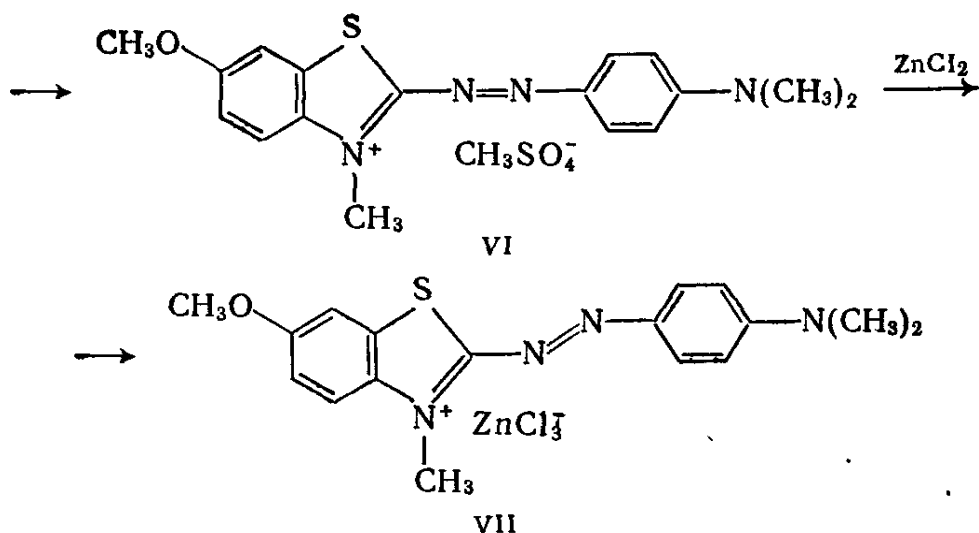
4-Нитро-2,6-дихлоранилин (II). Предварительно готовят раствор 8,2 г KClO_3 в 80 мл воды.

Трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром устанавливают на электроплитку. Загружают 14 г 4-нитроанилина (I) (см. синтез 6.11) и 125 мл конц. HCl , нагревают при перемешивании до 50°C и добавляют небольшими порциями нагретый до 50°C раствор KClO_3 . Реакционную массу выдерживают при 50°C 20—30 мин и выливают в сосуд на 1,5—2 л, содержащий 1 л холодной воды. Выпавший в осадок 2,6-дихлор-4-нитроанилин отфильтровывают с отсасыванием, 4 раза промывают на фильтре водой (порциями по 50 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при 80°C .

Выход 18 г (86 %). Желтый кристаллический порошок; т. пл. $181\text{—}183^\circ\text{C}$; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты или смеси спирта и ледяной уксусной кислоты т. пл. $185\text{—}187^\circ\text{C}$; R_f 0,80 на силуфол (хлороформ).

Гидросульфат 4-нитро-2,6-дихлорбензолдиазония (III). Фарфоровый стакан на 150 мл с мешалкой и термометром закрепляют в кольце и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 37 мл конц. H_2SO_4 и при перемешивании добавляют небольшими порциями 5,7 г сухого NaNO_2 . Температура в процессе прибавления не должна превышать 25°C . Затем, не прекращая перемешивания, реакционную массу нагревают до $80\text{—}85^\circ$ до полного растворения NaNO_2 . Полученную NOSO_3H охлаждают до $15\text{—}18^\circ\text{C}$, помещая стакан в холодную воду, и добавляют при перемешивании 17,1 г 4-нитро-2,6-дихлоранилина, не допуская превышения 20°C . Перемешивают до полного растворения 2,6-дихлор-4-нитроанилина, после чего реакционную массу выдерживают 1 ч. Об окончании диазотирования свидетельствует отсутствие муты при разбавлении небольшой пробы холодной водой. В разбавленной пробе должен присутствовать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. При положительных контрольных пробах диазораствор охлаждают до $0\text{—}2^\circ\text{C}$ и используют сразу в реакции азосочетания.

4-(4-Нитро-2,6-дихлорфенилазо) -N-(2-цианоэтил) -N-этиланилин (V). Предварительно готовят содовый раствор Аш-кислоты для проведения проб (см. синтез 7.1).



2-Амино-6-метоксибензотиазол(II). Предварительно перегоняют 4-анизидин, собирая фракцию с т. кип. 242—245°C при атмосферном давлении.

Четырехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню. Загружают 6,15 г 4-анизида (см. синтез 1.2), 80 мл ледяной уксусной кислоты и 16 г NaSCN. Смесь размешивают до полного растворения продуктов и к образовавшемуся раствору прибавляют по каплям 2,6 мл Br₂, растворенного в 4 мл концентрированной уксусной кислоты, с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 30°C. По окончании загрузки брома смесь приобретает темно-вишневый цвет и выделяется мелкодисперсный желтый осадок серы. Смесь оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают на фильтре 2 раза водой по 15—20 мл. Фильтрат и промывные воды переносят в емкость на 1,5 л и нейтрализуют конц. NH₄OH (≈350 мл). При pH 7—9 по УБ выпадает серый кристаллический осадок. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60—80°C.

Выход 5,8 г (65 %), т. пл. 162°C; *R_f* 0,4 на силифоле (бутил-ацетат); 0,7 (пропанол).

Гидросульфат 6-метокси-2-бензотиазолилдиазония(III). Предварительно готовят: а) 15 мл моногидрата; б) 80 мл 65 %-ной уксусной кислоты.

Круглодонную двугорлую колбу на 50 мл с мешалкой и термометром помещают в баню со льдом. Загружают 12 мл моногидрата, охлаждают до 8°C и при перемешивании прибавляют маленькими порциями 1,75 г сухого NaNO₂ с такой скоростью, чтобы не происходило выделение оксидов азота. Температура при этом не должна превышать 10°C. Затем смесь нагревают до 80—85°C, заменив баню на электроплитку, и размешивают до образования гомогенного раствора. Полученную NOSO₃H охлаждают ледяной водой до 10°C и используют свежеприготовленной на последующей стадии диазотирования.

Фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой закрепляют в кольце и помещают в баню с холодной водой. Загружают последовательно при перемешивании 80 мл 65 %-ной уксусной кислоты, 4,3 мл конц. HCl и 4,5 г 2-амино-6-метоксибензотиазола. К полученному раствору при температуре не выше 20 °C и интенсивном перемешивании добавляют по каплям охлажденную NOSO_3H . По окончании диазотирования в растворе должен оставаться небольшой избыток NOSO_3H . Пробу по ИКБ проводят с предварительным разбавлением одной капли реакционной массы в 10 мл воды. Раствор диазония охлаждают водой со льдом до 5 °C и используют в азосочетании свежеприготовленным.

2-(4-Диметиламинофенилазо)-6-метоксибензотиазол (V). Предварительно готовят: а) насыщенный раствор 80 г Na_2CO_3 в 185 мл воды; б) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

К полученному диазораствору (III) при перемешивании и температуре не выше 5 °C (охлаждение смесью льда с солью) добавляют по каплям 3,2 мл *N,N*-диметиланилина (IV). Смесью размешивают 2 ч. Окончание азосочетания определяют пробой на вытек с содовым раствором Аш-кислоты. Затем реакционную массу при интенсивном перемешивании и охлаждении постепенно разбавляют 80 мл воды, после чего проводят нейтрализацию по УБ до pH 5 насыщенным раствором Na_2CO_3 . Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают на фильтре водой (5—6 раз, порциями по 30 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при 30—40 °.

Выход 7,4 г (95 %); R_f 0,8 на силуфоле (бутанол), 0,2 (хлороформ).

Метилсульфонат 2-(4-диметиламинофенилазо)-3-метил-6-метоксибензотиазолия (VI). Предварительно перегоняют 20 мл диметилсульфата (т. кип. 188 °C при атмосферном давлении, 76 °C при 2 кПа).

Двухгорлую круглодонную колбу на 200 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают на закрытый колбонагреватель. Загружают 65 мл толуола и растворяют в нем при перемешивании 7 г азокрасителя (V). Затем к раствору добавляют 2,5 мл свежеперегнанного диметилсульфата, смесь нагревают до слабого кипения и выдерживают при перемешивании 1 ч. Окончание реакции определяют методом ТСХ на силуфоле, хлороформ в качестве элюента. На хроматограмме должно отсутствовать ярко-оранжевое пятно исходного продукта. Отфильтровывают четвертичную соль (VI) с отсасыванием, промывают на фильтре 10 мл толуола, отжимают и переносят в одnogорлую колбу на 500 мл с длинным тубусом. Остаток толуола отгоняют с водяным паром. Суспензию в воде неочищенного продукта используют в следующей стадии синтеза.

Хлорцинкат 2-(4-диметиламинофенилазо)-3-метил-6-метоксибензотиазолия (VII). Предварительно готовят 25 мл 10 %-ного раствора ZnCl_2 .

Фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают водяную суспензию четвертичной соли азопроизводного (VI) и добавляют воды до 500 мл. Затем при перемешивании нагревают до 50°C. Образовавшийся раствор при рассмотрении под микроскопом не должен содержать кристаллы исходного азосоединения (VI). К раствору приливают 5 мл 0,05 н. HCl и высаливают краситель 6 г ZnCl₂. Последний добавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании и непродолжительных выдержках. Полноту высаливания определяют пробой на вытек. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре 2 раза 10 % раствором ZnCl₂ по 10 мл, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 11 г (≈ 90 %). R_f 0,4 на силуфоле (ледяная уксусная кислота : вода = 9 : 1) (рис. 7.4, спектр поглощения в воде).

7.5. ХРОВОМЫЙ КОРИЧНЕВЫЙ К

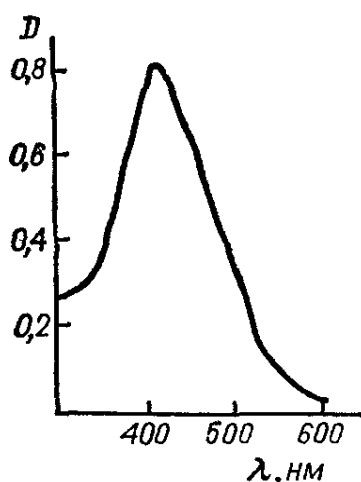


Рис. 7.5.

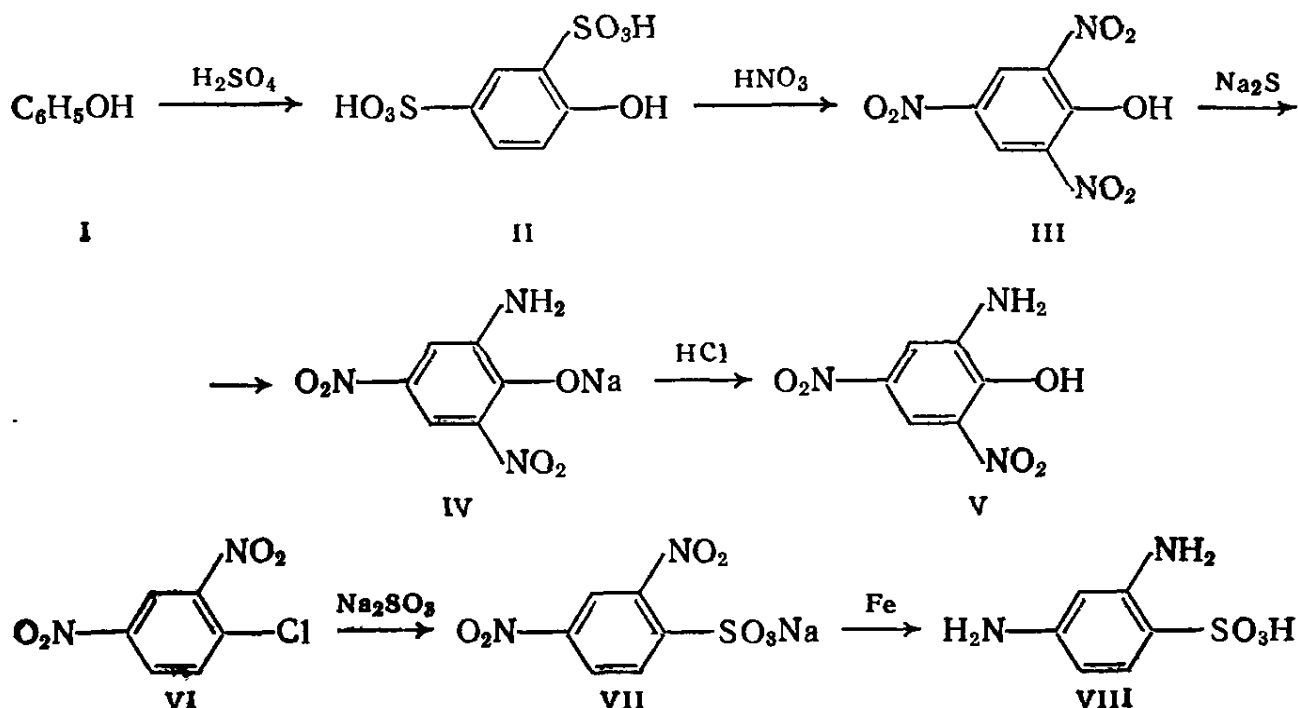
Натриевая соль 2,4-диамино-5-(2-гидрокси-3,5-динитрофенилазо)бензол-1-сульфокислоты

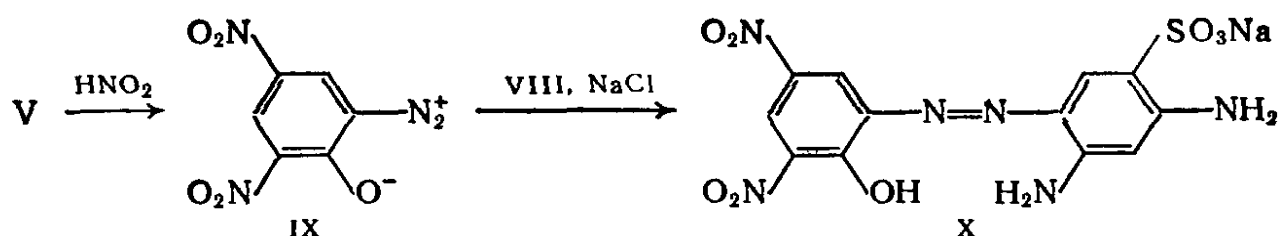


M 420,3

Сульфирование, нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, сульфатирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, диазотирование, азосочетание.

Темно-коричневый порошок; в воде образует оранжево-коричневый раствор, в 10 %-ном NaOH — коричневый, в конц. H_2SO_4 — фиолетово-красный, при разбавлении переходящий в золотисто-желтый; плохо растворяется в этаноле с образованием красновато-коричневого раствора. Применяется при крашении шерсти, натурального шелка и кожи.





2,4,6-Тринитрофенол (пикриновая кислота) (III). Предварительно готовят: а) 30 мл моногидрата; б) нитрующую смесь из 14,5 мл HNO_3 (ρ 1,52) и 12 мл моногидрата; в) 20 мл H_2SO_4 40 %-ной.

Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в баню с электрообогревом, заполненную 15—20 % раствором NaCl . В колбу загружают 9,4 г фенола и нагревают до 100°C . К образовавшемуся легкоподвижному расплаву фенола при интенсивном перемешивании прибавляют 16,5 мл моногидрата с такой скоростью, чтобы температура не превышала 110°C . На это необходимо 3—5 мин. Затем реакционную массу выдерживают, не прекращая перемешивая, 1 ч при 105 — 110°C . Масса окрашивается в темный красно-бурый цвет. Удаляют обогрев и охлаждают раствор фенол-2,4-дисульфокислоты (II) до 0°C сначала водой, а потом смесью льда с поваренной солью. При перемешивании добавляют по каплям охлажденную до комнатной температуры нитрующую смесь. Ее подачу проводят в течение 1 ч, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 2 — 3°C . Затем удаляют охлаждение и массу оставляют на ночь при комнатной температуре. Первоначально однородная коричнево-красная смесь мутнеет и становится светло-желтой. На следующий день температуру массы медленно в течение 1 ч повышают на обогреваемой водяной бане до 30°C и выдерживают 1 ч. Затем осторожно повышают температуру до 45°C (не выше) и дают выдержку 1,5 ч. При этом реакционная масса становится оранжево-красной. Массу медленно в течение 1 ч, не прекращая перемешивания, нагревают до 110°C , добавляя в водяную баню поваренную соль для достижения необходимой температуры. (Быстрое нагревание недопустимо, так как возможна бурная реакция и выброс реакционной массы!). Размешивают 1 ч при 110°C , после чего удаляют внешний обогрев и к еще горячей массе осторожно при интенсивном перемешивании приливают за 30—40 мин 70 мл воды. При этом наблюдается вспенивание и выделение небольшого количества диоксида азота. Отключают механическое перемешивание и позволяют самопроизвольно снизиться температуре до 20 — 25°C . Суспензию пикриновой кислоты (III) охлаждают при медленном перемешивании на ледяной бане до 8 — 10°C и сразу отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре с отсасыванием. Осадок промывают на фильтре 20 мл холодной 40 % серной кислоты, затем 20 мл ледяной воды, тщательно отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 22 г ($\approx 96\%$). Ярко-желтый мелкокристаллический порошок; т. пл. 120°C ; R_f 0,64 на силуфол (этилацетат : ацетон = 1 : 2).

2-Амино-4,6-динитрофенол (пикраминовая кислота) (V). Предварительно готовят: а) растирают небольшими порциями, не более 1 г, в фарфоровой ступке деревянным пестиком или в агатовой ступке агатовым пестиком 22 г пикриновой кислоты (III) (пикриновая кислота и особенно ее соли с тяжелыми металлами взрывчаты!); б) 20 мл 10 %-ного раствора NaCl; в) 110 мл 11 %-ного раствора Na₂S; г) 50 мл 10 %-ной серной кислоты; д) 50 мл 10 %-ной H₂SO₄.

Фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой закрепляют в кольце. Загружают 120 мл воды, растворяют в ней при перемешивании 0,6 г NaOH и затем 2 г пикриновой кислоты. Раствор нагревают до 55 °С и при интенсивном перемешивании добавляют тонкой струей за 1—2 мин 18 мл 11 %-ного раствора Na₂S. После этого, не прекращая размешивания, вносят порциями по 2 г за 2—3 мин 20 г мелко растертой в порошок пикриновой кислоты. Одновременно из капельной воронки подают тонкой струйкой 90 мл 11 %-ного раствора Na₂S. Все количество обоих реагентов должно быть прибавлено за одно и то же время. Если температура при загрузке поднимается выше 65 °С, следует добавить немного льда. Затем дают выдержку при перемешивании 15 мин и сразу в один прием добавляют 65 г мелкоизмельченного льда. Наблюдается выпадение красно-бурого осадка пикрамината натрия (IV). Суспензию оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают на фильтре 20 мл 10 %-ного NaCl, отжимают, переносят в термостойкий стакан на 250 мл и добавляют при перемешивании стеклянной палочкой 80 мл горячей воды (90—95 °С). К раствору постепенно добавляют при размешивании и внешнем охлаждении ледяной водой 10 %-ную H₂SO₄ (≈ 40 мл) до слабокислой реакции по БК (рН 2—3). Образовавшуюся суспензию пикраминовой кислоты (V) оставляют на ночь. Затем отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl₂.

Выход 16 г (76,5 %). Т. пл. 168 °С; R_f 0,75 на силуфоле (этил-ацетат : ацетон = 2 : 1).

2,4-Диаминобензол-1-сульфокислота (VIII). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 8,8 г 2,4-динитрохлорбензола (VI) (см. синтез 3.1), 20 мл этанола. Смесь размешивают и к полученному раствору добавляют 1,3 г конц. раствора Na₂SO₃, содержащего SO₂ (25 %). Реакционную массу нагревают при перемешивании до кипения и выдерживают 5 ч. Снимают нагрев, заменяют масляную баню баней со льдом, охлаждают до 10—15 °С, натриевая соль 2,4-динитробензолсульфокислоты (VII) выделяется в виде блестящих желтых крупных кристаллов. Ее отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, используют для получения 2,4-диаминобензолсульфокислоты (VIII).

Гермостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 60 мл воды, 16 г тонких железных стружек, 0,8 мл конц. HCl , смесь нагревают до кипения и выдерживают 10 мин при интенсивном перемешивании. Загружают 80 % ранее полученной натриевой соли 2,4-динитробензолсульфокислоты (VII) по ≈ 1 г. Реакционная масса должна постоянно кипеть и интенсивно перемешиваться. Следующую порцию натриевой соли 2,4-динитробензолсульфокислоты загружают после получения бесцветного вытека на фильтровальной бумаге. Продолжительность восстановления 40—60 мин. Образуется светло-коричневый раствор. Затем к кипящей реакционной массе небольшими порциями загружают 0,4 Na_2CO_3 до отчетливой щелочной реакции по ЛБ и кипятят 5 мин. Реакционную массу профильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера, установленной в бане с теплой (50—60°C) водой, осадок отбрасывают. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку на 300 мл, установленную на электроплитке упаривают до ≈ 20 мл. Затем загружают 4 г NaCl и добавляют по каплям ≈ 4 мл 27,5 %-ного раствора HCl до кислой реакции по БК, 2,4-диаминобензол-1-сульфокислота в осадке. Суспензию выдерживают в термостате при 70—75°C 24 ч. Затем отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают ≈ 50 мл воды, отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат при комнатной температуре.

Выход ≈ 5 г (≈ 60 %).

3,5-Динитро-2-оксидобензолдиазоний (IX). Предварительно готовят: а) 3 мл 40 %-ного раствора NaOH ; б) 6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; в) ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; г) 10 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 10 мл воды, 9,9 г 50 %-ной пасты пикраминовой кислоты (V), 2,5 мл 40 %-ного раствора NaOH (слабощелочная среда по ФФБ). Смесь осторожно нагревают до 50°C и размешивают до образования однородной суспензии. (Нельзя допускать подсыхания на стенках стакана нагреваемой соли пикраминовой кислоты. Взрывоопасно!). Заменяют водяную баню баней со льдом, вводят в реакционную массу 10 г льда, охлаждают суспензию до 6—10°C, загружают 6,7 мл 27,5 %-ной HCl и добавляют по каплям 6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Температура диазотирования 10—15°C. Реакционную массу выдерживают при 10—15°C 30—60 мин и постоянном перемешивании, она должна быть постоянно кислой по БК и содержать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. После окончания выдержки избыток HNO_2 удаляют $\approx 0,5$ мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Суспензию соединения (IX) зеленовато-желтого цвета следует хранить при 10—15°C и использовать в тот же день. Непосредственно перед сочетанием в суспензию диазосоединения загружают 0,8 г ацетата натрия, размешивают

2-Гидрокси-1-(4-нитрофенилазо)нафталин(IV). Предварительно готовят: а) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония(II) (см. синтез 7.2) из 3,5 г амина(I), диазосоединение используют в азосочетании свежеполученным; б) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1); в) раствор 4-нитробензолдиазония для проведения проб (см. там же).

В стакане на 300 мл с мешалкой и закрепленном в кольце, готовят эмульгатор — загружают 80 мл воды, 5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 5 г мелконарезанного в виде тонких стружек мыла и интенсивно перемешивают 20—30 мин до образования однородной эмульсии.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 90 мл воды, 1,1 г NaOH и 3,8 г 2-нафтола(III) (см. синтез 3.3). Перемешивают до полного растворения 2-нафтола. Среда должна быть щелочной по УБ (рН 10—11). Добавляют приготовленный эмульгатор и размешивают 10—15 мин. При интенсивном перемешивании и внешнем охлаждении водой прибавляют из капельной воронки в течение 1 ч раствор 4-нитробензолдиазония(II) так, чтобы температура не превышала 23°C ; рН среды не должен быть ниже 9 по УБ. Если необходимо, в реакционную массу добавляют немного раствора Na_2CO_3 . Во время азосочетания всегда должен присутствовать избыток 2-нафтола (проба на вытек с раствором 4-нитробензолдиазония). После добавления всего количества диазосоставляющей суспензию перемешивают 1 ч и проверяют полноту азосочетания пробой на вытек с содовым раствором Аш-кислоты (отсутствие непрореагировавшего 4-нитробензолдиазония). При положительной пробе (отсутствие окрашивания) суспензию пигмента нагревают до $50\text{—}60^\circ\text{C}$, заменив холодную воду в бане на горячую, и отфильтровывают не охлаждая, на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок отжимают, промывают горячей водой (3—4 раза по 30 мл), переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $80\text{—}100^\circ\text{C}$.

Выход 7 г (94 %). R_f 0,53 на силуфолу (дихлорэтан) (рис. 7.6, спектр поглощения в конц. H_2SO_4).

7.7. ПИГМЕНТ АЛЫЙ

2-Гидрокси-1-(4-метил-2-нитрофенилазо)нафталин

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$

M 307,3

Ацетилирование, нитрование, деацетилирование, диазотирование, азосочетание.

Красный порошок; в конц. H_2SO_4 образует интенсивный красно-фиолетовый раствор, при разбавлении выпадает оранжевый осадок; в конц. HNO_3 — красный раствор; плохо растворяется в этаноле, ацетоне, бензоле; не растворяется в воде, разбавленных растворах NaOH . Применяется для производства полиграфических красок.

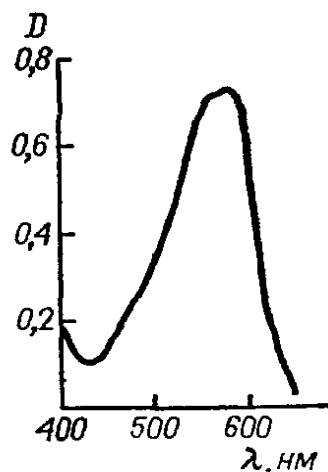
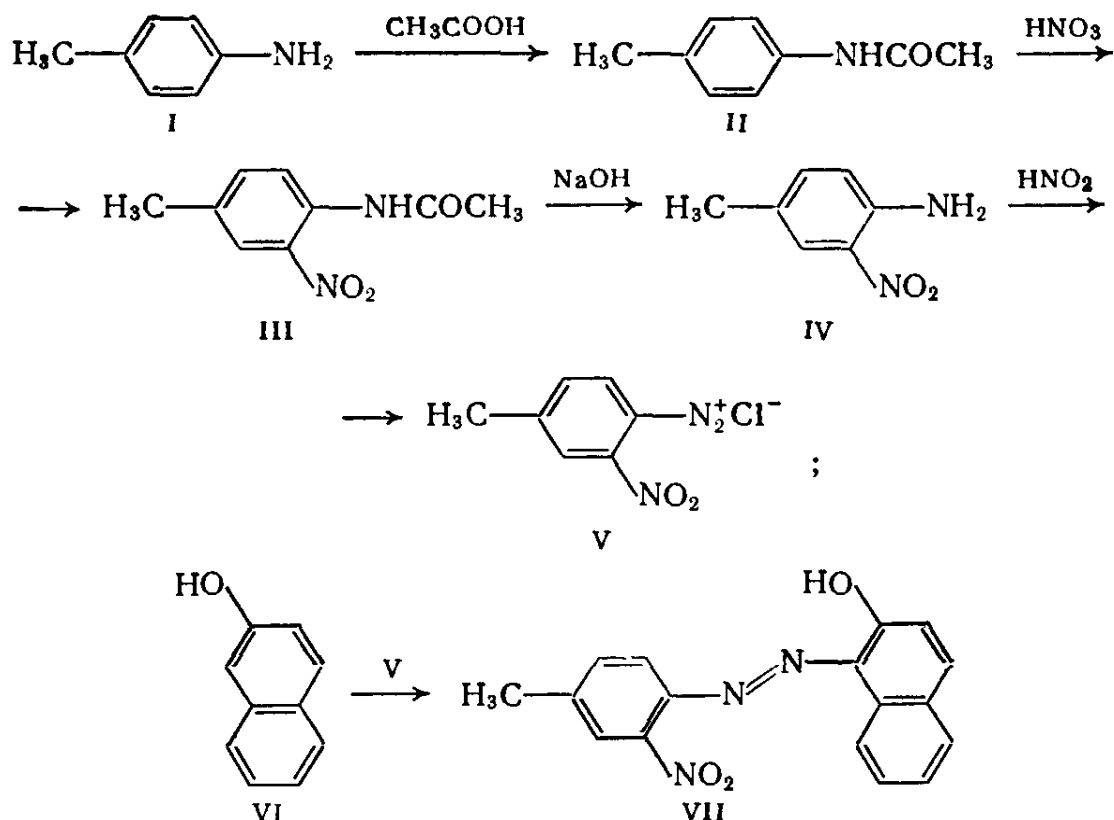


Рис. 7.7.



4-Ацетотолуидид (II). Круглодонную двугорлую колбу на 300 мл с дефлегматором длиной 25 см, соединенным с нисходящим холодильником, и двумя термометрами, один из которых помещен в колбу, а другой находится на дефлегматоре погружают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 26 г 4-толуидина (I) (см. синтез 4.1) и 25 мл ледяной уксусной кислоты. Содержимое колбы нагревают за 1 ч до 105°C и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем температуру медленно повышают и отгоняют уксусную кислоту со скоростью 5 мл/ч. Температура в парах при перегонке должна быть $102\text{—}103^\circ\text{C}$. Суммарно отгоняется ≈ 7 мл дистиллята. Реакционную массу, не охлаждая, выливают при перемешивании стеклянной палочкой в стакан на 375 мл, содержащий 80 г мелкоизмельченного льда и 80 мл холодной воды. Бледно-зеленый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают небольшим количеством ледяной воды, переносят в чашку Петри и сушат при 60°C в сушильном шкафу.

Выход 35 г (95%). Т. пл. $143\text{—}145^\circ\text{C}$; R_f 0,32 на силуфол (бутилацетат), 0,60 (этилацетат). Продукт можно использовать в дальнейших превращениях; после перекристаллизации из этанола (1 : 10), т. пл. $146\text{—}147^\circ\text{C}$.

4-Ацето-2-нитротолуидид (III). Предварительно готовят: а) 40 мл 82 %-ной H_2SO_4 ; б) 10 мл 80 %-ной HNO_3 ; в) 50 мл 2 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню. Загружают 35,5 мл 82 %-ной H_2SO_4 и 18,6 г 4-ацетотолуидид. Содержимое колбы перемешивают 5—10 мин до образования раствора,

охлаждают до 17—18°C и при этой температуре добавляют по каплям в течение 20—30 мин 7 мл 80 %-ной HNO_3 . Нитромассу выдерживают при перемешивании 3 ч, охлаждают до 10°C, добавляя в баню лед, и выливают в стакан на 500 мл, содержащий 250 г льда. Желто-оранжевый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают холодной водой (порциями до 30—40 мл) до исчезновения кислой реакции промывных вод по БК, затем 2 % раствором Na_2CO_3 (2 раза по 10—15 мл) и вновь водой (порциями по 40 мл) до тех пор пока промывные воды из бурых не станут светло-желтыми. Влажный продукт (19 г в пересчете на сухую массу) используют в последующей стадии.

Выход ≈ 80 %. Т. пл. (высушенного при 60°C) 93—95°C.

2-Нитро-4-толуидин(IV). Предварительно готовят 18 мл 30 %-ного NaOH .

Круглодонную двугорлую колбу на 200 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром устанавливают на газовую горелку с асбестовой сеткой. Загружают весь полученный на предыдущей стадии влажный осадок продукта(III) и суспендируют его при перемешивании в 25 мл воды. Затем добавляют 18 мл 30 %-ного NaOH и кипятят 4 ч. Образовавшийся раствор охлаждают до 60°C. При этой температуре выделяются желто-оранжевые кристаллы — продукт(IV). Суспензию отфильтровывают в горячем состоянии на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, промывают теплой водой (3—4 раза по 15—20 мл), переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60—65°C.

Выход ≈ 10 г (≈ 70 %). Т. пл. 110—113°C; R_f 0,69 на силуфол (хлороформ).

Хлорид 4-метил-2-нитробензолдиазония(V). Предварительно готовят 13 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 50 мл воды и при перемешивании 7,6 г 2-нитро-4-толуидина, 10,8 мл конц. HCl , размешивают 20—30 мин до образования однородной суспензии. Охлаждают до 5°C, помещая в баню лед, загружают в колбу 50 мл ледяной воды и приливают в течение 10—15 мин при интенсивном перемешивании 11,8 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Реакционную массу размешивают 1—2 ч при 3—5°C до образования однородного раствора. В процессе диазотирования должен быть избыток HCl по БК и HNO_2 по ИКБ. В случае образования мутного раствора его отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием в охлажденном состоянии. Светло-коричневый раствор диазосоединения используют сразу в азосочетании.

2-Гидрокси-1-(4-метил-2-нитрофенилазо)нафталин(VII). Предварительно готовят: а) содовый раствор Аш-кислоты; б) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония для проведения проб (см. синтез 7.1). Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в водяную

баню. Загружают 150 мл воды и растворяют в ней при перемешивании 2,7 г NaOH. К раствору щелочи добавляют 7,5 г 2-нафтола и размешивают до растворения; загружают 0,5 г ализаринового масла, 0,7 г NaHCO₃ и 3 г Na₂CO₃. К смеси при 16—18°C приливают из капельной воронки непрерывной тонкой струей в течение 15—20 мин раствор диазосоединения (V) при интенсивном перемешивании; дают выдержку 2 ч. В процессе азосочетания pH суспензии должен быть 9—10 по УБ. Конец реакции определяют по отсутствию в реакционной массе непрореагировавшего диазосоединения (проба на вытек с содовым раствором Аш-кислоты). В образовавшейся суспензии азокрасителя должен присутствовать небольшой избыток 2-нафтола (проба на вытек с раствором 4-нитробензолдиазония).

Ярко-красную суспензию нагревают при размешивании до 60°C и фильтруют при этой температуре на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту отжимают на фильтре, промывают подогретой до 40—50°C водой (порциями по 30—40 мл) до прозрачного фильтрата, вновь отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 15 г ($\approx 98\%$). Т. пл. 258°C; R_f 0,50 на силифоле (толуол), 0,68 (дихлорэтан) (рис. 7.7, спектр поглощения в конц. H₂SO₄).

7.8. ЛАК ОРАНЖЕВЫЙ

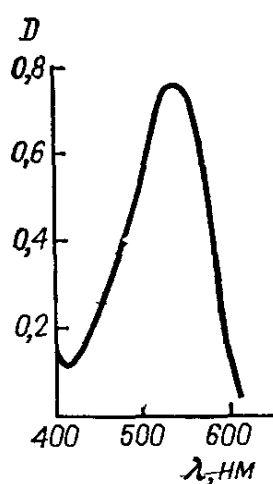


Рис. 7.8.

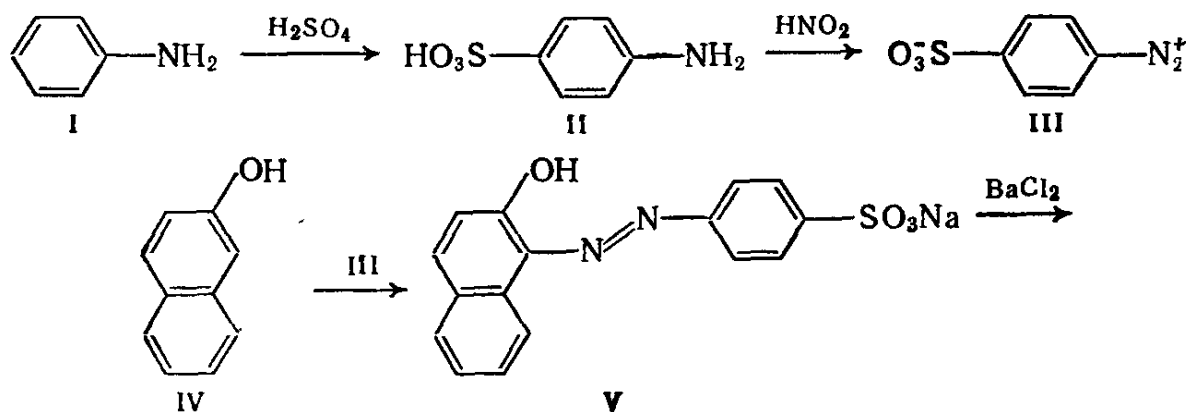
Бариевая соль 2-гидрокси-1-(4-сульфонатофенилазо)нафталина

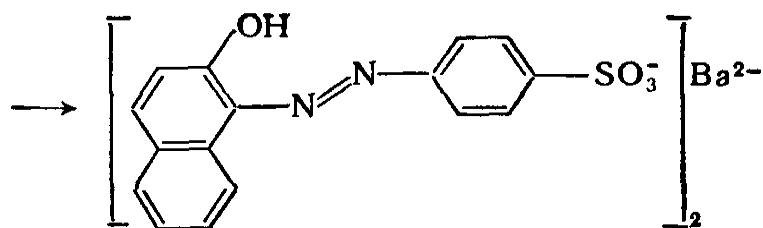
C₃₂H₂₂N₄O₈S₂Ba

M 792

Сульфирование, диазотирование, азосочетание, лакообразование.

Оранжевый порошок; в конц. H₂SO₄ образует пурпурный раствор, при разбавлении выпадает оранжевый осадок; в конц. HCl образует вишневый раствор, в разбавленных растворах NaOH — оранжевый; плохо растворяется в этаноле, ацетоне; не растворяется в воде, бензоле, конц. NaOH. Применяется в производстве карандашей и для окраски резины.





4-Аминобензол-1-сульфокислота (сульфаниловая кислота) (II). Предварительно перегоняют при атмосферном давлении 50 мл анилина (I) (см. синтез 1.1), добавив в перегонную колбу 0,1 г цинковой пыли. Собирают фракцию с т. кип. 184—185 °С.

Круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой устанавливают на газовую горелку с асбестовой сеткой. Загружают 27 мл конц. H_2SO_4 и при перемешивании приливают из капельной воронки 15 мл свежеперегнанного анилина. Колбу выдерживают 5 ч на газовой горелке при 185 °С. Для определения конца реакции проводят пробу на растворимость — к небольшому количеству реакционной массы прибавляют разбавленный раствор NaOH до слабощелочной реакции по УБ; должен отсутствовать запах анилина и происходить полное растворение пробы.

Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и загружают при перемешивании 50 г мелкоизмельченного льда; размешивают 5—10 мин и переносят в фарфоровый стакан на 250 мл с 50 мл холодной воды. Сульфаниловая кислота выделяется в виде бесцветного осадка, который после охлаждения до комнатной температуры отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают на фильтре, промывают ледяной водой (2—3 раза по 10 мл), переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

Выход 21,8 г (76,5 %). После перекристаллизации из воды (1 : 16) с обработкой горячего раствора активным углем и последующим горячим фильтрованием получают 15,5 г (47 %) чистого продукта; сульфаниловая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды, которые отщепляются при сушке на воздухе; R_f 0,67 на силуфоле (бутилацетат : пиридин : вода = 30 : 45 : 25).

4-Сульфонатобензолдiazоний (III). Предварительно готовят 20 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце стакан для потенциометрического титрования на 300 мл с мешалкой, термометром и бюреткой на 25 мл и помещают в водяную баню. Контроль диазотирования осуществляют с помощью милливольтметра $\text{pH} = 673 \text{ M}$, снабженного стеклянным электродом ЭСЛ-43-07, платиновым электродом и каломельным электродом сравнения. Милливольтметр имеет переключатель на стеклянный (для контроля pH среды) и платиновый (для контроля значений редокспотенциала системы) электроды.

Загружают 13,8 г сульфаниловой кислоты, 90 мл воды, 3,2 г NaOH и размешивают 10—15 мин до полного растворения (pH рас-

твора ≈ 5 по УБ). Затем добавляют в один прием 20 мл конц. HCl. Образовавшуюся суспензию (pH 0,2) охлаждают до 20°C и при постоянном перемешивании добавляют по каплям из бюретки 17 мл 30 %-ного раствора NaNO₂ со скоростью $\approx 0,2$ мл/с. Редокспотенциал по мере добавления очередной порции NaNO₂ изменяется скачкообразно в пределах 400—670 мВ и в конце реакции устанавливается на постоянном значении около 700 мВ, что свидетельствует о присутствии избытка HNO₂. В процессе диазотирования 2—3 раза проверяют pH среды, переключая милливольтметр на стеклянный электрод. Среда должна оставаться сильнокислой и иметь pH $\approx 0,2$. К суспензии диазосоединения добавляют 50 мл холодной воды и используют сразу в азосочетании.

Бариевая соль 2-гидрокси-1-(4-сульфатофенилазо)нафталина(VI). Предварительно готовят: а) 10 мл 2—3 %-ной H₂SO₄ для проведения проб; б) содовый раствор Аш-кислоты и раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1) для проведения проб; в) раствор азосоставляющей — в фарфоровом стакане на 200 мл растворяют 4,8 г NaOH в 80 мл воды; затем при перемешивании стеклянной палочкой загружают 11,5 г 2-нафтола и размешивают до растворения; реакция должна быть щелочной по УБ (pH 9—10).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1,5 л с мешалкой и термометром и помещают в водяную баню. Загружают 2,9 г алюмокалиевых квасцов, 400 мл воды и перемешивают до растворения. Раствор нейтрализуют кристаллическим Na₂CO₃ ($\approx 2,2$ г) до слабощелочной реакции по УБ (pH 8), после чего добавляют 29,3 г BaCl₂·2H₂O. Суспензию перемешивают 15—20 мин и приливают к ней раствор 2-нафтолята. Доводят температуру до 18—20°C, загружают 6 г ацетата натрия и при интенсивном перемешивании добавляют в один прием суспензию диазосоединения(III). В конце операции проверяют pH реакционной массы, который должен быть 6—7. При pH > 8 возможно образование 4-сульфофенилантидиазотата, что снижает выход целевого красителя и ухудшает его качество. Затем проводят пробу на избыток азосоставляющей (проба на вытек с раствором 4-нитробензолдиазония) и отсутствие в суспензии исходного диазосоединения(III) (проба на вытек с содовым раствором Аш-кислоты). В водной фазе должен быть небольшой избыток BaCl₂ (проба с разбавленной серной кислотой). При положительных результатах анализа в реакционную массу загружают 2,4 г асидола и перемешивают 1—2 ч. Образовавшаяся в начале азосочетания густая масса при размешивании становится более подвижной. После окончания выдержки вновь проводят пробу на присутствие избытка азосоставляющей. Суспензию лака нагревают до 50—60°C и фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают, промывают 4—5 раз подогретой до 50°C водой по 15—20 мл, осадок переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 90—100°C.

Выход ≈ 30 г. R_f 0,81 на силуфоле (этанол, (рис. 7.8, спектр поглощения в конц. H₂SO₄).

7.9. КИСЛОТНЫЙ КОРИЧНЕВЫЙ К

Натриевая соль 1-гидрокси-2-[(2-метокси-5-нитрофенилазо)нафталин-7-фениламино]3-сульфокислоты

$C_{23}H_{17}O_7N_4Na$

M 516

Сульфирование, аминирование, щелочное плавление, араминование, метоксирование, аминирование, диазотирование, азосочетание.

Темно-серый порошок; в воде образует красновато-коричневый раствор, в конц. H_2SO_4 — красновато-фиолетовый, при разбавлении переходящий в оливково-коричневый, в конц. HNO_3 — желто-коричневый, в HCl — темно-коричневый; плохо растворяется в этаноле, целлозольве; не растворяется в других органических растворителях, в 40 % $NaOH$. Применяется для крашения шерсти и натурального шелка.

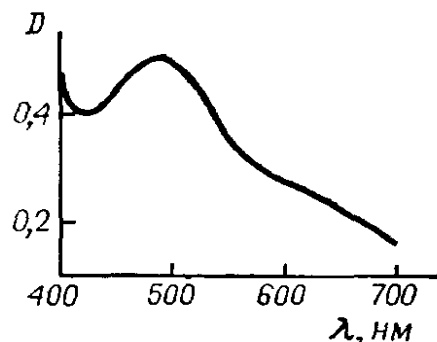
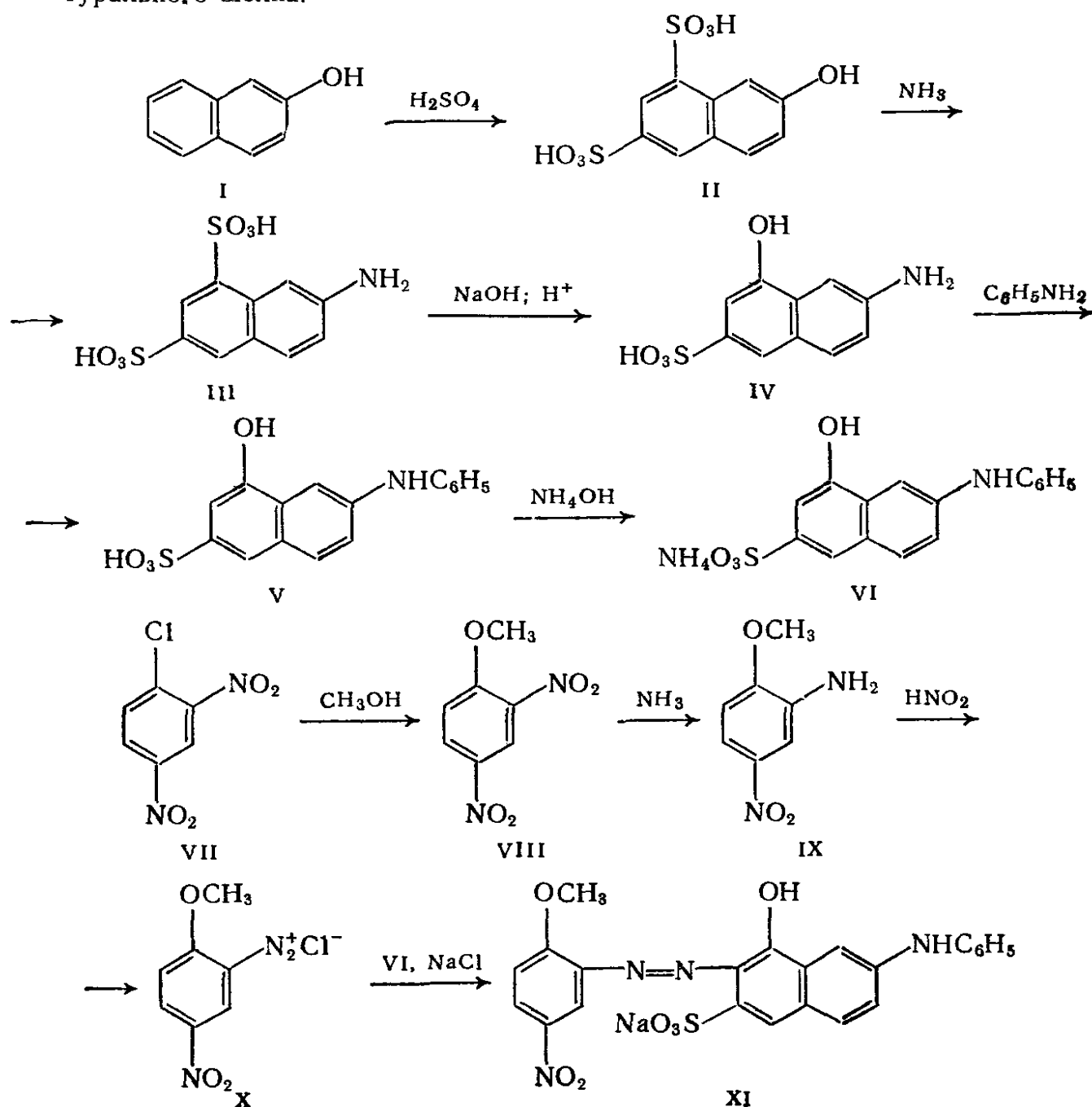


Рис. 7.9.



Дикалиевая соль 2-гидроксинафталин-6,8-дисульфокислоты(II). Предварительно готовят: а) 50 мл насыщенного раствора KCl — 28 г KCl растворяют в 50 мл воды при 100°C, охлаждают до 20°C, профильтровывают; б) 10 мл моногидрата.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 10 мл моногидрата, охлаждают до 15°C введением в баню льда, включают мешалку и небольшими порциями загружают 14,4 г тонкоистолченного 2-гидроксинафталина (см. синтез 3.3) так, чтобы температура во время загрузки не поднималась выше 40°C. Затем добавляют по каплям 14 мл 20 %-ного олеума так, чтобы температура не поднималась выше 50—55°C. Реакционную массу нагревают до 60°C и выдерживают 15 ч при 80°C (процесс можно прервать).

Фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 75 мл воды и при хорошем размешивании осторожно, небольшими порциями, вводят сульфомассу. Нагревают до 80—85°C, вводят 15 г KCl, размешивают 3 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 50 мл насыщенного раствора KCl, переносят в фарфоровую чашку и сушат при 70—90°C.

Выход ≈ 25 г (≈ 50 %).

2-Амино-8-гидроксинафталин-6-сульфокислота(IV). Предварительно готовят: а) 10 мл 40 %-ного раствора NaOH; б) 10 мл 50 %-ной H₂SO₄.

Автоклав с мешалкой, термометром и манометром помещают в масляную баню. Загружают 15 мл 24 %-ного раствора NH₃, 19 г дикалиевой соли 2-гидроксинафталин-6,8-дисульфокислоты(II). Вытесняют воздух из автоклава аргоном. Автоклав герметизируют, нагревают до 185°C. Давление в автоклаве поднимается до 2,3 МПа. Реакционную массу выдерживают в автоклаве 22 ч при 185°C и перемешивании. Выдержку можно прервать. Затем снимают обогрев и при 20—25°C спускают давление, открывают автоклав. Реакционную массу переносят в фарфоровую чашку на 100 мл, помещенную в водяную баню, которая установлена на электроплитке или асбестовой сетке, обогреваемой газовой горелкой. Смесь нагревают до полного удаления аммиака.

Медный стакан на 100 мл помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 5 мл 40 %-ного раствора NaOH, реакционную массу из автоклава после упаривания нагревают постепенно до 220°C. Выдерживают 4 ч при этой температуре, смесь размешивают вручную металлической палочкой. Снимают обогрев, стакан удаляют из масляной бани. В плав вводят 20 мл воды, размешивают и смесь переносят в фарфоровый стакан на 150 мл с мешалкой и термометром, и помещают на электроплитке или асбестовой сетке, обогреваемой газовой горелкой. Небольшими порциями добавляют 5 мл 50 %-ной H₂SO₄ до кислой реакции по БК (рН 2—3). Раствор нагревают до 70—75°C, выдерживают 30 мин. Осадок

отфильтровывают, промывают 25 мл теплой воды (40°C), переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 80—90°C.

Выход ≈ 10 г ($\approx 80\%$). Плохо растворяется в воде; натриевая соль образует раствор с синей флуоресценцией.

1-Гидрокси-7-фениламинонафталин-3-сульфокислота (V, фенил-Гамма кислота). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 12 г 2-амино-8-гидрокси-нафталин-6-сульфокислоты (IV), 10 мл анилина, 70 мл 40%-ного раствора NaHSO_3 . Смесь нагревают до кипения и выдерживают 24 ч (выдержку можно прерывать). В реакционную массу загружают 10 мл 20%-ного раствора Na_2CO_3 до щелочной реакции по БЖБ. Затем реакционную массу переносят в колбу установки для перегонки с паром и отгоняют непрореагировавший анилин с водяным паром до получения прозрачного погона. После отгонки анилина реакционную массу переносят в фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, подкисляют 27,5%-ной HCl до кислой реакции по БК. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают 20 мл воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 12 г ($\approx 85\%$). R_f 0,67 на силуфол (бутиол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5).

2,4-Динитроанизол (VIII). Предварительно готовят 125 мл 20%-ного раствора KOH в метаноле — термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл помещают в водяную баню с электрообогревом, снабжают обратным холодильником, мешалкой, термометром. Загружают 25 г измельченного KOH , 125 мл метанола, нагревают до 40—45°C, выдерживают при перемешивании до полного растворения KOH (≈ 5 —10 мин).

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 33,5 г 2,4-динитрохлорбензола (VII), (см. синтез 3.1), 75 мл метанола, нагревают до 60°C и перемешивают до растворения (VII). Снимают обогрев, заменяют баню с горячей водой баней с водой и льдом, охлаждают до 20°C и при интенсивном перемешивании медленно добавляют по каплям 100 мл 20%-ного раствора KOH в метаноле. Нагревают до 60°C, выдерживают 1 ч, образуется вишнево-коричневый раствор. Охлаждают до 20°C, выдерживают реакционную массу без перемешивания 2 ч, кристаллы 2,4-динитроанизола отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 50 мл воды, переносят в фарфоровую чашку, сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 30 г ($\approx 92\%$). Т. пл. 86°C.

2-Амино-4-нитроанизол (IX). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 г 2,4-динитроанизола (VIII), 120 мл этанола, нагревают

до кипения, выдерживают до полного растворения. Затем быстро охлаждают до 20 °С, приливают 30 мл 24 %-ного раствора NH_3 , нагревают до 60—70 °С и небольшими порциями вводят 30 г Na_2S . Реакционную массу переносят в фарфоровый стакан на 1 л, загружают 600 мл воды, выдерживают при 20—25 °С без размешивания. Желтые хлопья отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают 50 мл воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60—70 °С.

Выход ≈ 9 г (≈ 35 %). Т. пл. 113—114 °С.

Хлорид 2-метокси-5-нитробензолдиазония (X). Предварительно готовят: а) 10 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; в) 10 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Фарфоровый стакан на 250 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 40 мл воды, 5 г 2-амино-4-нитроанизола (IX), 7,6 мл 27,5 %-ной HCl . Смесь нагревают до 60 °С и размешивают 20 мин до полного растворения. Заменяют баню с водой баней со льдом, охлаждают до 5 °С и добавляют по каплям 7 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 , перемешивают 40 мин при 8—10 °С. Все это время реакционная масса должна быть постоянно кислой по БК и содержать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. Желто-коричневый раствор хлорида 2-метокси-5-нитробензолдиазония хранят при 8—10 °С и используют в тот же день.

Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO_2 удаляют 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, массу нейтрализуют 10 %-ным раствором Na_2CO_3 до слабокислой реакции по УБ (≈ 10 мл) (рН 6—6,5).

Натриевая соль 1-гидрокси-2-(2-метокси-5-нитрофенилазо)-7-фениламино-нафталин-3-сульфо кислоты (XI) Предварительно готовят: а) раствор аммониевой соли 1-гидрокси-7-фениламинонафталин-3-сульфо кислоты (VI), — фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром помещают в баню. Загружают 87 мл воды, 10 г фенол-Гамма-кислоты (V), 3 мл 25 %-ного раствора NH_3 ; смесь размешивают до полного растворения, среда слабощелочная по УБ (рН 8—8,1); раствор перед употреблением охлаждают до 10—15 °С добавлением в баню льда; б) ≈ 1 мл 1 %-ного раствора Аш-кислоты (см. синтез 7.1); в) 10 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Фарфоровый стакан на 500 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой помещают в баню со льдом. Вносят раствор аммониевой соли 1-гидрокси-7-фениламинонафталин-3-сульфо кислоты (VI), 2,56 г безводного Na_2CO_3 , 0,06 г мыла. Смесь охлаждают до 10—15 °С и добавляют по каплям раствор диазосоединения (X). Реакционную массу выдерживают 2 ч при 10—15 °С и перемешивании. Среда во время азосочетания должна быть слабощелочной по УБ (рН 8,5—9). Концом азосочетания считают отсутствие диазосоставляющей — проба на вытек с 1 %-ным раствором Аш-кислоты не должна давать красно-фиолетового окрашивания. Вносят 8 г NaCl , размешивают 30 мин, отфильтровывают на ворон-

ке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 15 г ($\approx 75\%$). R_f 0,43 на силуфол (бутанол : пропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 1) (рис. 7.9, спектр поглощения в воде).

7.10. ЛАК АЛЫЙ С

Смесь бариевых солей 2-гидрокси-1-(2-карбоксилатофенилазо)нафталин-3,6-дисульфокислоты и 2-гидрокси-1-(2-карбоксилатофенилазо)нафталин-6-сульфокислоты

$C_{17}H_9O_9N_2S_2Ba_{1,5}$ M 655 и $C_{17}H_9O_8N_2SBa$ M 506,3

Сульфирование, диазотирование, азосочетание.

Красный порошок; в диметилформамиде, конц. H_2SO_4 , 40 % $NaOH$ образует красные растворы; плохо растворяется в конц. HCl ; не растворяется в воде, этаноле, ацетоне. Применяется для крашения пластмасс, в полиграфической и лакокрасочной промышленности.

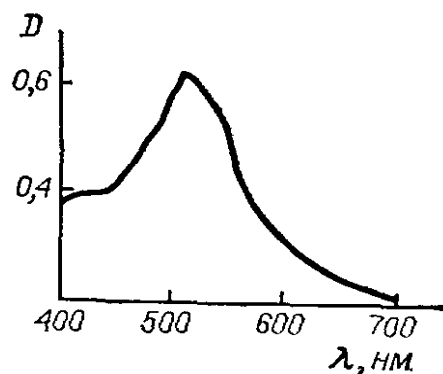
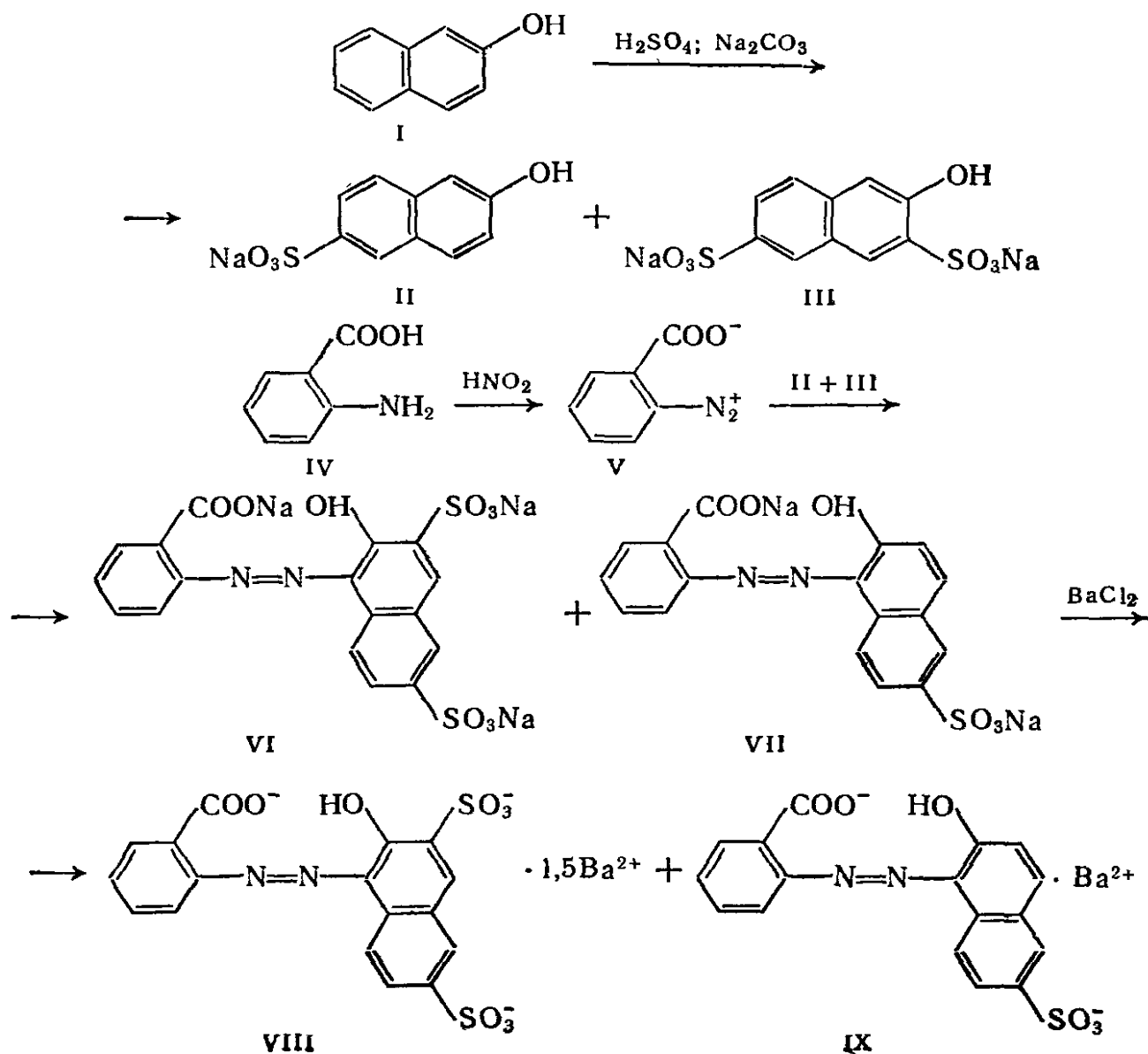


Рис. 7.10.



Натриевая соль 2-гидроксинафталин-6-сульфокислоты (натриевая соль кислоты Шеффера II). Предварительно готовят: а) ≈ 2 мл раствора хлорида бензолдиазония (см. синтез 7.12) для пробы.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с термометром, мешалкой и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 20 мл конц. H_2SO_4 (ρ 1,84) и при перемешивании небольшими порциями 11,5 г тонкоизмельченного 2-гидроксинафталина(I) (см. синтез 3.3), так, чтобы температура не поднималась выше 30°C . Смесь выдерживают 8 ч при перемешивании на кипящей водяной бане. Снимают обогрев и при $30\text{--}40^\circ\text{C}$ выливают сульфомассу в фарфоровый стакан на 400 мл с мешалкой, содержащий 80 мл воды, помещенный на электроплитке. Реакционную массу выдерживают 1 ч при $95\text{--}100^\circ\text{C}$ и перемешивании. Конечный объем массы должен быть не менее 80 мл. Загружают 40 мл воды, 14,6 г безводного Na_2SO_4 . массу перемешивают и при 90°C вводят небольшими порциями 15,2 г мелкоистолченного мела. Нагревают до кипения и отфильтровывают в горячем состоянии гипс, промывают горячей водой до получения слабой окраски пробы фильтрата с раствором хлорида бензолдиазония (проба на вытек). Соединяют промывные воды с фильтратом, загружают в фарфоровый стакан на 400 мл с мешалкой, помещенный на электроплитке. Нагревают до 100°C , загружают 2,4 г безводного Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по ФФБ (проба фильтрата не должна давать осадка при дальнейшем прибавлении Na_2CO_3). Профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают горячей водой (≈ 20 мл), фильтрат с промывными водами переносят в фарфоровую чашку на 400 мл, помещенную на электроплитке. Загружают 5 мл конц. HCl , нагревают и упаривают до 80 мл, снимают обогрев, охлаждают и выдерживают без перемешивания 24 ч при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Реакционная масса представляет собой густую кашицеобразную массу. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту тщательно отжимают, промывают холодной водой (3 раза по 10 мл), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 12 г ($\approx 60\%$). R_f 0,55 на силуфоле (бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5); хорошо растворяется в горячей воде; плохо растворяется в холодной воде.

Натриевая соль 2-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислоты (натриевая соль Р-кислоты, III). Предварительно готовят 50 мл 20%-ного раствора NaCl .

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 33 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до 125°C и медленно вносят 14,4 г мелкоистолченного 2-гидроксинафталина; при этом температура не должна быть выше $125\text{--}130^\circ\text{C}$. Смесь выдерживают 4 ч при 125°C , затем выливают в фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, содержащий 100 мл воды и 100 г льда, размешивают, загружают 60 г NaCl , размешивают до начала кри-

сталлизации. Выдерживают 4—6 ч, отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 50 мл 20 %-ного раствора NaCl, переносят в фарфоровую чашку, сушат в сушильном шкафу при 100°C.

Выход ≈ 20 г (≈ 55 %). Мелкие иглы с фиолетовой флуоресценцией; R_f 0,32 на силуфоле (бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5).

2-Карбоксилатобензолдиазоний(V). Предварительно готовят: а) 10 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) ≈ 2 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой с удлиненным концом помещают в баню. Загружают 85 мл воды, 6,85 г 2-аминобензойной кислоты (IV) (см. синтез 5.26), 10 мл 27,5 %-ной HCl. Массу размешивают при 18—20°C до образования однородной суспензии желтого цвета. Помещают в баню лед, смесь охлаждают до 2°C и быстро в один прием из капельной воронки загружают под слой суспензии 9,6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Реакционную массу выдерживают 20 мин при 8—10°C и перемешивании. В процессе выдержки реакционная масса должна постоянно иметь кислую реакцию по БК и содержать избыток HNO_2 по ИКБ. Желтоватый раствор соединения (V) хранят при 8—10°C и используют в тот же день. Перед сочетанием избыток HNO_2 удаляют 10 % раствором $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (≈ 2 мл) до отрицательной пробы по ИКБ.

Смесь натриевых солей 2-гидрокси-1-(2-карбоксилатофенилазо)нафталин-3,6-дисульфокислоты(VI) и 2-гидрокси-1-(2-карбоксилатофенилазо)нафталин-6-сульфокислоты(VII). Предварительно готовят ≈ 2 мл 1 %-ного раствора Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

Фарфоровый стакан на 400 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 90 мл воды, 16 г натриевой соли 2-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты (III), 1,35 г соли 2-гидрокси-нафталин-6-сульфокислоты (II), размешивают до образования однородной суспензии темно-коричневого цвета, нагревают до 45—50°C и осторожно небольшими порциями загружают 10 г безводного Na_2CO_3 до слабощелочной реакции (pH 8) по УБ. Размешивают 15—20 мин и при 40—50°C добавляют небольшими порциями 6,7 г Na_2CO_3 до pH 10 по УБ. Заменяют водяную баню баней со льдом, реакционную смесь охлаждают до 10°C и добавляют по каплям (≈ 20 мин) раствор 2-карбоксилатобензолдиазония (V). Азосочетание проходит быстро, образуется ярко-красный осадок. Реакционную массу выдерживают при 10—12°C 40 мин. Среда во время азосочетания щелочная, в конце процесса pH 9 по УБ. Концом азосочетания считают истощение диазосоединения (V): проба на вытек с 1 % раствором Аш-кислоты. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают и во влажном состоянии используют для получения лака.

Смесь бариевых солей 2-гидрокси-1-(2-карбоксилатофенилазо)-нафталин-3,6-дисульфокислоты и 2-гидрокси-1-(2-карбоксилатофе-

нилазо)нафталин-3,6-дисульфокислоты(VIII, IX). Предварительно готовят а) 25 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) раствор алюмокалиевых квасцов — в фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой и капельной воронкой загружают 200 мл воды, 5,5 г квасцов, размешивают до полного растворения 20 мин, затем добавляют по каплям 19 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 до pH 6,0—6,5 по УБ, 1,3 г препарата ОП-10, 0,5 г ализаринового масла; смесь размешивают 10—15 мин, образуется молочно-белая эмульсия.

Фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают пасту красителя, 83 мл воды, размешивают до образования однородной суспензии, нагревают до 80°C и добавляют по каплям 20 мл 3 %-ной HCl до pH 6,2—6,6 по УБ. Красную мелкокристаллическую суспензию размешивают 40 мин при $70\text{—}80^\circ\text{C}$.

Фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 100 мл воды, 10 г BaCl_2 , нагревают при перемешивании до 80°C и вводят суспензию красителя. Размешивают 30 мин при $80\text{—}85^\circ\text{C}$, добавляют по каплям раствор алюмокалиевых квасцов, нагревают до 100°C , выдерживают 1 ч без размешивания и подогрева. Концом лакообразования считают положительную реакцию на избыток BaCl_2 , для чего отфильтровывают пробу реакционной массы и в фильтрат вводят: 1—2 капли 10 %-ного раствора H_2SO_4 . Если реакция отрицательная, то в реакционную массу добавляют BaCl_2 , нагревают до 100°C , выдерживают без размешивания и нагрева 30 мин. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают ≈ 30 мл воды, переносят в фарфоровую чашку, сушат в сушильном шкафу при $80\text{—}90^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 17 г ($\approx 75\%$). R_f 0,85 на силуфоле (этанол 0,59; пропанол : аммиак = 2 : 1) (рис. 7.10, спектр поглощения в диметилформамиде).

7.11. КИСЛОТНЫЙ ГОЛУБОЙ

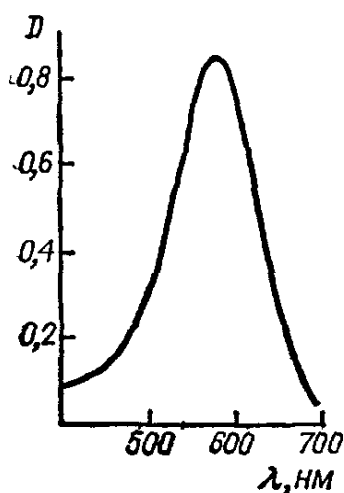


Рис. 7.11.

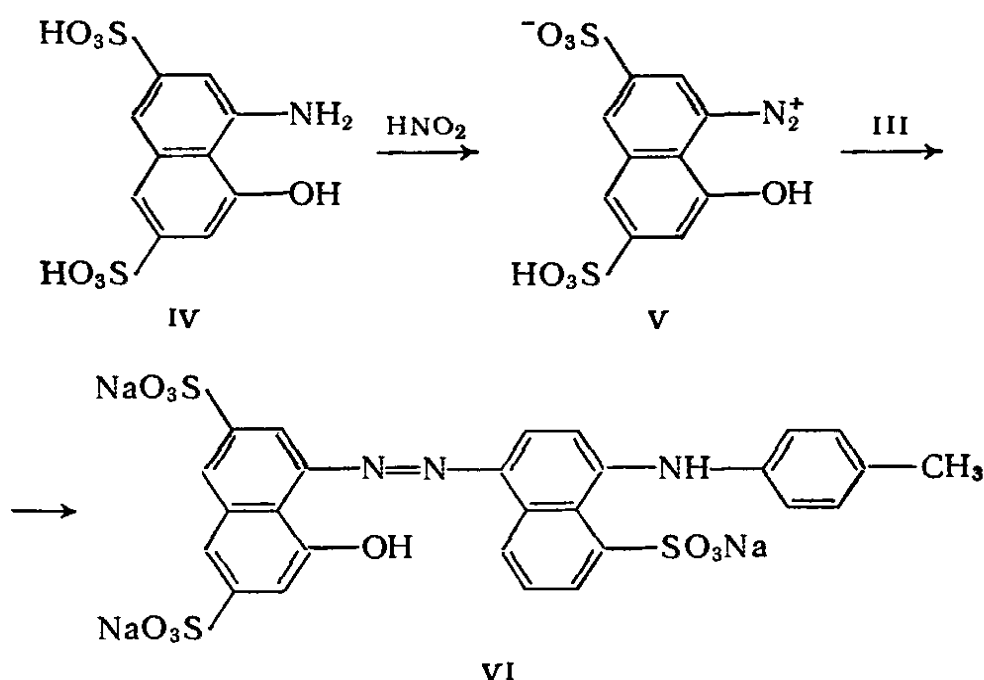
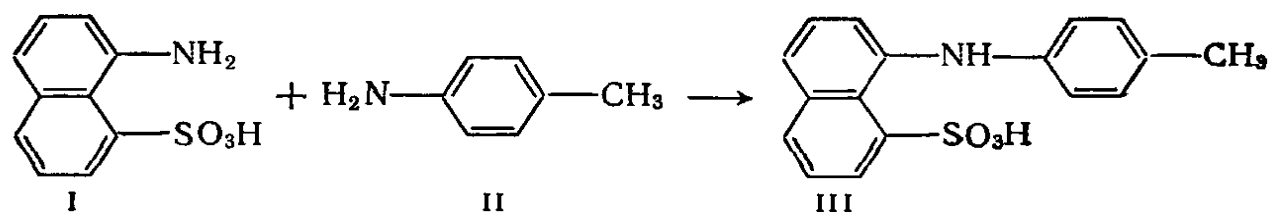
Тринатриевая соль 8-гидрокси-1-[5-сульфонато-4-(4-толуидино)-1-нафтилазо]нафталин-3,6-дисульфокислоты



М 709,34

Арилирование, диазотирование, азосочетание.

Темно-синий порошок с красным оттенком; в воде образует сине-фиолетовый раствор, при добавлении конц HCl — синий осадок, в конц H_2SO_4 — темно-синий с красноватым оттенком раствор, в конц. HNO_3 — желтый, в конц. растворе NaOH — красновато-коричневый, в этаноле — синий с красным оттенком; не растворяется в 10 и 20 % растворах NaOH . Применяется для крашения шерсти, капрона, кожи и натурального шелка.



1-(4-Толиламино)нафталин-8-сульфокислота (толилперикислота) (III). Предварительно готовят 100 мл 25 %-ного раствора NaOH.

Термостойкую круглодонную четырехгорлую колбу на 50 мл с мешалкой, термометром, обратным воздушным холодильником, системой для подвода аргона (см синтез 2.6) помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 11,4 г 4-толуидина (см. синтез 4.1), нагревают до 100°C и при интенсивном перемешивании вносят 5,6 г 1-аминонафталин-8-сульфокислоты (перикислоты) (см синтез 2.3) и 0,8 г хлоргидрата 4-толуидина, создают атмосферу аргона. Реакционную смесь в атмосфере аргона нагревают до 140—145°C, выдерживают 15 ч при 140—145°C и перемешивании (процесс можно прервать). Охлаждают до 80—90°C, прекращают подачу аргона, массу переносят в термостойкую колбу на 250 мл установки для перегонки с паром, загружают 30 мл воды и 80 мл 25 %-ного раствора NaOH до сильнощелочной реакции по ТБ. Отгоняют непрореагировавший *n*-толуидин до получения прозрачного погона. Реакционную массу переносят в фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, подкисляют постепенно ≈ 40 мл 20 %-ной HCl до pH 2—3 по УБ. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают водой до нейтральной среды по УБ, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 6 г (≈ 80 %). R_f 0,8 на силуфол (бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5).

8-Гидрокси-3,6-дисульфонатафталиндиазоний(V). Предварительно готовят: а) 4 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Фарфоровый стакан на 500 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой помещают в водяную баню. Загружают 4,1 г 1-амино-8-гидрокси-3,6-нафталиндисульфокислоты (Аш-кислоты) (см. синтез 7.1), 72 мл воды, размешивают до образования однородной суспензии, вводят 4 мл конц. H_2SO_4 . Температура реакционной смеси должна быть 22—23°C. Затем добавляют по каплям 3,3 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Температура диазотирования 25—28°C. Массу размешивают 30 мин. Во время диазотирования среда должна быть явно кислой по БК и содержать избыток HNO_2 по ИКБ. Получают желтую суспензию соединения (V), хранят при 25—28°C и используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO_2 разрушают ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (проба по ИКБ).

Тринатриевая соль 8-гидрокси-1-[5-сульфонато-4-(4-толуидино)-1-нафтилазо]нафталин-3,6-дисульфокислоты(VI). Предварительно готовят: а) 20 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) раствор хлорида 4-нитробензолдiazония для пробы (см. синтез 7.1); в) ≈ 1 мл 1 %-ного водного раствора резорцина; г) раствор толилперикислоты(III) — фарфоровый стакан на 100 мл с термометром и мешалкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 4,1 г толилперикислоты, 15 мл воды, нагревают до 60°C, постепенно вносят 0,6 г безводного Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по УБ (рН 8—8,5) и размешивают до полного растворения (образуется темно-зеленый раствор).

В фарфоровый стакан с суспензией диазосоединения (V) добавляют по каплям (за 15—20 мин) неохлажденный раствор толилперикислоты(III). Температура азосочетания 20—25°C. Реакционную массу выдерживают 2 ч при 20—25°C и перемешивании. Во время азосочетания должен быть избыток азосоставляющей (III): разбавленная водой и высоланная ацетатом натрия проба должна давать в чистом вытекке на фильтровальной бумаге с 1 % раствором хлорида 4-нитробензолдiazония фиолетовое окрашивание (кислая среда по БК). Концом азосочетания считают отсутствие розового окрашивания в пробе на вытек с 1 % раствором резорцина.

Темно-синий краситель частично находится в осадке. В суспензию красителя при перемешивании загружают 0,1 г мыла и добавляют по каплям ≈ 25 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по УБ (рН 8—8,5). Загружают 5 г NaCl и размешивают 1 ч. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 10 г (≈ 85 %). R_f 0,25 на силуфолe (бутанол : пропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 1) (рис. 7.11, спектр поглощения в воде).

7.12. АКТИВНЫЙ ФИОЛЕТОВЫЙ 4К

Тринатриевая соль 8-(6-амино-4-хлор-1,3,5-триазин-2-ил-амино)-1-оксидо-2-(2-оксидо-5-сульфонатофенилазо)-3,6-дисульфонатофталинаквამеди (II)

$C_{19}H_{11}ClN_7O_{12}S_3CuNa_3$

М 803

а) Сульфирование, нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$; щелочное плавление; б) сульфирование, диазотирование, азосочетание, комплексообразование, алкилирование, амнирование.

Коричневато-фиолетовый порошок; хорошо растворяется в воде; растворяется в конц. HCl, разбавленных растворах NaOH, плохо растворяется в этаноле, в конц. H_2SO_4 образует фиолетовый раствор, при разбавлении переходящий в вишневый; не растворяется в ацетоне, бензоле, конц. растворе NaOH. Применяется преимущественно для печати по хлопчатобумажным тканям, штапелю и вискозе. Может использоваться для гладкого крашения.

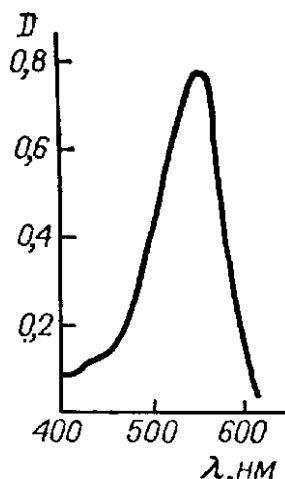
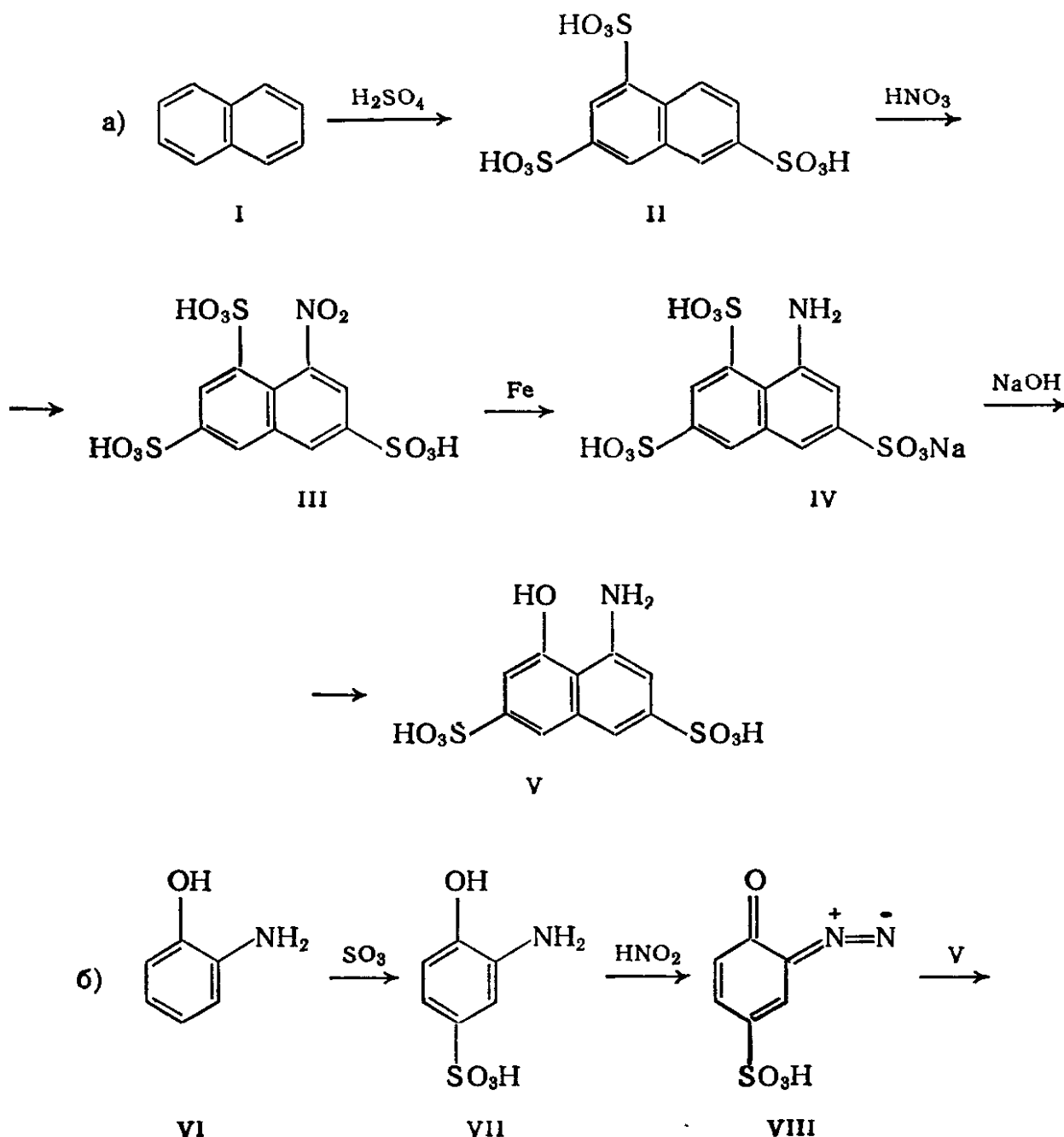
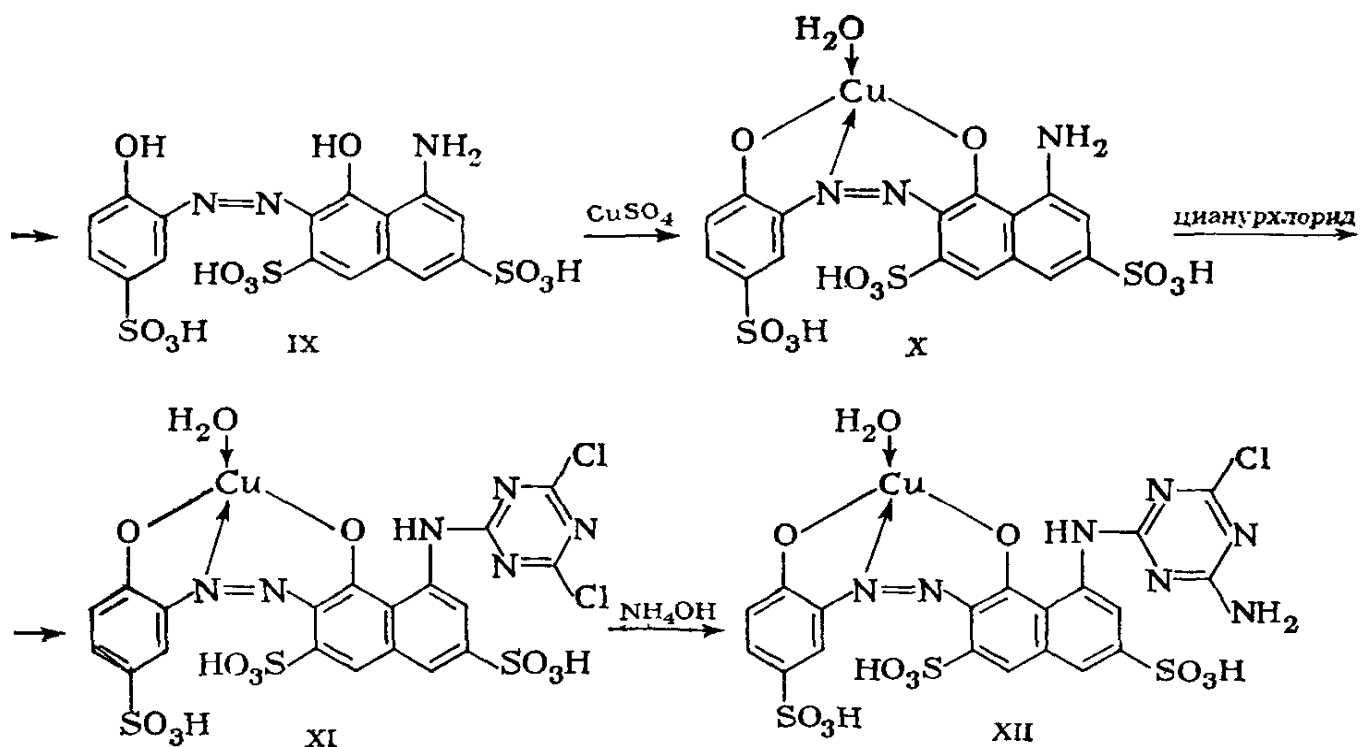


Рис. 7.12.





4-Нитронафталин-2,5,7-трисульфокислота (III). Предварительно готовят: а) 20 мл 20 %-ного раствора FeSO_4 ; б) 25 мл моногидрата.

Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в масляную баню, с электрообогревом. Загружают 12,8 г нафталина (I), нагревают его до 150°C и при хорошем перемешивании прибавляют к расплаву по каплям 8 мл моногидрата так, чтобы температура не поднималась выше $160\text{--}165^\circ\text{C}$. Реакционную массу перемешивают 30 мин при $160\text{--}165^\circ\text{C}$ и затем охлаждают на воздухе до 100°C . При этой температуре прибавляют 14 мл моногидрата, охлаждают на водяной бане до 30°C и по каплям (за 5—10 мин!) приливают 20 мл 60 %-ного олеума. Сульфомассу перемешивают еще 3 ч при $25\text{--}30^\circ\text{C}$, нагревают до 165°C на масляной бане и дают выдержку 7 ч. После этого реакционную массу охлаждают сначала на воздухе, а затем в ледяной бане до 10°C , загружают 2 г льда и (по каплям!) 7,5 мл 62 %-ной HNO_3 , не допуская повышения температуры, так как иначе будет происходить сильное окисление. Смесь оставляют на ночь.

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 200 мл холодной воды и при перемешивании осторожно сульфомассу от предыдущей операции, при этом выделяются оксиды азота и температура смеси может повышаться до 70°C . Затем удаляют мешалку, вместо нее вставляют пробку с двумя стеклянными трубками, одна из которых доходит почти до дна сосуда; боковое горло колбы закрывают пробкой наглухо. Установку присоединяют к водоструйному вакуум-насосу и пропускают через

реакционную массу воздух при 70°C в течение 1 ч для удаления оксидов азота. После этого к нитромассе, нагретой до 75—80°C, прибавляют (по каплям!) 16—17 мл 20 %-ного раствора FeSO_4 , до тех пор пока проба не будет давать реакцию на оксиды азота: наносят на ИКБ каплю пробы, предварительно разбавленную в пять раз водой. При отсутствии оксидов азота цвет ИКБ не изменяется; в противном случае наблюдается синее окрашивание. Полученный раствор соединения(III) охлаждают до 30°C и используют на стадии восстановления.

Мононатриевая соль 4-аминонафталин-2,5,7-трисульфокислоты(IV). Предварительно готовят: а) 90 мл 20 %-ного раствора NaCl ; б) растворы Na_2S и BaCl_2 .

В реакционной колбе, содержащей освобожденную от оксидов азота нитронафталинтрисульфокислоту, заменяют пробку с двумя стеклянными трубками обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой и при 30°C загружают за 30—40 мин порциями при перемешивании 18 г железных стружек. Температура при этом возрастает до 40—50°C. Поддерживая эту температуру, реакционную массу размешивают 4 ч, затем нагревают до 70°C, дают выдержку 1 ч и оставляют на ночь.

Смесь нагревают при перемешивании до 90°C для перевода в раствор выделившуюся в осадок железную соль 4-аминонафталин-2,5,7-трисульфокислоты. Отключают мешалку и спустя 2—3 мин раствор осторожно сливают с частично непрореагировавшего железа в закрепленный в кольце термостойкий стакан на 1 л с мешалкой и термометром и установленный на электроплитку. При хорошем перемешивании и температуре около 90°C прибавляют тремя равными порциями 30 г NaCl . Спустя 10—15 мин суспензию охлаждают при постоянном размешивании до 25°C и сразу же отфильтровывают через тройной бумажный фильтр на воронке Бюхнера с отсасыванием. Если суспензию оставить на длительное время без фильтрования, то возможно выделение в осадок FeSO_4 , который загрязнит целевой продукт. Осадок на фильтре отжимают, промывают 3—4 раза 20 %- раствором NaCl (по 10—15 мл) для удаления солей железа и H_2SO_4 . Контроль промывки проводят пробами на вытек на фильтровальной бумаге с растворами Na_2S и BaCl_2 .

Влажный осадок (IV) переносят в фарфоровый стакан на 500 мл, загружают 100 мл воды и нагревают на электроплитке при перемешивании стеклянной палочкой до 90—95°C. Для растворения основной массы добавляют около 2 г Na_2CO_3 . Затем профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием и переносят фильтрат в закрепленный в кольце фарфоровый стакан на 300 мл, с мешалкой, термометром и установленный на электроплитку. Нагревают до 80°C и при размешивании загружают 18 г NaCl . Добавляют HCl до сильноокислой реакции по БК перемешивают 15—20 мин, дают охладиться до комнатной температуры и оставляют на ночь. Отфильтровывают выпавшую в виде белоснежной массы моноватриевую соль 4-аминонафталин-2,5,7-трисульфокислоты на

воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре и промывают 15 мл 20 %-ного раствора NaCl, предварительно охлажденного на ледяной бане и подкисленного 3—5 каплями конц. HCl. Осадок тщательно отжимают. Получают около 35 г влажного продукта, который используют в последующей стадии щелочного плавления.

Выход $\approx 60\%$ (на сухой продукт).

4-Амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислота (Аш-кислота, V). Предварительно готовят: а) 20 мл 50 %-ного раствора NaOH; б) 80 мл 20 %-ной H_2SO_4 .

В фарфоровом стакане на 200 мл растворяют при перемешивании стеклянной палочкой 1 г Na_2CO_3 в 85 мл воды. Загружают 35 г пасты моноватриевой соли 4-аминонафталин-2,5,7-трисульфокислоты (IV), 17 мл 50 %-ного раствора NaOH и размешивают до растворения. Раствор переносят в стальной автоклав на 200 мл с мешалкой и термометром, рассчитанный на 1,5 МПа. Автоклав герметизируют, реакционную массу нагревают до 180—185 °С и дают выдержку 8 ч. Охлаждают до комнатной температуры, спускают избыточное давление и выливают щелочной раствор Аш-кислоты в промежуточную емкость на 200 мл.

Фарфоровый стакан на 500 мл закрепляют в кольце с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в пустую баню. Загружают 60 мл 20 %-ной H_2SO_4 и при перемешивании добавляют постепенно раствор Аш-кислоты, следя за тем, чтобы реакция среды все время оставалась кислой по БК. В случае необходимости добавляют 20 %-ную H_2SO_4 . Температура массы после подкисления может достигать 80—90 °С. Охлаждают до 15—20 °С, помещая в баню холодную воду, и светло-серый осадок Аш-кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок отжимают на фильтре, промывают два раза ледяной водой по 10 мл, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 70—80 °С.

Выход ≈ 15 г ($\approx 63\%$); содержание Аш-кислоты в продукте $\approx 80\%$. R_f 0,66 на силифол (пропанол : конц. $NH_4OH = 1 : 1$).

3-Амино-4-гидроксibenзол-4-сульфокислота (VII). Предварительно готовят а) 40 мл 18,5 %-ного олеума; б) 35 мл моногидрата.

Круглодонную четырехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой, гидравлическим затвором, заполненным конц. H_2SO_4 , помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 35 мл моногидрата и затем при 20—30 °С и перемешивании порциями 18,5 г 2-аминофенола (VI). После этого при температуре не выше 30 °С за 10—15 мин добавляют из капельной воронки 38 мл 18,5 %-ного олеума. Реакционную массу выдерживают при размешивании и 25—30 °С 3—3,5 ч.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в пустую баню. Загружают 175 г измельченного льда и затем при перемешивании приливают из реакционной колбы сульфомассу, следя за тем, чтобы температура при разбавлении не превышала 20 °С. При необходимости исполь-

зуют внешнее охлаждение льдом. Реакционную массу охлаждают до 3—5°C и выдерживают при этой температуре 3 ч. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре ледяной водой (3 раза по 20 мл), переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 24 г ($\approx 75\%$). Светло-серый кристаллический порошок; R_f 0,70 на силуфоле (бутилацетат : пиридин : вода = 30 : 45 : 25).

5-Сульфо-1,2-бензохинондиазид (VIII). Предварительно готовят: а) 12 мл 20 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 5 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в водяную баню. Загружают при перемешивании 125 мл воды и 6 г 3-амино-4-гидроксibenзолсульфокислоты (VII). После растворения добавляют 6 мл конц. HCl и реакционную массу охлаждают до 15—20°C. Затем добавляют (по каплям!) 10 мл 20 %-ного раствора NaNO_2 так, чтобы температура не превышала 20°C. Реакционная масса должна иметь сильноокислую реакцию по БК и содержать избыток HNO_2 (проба по ИКБ). Массу размешивают 1 ч, периодически проводя пробу на кислотность и наличие избыточной HNO_2 . По окончании выдержки избыток последней снимают 10 % раствором $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ($\approx 1,5$ мл). Диазораствор используют сразу в азосочетании.

8-Амино-1-гидрокси-2-(2-гидрокси-5-сульфофенилазо) нафталин-3,6-дисульфокислота (IX). Предварительно готовят: а) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1); б) раствор хлорида бензолдiazония — помещают в пробирку 0,2 мл анилина, добавляют 2 мл предварительно разбавленную в 2 раза конц. HCl , встряхивают, охлаждают в ледяной воде и добавляют при встряхивании 1,5 мл 10 %-ного раствора NaNO_2 до положительной пробы на присутствие HNO_2 в растворе по ИКБ. Раствор используют свежеприготовленным.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 85 мл воды и при перемешивании 10,2 г Аш-кислоты (в пересчете на 100 % продукт). Размешивают до получения однородной суспензии, после чего приливают конц. NH_4OH до pH 8 по УБ. Содержимое охлаждают до 2—3°C, помещая в баню лед, и затем при постоянном перемешивании в течение 15 мин приливают раствор 5-сульфо-1,2-бензохинондиазида (VIII), поддерживая pH 8 раствором NH_4OH . Общий расход раствора аммиака составляет ≈ 10 мл. После подачи диазораствора дают выдержку 3 ч.

Конец азосочетания определяют по появлению красной окраски в месте соприкосновения на фильтровальной бумаге вытеков, даваемых предварительно высоленной пробой реакционной смеси и раствора бензолдiazония. Одновременно проверяют отсутствие в реакционной массе непрореагировавшего диазосоединения пробой на вытек на фильтровальной бумаге с содовым раствором

Аш-кислоты (отсутствие окрашивания в месте слияния вытеков). Азокраситель (IX) находится в темно-фиолетовом растворе.

Выход 85 % (считая на соединение VII).

8-Амино-1-оксидо-2-(2-оксидо-5-сульфофенилазо-3,6-дисульфо-нафталинаквამедь(II) (X). Предварительно готовят раствор аммиака меди — растворяют 7,2 г CuSO_4 в 30 мл воды с последующим добавлением 7 мл конц. NH_4OH .

Реакционную массу после азосочетания нагревают до 15—20 °С и приливают к ней при перемешивании раствор аммиака меди. Затем выдерживают 1,5 ч при 20—25 °С. Медный комплекс азокрасителя (X) находится в темно-фиолетовом растворе.

Для высаливания красителя доводят pH, если необходимо, до 3—3,5 по УБ подкислением HCl . Затем при 20—25 °С и непрерывном размешивании добавляют порциями 40 г мелкокристаллического NaCl и выдерживают 1—2 ч при работающей мешалке. Полноту высаливания проверяют вытеком на фильтровальной бумаге, который должен быть слабоокрашенным. Пасту отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре.

Выход 22—25 г пасты с содержанием 40—50 % красителя, что отвечает в среднем 10,6 г 100 %-ного; 63 % (считая на 3-амино-4-гидроксibenзолсульфокислоту).

1-Оксидо-2-(2-оксидо-5-сульфофенилазо)-3,6-дисульфо-8-(4,6-дихлор-1,3,5-триазирил-2-амино)нафталинаквამедь(II) (XI). Предварительно готовят 10 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в пустую баню. Загружают 140 мл воды и при размешивании пасту красителя (X), полученную на предыдущей стадии, в расчете на 10,6 г 100 %-ного красителя. Перемешивают 20—30 мин и затем отбирают пробу на полноту растворения (проба на вытек, отсутствие нерастворившегося остатка в центре пятна) и pH среды, который должен быть ≈ 6 по УБ. При положительных результатах анализа к раствору красителя добавляют 0,5 мл ОС-20, охлаждают до 0—2 °С, помещая в баню смесь с поваренной солью, после чего при постоянном перемешивании загружают 3,8 г 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина (цианурхлорида). Затем постепенно из капельной воронки добавляют 10 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 , поддерживая pH раствора в пределах 6—7 по УБ. Реакционную массу выдерживают при перемешивании 2 ч. Образовавшийся дихлортриазинный краситель (XI) находится в растворе, окрашенном в интенсивный фиолетовый цвет.

Тринариевая соль 8-(6-Амино-4-хлор-1,3,5-триазирил-2-амино)-1-оксидо-2-(2-оксидо-5-сульфонатофенилазо)-3,6-дисульфوناتафталинаквამеди(II) (XII). К полученному раствору красителя (XI) добавляют при размешивании ≈ 8 мл конц. NH_4OH до pH 9 по УБ и нагревают до 40—45 °С. При этой температуре выдерживают 2 ч, после чего охлаждают до 15—20 °С и при размешивании за 5—10 мин приливают 6,5 мл конц. HCl до pH 6—7 по УБ. Содержимое колбы нагревают до 60 °С и постепенно небольшими порциями

загружают 40 г мелкокристаллического NaCl. После часовой выдержки при 60°C отбирают пробу на полноту высаливания (проба на вытек) и отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту тщательно отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 80°C.

Выход ≈ 9 г ($\approx 40\%$), считая на соединение VII, R_f 0,35 на силуфол (изобутиловый спирт : пропанол : этилацетат : вода = 2 : 4 : 1 : 3) (рис. 7.12, спектр поглощения в воде).

7.13. ЛАК РУБИНОВЫЙ СК

Кальциевая соль 2-гидрокси-3-карбоксилато-1-(4-метил-2-сульфонатофенилазо)нафталина

$C_{18}H_{12}N_2O_6SCa$

M 424,4

Сульфирование, дназотирование, азосочетание, лакообразование.

Темно-красный порошок; в конц. H_2SO_4 образует вишневый раствор, при разбавлении переходящий в красный, дальнейшее разбавление приводит к образованию коричневого осадка, плохо растворяется в разбавленных растворах NaOH, не растворяется в воде, этаноле, ацетоне, бензоле, в конц. растворе NaOH. Применяется в полиграфической и резиновой промышленности, в производстве карандашей.

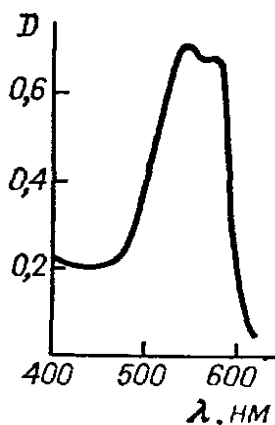
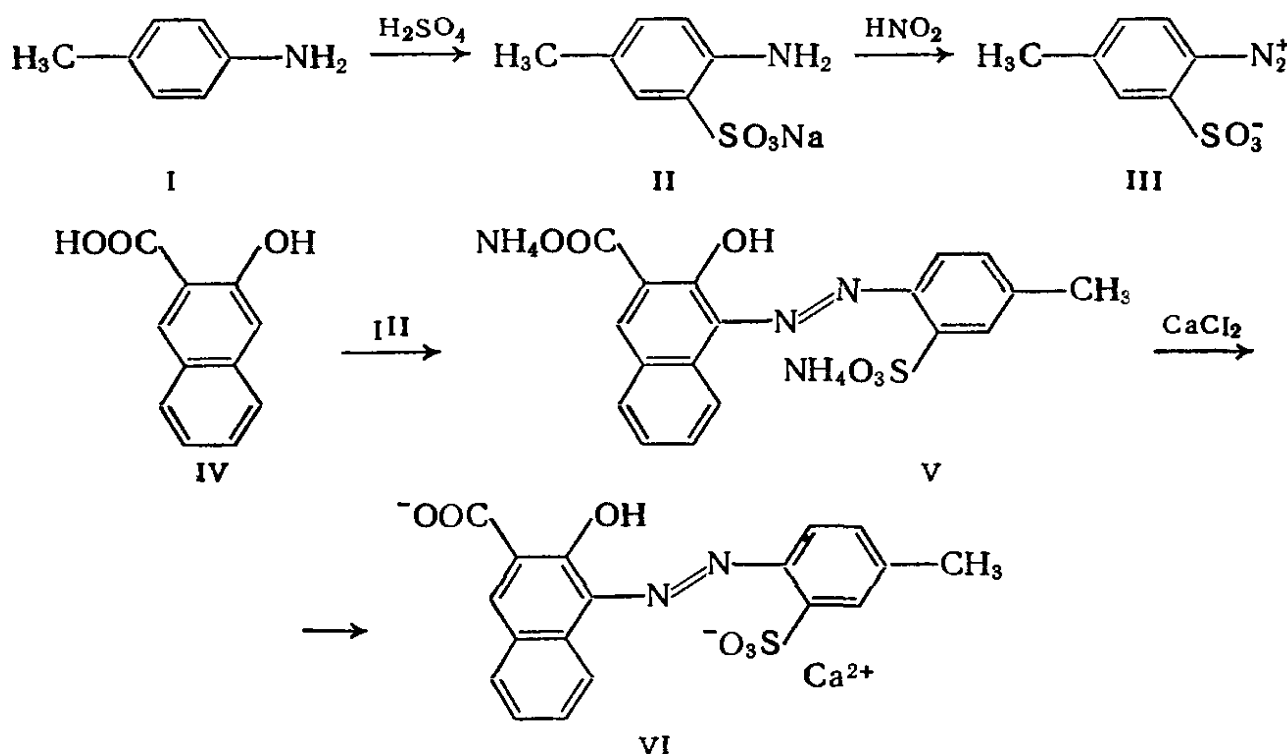


Рис. 7.13.



Натриевая соль 2-амино-5-метилбензолсульфонокислоты (II). Предварительно готовят 50 мл 10%-ного раствора NaOH.

Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с гидравлическим затвором, мешалкой, термометром и прямым холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 40 мл

полихлоридов бензола и при перемешивании 9,8 г 4-аминотолуола(I) (см. синтез 4.1). Для растворения амина смесь нагревают до 50—60°C, затем при размешивании в два приема добавляют 5,5 мл конц. H_2SO_4 , температура при этом повышается. Суспензию гидросульфата 4-аминотолуола постепенно нагревают до 170—175°C. При 120°C из реакционной массы начинает отгоняться вода и часть полихлоридов бензола. Нагрев при 170—175° продолжают 3 ч, при этом по объему отогнанной фракции следят за тем, чтобы реакционная смесь содержала не менее 20 мл полихлоридов. При необходимости к реакционной массе добавляют необходимое количество полихлоридов бензола. Массу охлаждают до 100—110°C и при интенсивном перемешивании добавляют постепенно ≈ 50 мл 10 %-ного раствора NaOH до щелочной реакции до БЖБ, размешивают при 90—95°C до растворения твердого пека и вновь проверяют наличие небольшого избытка щелочи. При снижении pH добавляют небольшое количество 10 %-ного раствора NaOH . Не следует создавать сильнощелочную среду, так как это может привести к осмолению продукта. Нейтрализацию считают законченной, если после 30-минутного перемешивания реакция будет слабощелочной и пек полностью растворится. Затем удаляют масляную баню, осторожно протирают колбу от масла и устанавливают электроплитку. Заменяют гидравлический затвор с мешалкой пробкой с пропущенной через нее стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы. Противоположный изогнутый конец трубки соединяют с установкой для получения перегретого пара (см. синтез 6.1) и отгоняют полихлориды бензола с паром, дополнительно нагревая колбу электроплиткой. Во время перегонки следят за тем, чтобы объем массы не превышал 100 мл. В противном случае подачу пара прекращают и упаривают реакционную массу до нужного объема с помощью внешнего обогрева электроплиткой. Отгонку заканчивают, если в конденсате отсутствуют мелкие капельки полихлоридов бензола. Раствор в колбе должен быть слабощелочным по УБ ($\text{pH} \approx 8$). Раствор охлаждают до 90°C, добавляют небольшое количество (≈ 1 г) активного угля и отфильтровывают горячим на воронке Бюхнера с отсасыванием. Уголь промывают на фильтре 15 мл горячей водой. Фильтрат и промывную воду объединяют и упаривают в большой фарфоровой чашке, установленной на кипящую водяную баню. Объем раствора доводят до 60 мл, переливают в фарфоровый стакан на 100 мл и оставляют на ночь. Суспензию(II) отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60—80°C.

Выход ≈ 15 г (80 %, считая на 4-аминотолуол). Порошок от бледно-желтого до серо-желтого цвета.

4-Метил-2-сульфонатобензолдиазоний(III). Предварительно готовят 6 мл 40 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 20 мл воды и при перемешивании 7,8 г 2-амино-

5-метилбензолсульфоокислоты (II). Перемешивание продолжают до образования раствора 10—15 мин. Затем в баню помещают лед и охлаждают реакционный раствор до 8°C, добавляют к нему 45 мл холодной воды и при интенсивном перемешивании в один прием 7 мл конц. HCl. Образовавшуюся суспензию сульфокислоты, которая должна иметь кислую реакцию по БК, охлаждают до 14—16°C и затем при хорошем перемешивании прикапывают 10—18 мин 5,3 мл 40 %-ного раствора NaNO₂. Дают выдержку 30—35 мин и проводят пробу по ИКБ (слабое синее окрашивание). Образовавшуюся желтоватую суспензию диазосоединения (II) используют сразу в азосочетании.

Диаммониевая соль 2-гидрокси-3-карбоксилато-1-(4-метил-2-сульфонатофенилазо)нафталина (V). Предварительно готовят содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1) для проведения проб.

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в водяную баню. Загружают 90 мл воды, 7,1 г 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты и при перемешивании в один прием 4 мл конц. NH₄OH. Перемешивают 5—10 мин до полного растворения гидроксинафтойной кислоты; в конце раствор должен иметь щелочную реакцию по УБ (pH 9—10). Добавляют 0,35 г асидола и при 17—18°C и интенсивном перемешивании быстро приливают суспензию диазосоединения (III). По мере понижения щелочности среды одновременно с диазосоединением добавляют 5 мл конц. NH₄OH. Под конец pH реакционной массы должен быть 8—9 по УБ. Азосочетание завершается через 10—15 мин. Для определения конца реакции пробу реакционной массы высаливают в пробирке NaCl и проводят пробу на вытек с содовым раствором Аш-кислоты (отсутствие розового окрашивания). После положительной пробы на отсутствие диазосоставляющей смесь размешивают еще 1 ч.

Кальциевая соль 2-гидрокси-3-карбоксилато-1-(4-метил-2-сульфонатофенилазо)нафталина (VI). Предварительно готовят: а) 45 мл 10 %-ного раствора канифольного мыла; б) 65 мл 10 %-ного раствора CaCl₂; г) 10 мл 5—10 %-ного раствора Na₂SO₄ для проведения проб.

К раствору аммониевой соли азокрасителя (V) добавляют, перемешивая, при 18—19° раствор канифольного мыла, размешивают 30 мин и быстро приливают 61 мл 10 %-ного раствора CaCl₂. Образовавшийся лак рубинового цвета полностью выпадает в осадок. Вытек пробы на фильтровальной бумаге должен быть бесцветен, а pH 8—9 до УБ. Перемешивают 1 ч, после чего суспензию выливают в емкость, содержащую 1 л воды. Лак отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту промывают на фильтре водой (порциями по 30—40 мл) до отсутствия в промывных водах иона кальция (проба с раствором Na₂SO₄). Затем пасту отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 70—75°C.

Выход ≈ 10 г. R_f 0,42 на силуфолу (пропанол : конц. NH₄OH = 2 : 1) (рис. 7.13, спектр поглощения в конц. H₂SO₄).

7.14. ПИГМЕНТ ЖЕЛТЫЙ СВЕТОПРОЧНЫЙ 23

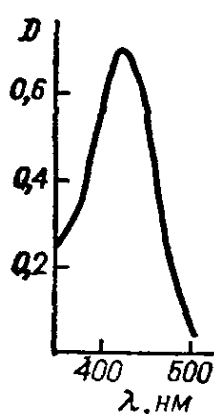


Рис. 7.14.

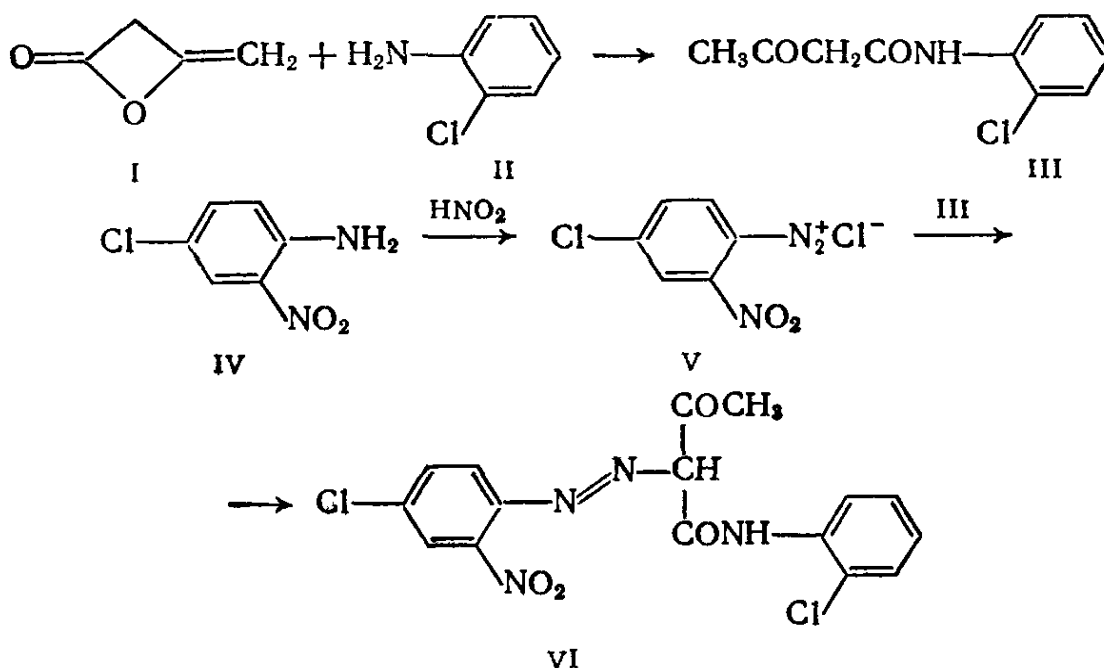
2-(2-Нитро-4-хлорфенилазо)-N-(2-хлорфенил)ацетоацетамид

$C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_4$

M 395,2

Ацилирование, диазотирование, азосочетание

Желтый порошок; в конц. H_2SO_4 образует желтый раствор, при разбавлении переходящий в бледно-желтый; плохо растворяется в этаноле, ацетоне, бензоле; не растворяется в конц. HNO_3 , конц. HCl , разбавленных растворах $NaOH$. Применяется в полиграфической, лакокрасочной промышленности, при производстве карандашей.



N-(2-Хлорфенил)ацетоацетамид (2-хлоранилид ацетоуксусной кислоты) (III). Предварительно готовят: а) 5 мл 10%-ного раствора $NaNO_2$; б) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

Круглодонную колбу на 200 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в водяную баню, с электрообогревом. Загружают последовательно при перемешивании 28 мл воды, 28 мл ледяной уксусной кислоты, 0,7 г ацетата натрия, 17,6 мл 2-хлоранилина (II). Смесь интенсивно размешивают 10—15 мин до получения однородной эмульсии, охлаждают до 12—15°C, помещая в баню лед, и при этой температуре прибавляют 13,3 мл diketена (I) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25°C. Массу перемешивают 1,5—2 ч при 20—25°C. Для определения конца реакции отбирают пробу в пробирку, добавляют 4—5 капель конц. HCl до сильно кислой реакции по БК и кусочек льда; при встряхивании приливают несколько капель раствора $NaNO_2$ до явного избытка в массе HNO_2 по ИКБ. Используя полученную смесь, проводят пробу на вытек с содовым раствором Аш-кислоты. Отсутствие окрашивания в месте слияния вытеков свидетельствует об отсутствии исходного 2-хлор-

анилина в реакционной массе. В случае возникновения окраски выдержку продлевают до положительных результатов анализа. Суспензию охлаждают до 15°C и отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок отжимают, промывают на фильтре холодной водой (порциями по 30—40 мл) до слабокислой реакции промывных вод по БК, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 33,9 г (96 %). Белый порошок, т. пл. 106°C.

Хлорид 2-нитро-4-хлорбензолдиазония(V). Предварительно готовят 12 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 40 мл воды и 8,3 г мелко растертого в ступке 2-нитро-4-хлоранилина(IV) (см. синтез 9.4). Перемешивают 10—20 мин до получения однородной суспензии, добавляют 13 мл конц. HCl и 50 мл ледяной воды. Охлаждают до 0°C, помещая в баню смесь льда с поваренной солью, и затем приливают по каплям 10,5 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 с такой скоростью, чтобы не происходило выделения оксидов азота. Дают выдержку при температуре не выше 8°C. В конце диазотирования проверяют кислотность массы по БК и наличие небольшого избытка HNO_2 по ИКБ. В образовавшийся светло-желтый мутный раствор добавляют небольшое количество активного угля, перемешивают 3—5 мин, отфильтровывают охлажденным на воронке Бюхнера с отсасыванием и убирают избыток азотистой кислоты с помощью небольшого количества $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (контроль по ИКБ). Свежеполученный азораствор диазосоединения, охлажденный до 5—7°C, сразу используют в азосочетании.

2-(2-Нитро-4-хлорфенилазо)-N-(2-хлорфенил)ацетоацетамид(VI). Предварительно готовят: а) содовый раствор Аш-кислоты; б) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1); в) раствор азосоставляющей(III) — в фарфоровом стакане на 100 мл растворяют 2,1 г NaOH в 60 мл воды и затем при 18—20°C, размешивая стеклянной палочкой, загружают 10,3 г 2-хлоранилида ацетоуксусной кислоты(III); после образования раствора среда должна иметь рН 10 по УБ.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в ледяную баню. Загружают 160 мл воды, 3,2 мл ледяной уксусной кислоты и затем, при перемешивании, щелочной раствор азосоставляющей. После смешения реакционная среда должна иметь рН ≈ 6 по УБ. В случае необходимости добавляют небольшое количество ледяной уксусной кислоты или раствора NaOH . Температуру реакционной массы снижают до 5°C и при постоянном перемешивании приливают постепенно охлажденный раствор хлорида 2-нитро-4-хлорбензолдиазония(V) с такой скоростью, чтобы температура сохранялась в пределах 5—10°C, а в реакционной смеси отсутствовал избыток диазосоставляющей. Первые порции диазораствора можно подать быстро, затем добавляют по каплям, постоянно проводя

пробы на вытек с содовым раствором Аш-кислоты. При появлении кислой реакции по БК в реакционную массу одновременно с диазосоставляющим азотом загружают ацетат натрия (≈ 5 г). В кольце смешения азот- и диазосоставляющих рН должен быть не ниже 4 по УБ. Суспензию перемешивают 1 ч и проводят пробы на избыток азотсодержащей (проба на вытек с раствором 4-нитробензолдиазония) и отсутствие диазосоставляющей (проба на вытек с содовым раствором Аш-кислоты).

Суспензию азокрасителя отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок отжимают, промывают на фильтре 3—4 раза теплой водой (порциями по 30—40 мл), вновь отжимают, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 90—100 °С.

Выход ≈ 18 г ($\approx 95\%$). Т. пл. 258 °С; R_f 0,85 на силуфол (дихлорэтан) (рис. 7.14, спектр поглощения в конц. H_2SO_4).

7.15. ПИГМЕНТ ЖЕЛТЫЙ ПРОЧНЫЙ 13

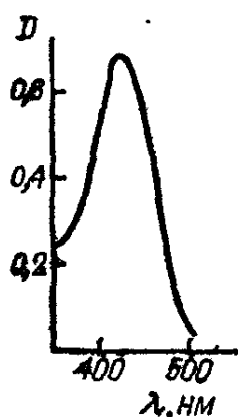


Рис. 7.15

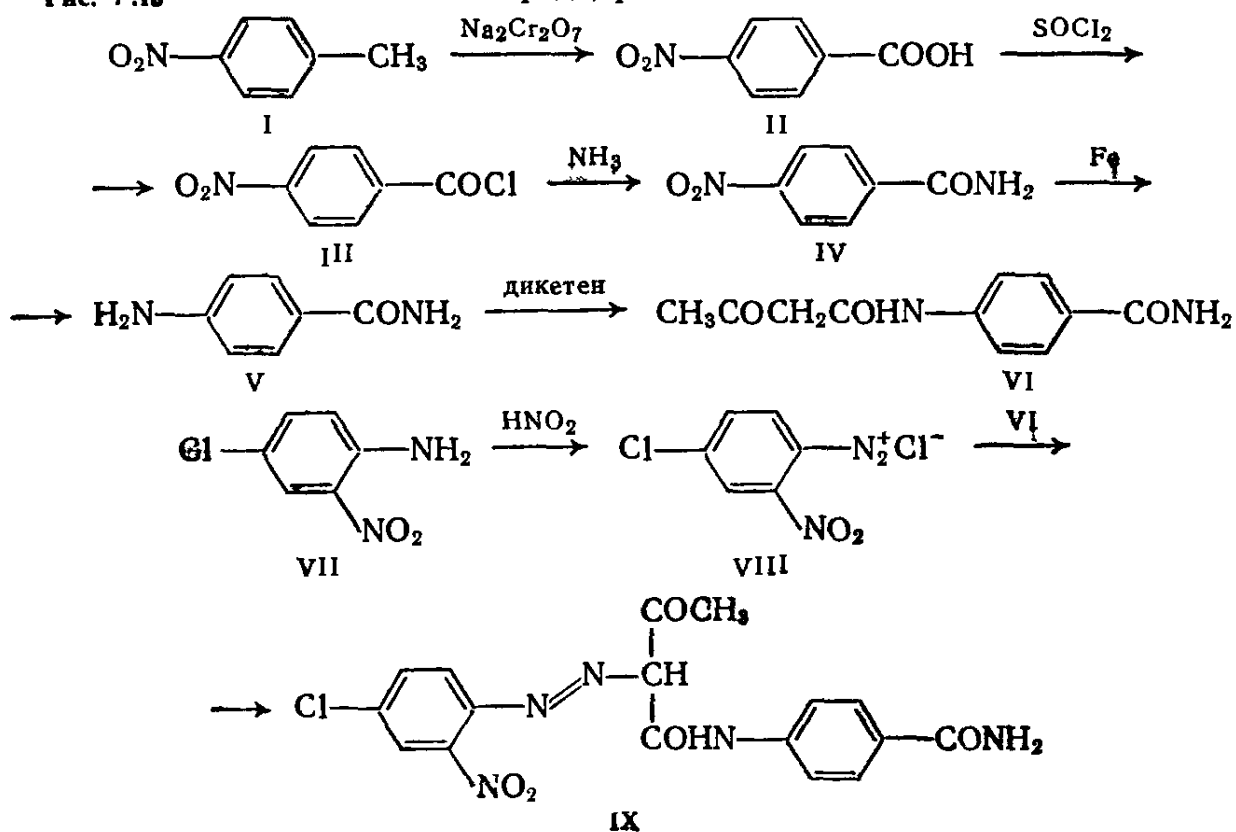
N-(4-Карбамоилфенил)-2-(2-нитро-4-хлорфенилазо)ацетоацетамид

$C_{17}H_{14}ClN_5O_5$

М 403,8

а) Окисление $CH_3 \rightarrow COOH$, хлорирование, аминирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, ацилирование; б) диазотирование, азосочетание.

Желтый порошок; не растворяется в воде, конц. HCl , растворах $NaOH$; в конц. H_2SO_4 образует оранжевый раствор, при разбавлении выпадает желтый осадок; плохо растворяется в этаноле, ацетоне. Применяется для окраски поливинилхлорида, резины и для пигментной печати.



4-Нитробензойная кислота (II). Круглодонную трехгорлую колбу на 750 мл с обратным холодильником и мешалкой устанавливают на газовую горелку с асбестовой сеткой. Загружают 175 мл воды, 72,5 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и размешивают 10—15 мин до образования раствора. Затем добавляют 30 г 4-нитротолуола (I) (см. синтез 4.1) и при энергичном перемешивании 120 мл конц. H_2SO_4 . Смесь нагревают на газовой горелке до кипения и кипятят 4 ч. Реакционную массу охлаждают до 20°C и отфильтровывают осадок 4-нитробензойной кислоты (II) на воронке Бюхнера с отсасыванием. Промывают на фильтре два раза ледяной водой по 15—20 мл, отжимают. После этого очищают продукт переосаждением.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой и термометром, помещают в водяную баню. Загружают 220 мл воды и растворяют в ней при перемешивании 12 г NaOH . Затем при $20\text{—}25^\circ\text{C}$, размешивая, добавляют порциями сырую нитробензойную кислоту. Смесь перемешивают 10—15 мин при $20\text{—}25^\circ\text{C}$ и отфильтровывают осадок Cr_2O_3 на воронке Бюхнера с отсасыванием. Его промывают два раза на фильтре теплой водой по 15—20 мл и отжимают. Фильтрат и промывные воды, содержащие 4-нитробензоат натрия, объединяют и возвращают в фарфоровый стакан на 1 л, который снабжают капельной воронкой. Все время перемешивая, добавляют по каплям ≈ 10 мл конц. H_2SO_4 до кислой реакции по БК. Температуру при нейтрализации поддерживают с помощью внешнего охлаждения водой в пределах $20\text{—}25^\circ\text{C}$. Желтый кристаллический осадок 4-нитробензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают ледяной водой порциями по 30—40 мл до нейтральной реакции промывных вод по УБ, отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат при $60\text{—}80^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу.

Выход ≈ 33 г ($\approx 90\%$). Т. пл. $236\text{—}238^\circ\text{C}$; после перекристаллизации из 70 %-ного этанола получают 28—30 г чистого продукта кислоты; т. пл. 242°C (на 1 ч продукта — 7,5 мл растворителя).

4-Нитробензоилхлорид (III). Круглодонную двухгорлую колбу на 200 мл с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 27 г сухой 4-нитробензойной кислоты (II) и 70 мл SOCl_2 . Реакционную смесь кипятят 6—8 ч до образования гомогенного раствора. После этого меняют обратный холодильник на прямой и отгоняют непрореагировавший тионилхлорид. Для удаления следов SOCl_2 к остатку после охлаждения добавляют 20 мл безводного хлороформа и отгоняют на водяной бане. Эту операцию проводят дважды. Затем колбу охлаждают до 20°C , приливают 20—30 мл хлороформа; содержимое колбы энергично встряхивают и образовавшуюся смесь выливают в фарфоровую ступку. После испарения хлороформа на воздухе хлорангидрид 4-нитробензойной кислоты застывает, его измельчают пестиком, помещают в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Продукт нельзя долго хранить на воздухе, так как он легко гидролизует.

Выход 28,6 г (количественный). Т. пл. 72°C .

4-Нитробензамид (IV). Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл, снабженную мешалкой, термометром, помещают в баню со смесью льда и поваренной соли. Загружают 60 мл конц. NH_4OH , охлаждают при перемешивании до $0 \div (-3)^\circ\text{C}$ и добавляют порциями 28 г 4-нитробензоилхлорида (III) с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 0°C . Дают выдержку 4 ч при размешивании и $0 \div (-3)^\circ\text{C}$. Реакция среды на протяжении всего времени должна быть щелочной по БЖБ, в противном случае добавляют небольшое количество конц. NH_4OH .

Суспензию отфильтровывают, осадок промывают на фильтре холодной водой до отсутствия щелочной реакции по БЖБ (рН 7). Пасту тщательно отжимают и без сушки используют в дальнейшей стадии восстановления. Непродолжительно ее хранят в банке с притертой пробкой.

Выход 37,5 г пасты (т. пл. 196°C , влажность 35 %) или 24,4 г сухого продукта (96,8 %, считая на 100 % 4-нитробензамид).

4-Аминобензамид (V). Предварительно готовят 5 мл 5 %-ного раствора Na_2S .

Трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 150 мл воды и затем при размешивании 30 г чугуновой стружки, 1,3 мл конц. HCl . Массу нагревают до $98\text{—}100^\circ\text{C}$ и при этой температуре и интенсивном перемешивании добавляют равномерно небольшими порциями за 3—4 ч 37,5 г пасты 4-нитробензамида; следят за наличием солей железа в водной фазе пробой на вытек на фильтровальной бумаге с раствором Na_2S . О положительной пробе свидетельствует наличие окраски в месте слияния вытеков. Параллельно контролируют полноту восстановления внесенной порции нитросоединения пробой на вытек на фильтровальной бумаге (вытек должен быть бесцветен). При отсутствии солей железа в реакционной смеси и желтом цвете вытека загрузку 4-нитробензамида прекращают и массу кипятят до появления ионов железа и обесцвечивания вытека (полнота восстановления), и только после этого загружают следующую порцию нитросоединения. По окончании загрузки всего нитропродукта массу выдерживают на кипящей водяной бане 1 ч и отбирают пробу для определения конца восстановления (бесцветный вытек на фильтровальной бумаге, наличие ионов железа). Отключают обогрев, дают массе самопроизвольно охладиться при перемешивании до $85\text{—}90^\circ\text{C}$ и добавляют 2 г активного угля. Затем при той же температуре и интенсивном размешивании загружают постепенно небольшими порциями ≈ 1 г Na_2CO_3 до щелочной реакции среды по БКБ и до отсутствия солей железа в растворе (проба на вытек с раствором Na_2S). Реакционную массу нагревают при перемешивании на электроплитке до кипения. Во время подогрева следят за тем, чтобы в растворе не появились ионы железа. При их появлении подогрев прекращают и осторожно (возможен выброс!) добавляют вновь Na_2CO_3 до исчезновения ионов железа и продолжают подогрев. Массу кипятят 3—5 мин и отфильтровывают в

горячем состоянии на предварительно нагретой до 70—80°C в сушильном шкафу воронке Бюхнера с отсасыванием. Шлам на фильтре промывают горячей водой (3 раза по 30 мл), тщательно отжимают. Фильтрат объединяют с промывными водами и переносят в закрепленный в кольцо фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой и термометром, помещают в баню с электрообогревом. В баню заливают горячую воду и доводят температуру раствора 4-аминобензамида до 80°C. К раствору добавляют 3 мл товарного 38 %-ного раствора NaHSO_3 , перемешивают 10—15 мин и затем постепенно загружают 45 г мелкокристаллического NaCl . Температуру снижают, не прекращая размешивания, до 20°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 16,5 г (87,5). Светло-кремовый кристаллический порошок; т. пл. 180°C.

N-(4-Карбамоилфенил)ацетоацетамид (4-карбамоиланилид ацетоксусной кислоты, VI). Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл снабжают мешалкой, термометром, обратным холодильником, капельной воронкой и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 85 мл воды, нагревают до 90—95°C и при перемешивании растворяют 13,6 г 4-аминобензамида(V). Раствор охлаждают до 65—70°C, добавляют по каплям 8,4 мл дикетена с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы оставалась в тех же пределах. Дают выдержку при 60—70°C и размешивании 1 ч. Затем прекращают перемешивание, удаляют обогрев и дают реакционной массе охладиться до комнатной температуры. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Осадок отжимают на фильтре, промывают холодной водой (2 раза по 15—20 мл), переносят в фарфоровую чашку и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 20,9 г (95 %). Бесцветные кристаллы.

N-(4-Карбамоилфенил)-2-(2-нитро-4-хлорфенилазо)ацетоацетамид(IX). Предварительно готовят: а) раствор хлорида 2-нитро-4-хлорбензолдиазония(VIII) (см. синтез 7.14) из 8,64 г амина(VII), раствор используют в азосочетании свежеприготовленным; б) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в водяную баню. Загружают 300 мл воды и, при перемешивании, 2,9 г NaOH . После растворения последнего добавляют 11 г 4-карбамоиланилида ацетоксусной кислоты(VI), размешивают 5—10 мин. Раствор азосоставляющей разбавляют 200 мл холодной воды, добавляют 4 г мела в виде порошка и нейтрализуют массу 3,5 мл ледяной уксусной кислоты до рН 7 по УБ. К образовавшейся суспензии при 20°C и интенсивном перемешивании приливают из капельной воронки раствор диазосоединения(VIII) с такой скоростью, чтобы в реакционной массе не появлялся его избыток (проба на вытек с содовым раствором Аш-кислоты). Выдерживают 80—35 мин и контроли-

Выход ≈ 19 г ($\approx 94\%$). R_f 0,85 на силифоле (бутилацетат : ледяная уксусная кислота : вода = 4 : 2,5 : 1), 0,45 (толуол : ледяная уксусная кислота = 9 : 1) (рис. 7.15, спектр поглощения в конц. H_2SO_4).

5-Гидрокси-3-метил-4-(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол



Желтый порошок; в конц. H_2SO_4 образует зеленовато-желтый раствор, при разбавлении постепенно переходит в оранжево-желтый и затем выпадает желтый осадок; в теплой HCl образует оранжевый раствор, в теплом 5% NaOH , в этаноле и четыреххлористом углероде — желтый. Применяется для окрашивания полистирола, полиметилметакрилата, прозрачных спиртовых лаков.



5-Гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол (IV). Предварительно готовят: а) 40 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 20 мл свежеперегнанного ацетоуксусного эфира — 40 мл товарного ацетоуксусного эфира перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 85—90°C при 4 кПа; в) ≈ 1 мл 1 %-ного раствора Ag_2O в 24 %-ном NH_4OH .

Круглодонную четырехгорлую колбу на 500 мл с термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 70 мл воды, 12 г гидрохлорида фенилгидразина (см. синтез 1.2), размешивают до образования однородной суспензии (≈ 20 мин), вводят 20 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 до pH 9—9,5 по УБ, дополнительно загружают 20 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Смесь нагревают до 40°C и выдерживают до полного растворения (≈ 30 мин). Реакционную массу охлаждают до 15—20°C и добавляют по каплям 13 мл свежеперегнанного ацетоуксусного эфира так, чтобы температура массы была не выше 25°C. Смесь размешивают 30 мин при 20—25°C, включают обратный холодильник и нагревают до 95°C, выдерживают, перемешивая, 2—3 ч при 95°C. Концом реакции считают отсутствие черной полосы в соприкосновении вытеков на фильтровальной бумаге пробы реакционной массы и капли аммиачного раствора Ag_2O . По окончании реакции загружают 100 мл воды, размешивают, охлаждают до 15°C. Профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Фильтрат переносят в фарфоровый стакан на 1 л с термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещенный в баню со смесью льда и поваренной соли. Охлаждают до 0 ÷ (—2)°C, добавляют по каплям ≈ 20 мл 27,5 %-ной HCl до pH 4—5 по ЛБ. Температура не должна превышать 0°C. Размешивают 20 мин и отфильтровывают 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают 50 мл воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат на воздухе.

Выход ≈ 14 г (~ 80 %). Светло-желтые кристаллы; т. пл. 124—125°C.

Хлорид 2,4-диметилбензолдиазония (VI). Предварительно готовят: а) 3 мл 10 %-ного раствора препарата ОС-20; б) 15 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; в) 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Закрепляют в кольце и помещают в пустую баню фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. При перемешивании загружают 200 мл воды, 19,2 мл 27,5 %-ной HCl , 6,37 г 2,4-диметиланилина (V), 2,2 мл 10 %-ного раствора препарата ОС-20. Смесь размешивают до полного растворения (≈ 20 мин). Затем вносят в баню смесь льда с поваренной солью, охлаждают реакционную массу до 0°C и добавляют по каплям 13 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 , перемешивают 1 ч при 0°C. В процессе выдержки реакционная масса должна быть постоянно кислой по БК и содержать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. После окончания выдержки избыток HNO_2 удаляют введением ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ до отрицательной реакции

на HNO_2 по ИКБ. Раствор хранят при $0-5^\circ\text{C}$ и используют в тот же день.

5-Гидрокси-3-метил-4-(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол(VII). Предварительно готовят: а) 10 мл 40 %-ного раствора NaOH ; б) 12 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ; в) 1 мл 1 %-ного раствора Аш-кислоты (см. методику 7.1); г) раствор гидроксиметилфенилпиразола(IV) — фарфоровый стакан на 200 мл с термометром и мешалкой закрепляют в кольце, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 9,5 мл воды, 5 мл 40 %-ного раствора NaOH . Смесь нагревают до $50-60^\circ\text{C}$ и размешивают до полного растворения.

Фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром, капельной воронкой закрепляют в кольце, помещают в баню со льдом, установленную на электроплитке. В него переносят раствор хлорида 2,4-диметилбензолдиазония(VI), загружают 40 мл воды, размешивают. Температура $0-3^\circ\text{C}$. Затем добавляют по каплям раствор натриевой соли гидроксиметилфенилпиразола(IV). Реакционную смесь выдерживают 15 мин при $0-3^\circ\text{C}$ и перемешивании, затем постепенно вводят 6 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 до pH 4,8—5,0 по УБ. Температура должна быть не выше 3°C . Концом азосочетания считают исчерпывание диазосоставляющей(VI): проба на вытек с раствором Аш-кислоты. После окончания азосочетания в реакционную массу постепенно вводят 5 мл 10 %-ного раствора Na_2CO_3 до pH 8,0—8,2 по УБ. Реакционную массу нагревают при перемешивании до 80°C , добавляют 0,4 мл 40 %-ного раствора NaOH и выдерживают 1 ч. Затем в желтую суспензию красителя вливают 100 мл воды, размешивают при $50-60^\circ\text{C}$ и отфильтровывают при этой температуре на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают порциями горячей (50°C) воды до нейтральной реакции по УБ, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при $50-60^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 20 г ($\approx 80\%$). R_f 0,71 на силуфол (бензол); т. пл. 156°C (рис. 7.16, спектр поглощения в этаноле).

7.17. КИСЛОТНЫЙ ЖЕЛТЫЙ К

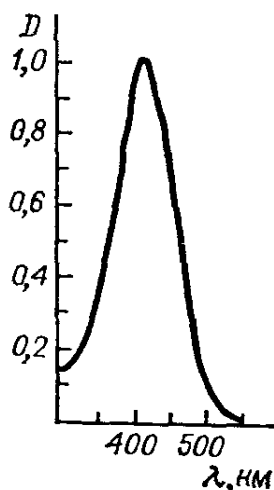


Рис. 7.17.

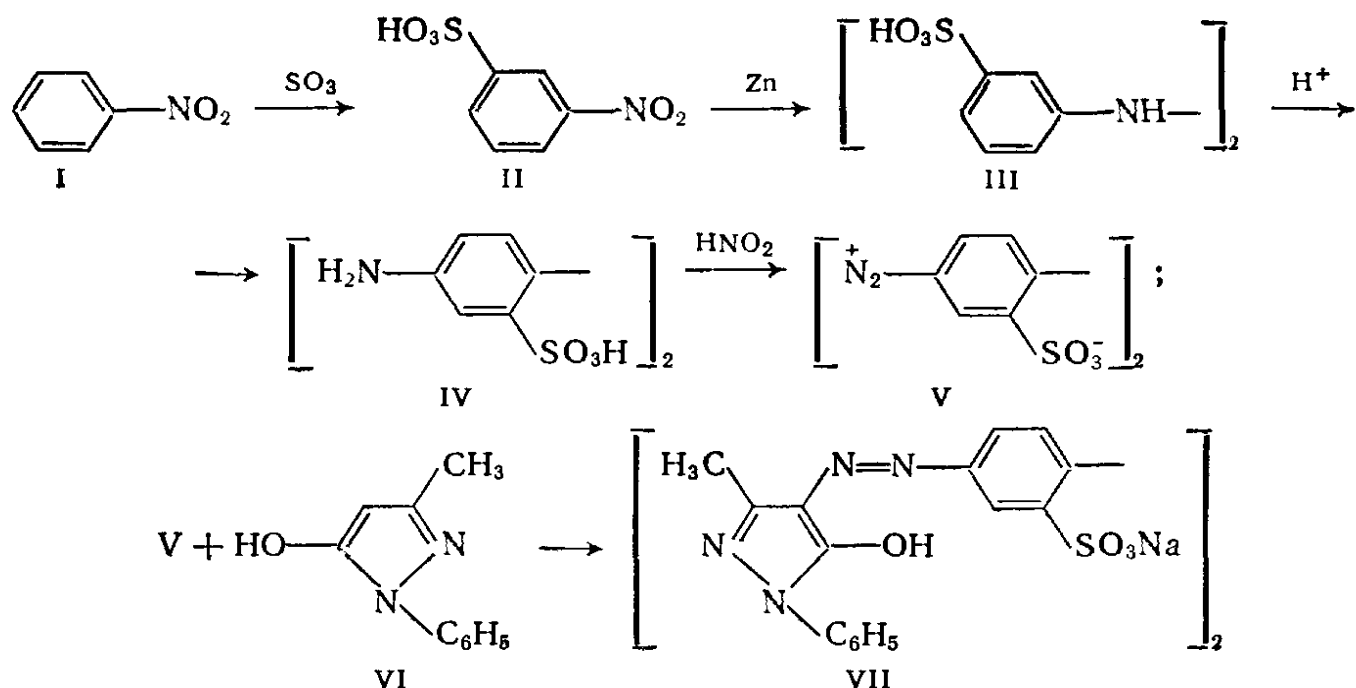
Динатриевая соль 4,4'-бис(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-пиразолилазо)бифенил-2,2-дисульфокислоты



М 738

Сульфирование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, диазотирование, азосочетание.

Желтый порошок; в конц. H_2SO_4 , воде, этаноле, 10 % NaOH образует лимонно-желтый раствор; плохо растворяется в ацетоне; не растворяется в 40 % NaOH . Применяется для крашения шерсти, капрона, натурального шелка.



3-Нитробензолсульфокислота (II). Предварительно готовят 50 мл насыщенного раствора NaCl — 18 г NaCl растворяют в воде при 100°C, затем раствор охлаждают, фильтруют.

Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 19,6 мл 25 %-ного олеума, нагревают до 70°C и осторожно (30 мин) добавляют по каплям 11 мл нитробензола так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 100°C. Смесь нагревают до 110—115°C и выдерживают, перемешивая, 1 ч при этой температуре. Сульфирование считают законченным, если проба массы полностью растворяется в воде и не имеет запаха нитробензола. В случае неполного сульфирования загружают дополнительно 5 мл 25 %-ного олеума и продолжают выдержку. Сульфомассу охлаждают до 20°C и при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой осторожно выливают в фарфоровый стакан на 250 мл, содержащий 50 г измельченного льда. В раствор загружают 20 г NaCl, перемешивают 1—2 ч и оставляют на ночь. Суспензию 3-нитробензолсульфокислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок тщательно отжимают на фильтре, промывают насыщенным раствором NaCl (50 мл), переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 20 г (≈ 90 %). Светло-желтый порошок; R_f 0,6 на силифоле (бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5).

4,4'-Диаминобифенил-2,2'-дисульфокислота (IV). Предварительно готовят 15 мл 50 %-ного раствора NaOH.

Термостойкую трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 14 мл воды, 18 г 3-нитробензолсульфокислоты (II), 15 мл 50 %-ного раствора NaOH, нагревают при пере-

мешивании до 90°C и выдерживают до полного растворения. Затем загружают небольшими порциями 15 г цинковой пыли, при этом температура реакционной массы не должна превышать 90—92°C. По окончании загрузки цинковой пыли массу размешивают 2 ч при 90°C, оставляют на ночь при комнатной температуре. Реакционную массу тщательно перемешивают, нагревают до 90—92°C, загружают 10 мл воды, 5 г (небольшими порциями) цинковой пыли и выдерживают, перемешивая, 1 ч при 90°C до полного восстановления нитробензол-3-сульфокислоты: проба на вытек должна быть бесцветной, невосстановленный продукт дает желтое окрашивание. При достижении конца восстановления смесь охлаждают до 50°C, загружают 100 мл воды, раствор гидразосоединения (III) фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок на фильтре промывают водой (3 раза по 50 мл). Промывные воды соединяют с фильтратом.

Фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром и двумя капельными воронками помещают в баню со смесью льда с поваренной солью. Загружают 140 мл 20 %-ной H_2SO_4 , охлаждают до 0°C, добавляют по каплям половину раствора гидразосоединения (III) так, чтобы температура реакционной массы не повышалась более 5—10°C. Добавляют по каплям 150 мл 50 %-ной H_2SO_4 и (по каплям) оставшееся гидразосоединение. Температура должна быть не выше 5—10°C. Реакционную массу выдерживают 1 ч при 5—10°C и перемешивании. 4,4'-Диаминобифенил-2,2'-дисульфокислота в осадке в виде блестящих, бесцветных кристаллов. Смесь оставляют на 1—2 дня. Отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают холодной водой (≈ 50 мл), отжимают и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 10 г (~ 70 %).

2,2'-Дисульфонатобифенил-4,4'-бисдиазоний (V). Предварительно готовят: а) 2 мл 40 %-ного раствора NaOH; б) 10 мл 30 %-ного раствора $NaNO_2$.

Фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 мл воды, 5,5 г 4,4'-диаминобифенил-2,2'-дисульфокислоты (IV), размешивают до образования однородной суспензии 10—15 мин, нагревают до 60°C и вводят 1,3 мл 40 %-ного раствора NaOH до pH 6,5—6,8 по УБ, охлаждают до 40—45°C и добавляют по каплям 7,3 мл 30 %-ного раствора $NaNO_2$.

Фарфоровый стакан на 250 мл с термометром и мешалкой помещают в пустую баню. Загружают 30 г измельченного льда, 11 мл 27,5 %-ной HCl, 20 г NaCl, 0,04 г мыла и, перемешивая, массу охлаждают до 0—3°C. Затем в нее (в один прием!) вливают раствор 4,4'-диаминобифенил-2,2'-дисульфокислоты (IV) с $NaNO_2$, реакционную массу выдерживают, перемешивая, 30 мин при 20—25°C. В процессе выдержки реакционная масса должна быть постоянно кислой по БК и содержать избыток HNO_2 по ИКБ. Полученный раствор 2,2'-дисульфонатобифенил-4,4'-бисдиазония используют в тот же день.

Динатриевая соль 4,4'-бис(5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-пиразолилазо)бифенил-2,2'-дисульфокислоты (VII). Предварительно готовят: а) раствор соли гидроксиметилфенилпиразола (VI) (см. синтез 7.16) — фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом; загружают 40 мл воды, 3 г NaOH, 6 г гидроксиметилфенилпиразола, нагревают до 50—60°C и размешивают до полного растворения; б) 1 мл 1 %-ного раствора Аш-кислоты (см. синтез 7.1); в) ≈ 1 мл раствора хлорида 3,3'-диметоксибифенилдиазония — пробирку на 5 мл помещают в баню со льдом, загружают 0,1 г 4,4'-диамино-3,3'-диметоксидифенила, 1 мл воды, 0,3 мл 30 %-ной HCl; охлаждают до 0°C и приливают 0,2 мл 30 %-ного раствора NaNO₂; выдерживают 1 ч при 0°C, контролируют наличие слабого избытка HNO₂ по ИКБ и избыток HCl по БК; раствор хранят при 0—3°C и используют для контроля наличия 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразола в тот же день.

Фарфоровый стакан на 400 мл помещают в пустую баню, снабжают мешалкой, термометром, капельной воронкой. Вносят раствор гидроксиметилфенилпиразола (VI), 3,2 г Na₂CO₃, 50 г измельченного льда, 0,1 г мыла, размешивают, охлаждают до 0°C, добавляют по каплям раствор 2,2'-дисульфонатобифенил-4,4'-бисдиазония (V), выдерживают при 8—10°C 1 ч, контролируя наличие (VI) (проба на вытек с раствором хлорида 3,3'-диметоксибифенилдиазония дает желто-коричневое окрашивание), и реакцию среды, которая должна иметь рН 9,0—9,5 по УБ. Концом азосочетания считают отрицательную реакцию на диазосоставляющую (V): проба на вытек с 1 %- раствором Аш-кислоты. Суспензию красителя желтого цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат при 50—60°C.

Выход ≈ 12 г (≈ 85 %). R_f 0,29 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 1) (рис. 7.17, спектр поглощения в воде).

7.18. СПИРТОРАСТВОРИМЫЙ БОРДО С

Натриевая соль бис[3-метил-4-(4-нитро-2-оксифенилазо)-1-фенил-5-оксипиразол]хрома (III)

$C_{32}H_{22}O_8N_{10}CrNa$

M 749,5

Диазотирование, азосочетание, комплексообразование.

Темно-коричневый порошок; в конц. H₂SO₄ образует желто-коричневый раствор, в этаноле, целлозольве, ацетоне — красный; не растворяется в воде; применяется для окраски в массе нитролаков, ацетатных и синтетических волокон.

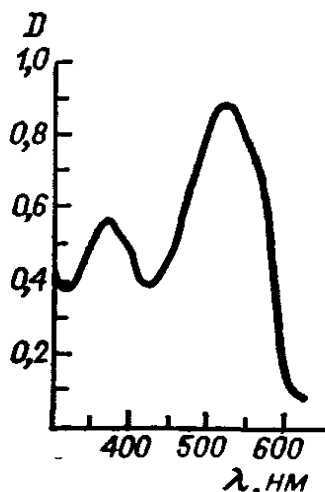
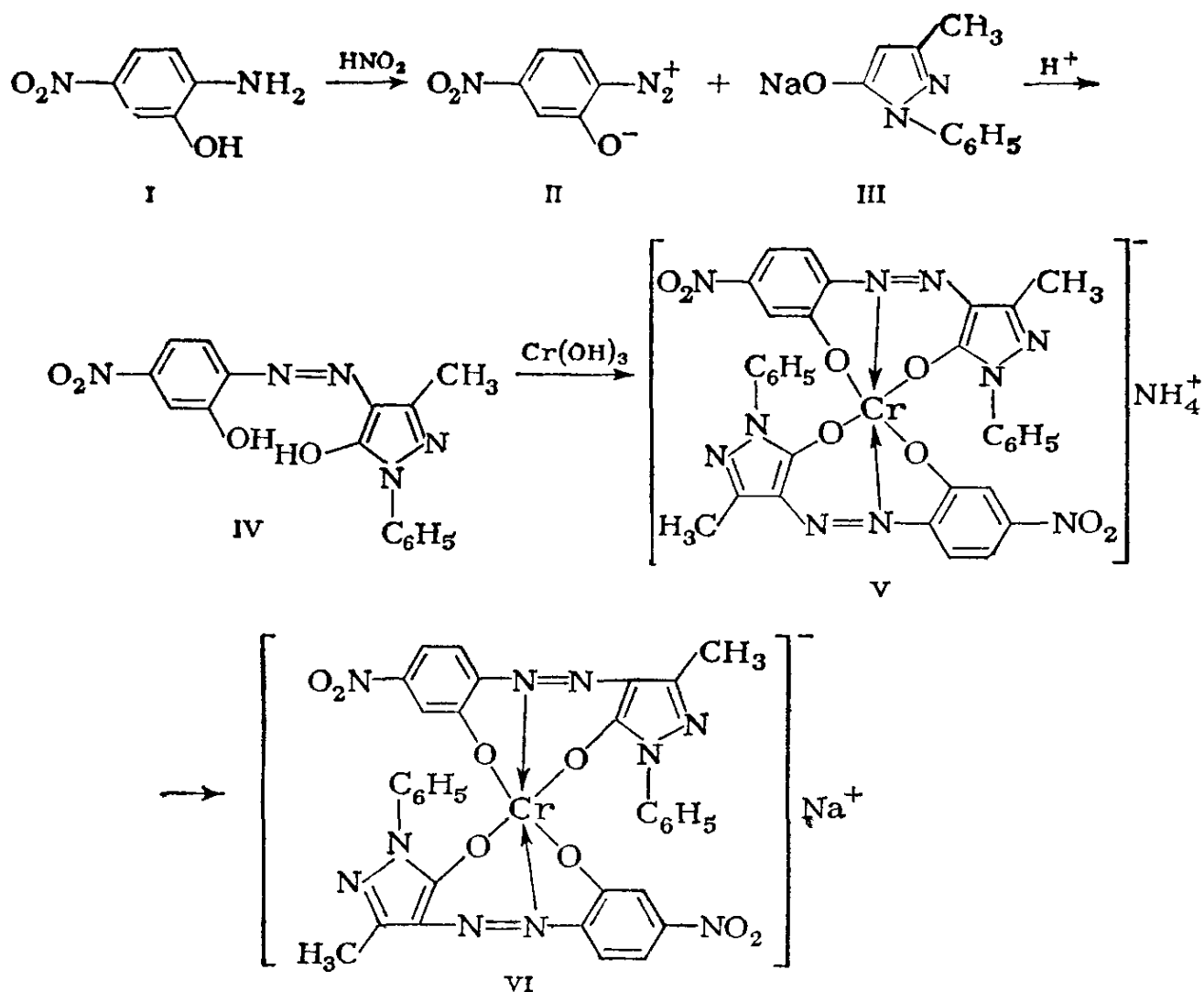


Рис. 7.18.



4-Нитро-2-оксидобензолдiazоний (II). Предварительно готовят. а) 8 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой закрепляют в кольцо и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 26 мл воды, 6,2 г 2-амино-5-нитрофенола (I), нагревают до 30—35 °С при перемешивании,вливают 7,4 мл 27,5 %-ной HCl , размешивают 20 мин до образования однородной суспензии. Заменяют водяную баню баней со льдом, охлаждают реакционную массу до 10 °С и добавляют по каплям 6,6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . К концу введения NaNO_2 температура смеси подымается до 15—18 °С образуется оранжево-красный осадок 4-нитро-2-оксидобензолдiazония (II). Реакционную массу перемешивают 45 мин при 15—18 °С. Среда должна быть постоянно кислой по БК и содержать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. Суспензии 4-нитро-2-оксидобензолдiazония хранят при 15—18 °С и используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO_2 удаляют ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

5-Гидрокси-3-метил-4-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-1-фенилпиразол (IV). Предварительно готовят: а) 2 мл 40 %-ного раствора

NaOH; б) 8 мл 15 %-ного раствора Na_2CO_3 ; в) ≈ 1 мл 1 %-ного раствора резорцина

Фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой закрепляют в кольце, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 5,8 г гидроксиметилфенилпиразола (III) (синтез см 7.16), 58 мл воды, нагревают при размешивании до $45\text{--}50^\circ\text{C}$ и затем вливают 2 мл 40 %-ного раствора NaOH. В конце загрузки NaOH реакционная масса должна быть щелочной по ТБ. Массу размешивают до полного растворения, загружают 5,0 г кристаллического ацетата натрия, перемешивают 10—15 мин, охлаждают до $20\text{--}25^\circ\text{C}$, затем добавляют по каплям суспензию соединения (II). В конце загрузки диазосоединения среда должна быть слабокислой по УБ (рН 5,5—5,7), цвет реакционной массы меняется от темно-вишневого до оранжево-красного, реакционную массу нейтрализуют 4 мл 15 %-ного раствора Na_2CO_3 до рН 6,5—7,0 по УБ и выдерживают при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ 3—4 ч. Концом азосочетания считают исчезновение диазокомпоненты (II): проба на фильтровальной бумаге с 1 % раствором резорцина не должна давать оранжево-красного окрашивания. Реакционную массу разбавляют 130 мл воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают 250 мл воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Выход ≈ 10 г (≈ 74 %) Оранжевое кристаллическое вещество.

Аммониевая соль (V) бис[3-метил-4-(4-нитро-2-оксидофенилазо)-5-оксидо-1-фенилпиразол]хрома (III). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 7,4 мл 85 %-ной муравьиной кислоты, 4,72 г $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Массу нагревают до $96\text{--}98^\circ\text{C}$ и размешивают 1 ч до полного растворения, охлаждают до 60°C , вливают 76 мл формамида, размешивают 30 мин. Затем вводят 8 г сухого азокрасителя (IV), 6 мл формамида и при постоянном перемешивании реакционную массу нагревают до $120\text{--}125^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре 2—4 ч. Темно-коричневую суспензию аммониевой соли хромового комплекса (V) постепенно охлаждают до 70°C (1 ч), выдерживают при этой температуре 2 ч, оставляют на ночь при комнатной температуре, отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают и во влажном состоянии используют для получения натриевой соли хромового комплекса (VI).

Натриевая соль бис[3-метил-4-(4-нитро-2-оксидофенилазо)-5-оксидо-1-фенилпиразол]хрома (VI). Предварительно готовят 20 мл 40 %-ного раствора NaOH.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 400 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром помещают на электроплитке. Загружают 180 мл воды, пасту аммониевой соли хромового комплекса (V), 40 %-ный раствор NaOH до отчетливой щелочной реакции по ФФБ (≈ 15 мл). Нагревают до $75\text{--}80^\circ\text{C}$,

перемешивают при этой температуре 1 ч, нагревают до кипения и кипятят 2 ч. Среда должна быть постоянно щелочной по ФФБ. Суспензию охлаждают до 60°C и в горячем состоянии отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 12 г ($\approx 70\%$). R_f 0,93 на силифол (бензол : пропанол = 2 : 1) (рис. 7.18, спектр поглощения в этаноле).

7.19. ХРИЗОФЕНИН

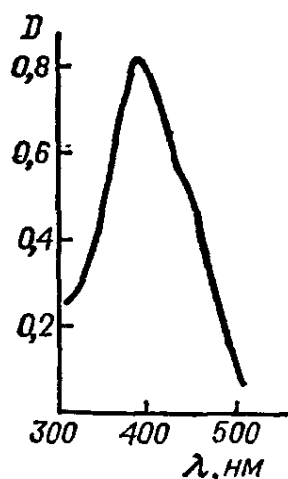


Рис. 7.19.

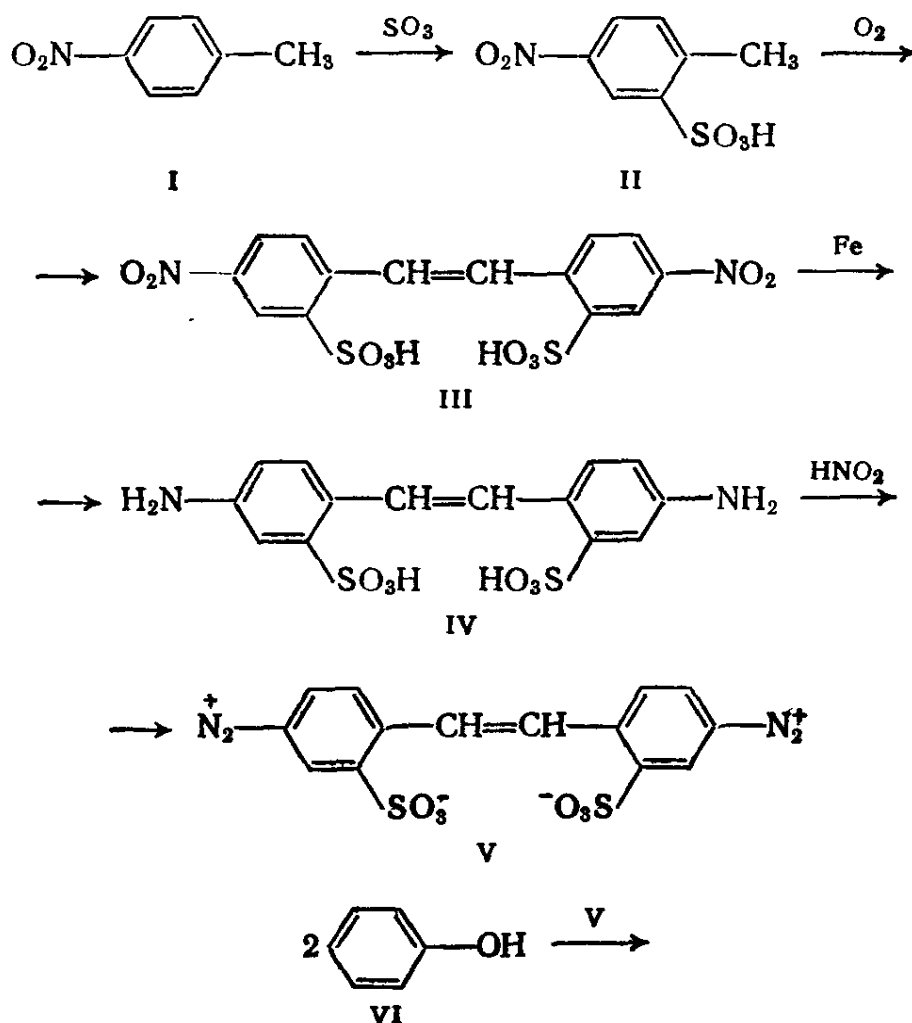
Динатриевая соль 4,4'-бис(4-этоксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислоты

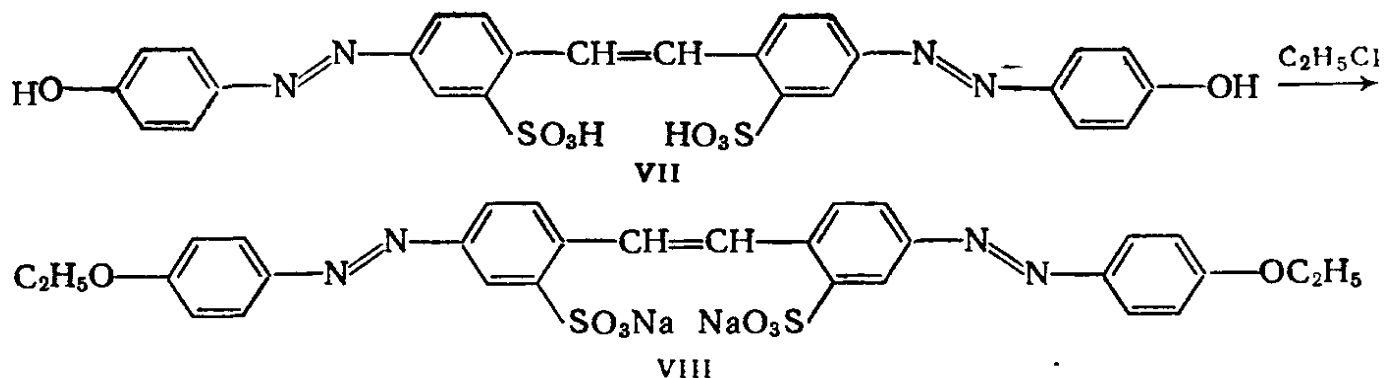


M 680

Сульфирование, окисление $CH_2 \rightarrow C=$, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, диазотирование, азосочетание, алкилирование.

Красновато-коричневый порошок; хорошо растворяется в воде; растворяется в этаноле, целлозольве; в конц. H_2SO_4 образует красновато-фиолетовый раствор, при разбавлении переходящий в фиолетовый, а затем в красновато-синий; плохо растворяется в ацетоне. Применяется для крашения хлопка, вискозного волокна, бумаги.





4-Нитротолуол-2-сульфокислота (II). Трехгорлую круглодонную колбу на 200 мл с мешалкой, обратным воздушным холодильником, термометром помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 55 мл 25 %-ного олеума, нагревают до 25—30°C и добавляют при перемешивании 34 г тонкоизмельченного в ступке 4-нитротолуола (I) (см. синтез 4.1) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 32°C. Затем смесь нагревают до 63—70°C и, размешивая, выдерживают при этой температуре. Сульфирование считают законченным, если проба массы полностью растворяется в воде. В случае неполного сульфирования загружают дополнительно 10 мл 25 %-ного олеума и продолжают выдержку. Сульфомассу охлаждают до 20°C и при хорошем перемешивании стеклянной палочкой осторожно выливают в фарфоровый стакан на 500 мл, содержащий 100 г измельченного льда. Вначале образуется раствор, из которого при охлаждении до комнатной температуры выделяется осадок нитротолуолсульфокислоты. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре, промывают ледяной водой (2—3 раза по 20—25 мл), переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60°C.

Выход ≈ 40 г ($\approx 95\%$). Светло-желтый порошок; R_f 0,57 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$).

4,4'-Динитростильбен-2,2'-дисульфокислота (III). Предварительно готовят: а) 300 мл 4 %-ного раствора NaOH ; б) раствор 0,05 г MnSO_4 в 5 мл воды; в) мыльную эмульсию из 0,1 г тонких стружек мыла и 10 мл теплой воды.

Колбу Ворца с высоким тубусом на 1 л снабжают резиновой пробкой со вставленным в нее барботером или капиллярной трубкой, доходящим почти до дна колбы. Боковой отросток колбы присоединяют к водоструйному насосу. Колбу помещают в водяную баню с термометром и электрообогревом.

В стакан на 500 мл загружают 32,6 г 4-нитротолуол-2-сульфокислоты и 300 мл 4 %-ного раствора NaOH . Смесь перемешивают стеклянной палочкой до образования раствора с $\text{pH} \approx 10$ по УБ и затем добавляют к нему раствор MnSO_4 , 3 мл эмульсии мыла. Хорошо размешанную реакционную массу переносят в колбу Вюрца, нагревают до температуры в бане $65 \pm 3^\circ\text{C}$ и пропускают через смесь интенсивный ток воздуха, скорость подачи которого регули-

руют с помощью водоструйного насоса. Продолжительность окисления зависит от эффективности барботирования воздуха и колеблется от 2 до 4 ч. Реакция считается законченной, если проба реакционной массы, подкисленная HCl до pH 2 по УБ, дает при 60—65°C прозрачный раствор; при охлаждении раствора могут выпадать красные пластинчатые кристаллы. Для контроля реакции можно также применить метод ТСХ на силуфоле. О завершении окисления свидетельствует отсутствие на хроматограмме пятна исходного продукта.

Фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой закрепляют в кольце и загружают 43 мл 30 %-ной HCl. После окончания окисления массу охлаждают до 50°C и медленно при хорошем перемешивании переливают в стакан с HCl. Затем к полученному раствору добавляют 60 г мелкокристаллической NaCl и при медленном перемешивании выдерживают 3—4 ч. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, промывают насыщенным раствором NaCl (2—3 раза по 20—25 мл). Пасту используют в последующей стадии без дополнительной очистки (непродолжительно ее можно хранить в банке с притертой пробкой). В случае необходимости получения сухого продукта пасту переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 30 г (≈ 80 %). Коричневый порошок; R_f 0,32 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$).

4,4'-Диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота (IV). Предварительно готовят 10 мл 10 %-ного раствора Na_2S ; б) 10 мл 0,5 %-ного раствора NaHCO_3 .

Круглодонную двухгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают на газовую горелку с асбестовой сеткой. Загружают 40 г чугунных стружек, 120 мл воды, 10 мл конц. HCl и нагревают при перемешивании до кипения. Травление чугунной стружки продолжают при кипении 10—15 мин. Затем небольшими порциями за 20—30 мин вносят всю полученную на предыдущей стадии пасту 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты. Смесь кипятят 3 ч и проверяют полноту восстановления. С этой целью отбирают 2—3 капли пробы, разбавляют в пробирке 2 мл 0,5 % раствором NaHCO_3 и хроматографируют на силуфоле, используя в качестве элюента смесь бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$. На хроматограмме должно отсутствовать пятно исходного продукта с R_f 0,32 и присутствовать пятно диаминостильбендисульфокислоты с R_f 0,10. При наличии динитросоединения (III) дают дополнительную выдержку 1 ч при кипячении и вновь проводят пробу методом ТСХ. После окончания реакции отключают обогрев и загружают небольшими порциями (осторожно, вспенивание!) Na_2CO_3 до pH 8 по УБ для осаждения ионов железа. Контроль полноты осаждения проводят пробой на вытек на фильтровальной бумаге с раствором Na_2S (отсутствие окрашивания в месте слияния вытеков). Затем отфильтровывают шлам на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают на фильтре три раза

водой по 10 мл. Фильтрат переносят в стакан на 500 мл и при перемешивании стеклянной палочкой подкисляют конц. HCl до кислой реакции по БК. Образовавшуюся суспензию оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60 °С.

Выход ≈ 22 г ($\approx 65\%$). R_f 0,40 на силифоле (пропанол : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 2:1$), 0,10 (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10:5:4:1$); голубое свечение под УФ-облучением.

4,4'-Диазо-2,2'-дисульфонатостильбен(V). Предварительно готовят 12 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 400 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой с длинным патрубком, достигающим до дна реакционного сосуда. Стакан помещают в пустую баню. Загружают 50 мл воды, 2,8 г N_2CO_3 и при перемешивании 9,2 г 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты(IV). Размешивают 5—10 мин до растворения, охлаждают до 10—15 °С, помещая в баню лед, и при интенсивном перемешивании добавляют в один прием 10 мл конц. HCl. Суспензию охлаждают до 5 °С и прикапывают за 10—15 мин из капельной воронки 10,5 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 под слой реакционной массы. Дают выдержку 1 ч при 5—10 °С и проверяют присутствие HNO_2 по ИКБ. В процессе диазотирования реакционная среда должна иметь кислую реакцию по БК. Полученную суспензию диазосоединения(VI) сразу используют в азосочетании.

4,4'-Бис(4-гидроксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислота(VII). Предварительно готовят: а) 65 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) раствор диазотированной Аш-кислоты — растворяют в пробирке 70 мг 4-амино-5-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислоты в 2 мл 1 %-ного раствора Na_2CO_3 , добавляют 12 мг NaNO_2 , охлаждают в ледяной бане и приливают при встряхивании 5 мл 2 %-ной HCl; проба на избыток HNO_2 в растворе по ИКБ должна быть положительной. Для проведения проб используют свежеприготовленный диазораствор.

В стакане на 50 мл смешивают 5 г фенола(VI) и 10 мл воды. Стакан помещают в горячую воду для расплавления фенола. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до образования эмульсии и охлаждают холодной водой до комнатной температуры. Эмульсию фенола приливают в реакционный стакан к суспензии 4,4'-диазо-2,2'-дисульфонатостильбена(V) и охлаждают до 0 °С, помещая в баню смесь измельченного льда с поваренной солью. Затем загружают 50 г мелкоизмельченного льда, удаляют внешнее охлаждение и при интенсивном перемешивании смеси диазо- и азосоставляющей в один прием добавляют 51,7 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Температура реакционной смеси повышается до 4—5 °С, сначала все переходит в раствор, а затем появляется ярко-желтый осадок

красителя. Смесь размешивают 2 ч при температуре не выше 15°C. В процессе выдержки проводят контроль pH, который должен быть не ниже 8—9 по УБ, и наличия в реакционной массе фенола (проба на вытек с раствором диазотированной Аш-кислоты). Избыток фенола должен оставаться на протяжении всего азосочетания, так как в противном случае образуется объемистый осадок черного цвета, не обладающий красящими свойствами. Реакционную массу на электроплитке нагревают до 70°C, загружают 25 г мелкокристаллического NaCl. Через 10—15 мин размешивания, поддерживая температуру не ниже 70°C, доводят pH до 5—6 добавлением конц. HCl (≈ 10 мл). Дают выдержку 30 мин при 70°C. Выделение красителя при температуре ниже 60°C и выше 70°C приводит к образованию мелких труднофильтруемых кристаллов. Суспензии дают охладиться до 30—40°C на воздухе, не прекращая размешивания, и еще теплой отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту красителя отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 15 г ($\approx 96\%$) Кристаллический порошок от оранжевого до коричневого цвета; R_f 0,7 на силуфол (пропанол : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 2:1$); растворяется в воде, этаноле; под названием Бриллиантовый желтый применяется для получения копировальной и индикаторной бумаг.

Динатриевая соль 4,4'-бис(4-этоксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислоты (VIII). Предварительно готовят а) 5 мл 35 %-ного раствора NaOH; б) 150 мл 10 %-ного раствора NaCl.

В стакане на 100 мл смешивают стеклянной палочкой 10 г 4,4'-бис(4-гидроксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислоты (VII) с 30 мл воды, 9 г Na_2CO_3 и 4,1 мл 35 %-ного раствора NaOH. Тестообразную массу загружают в стальной вращающийся автоклав на 200 мл, рассчитанный на 2 МПа и добавляют 55 мл этанола. Смесь охлаждают до 10°C и добавляют 7,5 мл этилхлорида. Автоклав герметизируют, реакционную массу нагревают до 100°C, выдерживают при перемешивании 10 ч. После этого охлаждают до 15—20°C, открывают автоклав и выгружают содержимое в промежуточную емкость на 200 мл.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой. Загружают 150 мл 10 %-ного раствора NaCl и при размешивании реакционную массу. Не прекращая перемешивания, дают выдержку 1—2 ч. Выпавший в виде красновато-коричневых кристаллов краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60—70°C.

Выход ≈ 11 г. R_f 0,69 на силуфол (пропанол : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 2:1$), 0,52 (бутилацетат : пиридин : вода = 5 : 5 : 2), 0,59 (толуол : этанол = 1 : 1), 0,74 (толуол : этанол = 1 : 2) (рис. 7.19, спектр поглощения в воде).

7.20. КОНГО КРАСНЫЙ

Динатриевая соль 4,4'-бис(1-амино-4-сульфонатафтил-2-азо)бифенила

$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$

M 696,6

Нитрование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, сульфирование, диазотирование, азосочетание

Красный кристаллический порошок, в воде и этаноле образует оранжевый раствор, в конц. H_2SO_4 — темно синий при разбавлении выпадает синий осадок, в разбавленной HCl — красновато-синий осадок, в разбавленной $NaOH$ — желтый раствор, плохо растворяется в ацетоне. Используется для крашения изделий из хлопка, широко применяется в качестве кислотно-основного индикатора в аналитической химии и медицине.

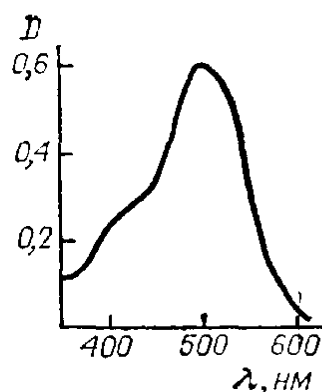
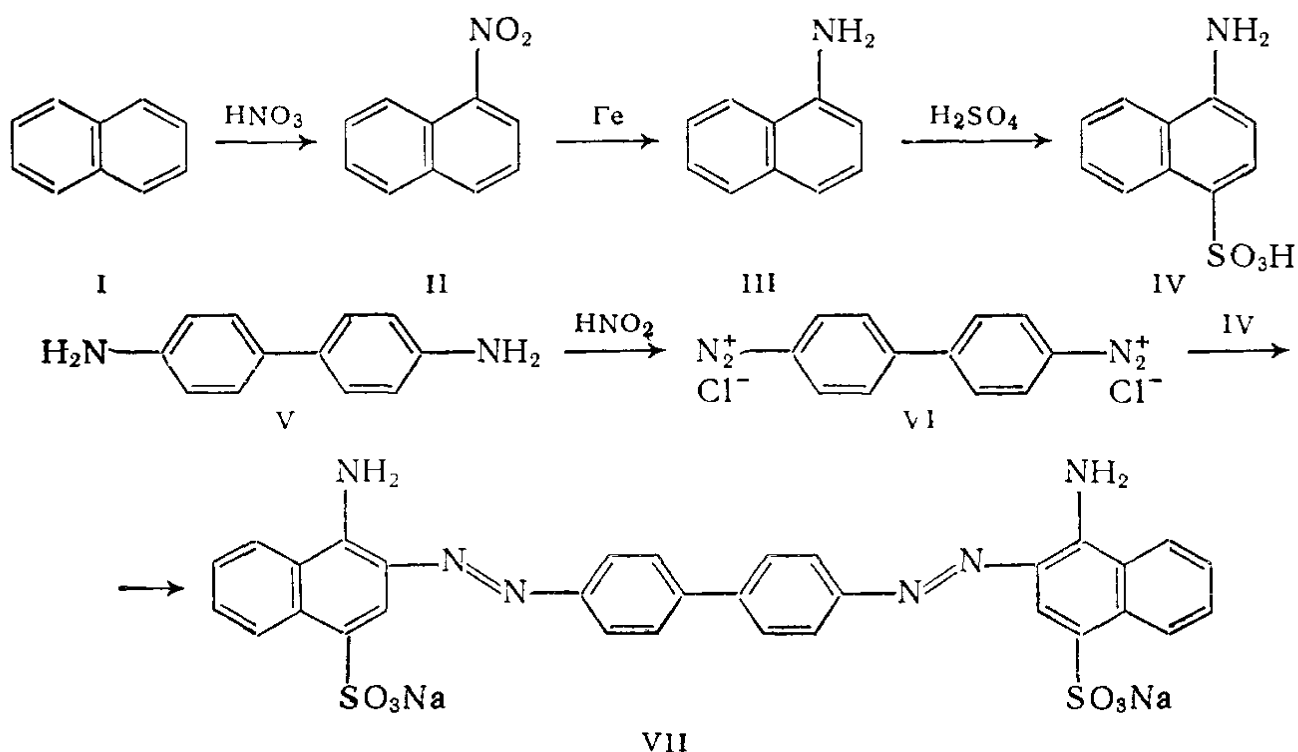


Рис. 7.20.



1-Нитронафталин (II). Круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 14,3 мл 67 %-ной HNO_3 , при перемешивании постепенно приливают 21,8 мл конц. H_2SO_4 . К нитрующей смеси при размешивании добавляют небольшими порциями 25 г тщательно растертого в порошок нафталина с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала $40-50^\circ C$ (в случае необходимости в водяную баню добавляют лед). После загрузки нафталина температуру повышают до $60^\circ C$ и выдерживают при ней 1 ч. Затем содержимое колбы выливают в стакан на 500 мл, содержащей 250 мл холодной воды, и после перемешивания стеклянной палочкой дают отстояться. Удаляют водно-кислотный слой декантацией. Сырой нитронафталин несколько раз кипятят по 15 мин в стакане с 100 мл воды до слабокислой реакции промывных вод по УБ (рН не ниже 5). Полученный продукт в расплавленном виде выливают тонкой струей при хорошем пере-

мешивании стеклянной палочкой в стакан с 250 мл холодной воды. Он застывает, образуя красновато-желтые зерна. Их отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход ≈ 30 г ($\approx 89\%$). После перекристаллизации из разбавленного этанола (1:1) кристаллизуется в виде длинных тонких желтых игл, т. пл. 61°C ; R_f 0,82 на силуфолу (бензол).

1-Аминонафталин (1-нафтиламин, III). Предварительно готовят: а) раствор 26 г 1-нитронафталина в 75 мл этанола; б) 20 мл 10 %-ной HCl .

Круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 г железных опилок, 110 мл воды, 3 мл конц. HCl и нагревают до 50°C . Затем при перемешивании добавляют за 1 ч из капельной воронки спиртовый раствор нитронафталина. Температура при этом не должна превышать 75°C . Реакционную массу выдерживают при 75°C 30 мин и проводят пробу на окончание восстановления. Небольшое количество реакционной смеси стеклянной палочкой наносят на фильтровальную бумагу, вытек должен быть бесцветным. Другую часть отобранной пробы помещают в пробирку и добавляют 10 %-ную HCl . Полное растворение пробы свидетельствует об окончании реакции.

Реакционную смесь подщелачивают кристаллическим Na_2CO_3 (осторожно, вспенивание!) и затем разбавляют равным объемом воды (≈ 200 мл). Смесь переносят в круглодонную одnogорлую колбу на 500 мл с длинным тубусом и отгоняют нафтиламин с перегретым водяным паром (см. синтез 6.1). Продукт кристаллизуется из охлажденного дистиллята. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход ≈ 16 г ($\approx 75\%$). Т. пл. $47\text{—}49^\circ\text{C}$; R_f 0,65 на силуфолу (дихлорэтан), 0,70 (хлороформ).

4-Аминонафталин-1-сульфокислота (нафтионовая кислота (IV)). Предварительно готовят: а) 10 мл моногидрата; б) раствор 7,5 г NaOH в 100 мл воды.

Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 15 г 1-аминонафталина и по каплям 6,8 мл моногидрата. Тестообразную смесь нагревают при размешивании до 170°C , после образования однородной подвижной массы останавливают мешалку и доводят температуру до 180°C . Запекание продолжают 8—10 ч. Реакция идет с выделением воды и масса вскоре затвердевает. Охлажденный плав обрабатывают при осторожном перемешивании стеклянной палочкой порциями раствором NaOH . Полученную суспензию переносят в одnogорлую круглодонную колбу на 500 мл с длинным тубусом. Непрореагировавший 1-аминонафталин отгоняют с перегретым водяным паром (см. синтез 6.1). Затем содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и профильтровывают с отсасыванием. Фильтрат,

содержащий натриевую соль нафтионовой кислоты, переносят в стакан на 250 мл и добавляют немного активного угля, размешивают 5—10 мин стеклянной палочкой и профильтровывают. Фильтрат подкисляют ≈ 15 мл конц. HCl до кислой реакции по БК. Осадок нафтионовой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают 30 мл холодной воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 120°C .

Выход 19,4 г (83 %). Бесцветный кристаллический порошок; R_f 0,46 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$).

Дихлорид бифенил-4,4'-бисдiazония(VI). Предварительно готовят 25 мл 15 %-ного NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 4,6 г тонкоизмельченного в ступке бензида(V) 12 мл конц. HCl и 15 мл воды. К жидкой кашице прибавляют постепенно при перемешивании 200 мл горячей воды до полного растворения соли бензида. Раствор охлаждают до $0\text{—}2^\circ\text{C}$ сначала холодной водой, а затем смесью измельченного льда с поваренной солью и при размешивании за 5 мин приливают из капельной воронки 22 мл 15 %-ного раствора NaNO_2 , проводят пробу на избыток HNO_2 по ИКБ. Реакционную массу выдерживают при $0\text{—}2^\circ\text{C}$ и перемешивании 2—3 ч. Для определения завершения диазотирования пробу раствора в пробирке насыщают кристаллическим ацетатом натрия. Отсутствие осадка или сильного помутнения свидетельствует о конце реакции. В азосочетании используют свежеприготовленное диазосоединение

Динатриевая соль 4,4'-бис(1-амино-4-сульфонатафтил-2-азо)-бифенила(VII). Предварительно готовят: а) 15 мл 10 %-ного раствора NaCl ; б) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 14,3 г нафтионовой кислоты, 250 мл воды и при перемешивании 6,8 г Na_2CO_3 . К полученному раствору нафтионата натрия добавляют 22 г ацетата натрия и охлаждают до $1\text{—}3^\circ\text{C}$, помещая в баню смесь измельченного льда и поваренной соли. Затем при размешивании приливают из капельной воронки за 30 мин охлажденный раствор диазотированного бензида, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 3°C . Темная жидкость принимает кашицеобразный вид. Ее выдерживают 2—3 ч при $3\text{—}5^\circ\text{C}$ и перемешивании. Для определения конца азосочетания проводят пробу на вытек. На фильтровальную бумагу помещают щепотку NaCl и капают на нее несколько капель реакционной массы. Рядом с образовавшимся вытеком наносят каплю содового раствора Аш-кислоты. Отсутствие окрашенной зоны в месте слияния двух вытеков свидетельствует об исчерпывании диазотированного бензида. Реакционную массу выдерживают еще 1 ч и, если необходимо, добавляют немного содового раствора наф-

тионовой кислоты до истощения диазосоединения. По окончании образования азокрасителя реакцию массу нагревают до 60°C и постепенно прибавляют ≈ 5 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по УБ (рН 8—9). Суспензию красителя охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают на фильтре. Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром и устанавливают на электроплитку. Загружают влажную пасту азокрасителя, добавляют 500 мл горячей воды, перемешивают при 70°C 20 мин и профильтровывают в горячем состоянии с отсасыванием. Еще горячий фильтрат возвращают в стакан, добавляют 50 г мелкокристаллического NaCl , размешивают 30 мин. Затем останавливают мешалку и дают суспензии охладиться до комнатной температуры. Азокраситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, промывают 15 мл 10 %-ного раствора NaCl , переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 40—50°C.

Выход ≈ 9 г (≈ 50 %, считая на бензидин). R_f 0,75 на силуфол (пропанол : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 2 : 1$) (рис. 7.20, спектр поглощения в воде).

7.21. ПРЯМОЙ ДИАЗОТЕМНО-СЕРЫЙ X

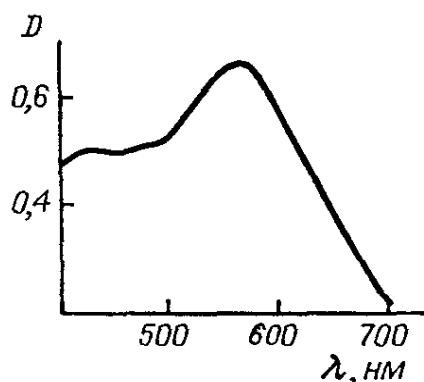


Рис. 7.21.

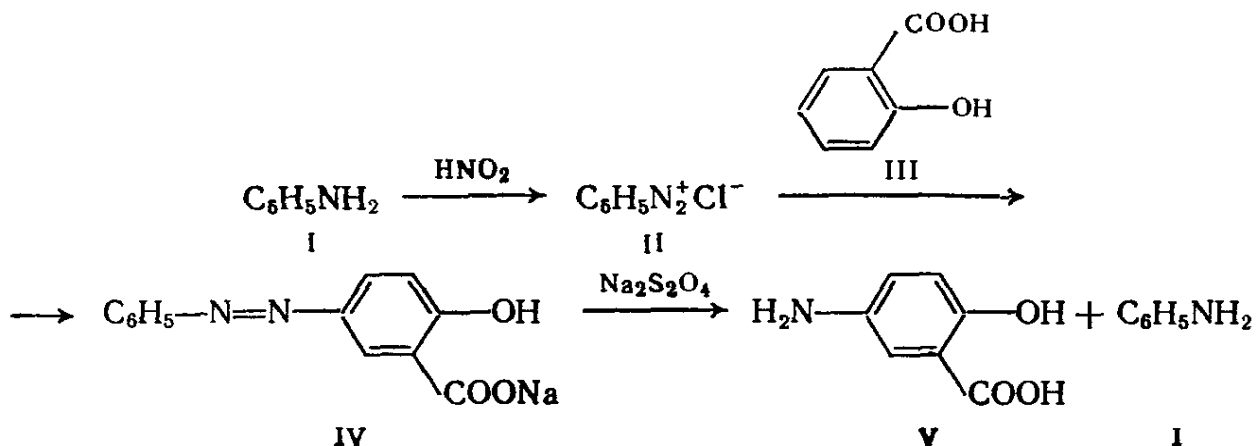
Динатриевая соль 7-амино-1-гидрокси-2-[4-(4-гидрокси-3-карбоксилатофенилазо)нафтил-1-азо]нафталин-3-сульфонокислоты

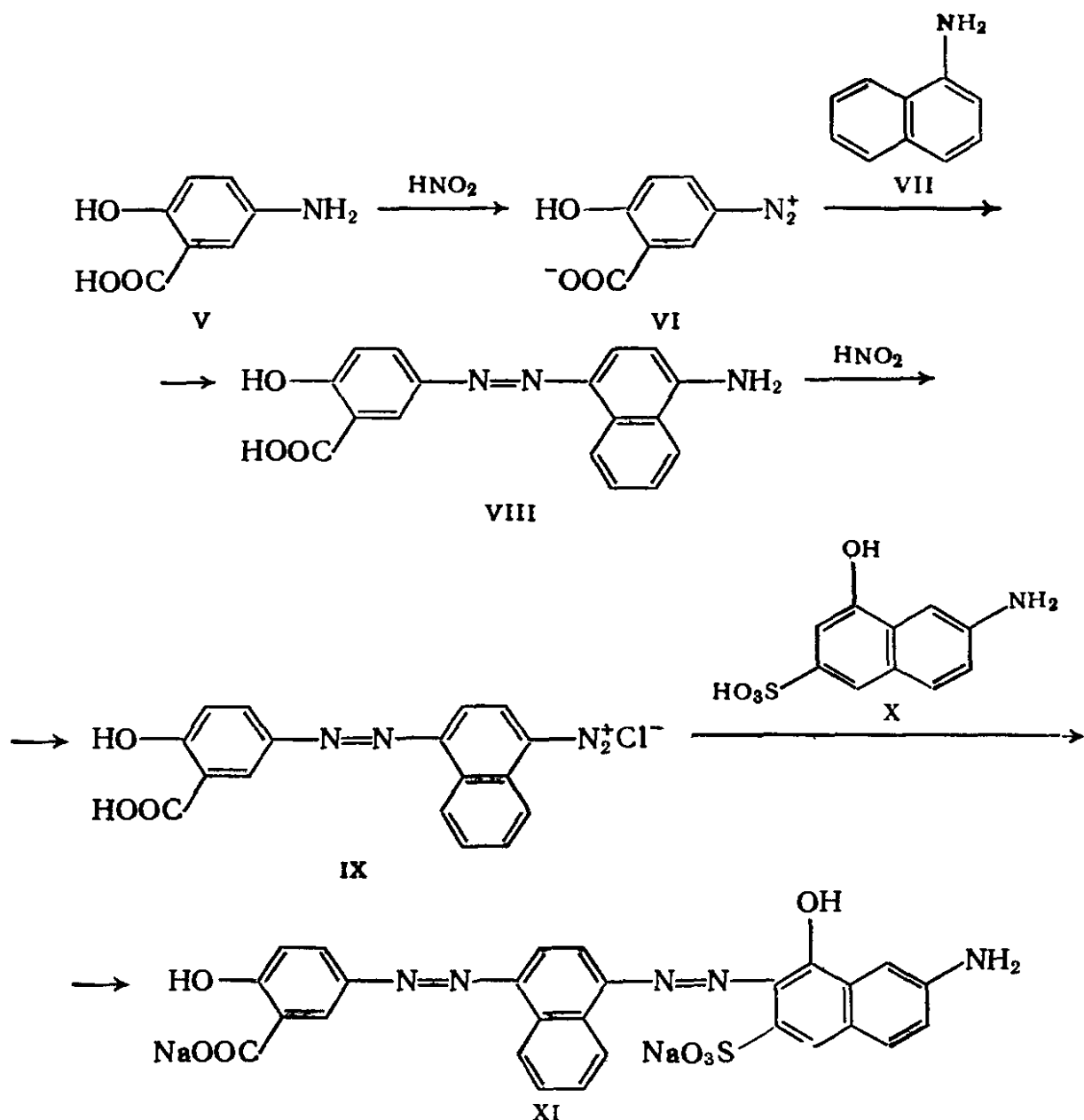
$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_5\text{Na}_2\text{S}$

M 601

Диазотирование, азосочетание, восстановление $-\text{N}=\text{N}- \rightarrow \text{NH}_2$; диазотирование, азосочетание, диазотирование, азосочетание

Черный порошок; в воде образует темно-фиолетовый раствор, в конц. H_2SO_4 — зеленовато-синий, при разбавлении выпадает обильный осадок; в 10 %-ном NaOH образует фиолетовый раствор, в более концентрированном NaOH — фиолетовый осадок; растворяется в этаноле; не растворяется в органических растворителях, в 40 % растворе NaOH . Применяется для крашения хлопчатобумажного материала с последующим диазотированием на волокне и сочетанием с 2-нафтолом.





Хлорид бензолдiazония (II). Предварительно готовят 15 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой, помещают в баню. Загружают 5,6 мл анилина (см. синтез 1.1), 15 мл воды, 15 мл 27,5 %-ной HCl , размешивают до получения раствора. В баню загружают лед с поваренной солью, реакционную массу при перемешивании охлаждают до 2°C и добавляют по каплям 12 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 так, чтобы температура массы не подымалась выше 2°C , выдерживают 10 мин. Реакционная масса должна быть кислой по БК и содержать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. Раствор хлорида бензолдiazония используют сразу же после приготовления.

Натриевая соль 2-гидрокси-5-фенилазобензойной кислоты (IV). Предварительно готовят: а) 10 мл 40 %-ного раствора NaOH ; б) 30 мл насыщенного раствора NaCl (см. синтез 7.17).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой, термометром и помещают в баню. Последовательно загружают

18 мл воды, 0,6 г безводного Na_2CO_3 , 10 мл 40 %-ного раствора NaOH , 8,4 г салициловой кислоты(III) и размешивают до полного растворения последней. Раствор охлаждают до 2—3°C введением в баню смеси льда с поваренной солью, и добавляют по каплям охлажденный до 1—2°C раствор хлорида бензолдиазония. Реакционную массу выдерживают 4 ч при 4—6°C и перемешивании. Натриевая соль 2-гидрокси-5-фенилбензойной кислоты выпадает в виде желтого осадка. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают насыщенным раствором NaCl (≈ 20 мл) и сырую используют для получения 5-аминосалициловой кислоты.

5-Аминосалициловая кислота(V). Предварительно готовят 30 мл 40 %-ного раствора NaOH .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 24 мл 40 %-ного раствора NaOH , пасту 2-гидрокси-5-фенилазобензойной кислоты, нагревают при перемешивании до 80—85°C, небольшими порциями добавляют 24 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (15—20 мин). Концом восстановления считают обесцвечивание раствора; если обесцвечивание не происходит, добавляют дополнительно $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (среда сильнощелочная по ФФБ).

После обесцвечивания реакцию массу выдерживают 20 мин и переносят в круглодонную термостойкую одnogорлую колбу на 500 мл установки для отгона с водяным паром. Отгоняют анилин, горячий раствор 5-аминосалициловой кислоты профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, переносят в закрепленный в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром, снабженный нагревателем. Нагревают до 70—80°C, добавляют по каплям 20 мл 27,5 %-ной HCl до нейтральной реакции по УБ, затем прибавляют по каплям конц. уксусную кислоту до слабодокислой реакции (рН 4—5) по УБ. 5-Аминосалициловая кислота выделяется в виде кристаллического осадка. Суспензию оставляют на ночь, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, промывают ≈ 20 мл холодной воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 70—75°C.

Выход ≈ 8 г (~ 85 %). Т. пл. 283°C; хорошо растворяется в воде, этаноле, щелочах; плохо растворяется в эфире.

4-Гидрокси-3-карбоксилатобензолдиазоний(VI). Предварительно готовят: а) 6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 15 мл воды, 3 г 5-аминосалициловой кислоты, нагревают до 35°C при перемешивании до растворения, затем вводят 3 мл 27,5 %-ной HCl . Снимают обогрев, заменяют водяную баню баней со льдом, реакцию массу охлаждают до 5°C и добавляют по каплям 4,6 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Выдерживают 20 мин при 10—15°C и перемешивании. Реакционная

масса должна быть кислой по БК и содержать небольшой избыток HNO_2 по ИКБ. Суспензию 4-гидрокси-3-карбоксилатобензолдиазония хранят при 10°C и используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO_2 удаляют введением ~ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

5-(4-Амино-1-нафтилазо)-2-гидроксибензойная кислота (VIII). Предварительно готовят 20 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 мл воды, 2,9 г 1-аминонафталина (см. синтез 7.20), 3 мл 27,5 %-ной HCl . Смесь нагревают до 80°C и размешивают до растворения 1-аминонафталина. Реакция слабокислая по БК. Затем в раствор вводят 42 мл воды, снимают обогрев, заменяют водяную баню баней со льдом, смесь охлаждают до 25°C и сразу же при интенсивном перемешивании вводят суспензию хлорида 4-гидрокси-3-карбоксилатобензолдиазония. В конце загрузки температура должна быть $23\text{--}24^\circ\text{C}$, среда кислая по БК. Реакционную массу нейтрализуют постепенным добавлением (по каплям) 10 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 до pH 5 по УБ и выдерживают 2—3 ч при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Во время азосочетания должен быть избыток 1-аминонафталина (проба на вытек с раствором хлорида 4-гидрокси-3-карбоксилатобензолдиазония должна давать оранжевое окрашивание). Конец азосочетания определяют по исчезновению диазосоставляющей (проба на фильтровальной бумаге, смоченной аммиачным раствором, в чистом вытекe не должна давать оранжевого окрашивания).

Хлорид 4-(4-гидрокси-3-карбоксилатофенилазо)-1-нафталиндиазония (IX). Предварительно готовят 5 мл 30 %-ного раствора NaOH .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром и помещают в баню со льдом. Загружают суспензию 5-(4-аминонафтилазо)-2-гидроксибензойной кислоты (VIII), охлаждают до 5°C , затем вводят 3,5 мл 30 %-ного раствора NaOH до pH 8—8,2 по УБ. Реакционную массу размешивают 10 мин, загружают 12 г NaCl . Размешивают 30 мин, вводят 12 мл 27,5 %-ной HCl и сразу же (в один прием!) загружают 1,6 г кристаллического NaNO_2 . Реакционную массу выдерживают 45 мин при $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании; среда должна быть кислой по БК и содержать постоянный избыток HNO_2 по ИКБ. Суспензию темно-коричневого диазосоединения (IX) хранят при $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и используют в тот же день.

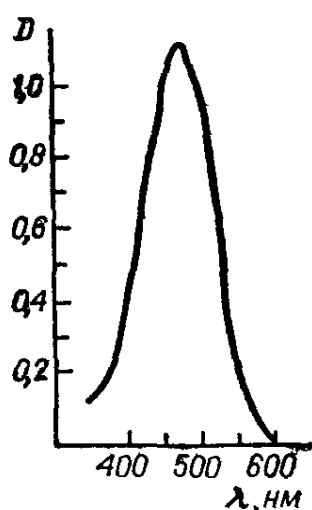
Динатриевая соль 7-амино-1-гидрокси-2-[4-(4-гидрокси-3-карбоксилатофенилазонафтил-1-азо)] нафталин-3-сульфокислоты (XI). Предварительно готовят: а) 50 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1) для пробы.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с термометром, мешалкой и помещают в баню с электрообогревом. Загружают 35 мл воды, 2,5 г 2-амино-8-гидрокси-1-нафталин-6-сульфокислоты (см. синтез 7.9), охлаждают до $0\text{--}2^\circ\text{C}$ введением в баню

смеси льда с поваренной солью и при перемешивании добавляют по каплям суспензию диазосоединения (IX) за 20—30 мин, выдерживают, перемешивая, 1 ч при 1—2°C. Конец азосочетания определяют по исчезновению азосоставляющей: проба на вытек с хлоридом 4-нитробензолдиазония не должна давать окрашивания. Суспензию красителя нагревают до 40°C, загружают 0,1 г олеинового мыла и постепенно нейтрализуют 20 %-ной H₂SO₄ до pH 6 по УБ. Массу нагревают до 80°C вводят 20 г NaCl, размешивают 20 мин. Горячую суспензию красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 12 г (≈ 75 %). R_f 0,30 на силифоле (бутанол : пропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 1) (рис 7.21, спектр поглощения в воде).

7.22. ДИСПЕРСНЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ 4К



4-(4-Фенилазо-2,5-диметоксифенилазо)-1-гидроксибензол

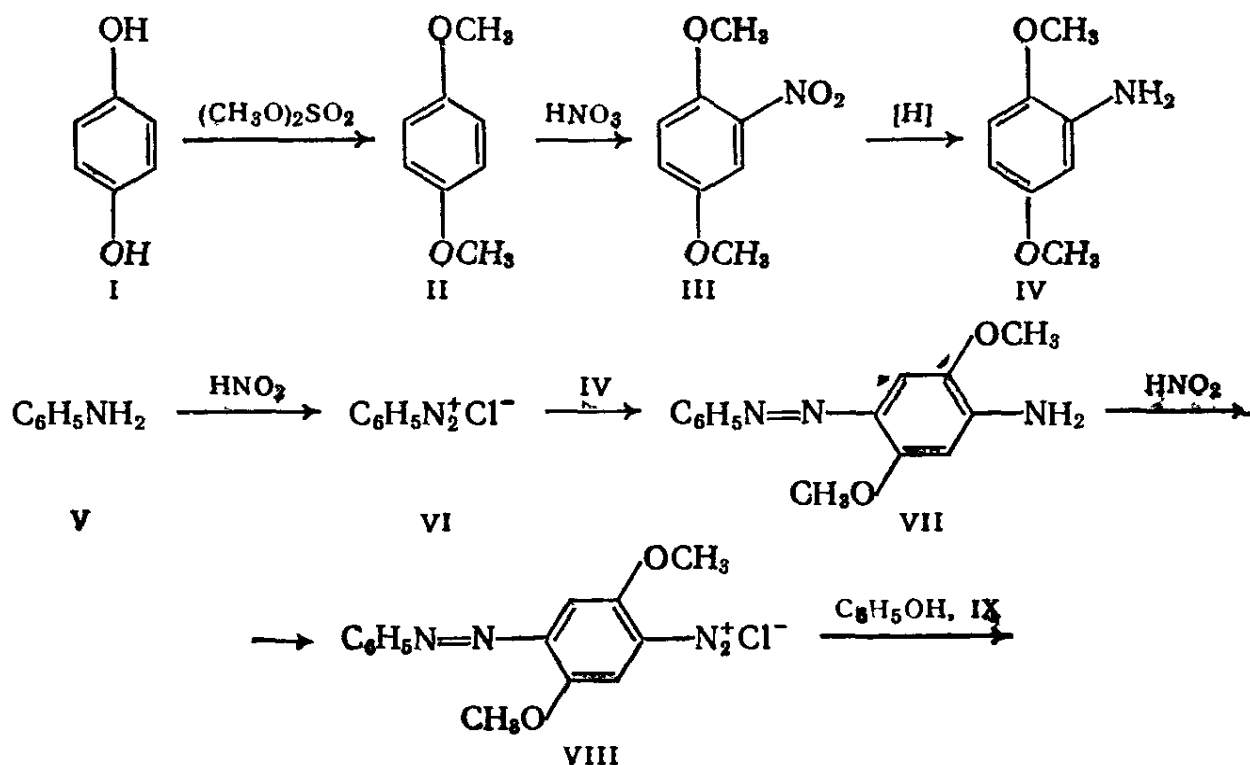
C₂₀H₁₈N₄O₃

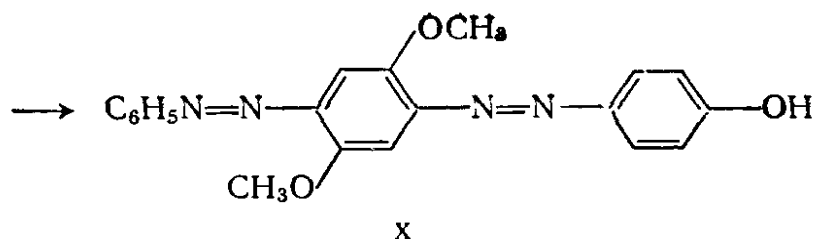
M 362,36

Алкилирование, нитрование, восстановление NO₂ → NH₂, диазотирование, азосочетание, диазотирование, азосочетание.

Красно-коричневый порошок; в ацетоне образует красно-коричневый раствор, в конц. H₂SO₄ — синий, в конц. HCl — интенсивно красный; не растворяется в холодной воде. Применяется для окрашивания лавсана, ацетатного шелка, полиамидных материалов.

Рис. 7.22.





Диметиловый эфир гидрохинона(II). Предварительно готовят: а) 40 мл 20 %-ного раствора NaOH; б) 25 мл свежеперегнанного диметилсульфата.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 11 г гидрохинона, 40 мл 20 %-ного раствора NaOH, размешивают до полного растворения. Затем добавляют по каплям 10 мл свежеперегнанного диметилсульфата. Температура 35—40°C, среда должна быть слабощелочной (рН 8) по УБ. Реакционную смесь выдерживают 30 мин на кипящей бане, охлаждают, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по УБ, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl₂.

Выход ≈ 12 г (≈ 90 %). Т. пл. 56°C.

2,5-Диметоксинитробензол(III). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 12,5 г диметилового эфира гидрохинона, 50 мл ледяной уксусной кислоты, размешивают до растворения и добавляют по каплям 11,5 мл 40 %-ной HNO₃. Реакционную массу нагревают до 50—60°C за 15 мин, выдерживают 5—10 мин, снимают обогрев, охлаждают до 20—25°C при этом образуется обильный желтый осадок 2,5-диметоксинитробензола.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой. Загружают 100 мл воды, реакционную массу, перемешивают и осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают пасту, промывают холодной водой до нейтральной реакции по УБ, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl₂.

Выход ≈ 14 г (≈ 85 %). Т. пл. 68—70°C.

2,5-Диметоксианилин(IV). Предварительно собирают установку для гидрирования — круглодонную термостойкую одногорлую колбу на 500 мл с резиновой пробкой и двумя стеклянными трубками, одна из которых кончается у нижнего края пробки, а другая — в 5 мм от поверхности реакционной массы, закрепляют на механической качалке; на наружный конец длинной трубки надевают отрезок резинового шланга длиной 3 см и закрывают винтовым зажимом; короткую трубку присоединяют резиновыми шлангами через промежуточную склянку Дрекселя к газометру с водородом, в которую помещают немного спирта, так, чтобы внутренняя трубка склянки была погружена в спирт примерно на 5 мм;

газометр присоединяют к внутренней трубке склянки Дрекселя, трубку колбы — к наружной; перед загрузкой реагентов в колбу проверяют герметичность пустой системы — пустую колбу закрывают пробкой с двумя трубками, закрывают зажимом длинную трубку, короткую трубку присоединяют через склянку Дрекселя к газометру и открывают кран газометра; если система герметична, то через склянку Дрекселя не будут проходить пузырьки водорода.

В круглодонную колбу установки для гидрирования загружают 10,2 г 2,5-диметоксинитробензола, 225 мл этанола. После полного растворения осторожно вводят 5—8 г спиртовой пасты никеля Ренея (не допускать высыхания пасты на стенках колбы, огнеопасно!). Колбу закрепляют на механической мешалке, плотно закрывают трубкой и присоединяют к газометру водорода и без перемешивания вытесняют воздух водородом, открыв кран газометра и слегка приоткрыв зажим на длинной трубке колбы так, чтобы через промежуточную склянку проходил не слишком бурно ток водорода. Продувку продолжают до тех пор, пока из газометра не выйдет ≈ 2 л водорода. Затем плотно закрывают зажим на отрезке шланга длинной трубки и включают качалку. Кран газометра открыт. Гидрирование продолжают 7—8 ч до тех пор, пока не поглотится 3,8 л водорода. Реакционную массу профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием (при фильтровании не допускать подсыхания катализатора на воронке — может произойти сильное разогревание и воспламенение!). По окончании фильтрования сразу смывают катализатор с воронки струей воды или помещают вместе с воронкой в воду.

Фильтрат помещают в колбу на 500 мл установки для перегонки этанола, отгоняют этанол (≈ 150 мл) в токе аргона, осадок переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход $\approx 6,5$ г ($\approx 76\%$). Т. пл. $81\text{--}82^\circ\text{C}$.

Хлорид бензолдиазония (VI). Предварительно готовят: а) 10 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 2 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой. Загружают 3,7 мл анилина (см. синтез 1.1), 9 мл 27,5 %-ной HCl , 120 мл воды и размешивают до полного растворения анилина. В баню загружают лед, охлаждают до 0°C , добавляют по каплям 9 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 (по мере исчерпывания NaNO_2 по ИКБ), перемешивают 30 мин при $2\text{--}3^\circ\text{C}$. Реакционная масса должна быть постоянно кислой по БК и содержать избыток HNO_2 по ИКБ. Раствор (VI) хранят при $2\text{--}3^\circ\text{C}$ и используют в тот же день. Непосредственно перед сочетанием избыток HNO_2 разрушают постепенным добавлением ≈ 2 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

2,5-Диметокси-4-фенилазоанилин (VII). Предварительно готовят: а) 50 мл 15 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 1 мл 1 %-ного раствора Аш-кислоты (см. синтез 7.1); в) раствор соли 2,5-диметоксианилина — фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Последо-

вательно при размешивании загружают 150 мл воды, 6,4 г 2,5-диметоксианилина, 6 мл 27,5 %-ной HCl, нагревают до 75—80°C и размешивают до полного растворения 2,5-диметоксианилина. Среда должна быть слабокислой по БК.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещают в баню со льдом. Загружают раствор хлорида бензолдиазония (VI), охлаждают до 0°C и при постоянном перемешивании добавляют по каплям за 30 мин раствор 2,5-диметоксианилина, предварительно охлажденный до 30—35°C, затем вливают 50 мл 15 %-ного раствора Na₂CO₃ до нейтральной реакции по БК и выдерживают при 5—6°C 10—15 мин. Концом азосочетания считают отсутствие хлорида бензолдиазония (проба на вытек с раствором Аш-кислоты). Реакционную массу размешивают 1 ч. Суспензию 2,5-диметокси-4-фенилазоанилина отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают и используют в сыром виде.

Хлорид 2,5-диметокси-4-фенилазобензолдиазония (VIII). Предварительно готовят 10 мл 30 %-ного раствора NaNO₂.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с термометром, мешалкой, капельной воронкой, помещают в баню со льдом. Загружают пасту 2,5-диметокси-4-фенилазоанилина (VII), 320 мл воды, размешивают 30 мин до образования однородной суспензии и вводят 20 мл 27,5 %-ной HCl. Смесь охлаждают до 0°C и медленно добавляют по каплям 10 мл 30 %-ного раствора NaNO₂, следя за расходом HNO₂ по ИКБ, реакция должна быть кислой по БК. Реакционную массу выдерживают при 6—7°C и размешивании 40 мин. Коричневый раствор хранят при 5—7°C и используют в тот же день.

4-(Фенилазо-2,5-диметоксифенилазо)-гидроксибензол (X). Предварительно готовят: а) раствор Аш-кислоты (см. 7.1); б) раствор хлорида бензолдиазония (VI).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают в баню. Загружают 100 мл воды, 8,8 г фенола, размешивают при 20—25°C до полного растворения последнего и вводят 12 г Na₂CO₃. В баню загружают лед, реакционную смесь охлаждают до 0°C и за 30 мин постепенно добавляют по каплям раствор хлорида 2,5-диметоксибензол-4-фенилдиазония (VIII). Температура не выше 7°C. Среда — слабощелочная по БЖБ (рН 8—8,5). Реакционную массу выдерживают 20—30 мин при 5—7°C. Концом азосочетания считают исчерпывание диазосоединения (проба на вытек с раствором Аш-кислоты) и азокомпоненты (проба на вытек с раствором хлорида бензолдиазония). Красно-коричневую суспензию красителя (X) отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с термометром и мешалкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают пасту красителя (X), 600 мл воды, размешивают до образования однородной суспензии, нагревают до 40—50°C, вводят 4 г Na₂CO₃. Нагревают до кипения и кипятят 15—20 мин до растворения

красителя, загружают 2,5 г активного угля, кипятят 10—15 мин. Раствор профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием при 70—80°C, промывают 40 мл горячей (90°C) воды. Фильтрат переносят в фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, закрепленный в кольце, постепенно подкисляют ≈ 3 мл конц. H_2SO_4 , смесь размешивают 30 мин. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 7 г ($\approx 65\%$). R_f 0,25 на силуфол (бутанол : пропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 1) (рис. 7.22, спектр поглощения в этаноле).

7.23. ПРЯМОЙ ЧЕРНЫЙ 2С

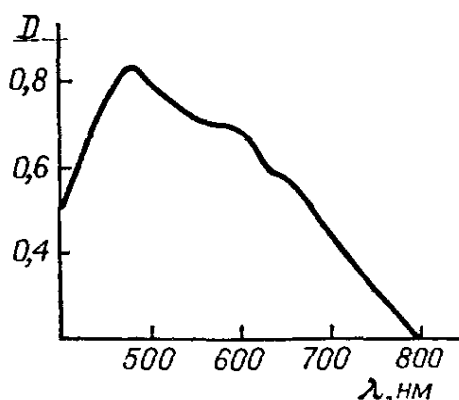


Рис. 7.23.

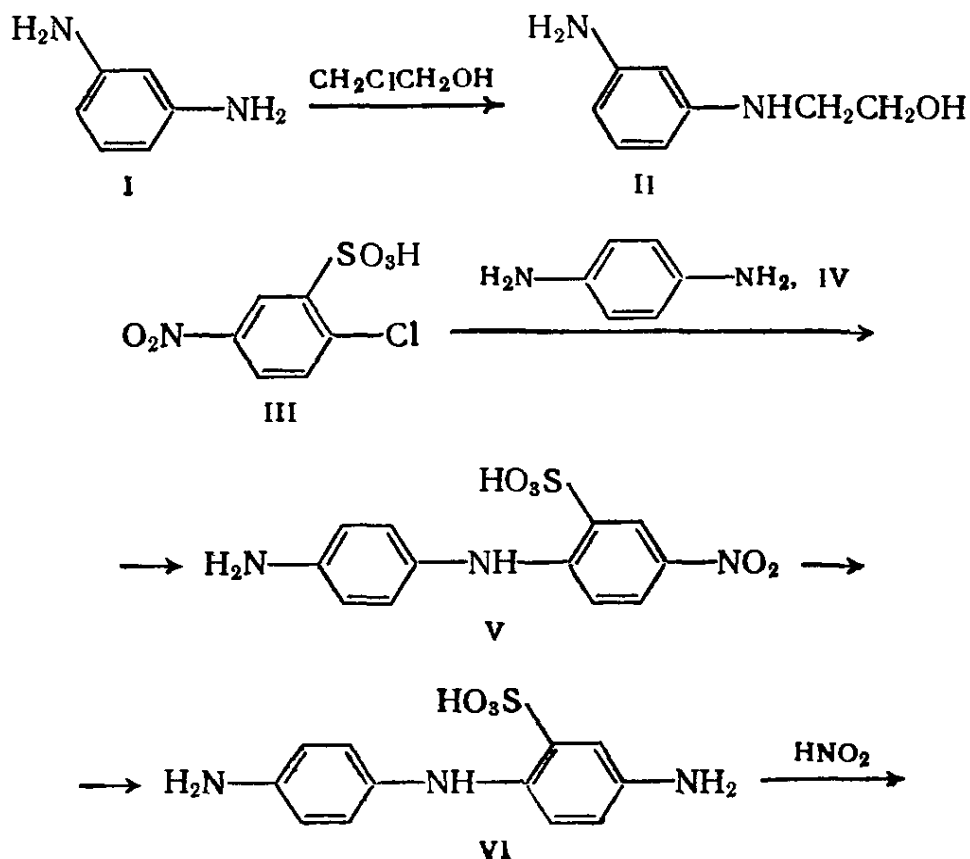
Тринатриевая соль бис 4,4'-[6-[2-амино-4-(2-гидроксиэтиламино)феилазо]-4-гидрокси-2-сульфонатафталин-3-азо] дифенил-2-сульфокислоты

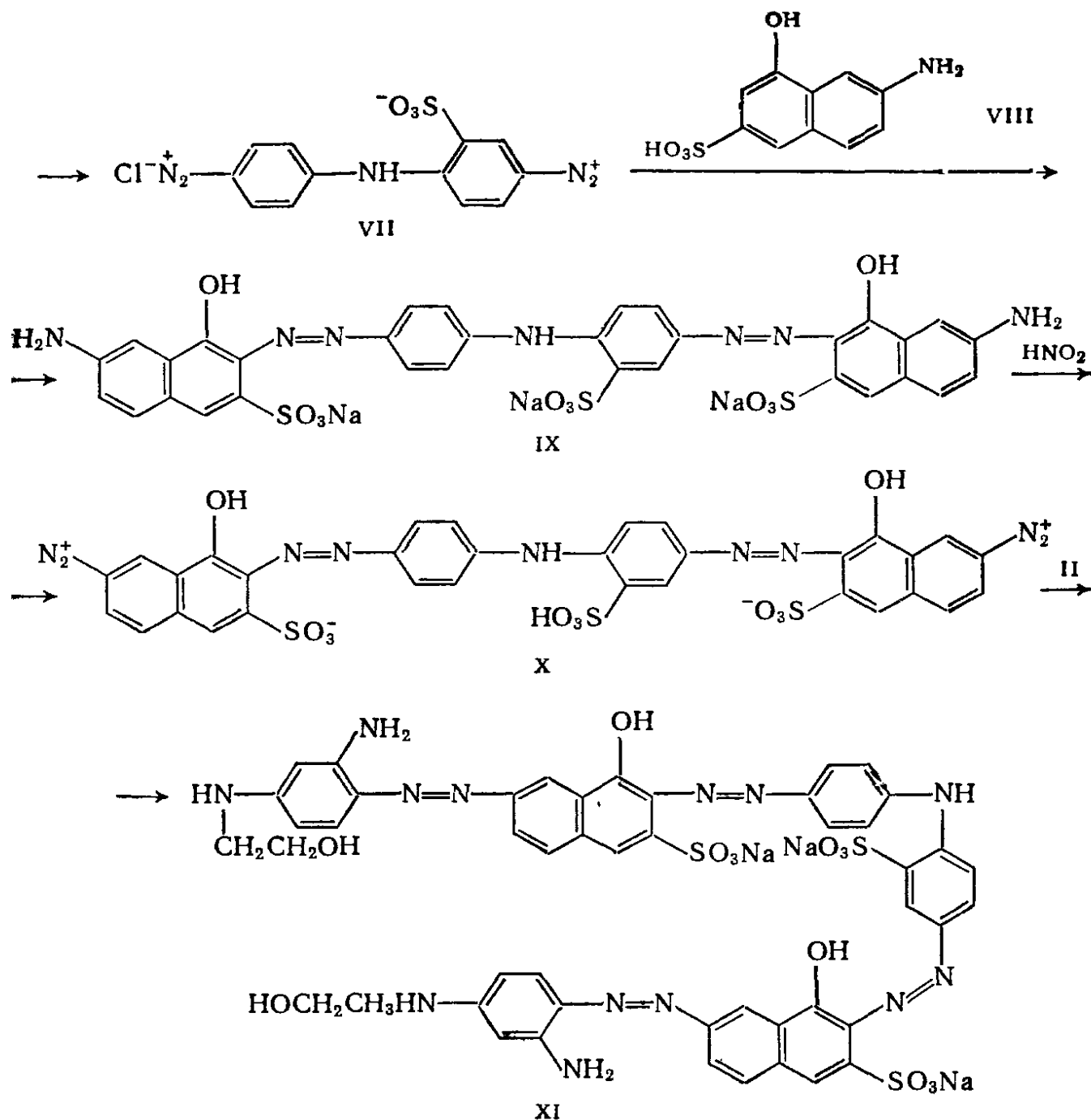


M 1172,09

Алкилирование, арилирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, диазотирование, азосочетание, диазотирование, азосочетание.

Черный порошок; в воде образует красновато-синий раствор, в конц. H_2SO_4 — темнo-фиолетовый; плохо растворяется в 10 %-ном NaOH; не растворяется в 40 % растворе NaOH. Применяется для крашения хлопчатобумажных, вязкозных материалов.





3-Амино-*N*-(2-гидроксиэтил)анилин (II). Предварительно готовят 130 мл 35 %-ного раствора этиленхлоргидрина.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 мл воды, 3,4 г 1,3-фенилендиамина, нагревают до 30—35 °С, размешивают до растворения. Затем вводят 2 мл 27,5 %-ного раствора HCl до слабокислой реакции по УБ (рН 5—6) и при перемешивании загружают раствор этиленхлоргидрина, нагревают до 90—95 °С и выдерживают, перемешивая, 4 ч при 90—95 °С. Полученный раствор используют в дальнейшем.

4'-Амино-4-нитродифениламин-2-сульфокислота (V). Предварительно готовят 10 мл 30 %-ного раствора Na₂CO₃.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, термометром, мешалкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 125 мл воды, 11,2 г 100 %-ной 5-нитро-2-хлорбензолсульфокислоты (см. синтез 6.5), нагревают до 40—45°C, размешивают 20 мин, вводят 5,4 г *n*-фенилендиамина, добавляют по каплям 30 % раствор Na_2CO_3 до щелочной реакции по БЖБ (≈ 5 мл), размешивают 15 мин, загружают 2 г MgO . Реакционную смесь нагревают до 95—97°C на кипящей водяной бане и выдерживают 8 ч при этой температуре и перемешивании. После выдержки реакцию массу нейтрализуют 50 %-ной H_2SO_4 до кислой реакции по БК.

4,4'-Диаминодифениламин-2-сульфокислота (VI). Предварительно готовят: а) 20 мл 30 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 5 мл 30 %-ного раствора NaHSO_3 .

Термостойкую круглодонную четырехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 10 г чугуновой стружки, 1 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до 90—100°C, выдерживают 15 мин, охлаждают до 40°C, вводят $1/2$ часть раствора нитросоединения (V) и медленно при перемешивании нагревают реакцию массу до 95—100°C. Затем за 1—1,5 ч добавляют по каплям оставшуюся часть нитросоединения, реакцию массу выдерживают, перемешивая, при 100°C 1 ч. Нейтрализуют 30 % раствором Na_2CO_3 (≈ 10 мл) до pH 9—10 по БЖБ. Реакционную массу в горячем состоянии профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают горячей (80—90°C) водой (порциями по ≈ 10 мл) до тех пор, пока в фильтрате при подкислении его не перестанет появляться муть (допустима лишь слабая опалесценция). Если фильтрат сильно окрашен, к нему прибавляют 2 мл 33 %-ного раствора NaHSO_3 .

Фильтрат с промывными водами загружают в закрепленный в кольцо фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой, установленный на электроплитке. Нагревают до 90—95°C и при размешивании добавляют по каплям 5 %-ную H_2SO_4 до pH 2—3 по БК, оставляют на ночь. Осадок при комнатной температуре отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают небольшим количеством воды (≈ 20 мл), отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в вакууме при 35—40°C.

Выход ≈ 8 г (≈ 80 %).

Хлорид 2-сульфонато-4,4'-дифениламинбисдiazония (VII). Предварительно готовят 7 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром, капельной мешалкой, помещают в баню. Загружают 4,2 г 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты, 60 мл воды, 7,0 мл 27,5 %-ной HCl . Реакционную смесь размешивают до образования однородной суспензии (20 мин), вносят в баню лед, смесь охлаждают до 5°C и добавляют по каплям 6,2 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Реакционную массу выдерживают,

перемешивая, 30 мин при 10—12°C. Реакционная масса должна быть постоянно кислой по БК и содержать избыток HNO_2 по ИКБ. Зеленовато-желтый раствор хранят при 10—12°C и используют в тот же день.

Тринатриевая соль 4,4'-бис(7-амино-1-гидрокси-3-сульфонатафталин-2-азо)дифениламин-2-сульфокислоты (IX). Предварительно готовят раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 6,8 г 2-амино-8-гидрокси-нафталин-6-сульфокислоты (Гамма-кислоты) (см. синтез 7.9), 40 мл воды, нагревают до 30—40°C, вводят небольшими порциями 2 г Na_2CO_3 до pH 8—8,5 по УБ и размешивают до полного растворения Гамма-кислоты (коричневый раствор). Заменяют водяную баню баней со льдом, охлаждают раствор до 10°C, загружают 6 г безводного Na_2CO_3 и добавляют по каплям охлажденный раствор диазосоединения (VII). Реакционную массу выдерживают 1 ч при 10—12°C и перемешивании. Во время выдержки реакционная масса должна быть слабощелочной по УБ (pH 8—9) и содержать избыток Гамма-кислоты (вытек с хлоридом 4-нитробензолдиазония дает розовое окрашивание). Синий осадок — бисазосоединение (IX).

4,4'-Бис(1-гидрокси-3-сульфонато-2-азонафталин-7-дiazоний)дифениламин-2-сульфокислота. Предварительно готовят: а) 50 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 500 мл, снабжают термометром и мешалкой, помещают в баню со льдом. Загружают суспензию бисазосоединения (IX), 21 мл 27,5 %-ной HCl , 50 мл воды. Реакционную массу охлаждают до 0°C и быстро (в один прием!) вводят 50 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Во время диазотирования должен быть избыток HNO_2 по ИКБ и HCl по БК. Массу, перемешивая, выдерживают 1 ч при 0—2°C. Синевато-черное бисдиазосоединение (X) в осадке, хранят при 0—2°C и используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO_2 разрушают ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Тринатриевая соль бис-4,4'-{6-[2-амино-4-(2-гидроксиэтил-амино)фенилазо]-4-гидрокси-2-сульфонатафталин-3-азо} дифениламин-2-сульфокислоты (XI). Предварительно готовят хлорид 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1),

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром и помещают в баню со льдом. Загружают раствор 3-амино-N-(2-гидроксиэтил)анилина (II), охлаждают до 0°C, вводят небольшими порциями 13 г безводного Na_2CO_3 . Смесь размешивают и загружают (в один прием!) суспензию бисдиазосоединения (X), реакционную массу выдерживают, перемешивая, 1 ч при 5°C. Среда должна быть постоянно щелочной БЖБ (pH 8—8,5) и содержать избыток 3-амино-N-(2-гидроксиэтил)анилина (II) (проба на вытек с хлоридом 4-нитробензолдиазония). Темный осадок краситель (XI). В суспензию красителя вводят 4 г NaCl ,

нагревают до 40°C, отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 14 г ($\approx 80\%$). R_f 0,6 на силуфоле (бутанол : хлороформ = 1 : 1) (рис. 7.23, спектр поглощения в воде).

7.24. ПРЯМОЙ КРАСНЫЙ СВЕТОПРОЧНЫЙ 2С

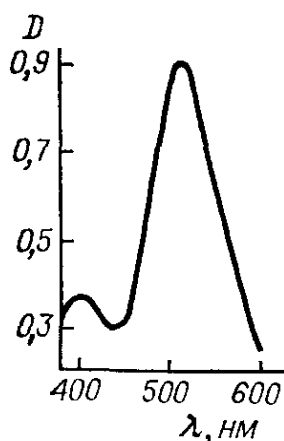


Рис. 7.24.

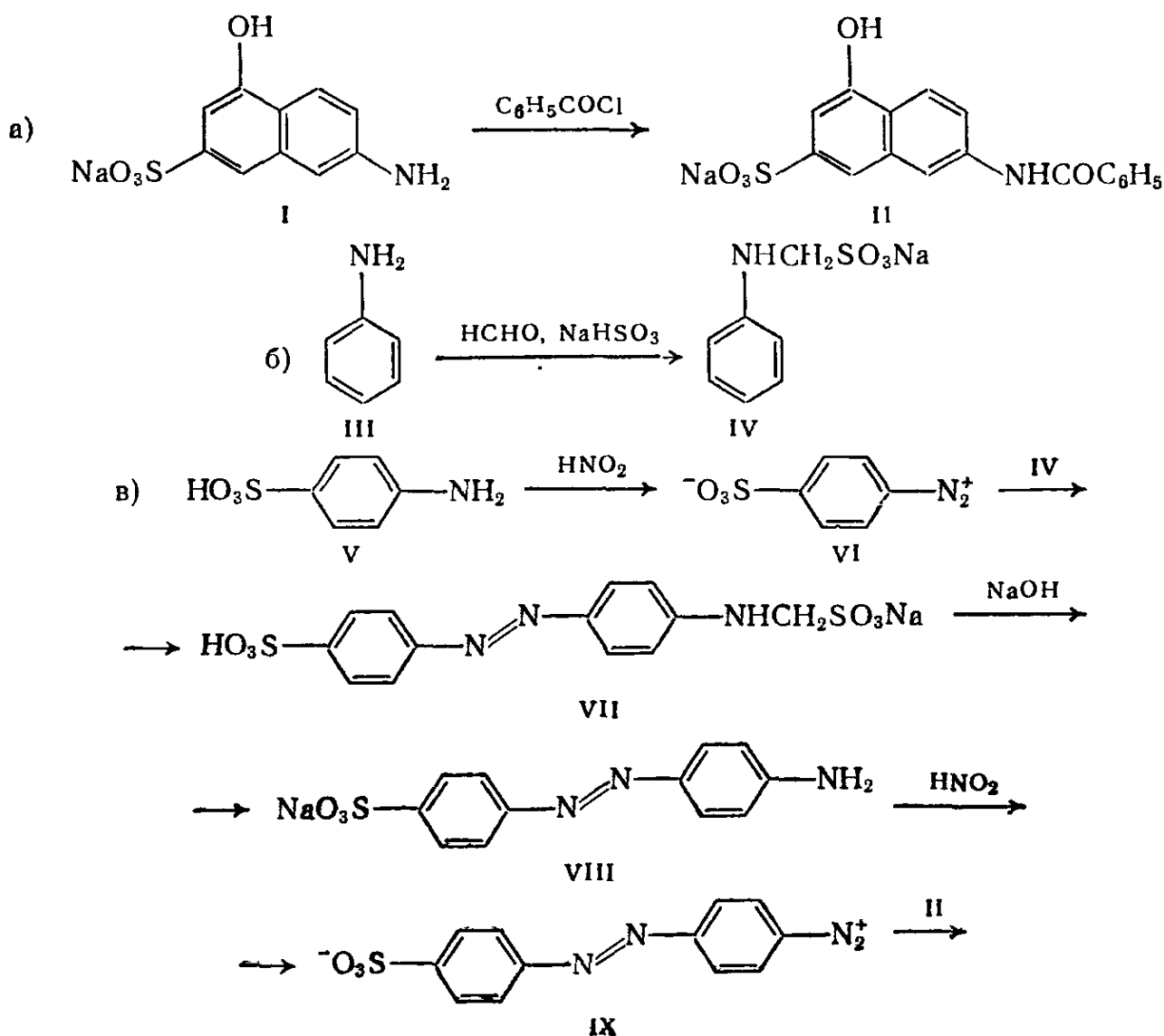
Динатриевая соль 1-гидрокси-6-бензоиламино-2-[4-(4-сульфonatoфенилазо)фенилазо]нафталин-3-сульфокислоты

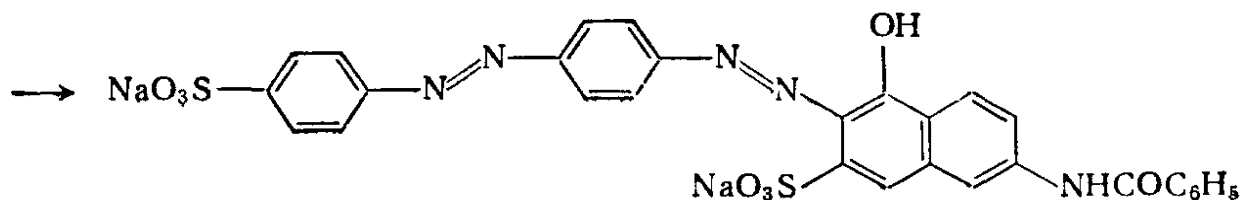
$C_{29}H_{19}N_5O_8S_2Na_2$

M 675,6

а) Бензоилирование; б) алкилирование; в) диазотирование, азосочетание, дезалкилирование, диазотирование, азосочетание.

Коричневый порошок; в воде и в 10 %-ном NaOH образует красный раствор, в конц. H_2SO_4 — красно-фиолетовый, при разбавлении выпадает светло-коричневый осадок; в конц. HNO_3 образует ярко-синий раствор, переходящий в красно-коричневый; плохо растворяется в этаноле; не растворяется в других органических растворителях, в 40 %-ном NaOH, в конц. HCl. Применяется для крашения целлюлозных волокон.





х

Натриевая соль 7-бензоиламино-4-гидроксинафталин-2-сульфо-кислоты(II). (бензоил-И-кислота). Предварительно готовят: а) 60 мл насыщенного раствора NaCl; б) 8 мл 42 %-ного раствора NaOH.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 100 мл воды и при перемешивании 29 г технической 50 %-ной 7-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфо-кислоты (И-кислоты). Массу нагревают до 35° и добавляют порциями 4,8 г Na₂CO₃. Загружают соду медленно (возможно вспенивание!). По окончании загрузки дают выдержку при размешивании 15—20 мин, при этом И-кислота переходит в раствор в виде натриевой соли(I). К полученному раствору добавляют 7,4 г ацетата натрия, 40 мл холодной воды и доводят температуру до 25°C. Затем в один прием при интенсивном перемешивании вносят 10,2 г бензоилхлорида. Массу размешивают 3 ч при 25—30°C, при той же температуре добавляют постепенно 6 мл 42 %-ного раствора NaOH до нейтральной реакции по УБ (рН ≈ 7) и после этого 50 г мелкокристаллического NaCl. Массу перемешивают при 25—30°C 1 ч и оставляют на ночь. На следующий день бензоил-И-кислоту(II) отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают на фильтре насыщенным раствором NaCl (3 раза по 20 мл), отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 60—80°C.

Выход ≈ 40 г 50 %-ной натриевой соли бензоил-И-кислоты (≈ 90 %). Порошок от серого до светло-коричневого.

Натриевая соль N-фениламинометансульфо-кислоты(IV). Предварительно готовят 50 мл насыщенного раствора NaCl.

Круглодонную трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 44 мл 38 %-ного раствора NaHSO₃ и затем при перемешивании за 3—5 мин 14,7 мл 37 %-ного раствора формалина — температура реакционной массы повышается до 50—60°C, нагревают до 65—70°C и размешивают 30 мин. Температуру снижают до 50—55°C и добавляют за 3—5 мин 18 мл анилина (см. синтез 1.1). Дают выдержку 2 ч при 50—60°C, при этом постепенно выделяются кристаллы фениламинометансульфо-кислоты. Смесь охлаждают до 20°C и оставляют на ночь. На следующий день разбавляют 16 мл воды, добавляют 14 г мелкокристаллического NaCl и после перемешивания в течение 10—15 мин постепенно загружают 19 мл насыщенного

раствора NaCl. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре двумя порциями по 13 мл насыщенного раствора NaCl. Пасту, содержащую 50 % натриевой соли фениламинометансульфокислоты, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход 36,3 г. Светло-желтый порошок. R_f 0,34 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$); в азосочетании можно использовать непосредственно пасту соединения (IV), хранить непродолжительное время в банке с притертой пробкой.

4-Сульфонатобензолдиазоний (VI). Предварительно готовят 20 мл 40 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в водяную баню. Загружают 130 мл воды и при перемешивании 18 г сульфаниловой кислоты (V) (см. синтез 7.8), 4,2 г NaOH. Раствор охлаждают до 8—13°C, внося в баню лед и быстро добавляют при интенсивном размешивании 26 мл конц. HCl. Суспензию перемешивают 10 мин и затем при 17—20°C за 2—3 мин приливают 15,8 мл 40 %-ного раствора NaNO_2 . Температура реакционной массы не должна превышать 22°C. В конце диазотирования реакция должна быть кислой по БК. Проба по ИКБ на небольшой избыток HNO_2 должна быть положительна. Суспензию сульфонатобензолдиазония (VI) охлаждают до 10°C в ледяной бане и используют сразу на стадии азосочетания. Непосредственно перед азосочетанием бесцветную суспензию обрабатывают $\approx 3,5$ г ацетата натрия для удаления избытка HCl до слабокислой реакции по БК (фиолетовое окрашивание).

4-Аминоазобензол-4'-сульфокислота (VIII). Предварительно готовят: а) 30 мл 42 %-ного раствора NaOH; б) содовый раствор Аш-кислоты; в) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1).

Круглодонную трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой и помещают в водяную баню. Загружают 125 мл воды, 35 г натриевой соли фениламинометансульфокислоты (IV) и 14,2 г NaHCO_3 . Смесь размешивают 5—10 мин до полного растворения, охлаждают до 10—15°C, помещая в баню лед, и затем добавляют постепенно суспензию диазосоединения (VI). В процессе азосочетания реакция должна быть слабощелочной по УБ (pH 8) и не наблюдаться покраснения раствора. Если через 15—20 мин после приливания всего соединения (VI) в пробе на вытек (с предварительным высаливанием раствора) обнаруживается избыток диазосоединения (проба с содовым раствором Аш-кислоты), то в реакционную колбу добавляют 1—2 г оставшейся неиспользованной пасты натриевой соли фениламинометансульфокислоты, предварительно растворенной в небольшом количестве воды с добавкой NaHCO_3 . Реакционную массу перемешивают 1 ч при 17—20°C. Конец реакции

определяют по отсутствию в высолённой пробе окрашивания с содовым раствором Аш-кислоты (проба на вытек), при этом реакционная масса должна содержать незначительный избыток фенил-амниометансульфокислоты (проба на вытек с раствором 4-нитробензолдиазония).

Образовавшаяся желтая натриевая соль азосоединения(VII) выпадает в осадок. К реакционной массе добавляют при перемешивании 30 мл 42 %-ного раствора NaOH и выдерживают 30 мин. Водяную баню заменяют газовой горелкой с асбестовой сеткой и быстро нагревают содержимое колбы до 100—105 °С. Наблюдается сильное вспенивание. Реакционную массу размешивают 2 ч при 100 °С. Коричневато-желтую суспензию охлаждают до 20 °С и постепенно добавляют к ней 50 мл конц. HCl до слабокислой реакции по УБ, pH $\approx$ 6 (осторожно, вспенивание!). Затем приливают 5 мл конц. уксусной кислоты до pH 5 по УБ и перемешивают 2 ч при 20—25 °С. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают, промывают на фильтре 50 мл воды с добавкой 1,5 мл конц. уксусной кислоты, переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60 °С.

Выход $\approx$ 14 г (58 %). R_f 0,73 на силифоле (пропанол).

4-(4-Сульфonatoфенилазо)бензолдиазоний(IX). Предварительно готовят 10 мл 30 %-ного раствора NaNO₂.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 70 мл воды, 10 г аминоазобензолсульфокислоты(VIII) и нагревают при перемешивании и 30—32 °С до образования однородной суспензии. К ней добавляют 6,3 мл конц. HCl и затем за 1—2 мин при интенсивном размешивании приливают из капельной воронки 8-мл 30 %-ного раствора NaNO₂, следя за тем, чтобы из реакционной массы не происходило выделение оксидов азота. Если это наблюдается, скорость подачи NaNO₂ уменьшают. Температура диазотирования не должна превышать 30—35 °С. В процессе реакции суспензия становится бледно-желтой. Перемешивают 2—3 ч, при этом следят за тем, чтобы присутствовал избыток HNO₂ по ИКБ и минеральной кислоты по БК. После окончания выдержки с контролем по ИКБ осторожно разрушают избыток HNO₂, добавляя небольшими порциями $\approx$ 20 мг кристаллической NH₂SO₃H. Суспензию диазосоединения сразу используют в азосочетании, предварительно охладив ее до 15 °С.

Динатриевая соль 1-гидрокси-6-бензоиламино-2-[4-(4-сульфonatoфенилазо)фенилазо]нафталин-3-сульфокислоты(X). Предварительно готовят: а) 20 мл 10 %-ного раствора Na₂CO₃; б) 10 мл 4 %-ного раствора NaOH; в) содовый раствор Аш-кислоты; г) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 750 мл с мешалкой, термометром и помещают в пустую баню с электрообогревом. Загружают 110 мл воды и 25 г 50 %-ной бензоил-И-кислоты(II). В баню заливают горячую воду и смесь нагревают при перемешивании до 90 °С, чтобы растворить азосоставляющую. Отключают

электрообогрев, горячую воду в бане заменяют холодной и загружают в реакционный стакан 230 г измельченного льда, температура раствора при этом снижается до 15 °С. К нему добавляют 7,7 г тригидрата ацетата натрия, размешивают 3—5 мин и затем быстро (непрерывной струей!) приливают охлажденную до 15 °С суспензию (IX). Реакция смеси должна быть все время кислой по УБ (рН 3—4), а температура не превышать 19 °С. Перемешивают 2—3 ч и проверяют наличие избытка бензил-И-кислоты. Пробу раствора разбавляют в соотношении 1 : 1 4 % раствором NaOH и осаждают краситель добавлением нескольких капель ДЦУ до получения бесцветного вытека на фильтровальной бумажке. После этого проводят пробу на вытек с раствором 4-нитробензолдиазония. Окрашивание в месте слияния вытеков свидетельствует о наличии азосоставляющей (II) в реакционной массе. Одновременно с пробой на азосоставляющую убеждаются в отсутствии в растворе красителя непрореагировавшей диазосоставляющей (IX) (проба на вытек с содовым раствором Аш-кислоты). Если пробы положительны, к содержимому стакана добавляют 16,7 мл 10 %-ного раствора Na₂CO₃ до слабощелочной реакции по УБ (рН 8) и нагревают до 70 °С. Затем при перемешивании загружают 56 г мелкокристаллического NaCl для высаливания красителя и выдерживают, не прекращая перемешивания, при 65—70 °С 1 ч. В конце выдержки вытек пробы на фильтровальной бумаге должен быть желто-коричневым. В случае ярко-красного окрашивания следует дополнительно добавить NaCl. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием и тщательно отжимают на фильтре. Получают ≈ 53 г пасты с влажностью ≈ 60 %. Краситель сушат в сушильном шкафу при 60 °С.

Выход (на 100 % краситель) ≈ 21 г (≈ 90 %). R_f 0,53 на силиуфоле (пропанол : конц. NH₄OH = 2 : 1); R_f 0,48 (бутилацетат : пиридин : вода = 5 : 5 : 2) (рис. 7.24, спектр поглощения в воде).

7.25. ХРОМОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ

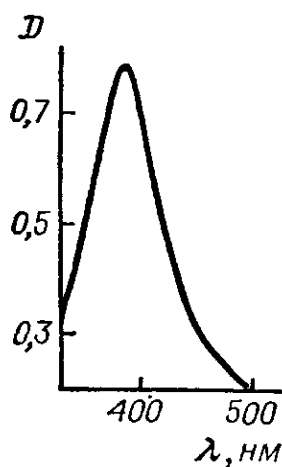


Рис. 7.25.

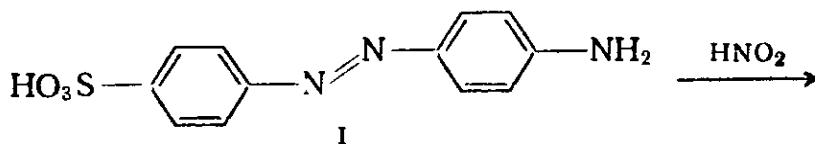
Динатриевая соль 2-гидрокси-5-[4-(4-сульфоатофенилазо)фенилазо]бензойной кислоты

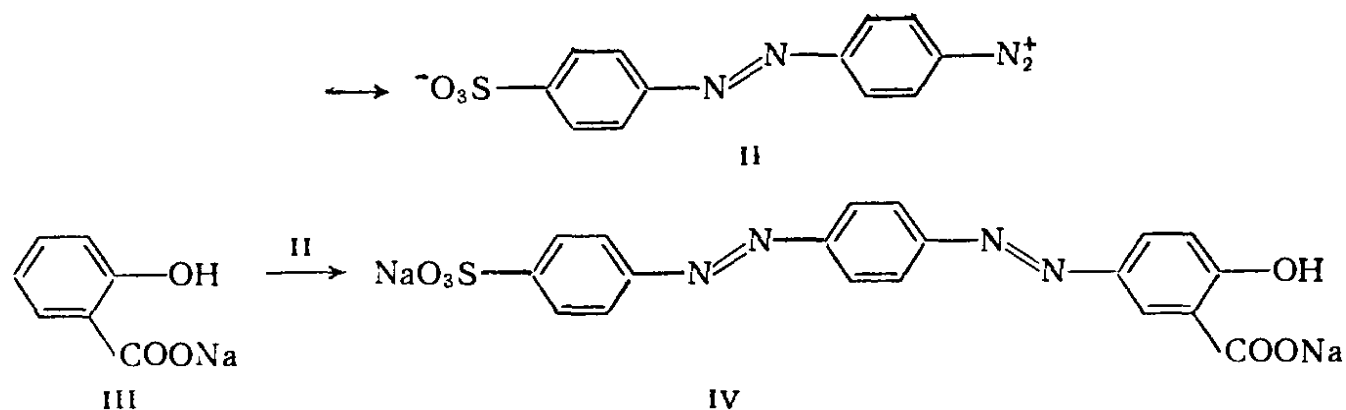


M 470,4

Диазотирование, азосочетание.

Светло-коричневый порошок; в воде и в 10 %-ном NaOH образует оранжевый раствор, в конц. H₂SO₄ малиновый, при разбавлении переходящий в светло-оранжевый; в конц. HCl образует фиолетовый раствор, плохо растворяется в этаноле, ацетоне; не растворяется в 40 %-ном NaOH. Применяется для протравного крашения шерстяной пряжи и ткани, для набивки шелковых тканей по хромовой протраве и для крашения кожи.





Динатриевая соль 2-гидрокси-5-[4-(4-сульфонатофенилазо)фенилазо]бензойной кислоты (IV). Предварительно готовят: а) 4-(4-сульфонатофенилазо)бензолдиазоний (II) (см. синтез 7.25) из 15 г амина (I); диазосоединение используют в азосочетании свежеприготовленным; б) 10 мл 40 %-ного NaOH; в) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1); г) 10 мл 5—10 %-ного раствора FeCl₃ для проведения проб.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в пустую баню. Загружают 70 мл воды и растворяют в ней при перемешивании 5 г NaOH. Затем добавляют 7,3 г салициловой кислоты и размешивают до образования раствора. Проверяют реакцию среды по УБ (pH ≥ 10) и охлаждают до 2°C, помещая в баню смесь измельченного льда с поваренной солью. При этой температуре и интенсивном перемешивании приливают тонкой струей охлажденную до 2°C суспензию 4-(4-сульфонатофенилазо)бензолдиазония (II) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 3°C. Реакционная среда должна быть все время щелочной по УБ (pH ≥ 8), в случае закисления массы добавляют немного раствора 40 %-ного NaOH. Реакционную массу размешивают 2—3 ч при 2—3°C, проверяя периодически pH по УБ. Затем проводят пробу на конец азосочетания (проба на вытек с содовым раствором Аш-кислоты; отсутствие окрашивания). В конце реакции в массе должен присутствовать небольшой избыток салициловой кислоты (проба на вытек с раствором FeCl₃, грязно-фиолетовое окрашивание).

Для осаждения красителя из раствора удаляют внешнее охлаждение, реакционную массу подкисляют конц. HCl (≈ 5 мл) до pH 3 по УБ, добавляют 25 г мелкокристаллического NaCl и перемешивают 0,5 ч. Полноту осаждения красителя проверяют пробой на фильтровальной бумаге: бесцветный или слабоокрашенный вытек. Светло-коричневый краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок тщательно отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 60°C.

Выход ≈ 20 г (≈ 85 %). R_f 0,54 на силуфол (пропанол : конц. NH₄OH = 6 : 3), 0,50 (бутилацетат : пиридин : вода = 5 : 5 : 2) (рис. 7.25, спектр поглощения в воде).

7.26. ПРЯМОЙ ОРАНЖЕВЫЙ СВЕТОПРОЧНЫЙ 2Ж

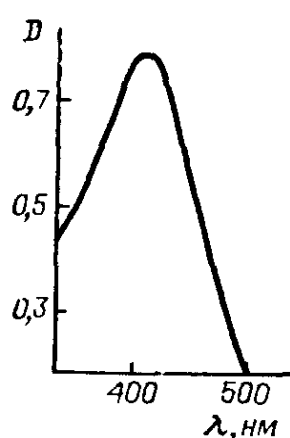


Рис. 7.26

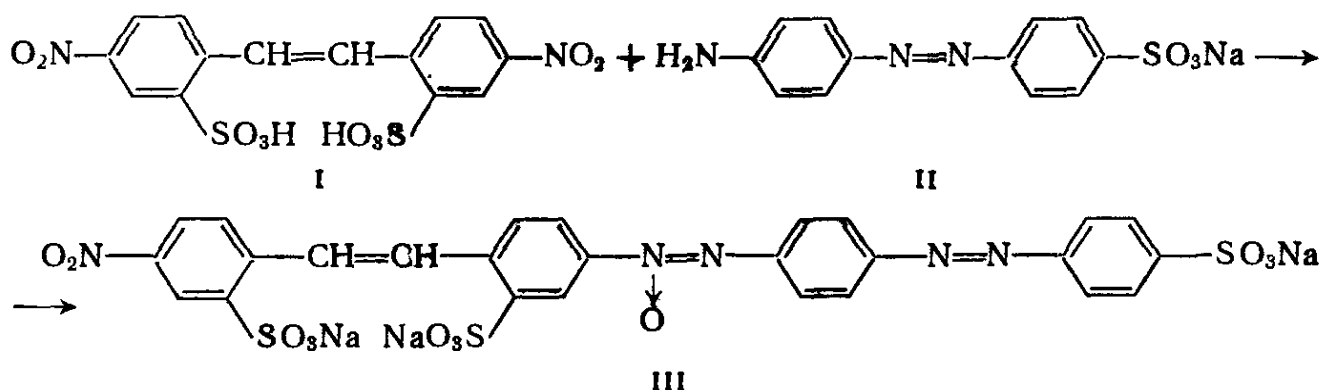
Тринатриевая соль 4-[2-(4-нитро-2-сульфофенил)винил]-3-сульфо-4'-(4-сульфофенилазо)-N,O,N-азоксибензол

$C_{26}H_{16}N_5O_{12}S_3Na_3$

$M 755,6$

Конденсация.

Красно-коричневый порошок; в воде образует золотисто-оранжевый раствор, в конц. H_2SO_4 — темно-синий, при разбавлении переходящий в золотисто-желтый, в конц. HCl выпадает желто-оранжевый осадок, в конц. $NaOH$ — кирпично-оранжевый; плохо растворяется в этаноле. Применяется для крашения хлопчатобумажного, штапельного волокна, натурального шелка и бумаги. Обладает большой светостойкостью и сродством к волокну.



Тринатриевая соль 4-[2-(4-нитро-2-сульфофенил)винил]-3-сульфо-4'-(4-сульфофенилазо)-N,O,N-азоксибензол (III). Предварительно готовят: а) 12 мл 40 %-ного раствора $NaOH$; б) 9 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора $NaOCl$ — получают разбавлением более концентрированного раствора, (см. синтез 2.6).

Трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают при перемешивании 160 мл воды, 5 г натриевой соли 4-аминоазобензол-4'-сульфокислоты (II) (см. синтез 7.25) и 7,3 г динатриевой соли 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (I) (см. синтез 7.19), размешивают 20—30 мин при 20—25 °С и затем повышают температуру до 90—95 °С. При этой температуре добавляют 12 мл 40 %-ного раствора $NaOH$ и нагревают до кипения. Дают выдержку 3—4 ч, охлаждают до 75—80 °С и приливают 2 мл 37 %-ного раствора формалина. Перемешивают при 75—80 °С 2 ч, нейтрализуют конц. HCl (≈ 8 мл) до слабощелочной реакции по УБ (рН 8). Для создания буферной среды добавляют 0,6 г $NaHCO_3$, затем приливают 9 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора $NaOCl$ и выдерживают 2 ч при 75—80 °С. После окончания выдержки (не снижая температуры!) загружают 40 г $NaCl$ и перемешивают 1 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждают до 20—25 °С и отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. Пасту красителя тщательно отжимают на фильтре, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 100—110 °С.

Выход ≈ 12 г. Хроматограмма на силуфол: два основных пятна с R_f 0,40, 0,42 и одно слабое пятно с R_f 0,25 (пропанол : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 2 : 1$) (рис. 7.26, спектр поглощения в воде).

7.27. КИСЛОТНЫЙ КОРИЧНЕВЫЙ М ДЛЯ КОЖИ

Натриевая соль 2-(3-амино-4-нитрофенилазо)-3-оксидо-4-(2-оксидо-5-сульфонатофенилазо)гидроксibenзолаквaме-ди(II)

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{O}_9\text{SCuNa}$

M 575,9

а) Сульфирование, нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, диазотирование; б) ацетилирование, нитрование, деацетилирование, диазотирование; в) азосочетание, комплексообразование с гидроксильрованием, азосочетание.

Темно-коричневый порошок; в воде образует коричневый раствор, в конц. HCl и конц. H_2SO_4 — желто-коричневый, в 10 %-ном NaOH — коричневый; не растворяется в 40 %-ном NaOH . Применяется для крашения лицевых хромовых кож.

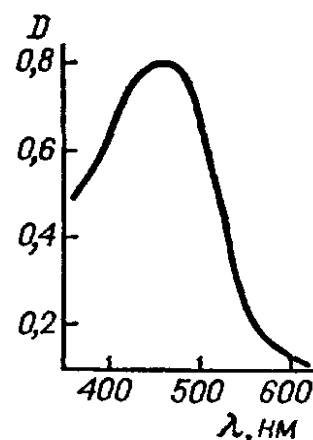
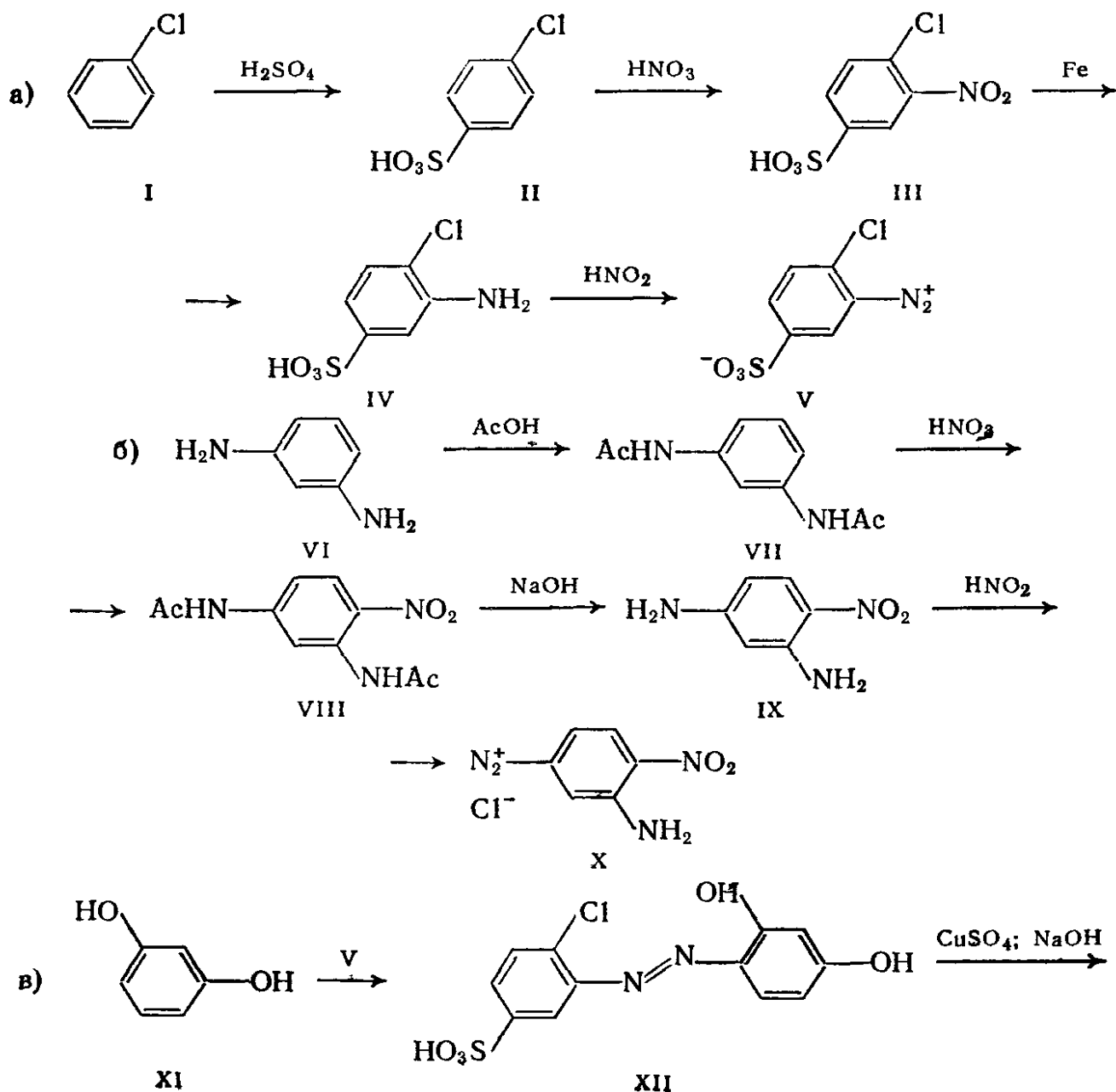
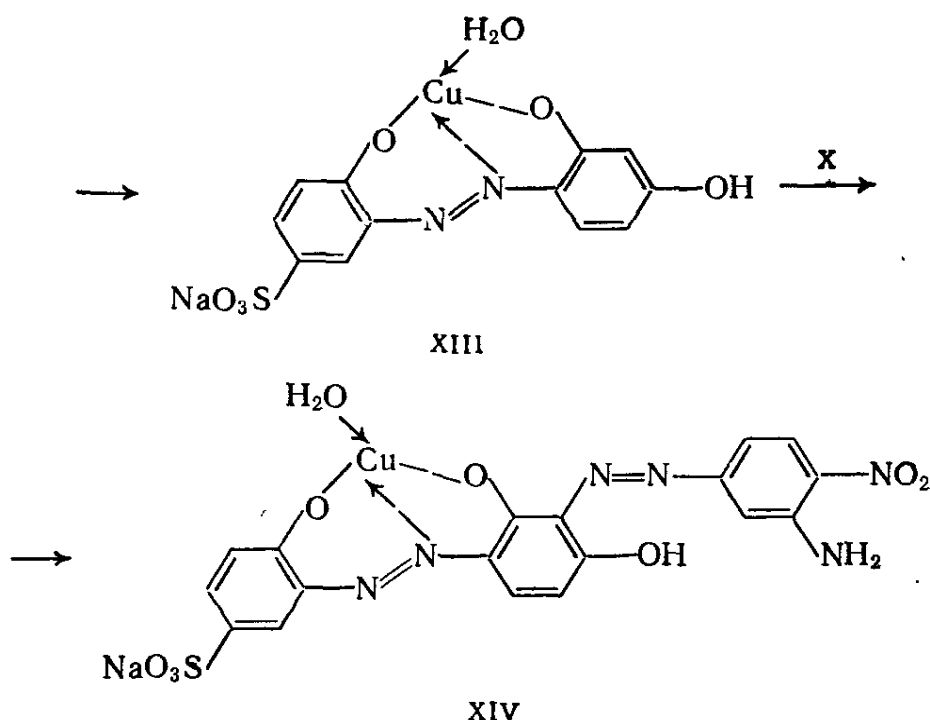


Рис. 7.27.





3-Нитро-4-хлорбензолсульфокислота (III). Предварительно готовят: а) 50 мл 20 %-ного раствора NaCl; б) 100 мл насыщенного раствора NaCl.

Трехгорлую круглодонную колбу на 100 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 12 мл конц. H_2SO_4 и 6,7 мл 60 %-ного олеума. Затем при перемешивании добавляют за 10—15 мин по каплям 10,1 мл хлорбензола (I), так, чтобы температура не поднималась выше 70°C . Затем водяную баню нагревают до кипения и выдерживают реакционную массу при перемешивании до тех пор, пока при размешивании пробы водой не прекратится выделение маслянистых капель, а разбавленная проба реакционной массы при кипячении в пробирке не перестанет пахнуть хлорбензолом. Для завершения сульфирования обычно требуется ≈ 2 ч. При этом, как правило, не получается совершенно прозрачного раствора после разбавления пробы водой, вследствие образования незначительных количеств побочного 4,4'-дихлордифенилсульфона, который выделяется уже не в виде масла, а в виде хлопьев. Реакционную массу охлаждают до 15°C и добавляют по каплям за 10—15 мин при перемешивании и внешнем охлаждении льдом 4,3 мл дымящей HNO_3 (ρ 1,52). Добавление ведут с такой скоростью, чтобы температура в колбе находилась в пределах 15 — 20°C . Удаляют внешнее охлаждение и дают выдержку при перемешивании и комнатной температуре 2—3 ч. Часть образовавшейся нитрохлорбензолсульфокислоты выпадает в осадок. Колбу с реакционной массой помещают в ледяную баню и загружают при размешивании 50 г измельченного льда.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в баню с холодной водой. Загружают 100 мл насыщенного раствора NaCl и при перемешивании

приливают суспензию нитрохлорбензолсульфокислоты, размешивают 20—30 мин при 18—20°C и фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, отжимают на фильтре, промывают 2—3 раза 20 % раствором NaCl (порциями по 10—15 мл), переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при 60°C.

Выход ≈ 22 г (≈ 75 %). Светло-серый порошок; R_f 0,62 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$).

3-Амино-4-хлорбензолсульфокислота (2-хлорметаниловая кислота) (IV). Предварительно растворяют в конической колбе на 500 мл 20 г натриевой соли 3-нитро-4-хлорбензолсульфокислоты (III) в 200 мл воды и к полученному раствору добавляют 1 мл конц. H_2SO_4 .

Круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой устанавливают на асбестовую сетку с газовой горелкой. Загружают 25 г чугуновой стружки, 50 мл раствора натриевой соли нитрохлорбензолсульфокислоты и смесь нагревают при перемешивании до кипения. В течение 30 мин приливают из капельной воронки порциями оставшуюся часть раствора нитрохлорбензолсульфокислоты, поддерживая реакцию в состоянии кипения и кипятят 1 ч. Конец реакции определяют по отсутствию окраски вытека капли пробы, нанесенной на фильтровальную бумагу. После окончания восстановления к массе добавляют постепенно кристаллический Na_2CO_3 (ориентировочно 10 г) до щелочной реакции по УБ (рН 9—10) (осторожно, вспенивание!) и отрицательной реакции на ионы железа с раствором Na_2S (проба на вытек). Железный шлак отфильтровывают и промывают три раза на фильтре горячей водой по 20 мл. Фильтрат и промывные воды объединяют, помещают в фарфоровую чашку и упаривают на кипящей водяной бане до 50—60 мл. Суспензию подкисляют конц. HCl (ориентировочно 10 мл) до кислой реакции по БК и отфильтровывают осадок 2-хлорметаниловой кислоты с отсасыванием, отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат при 60°C.

Выход 11,2 г (80 %). Светло-серый порошок; R_f 0,38 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : конц. $\text{NH}_4\text{OH} = 10 : 5 : 4 : 1$), 0,77 (этанол).

5-Сульфonato-2-хлорбензолдiazоний (V). Предварительно готовят 12 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 375 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают 75 мл воды и при перемешивании 10,4 г 2-хлорметаниловой кислоты. К однородной суспензии постепенно добавляют примерно 5,3 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по УБ (рН 8) (осторожно, вспенивание!) и полного растворения 2-хлорметаниловой кислоты. Вносят 18 мл конц. HCl , вливают в баню ледяную воду и охлаждают реакцию до 10°C. При интенсивном перемешивании приливают из капельной воронки почти весь раствор ($\frac{3}{4}$ объема) NaNO_2 . Остальное количество добавляют по каплям, контролируя диазотирование по ИКБ. Температура реакцион-

ной смеси не должна превышать 15°C. Массу выдерживают при перемешивании и 15—20°C, 1—1,5 ч. Наличие небольшого избытка HNO_2 определяют по ИКБ, среда должна быть кислой по БК. В образовавшемся желтовато-коричневом растворе допускается небольшой осадок. Раствор диазосоединения используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием из раствора удаляют избыток HNO_2 , разрушая ее небольшим количеством $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; контроль по ИКБ.

3-(2,4-Дигидроксифенилазо)-4-хлорбензолсульфокислота (XII). Предварительно готовят: а) раствор 5,6 г резорцина (XI) в 70 мл воды; б) 15 мл 40 %-ного раствора NaOH ; в) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1); г) раствор хлорида бензолдиазония (см. синтез 7.12).

К раствору диазосоединения (V) при перемешивании и 15—20°C прибавляют охлажденный до 10—12°C раствор резорцина; смесь должна иметь кислую реакцию по БК.

Через 5 мин при интенсивном перемешивании и 15—18°C приливают из капельной воронки за 10—15 мин 40 % раствор NaOH до нейтральной реакции по УБ, охлаждая реакционную массу холодной водой. Дают выдержку при 20°C и определяют конец реакции по отсутствию диазосоединения (проба на вытек с Аш-кислотой, отсутствие малинового окрашивания). В реакционной смеси должен присутствовать избыток резорцина (проба на вытек с раствором хлорида бензолдиазония). Ярко-оранжевую суспензию красителя (XII) подкисляют конц. HCl до слабокислой реакции по БК (фиолетовое окрашивание) и добавляют 50 г мелкокристаллического NaCl , перемешивают 1,5 ч, при этом происходит полное растворение NaCl и высаливание азокрасителя. Вытек на фильтровальной бумаге должен быть светло-желтым. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок отжимают на фильтре, получают 60 г пасты.

Выход (на сухой краситель) 16 г (96 %). Всю пасту без высушивания используют на следующей стадии.

Натриевая соль 3-оксидо-4-(2-оксидо-5-сульфонатофенилазо)-гидроксibenзолаквамедь (II) (XIII). Предварительно готовят 35 мл 40 %-ного раствора NaOH .

Трехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают в глицериновую баню с электрообогревом. Загружают 115 мл воды и при перемешивании добавляют 60 г пасты моноазокрасителя (XII). После образования однородной суспензии ее нагревают до 60°C и при этой температуре приливают 32,2 мл 40 %-ного раствора NaOH до щелочной реакции по БКБ. Перемешивание продолжают 15—20 мин до растворения моноазокрасителя и образования красно-коричневого раствора. Добавляют 13 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нагревают массу до 95°C и размешивают при этой температуре 5 ч. Содержимому колбы дают самопроизвольно охладиться до 60°C, при этом медный комплекс азокрасителя (XIII) находится

В темно-коричневом растворе. При 60°C приливают 50 мл вдвое разбавленной HCl до слабокислой реакции по БК (pH 2). Для высаливания медного комплекса азокрасителя добавляют 50 г мелкокристаллического NaCl и размешивают 1 ч. Из образовавшейся кирпично-красной суспензии берут пробу на вытек, которая должна быть слабо окрашена в красно-коричневый цвет. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок отжимают на фильтре.

Выход пасты ≈ 60 г или ≈ 15 г 100 %-ного красителя (XIII) (≈ 80 %). Пасту используют без высушивания на последующей стадии получения конечного красителя (XIV).

1,3-Бис(ацетамино)бензол(VII). Предварительно готовят 10 мл хлорида бензолдиазония для проведения проб (см. синтез 7.12).

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 30 мл воды, 15 г 1,3-фенилендиамина(VI) и нагревают при перемешивании до 80°C. Выдерживают при этой температуре 10—15 мин до образования однородной смеси. Затем удаляют внешний обогрев и при интенсивном размешивании приливают (по каплям!) 26 мл уксусного ангидрида с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 100—102°C. Дают выдержку при 100—102°C 30 мин. Конец реакции определяют по качественной пробе на вытек на фильтровальной бумаге со свежеприготовленным раствором хлорида бензолдиазония. В случае отсутствия окрашивания в месте слияния вытеков (положительная проба) обогрев реакционной массы прекращают, приливают 110 мл воды и охлаждают до 20°C. Суспензию 1,3-бис(ацетамино)бензола(VII) отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают на фильтре холодной водой до почти нейтральных промывных вод (pH 6—7), отжимают, переносят в чашку Петри и сушат при 80—90° в сушильном шкафу.

Выход 22,5 г (84,2 %). Т. пл. 188—190°C.

1,3-Бис(ацетамино)-4-нитробензол(VIII). Предварительно готовят: а) нитрующую смесь из 2,1 мл 36,5 %-ной H₂SO₄ и 3,5 мл дымящей HNO₃ (ρ 1,52); б) 30 мин моногидрата.

Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню, загружают 29 мл моногидрата, охлаждают до 5°C и при перемешивании добавляют небольшими порциями 15 г 1,3-бис(ацетамино)бензола(VII) с такой скоростью, чтобы температура не была выше 5°C (≈ 1 ч). После загрузки перемешивают 20—30 мин до образования однородного раствора и охлаждают до 0—1°C, добавляя в ледяную баню поваренную соль. Затем постепенно приливают (по каплям!) нитрующую смесь, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 2°C. После этого дают выдержку, не прекращая перемешивания, 3 ч.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 750 мл с мешалкой и термометром. Загружают 150 мл холодной воды, 200 г

измельченного льда и затем постепенно при перемешивании нитро-массу так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25 °С. К образовавшейся суспензии приливают 100 мл ледяной воды и перемешивают 15—20 мин. Затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре и переносят в тот же фарфоровый стакан. К осадку добавляют 300 мл холодной воды и перемешивают до образования однородной суспензии 10—15 мин. Затем ее отфильтровывают, на фильтре промывают ледяной водой (порциями по 20—30 мл) до слабокислой реакции промывных вод по УБ (рН 4—5), отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат при 60—80 °С в сушильном шкафу.

Выход 17,5 г (93,5 %). Светло-желтый порошок; т. пл. 246 °С; хорошо растворяется в ледяной уксусной кислоте; плохо растворяется в этаноле, эфире, в холодной воде.

1,3-Диамино-4-нитробензол(4-нитро-1,3-фенилендиамин)(IX). Круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 150 мл воды, 6,3 г NaOH и нагревают при перемешивании до 80 °С. При этой температуре и интенсивном размешивании за 15—20 мин порциями добавляют 13,8 г 1,3-бис-(ацетамин)-4-нитробензола(VIII), нагревают до 90 °С и выдерживают 3 ч. После окончания выдержки температуру медленно в течение 1,5—2 ч снижают до 20—25 °С и перемешивают еще 2 ч при комнатной температуре. Постепенное снижение температуры и выдержка необходимы для формирования легко отфильтровываемых кристаллов 1,3-диамино-4-нитробензола. Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок промывают на фильтре холодной водой (порциями по 20—30 мл) до нейтральной реакции промывных вод по БЖБ (рН ≈ 8,5). Продукт тщательно отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат при 50—60 °С в вакуум-сушильном шкафу.

Выход ≈ 7 г (≈ 80 %). Кристаллический порошок от желтого до коричневого цвета; т. пл. 157—158 °С, после кристаллизации из воды желтовато-красные с голубоватым блеском призмы, т. пл. 161 °С; хорошо растворяется в этаноле, бензоле, эфире; плохо растворяется в воде.

Хлорид 3-амино-4-нитробензолдиазония(X). Предварительно в реакционном сосуде готовят раствор NaNO₂ — закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в баню со смесью льда и поваренной соли; загружают 50 мл холодной воды и 1,75 г NaNO₂, перемешивают до растворения и охлаждают до 0—2 °С.

Трехгорлую круглодонную колбу на 200 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 70 мл воды, 7,5 мл конц. HCl и 2,7 мл конц. муравьиной кислоты. Содержимое нагревают до 75 °С и затем при перемешивании добавляют 3,8 г 4-нитро-1,3-фенилен-

диамина (IX), перемешивают 5–10 мин до образования раствора, который должен иметь кислую реакцию по БК. Его осторожно охлаждают до 40–45°C (не ниже, так как в осадок может выпасть гидрохлорид) и сразу подают на диазотирование.

Предварительно в охлажденный до 0–2°C раствор NaNO_2 загружают 60 г измельченного льда и затем при интенсивном перемешивании приливают нагретый до 40–45°C раствор нитрофенилендиамина в смеси HCl и HCOOH прямо из колбы. В процессе подачи раствора следят за тем, чтобы температура в реакционной колбе не превысила 3°C (хорошее внешнее охлаждение смесью льда с поваренной солью). Образовавшийся оранжевый раствор должен иметь кислую реакцию по БК и содержать избыток HNO_2 по ИКБ. В растворе может находиться небольшое количество осадка. Раствор перемешивают 10–15 мин и используют сразу в азосочетании.

Натриевая соль 2-(3-амино-4-нитрофенилазо)-3-оксидо-4-(2-оксидо-5-сульфonatoфенилазо)гидроксibenзолаквадени (II) (XIV). Предварительно готовят: а) 3 мл 40 %-ного раствора NaOH ; б) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл, снабжают мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 70 мл воды, 30 г пасты медного комплекса (XIII) (половина всей массы) и перемешивают до образования однородной суспензии при 30°C. Затем добавляют 2,1 мл 40 %-ного раствора NaOH , размешивают до растворения комплекса (10–15 мин) и проверяют щелочность образовавшегося коричневого раствора (должен иметь pH 9–10). В стакан загружают 1,1 г Na_2CO_3 , 0,3 г ализаринового масла, 0,4 г асидола и охлаждают при перемешивании в ледяной бане до 8–10°C и затем при этой температуре, продолжая интенсивно перемешивать, приливают из капельной воронки тонкой струей раствор соли 3-амино-4-нитробензолдиазония с такой скоростью, чтобы температура не превышала 10°C. Среда после смешения растворов должна быть слабощелочной по УБ (pH $\approx$ 8). Коричневую суспензию красителя перемешивают 1–2 ч для завершения азосочетания, конец которого устанавливают по отсутствию фиолетового окрашивания предварительно высушенной пробы с содовым раствором Аш-кислоты (пробы на вытек). Суспензию нагревают до 25–30°C и добавляют при размешивании 75 г мелкокристаллического NaCl . Перемешивают при этой температуре 1 ч и проводят на фильтровальной бумаге пробу на вытек (светло-коричневый). Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре, переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 60°C.

Выход $\approx$ 14 г. R_f 0,42 на силуфолу (бутанол : пропанол : вода : конц. NH_4OH = 10 : 5 : 4 : 1) (рис. 7.27, спектр поглощения в воде).

7.28. КИСЛОТНЫЙ КОРИЧНЕВЫЙ К ДЛЯ КОЖИ

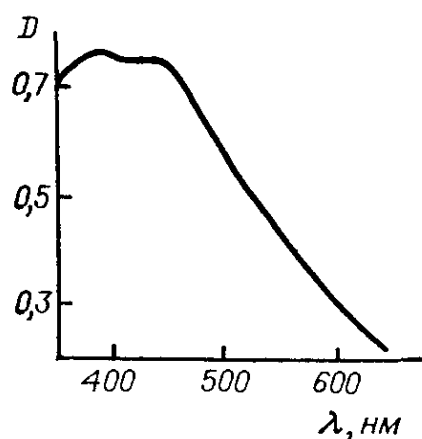


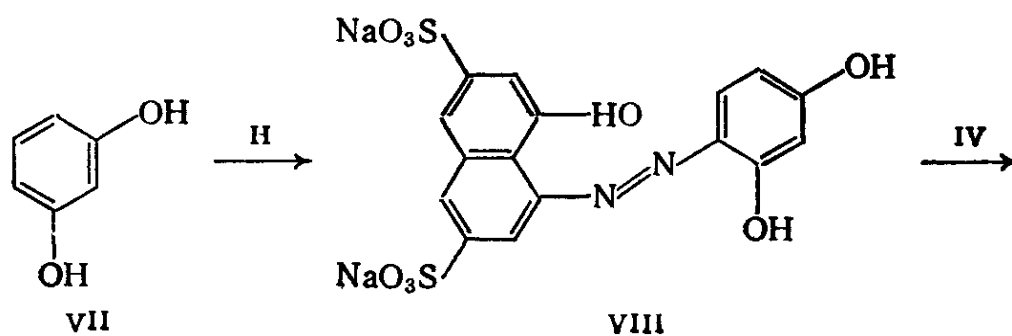
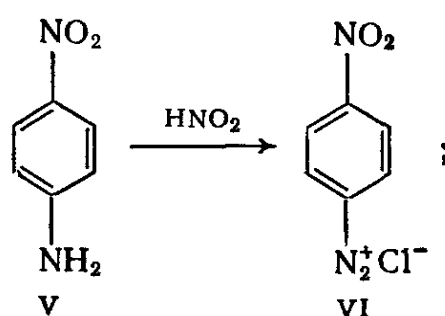
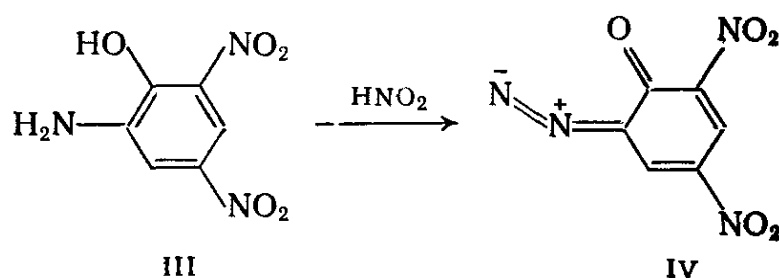
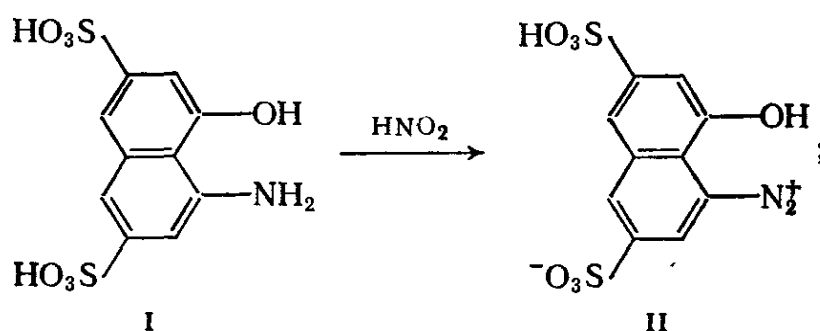
Рис. 7.28.

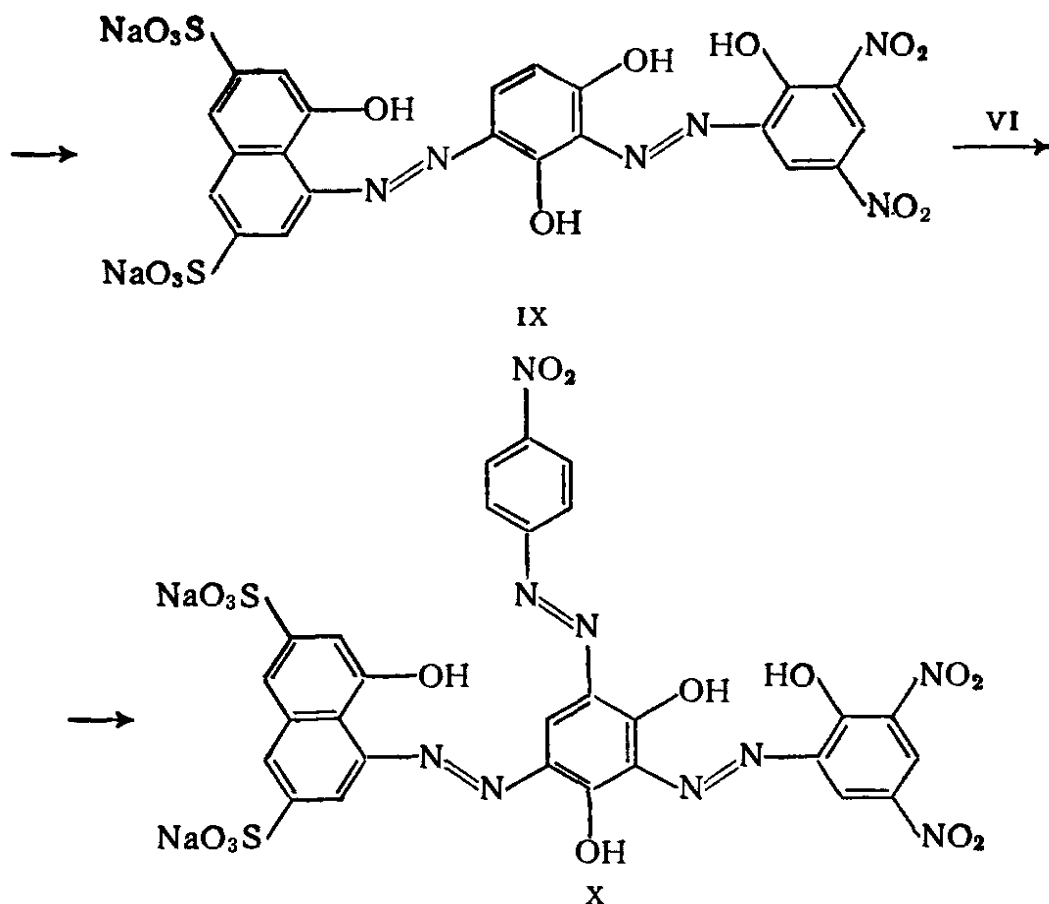
Динатриевая соль 2-(2-гидрокси-3,5-динитрофенилазо)-4-(8-гидрокси-3,6-дисульфатонафтил-1-азо)-6-(4-нитрофенилазо)резорцина

$C_{28}H_{15}N_9O_{16}S_2Na_2$

M 843,6

Три диазотирования, три азосочетания.
Черный порошок; в воде и в 10 %-ном NaOH образует красно-коричневый раствор, в конц. H_2SO_4 — темно-коричневый; не растворяется в конц. HCl. Применяется для крашения натурального шелка, шерсти и кожи в коричневый цвет.





8-Гидрокси-6-сульфо-3-сульфонатонафталин-1-дiazоний(II). Предварительно готовят: а) раствор 0,5 г $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в 4,5 мл воды; б) 15 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в пустую баню. Загружают при перемешивании 100 мл воды, 3 г Na_2CO_3 и 17 г Аш-кислоты(I) (см. синтез 7.12). Размешивают 5—10 мин, проверяют кислотность среды по УБ (рН 6—7), и к образовавшемуся прозрачному коричневому раствору добавляют в один прием 13 мл конц. HCl . Суспензию Аш-кислоты разбавляют 100 мл холодной воды, охлаждают в ледяной бане до 10°C и приливают из капельной воронки тонкой струей при интенсивном перемешивании 11,8 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 (температура повышается до 20°C). Затем проверяют по БК кислотность среды (должна быть сильноокислой) и наличие избытка HNO_2 по ИКБ.

Реакционную массу перемешивают 1 ч, после чего повторяют пробу на наличие HNO_2 . В случае интенсивного фиолетового окрашивания ИКБ к образовавшейся золотисто-желтой суспензии диазосоединения(II) добавляют несколько капель раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ для разрушения избытка диазотирующего агента. Затем суспензию охлаждают до 10°C и используют в тот же день для азосочетания.

4,6-Динитро-1,2-бензохинондиазид(IV). Предварительно готовят: а) 15 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; б) 5 мл 30 %-ного раствора NaOH ; в) 5 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 300 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают в водяную

баню с электрообогревом. Загружают 60 мл воды и нагревают ее до 60°C, при перемешивании добавляют 9 г пикраминовой кислоты (см. синтез 7.5) и 3 мл 30 %-ного раствора NaOH, поддерживая температуру 50°C. Пикраминовая кислота частично переходит в оранжевый раствор. Размешивание продолжают 15—20 мин до получения однородной суспензии и затем приливают 60 мл воды. Водяную баню заменяют ледяной, снижают температуру суспензии до 5—7°C и добавляют 10 мл 30 %-ного раствора NaNO₂, предварительно охлажденного до 7°C. В реакционную смесь вносят 0,5 г ализаринового масла и затем при интенсивном перемешивании быстро приливают из капельной воронки 11 мл конц. HCl. Температура реакционной массы повышается до 15°C, исчезает оранжевая окраска и образуются зеленовато-желтые кристаллы диазосоединения(IV). Оно сохраняется только непродолжительное время при 5—10°C. Для предотвращения возможного бурного (до взрыва!) разложения суспензию не следует выставлять на прямой солнечный свет или нагревать выше 20°C.

Непосредственно перед азосочетанием рН суспензии диазосоединения доводят до 2—3 по УБ добавлением 4 мл 20 %-ного раствора Na₂CO₃. Сразу вслед за диазотированием пикраминовой кислоты получают соль 4-нитробензолдиазония.

Динатриевая соль 2-(2-гидрокси-3,5-динитрофенилазо)-4-(8-гидрокси-3,6-дисульфонатафтил-1-азо)-6-(4-нитрофенилазо)резорцина(X). Предварительно готовят: а) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония(VI) (см. синтез 7.2) из 7,2 г 4-нитроанилина(V); б) раствор диазосоединения используют свежеприготовленным, непосредственно перед азосочетанием к нему добавляют при размешивании стеклянной палочкой 50 мл ледяной воды и 5 мл 20 %-ного раствора Na₂CO₃; в) 20 мл 20 %-ного раствора Na₂CO₃; г) 10 мл 30 %-ного раствора NaOH; д) содовый раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1); е) раствор 5 г BaCl₂ в 13 мл воды.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с мешалкой, термометром и помещают в пустую баню с электрообогревом. Загружают 60 мл нагретой до 50—60°C воды и 5,8 г резорцина. Смесь перемешивают до образования гомогенного раствора 3—5 мин и затем охлаждают до 23—25°C, помещая в баню холодную воду. Приливают 11,6 мл 20 %-ного раствора Na₂CO₃ и проверяют по УБ реакцию среды (рН ≥ 10). При необходимости добавляют дополнительно 20 % раствор Na₂CO₃.

К щелочному раствору резорцина при 23—25°C и интенсивном перемешивании в течение 2—3 мин добавляют суспензию диазотированной Аш-кислоты(II). Сразу же после окончания загрузки приливают 5,5 мл 30 %-ного раствора NaOH. Реакционную массу размешивают 15—20 мин и проводят пробу на вытек с содовым раствором Аш-кислоты. Для проведения анализа пробу реакционной массы предварительно высаливают раствором BaCl₂ (аналогичным образом поступают во всех последующих пробах на вытек). После исчезновения свободной диазосоставляющей(II) к реакционной смеси добавляют при 23—25°C за 2—3 мин частично нейтра-

лизованную до pH 2 суспензию диазотированной пикрамниновой кислоты (IV). В начале азосочетания реакция щелочная по УБ (pH $\approx$ 9) в конце реакции pH снижаются до 7. После загрузки диазосоединения (IV) и гомогенизации реакционной массы к образовавшемуся диазокрасителю (IX) приливают при 25—28°C частично нейтрализованный раствор 4-нитробензолдиазония (VI) и тотчас же добавляют 1 г ацетата натрия. Реакция в начале азосочетания слабокислая (pH $\approx$ 6), в конце азосочетания pH понижается до 4—5 по УБ. Реакция заканчивается через 5—10 мин после добавления 4-нитробензолдиазония (отсутствие фиолетового окрашивания в пробе на вытек с содовым раствором Аш-кислоты). Массу выдерживают при перемешивании еще 30 мин. Перед высаливанием краситель, находящийся в основном в темно-коричневом растворе, нейтрализуют 30 % раствором NaOH ($\approx$ 2 мл) до нейтральной реакции по УБ. Затем загружают 100 г NaCl и размешивают 15—20 мин. Вытек на фильтровальной бумаге должен быть бледно-розовато-коричневым. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, тщательно отжимают на фильтре.

Выход $\approx$ 110 г пасты ($\approx$ 40 % основного вещества) (в сухом состоянии огнеопасен!). Перед высушиванием пасту наполняют Na_2SO_4 — 1 ч. на 2 ч. пасты по массе и сушат при температуре не выше 60°C (рис. 7.28, спектр поглощения в воде).

7.29. ПРЯМОЙ ДИАЗОСИНИЙ СВЕТОПРОЧНЫЙ К

Тринатриевая соль 3-{4-(4-амино-2-метил-5-метоксифенил-1-азо)-4-[6(7)-сульфонатафтил-1-азо]нафтил-1-азо}нафталин-1,5-дисульфокислоты

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_7\text{S}_3\text{Na}_3$

M 906

Нитрование, алкилирование, восстановление $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_2$, сульфирование, нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, сульфирование, нитрование, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, диазотирование, азосочетание, диазотирование, азосочетание, диазотирование, азосочетание.

Темно-серый порошок; в воде образует фиолетовый раствор, в конц. H_2SO_4 — зеленовато-черный, при разбавлении выпадает темно-красно-синий осадок; растворяется в этаноле, целлозольве; не растворяется в других органических растворителях. Применяется для крашения хлопчатобумажных, вязких материалов с последующим диазотированием и сочетанием.

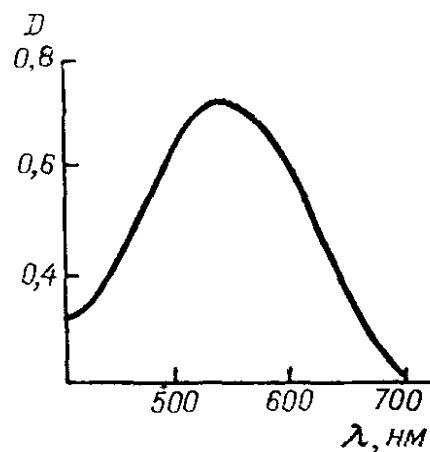
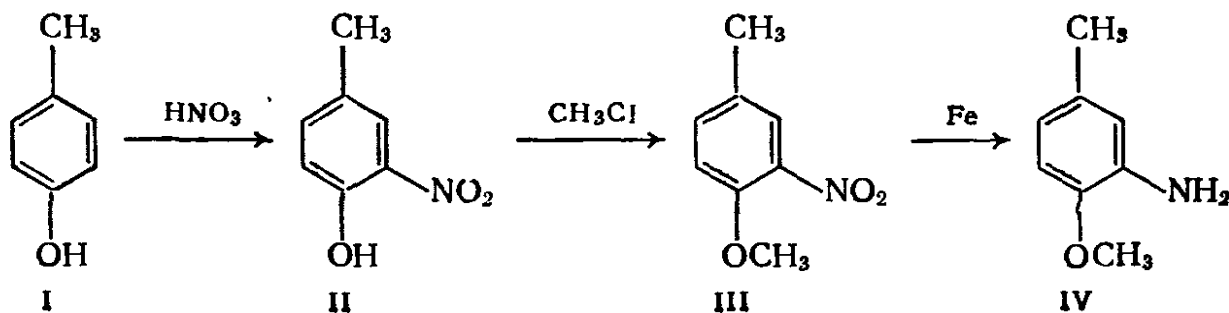
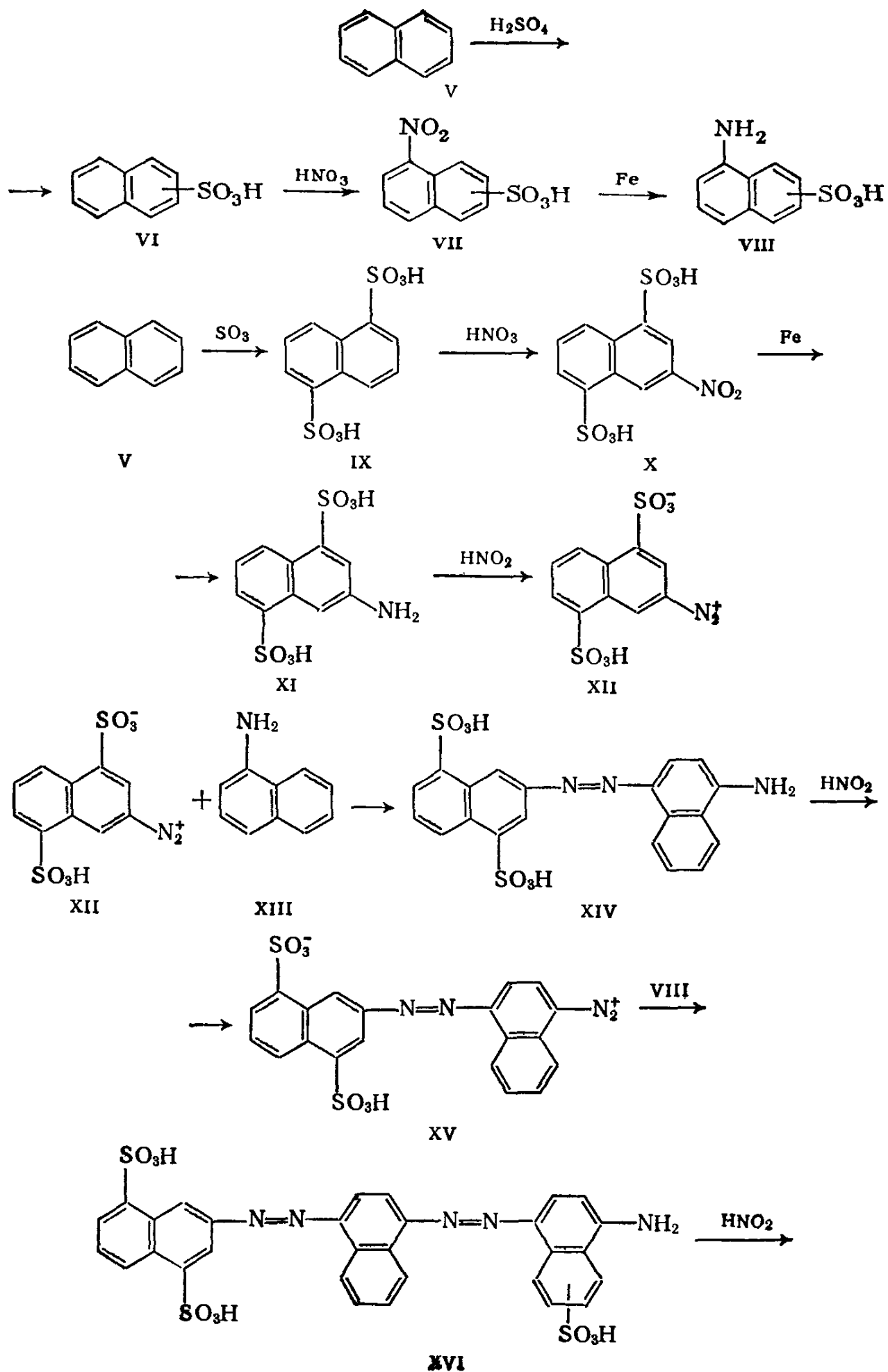
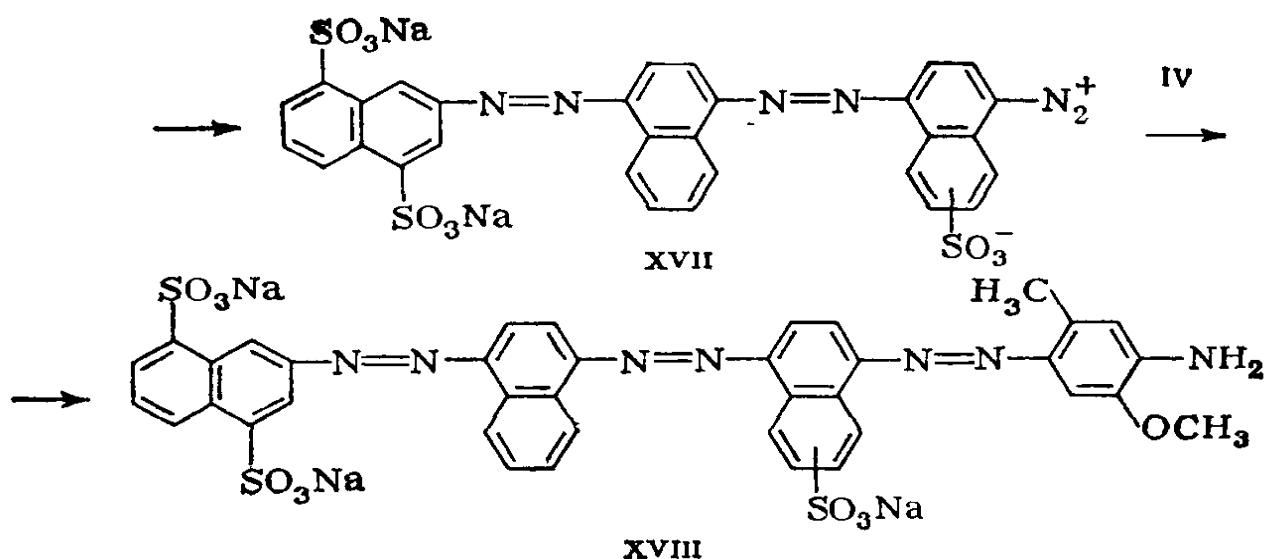


Рис. 7.29.







4-Гидрокси-3-нитротолуол (II). Предварительно готовят 50 мл 10 %-ного раствора NaOH.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в водяную баню. Загружают 23 мл бензола, 10 г 4-гидрокситолуола (I) (см. синтез 4.1), размешивают до полного растворения, добавляют по каплям 25 мл 25 %-ной HNO_3 (1 ч), выдерживают 30 мин при 20°C и перемешивании. Реакционную массу переносят в делительную воронку, взбалтывают и после разделения слоев отделяют нижний слой, а бензольный раствор промывают 20 %- NaOH (5 раз по 10 мл), переносят в колбу для отгонки с паром, отгоняют бензол до исчезновения в погоне запаха бензола. Затем реакцию массу охлаждают до 20°C , 4-гидрокси-3-нитротолуол отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 20 мл воды, переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход ≈ 8 г ($\approx 60\%$). Т. пл. 32°C ; т. кип. 125°C при 2,9 КПа.

4-Метокси-3-нитротолуол (III). Предварительно готовят 20 мл 8 %-ного раствора NaOH в метаноле.

В вертикальный автоклав на 500 мл с мешалкой, гильзой для термометра, вентилем и манометром загружают 20 мл 8 %-ного раствора NaOH в метаноле, 5,1 г 4-гидрокси-3-нитротолуол (II), 0,75 г Na_2CO_3 . Автоклав герметизируют, охлаждают до $3-8^\circ\text{C}$ и через впускной вентиль нагнетают в него из баллона метилхлорид до создания в автоклаве давления 0,4—0,5 МПа. Вентиль закрывают, автоклав нагревают до 130°C (давление 2,5 МПа) и выдерживают при этой температуре 4 ч. К концу реакции давление снижается до 1 МПа. Затем автоклав охлаждают до $20-25^\circ\text{C}$, осторожно спускают давление и отрывают его. Реакционную массу переносят в круглодонную термостойкую колбу установки для вакуумной перегонки, отгоняют метанол при $30-40^\circ\text{C}$. Затем маслообразный 4-метокси-3-нитротолуол (III) с остатками метанола переносят в делительную воронку, отделяют его, переносят в фарфоровый стакан на 50 мл, вливают 20 мл теплой ($30-40^\circ\text{C}$) воды, размешивают вручную, водный слой декантируют, операцию

повторяют дважды. Затем стакан с 4-метокси-3-нитротолуолом помещают в баню со льдом, охлаждают до 2—5°C. Застывший 4-метокси-3-нитротолуол обсушивают фильтровальной бумагой.

Выход ≈ 5 г ($\approx 90\%$).

3-Амино-4-метокситолуол (IV). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 10 г тонкоизмельченных чугуновых стружек, 15 мл воды, 1 мл конц. HCl. Смесь нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Затем при интенсивном перемешивании в кипящую массу порциями медленно вводят 5 г 4-метокси-3-нитротолуола (III), выдерживают 2 ч при кипении и перемешивании до полного восстановления. Концом восстановления считают, если проба капли, стекающая с обратного холодильника, полностью растворяется в 10 %-ной HCl. После достижения полного восстановления в реакционную массу вводят небольшими порциями 5 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по БЖБ. Затем массу переносят в термостойкую круглодонную колбу установки для вакуумной перегонки. 3-Амино-4-метокситолуол перегоняют при 120—130°C и давлении 2—3 кПа.

Выход ≈ 4 г ($\approx 90\%$). Т. пл. 48—50°C.

Магниева соль 1-нитронафталин-6-(7)-сульфокислоты (VII). Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают в песчаную баню для нагревания. Загружают 12,8 г нафталина, нагревают до 165°C, выдерживают до полного расплавления нафталина, затем при этой температуре и непрерывном перемешивании добавляют по каплям 11,2 мл 94 %-ную H_2SO_4 (30 мин), выдерживают при 165°C 30 мин. Снимают обогрев и медленно при перемешивании дают самопроизвольно охладиться реакционной массе до 60°C, загружают 8,5 мл 85 %-ной H_2SO_4 . Затем при 55°C добавляют по каплям 7 мл 90 %-ной HNO_3 . Заменяют песчаную баню баней с водой, охлаждают до 25°C, выдерживают 20 мин, вносят в баню лед, охлаждают смесь до 10—15°C. Реакционную массу выдерживают при 10—15°C 1,5 ч, затем оставляют без перемешивания при комнатной температуре на 12 ч.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с мешалкой. Загружают 200 мл воды, осторожно вливают реакционную массу, затем добавляют 4,5 г MgCO_3 и нейтрализуют смесь 32 г CaCO_3 до исчезновения кислой реакции по БК. Реакционную массу профильтровывают, осадок промывают 20 мл холодной воды. Промывные воды соединяют с фильтратом, содержащим магнєвые соли 1-нитронафталин-6,7-сульфокислот, и без выделения кислот используют для получения аминокислот. Непосредственно перед восстановлением раствор подкисляют 40 %-ной H_2SO_4 до слабокислой реакции по БК.

1-Аминонафталин-6,(7)-сульфокислота (кислоты Клеве, VIII). Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 32 г железных

опилок, 2 мл 40 %-ной уксусной кислоты, 50 мл воды. Нагревают до кипения и кипятят 5 мин, интенсивно перемешивая. Затем добавляют по каплям подкисленный раствор 1-нитронафталин-6,(7)-сульфоокислот(VII) (1 ч) при постоянном кипении и перемешивании. Реакционную смесь кипятят до обесцвечивания 1 ч, затем загружают 2 г MgSO_3 до слабощелочной реакции по ЛБ, фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 50 мл воды. Промывные воды соединяют с фильтратом, переносят в фарфоровую чашку на 500 мл, установленную на асбестовую сетку, обогреваемую газовой горелкой. Раствор упаривают до ≈ 100 мл, охлаждают до 20°C , переносят в закрепленный в кольце термостойкий стеклянный стакан на 150 мл с мешалкой. Загружают ≈ 10 мл конц. HCl до сильноокислой реакции по БК, перемешивают 5—6 ч, выдерживают не менее 24 ч без перемешивания, осадок 1-аминонафталин-6,(7)-сульфоокислот отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 100 мл воды, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 100°C .

Выход ≈ 15 г ($\approx 65\%$). Блестящие светло-желтые кристаллы; плохо растворяется в холодной воде; R_f 0,4, 0,2 на силуфол (бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5).

Железная соль 3-нитронафталин-1,5-дисульфоокислоты(X). Предварительно готовят 100 мл моногидрата.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл помещают в баню со льдом, установленную на электроплитке. Загружают 98 мл моногидрата, охлаждают до 5°C и при перемешивании вносят небольшими порциями 77 г мелко растертого нафталина (15—20 мин), размешивают 30 мин при 5°C , затем добавляют по каплям 100 мл 60 %-ного олеума так, чтобы температура во время загрузки не была выше 30°C . После введения олеума реакционную массу медленно нагревают до 40°C и выдерживают при этой температуре и перемешивании 8 ч. Сульфомассу охлаждают до $15\text{--}20^\circ\text{C}$ введением в водяную баню льда, добавляют по каплям 44 мл 60 %-ной HNO_3 (2 ч) и оставляют на ночь при 20°C .

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 2 л с мешалкой. Загружают 700 мл воды, осторожно выливают нитромассу, размешивают и вводят 40 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают ≈ 50 мл холодной воды и в невысушенном состоянии восстанавливают.

3-Аминонафталин-1,5-дисульфоокислота(XI). Предварительно готовят раствор железной соли 3-нитронафталин-1,5-дисульфоокислоты — закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой, помещают на электроплитку. Загружают 100 мл воды, нагревают до кипения и при интенсивно работающей мешалке загружают пасту соединения(X). Выдерживают при кипении и перемешивании до растворения. Затем раствор подкисляют конц. уксусной кислотой до слабоокислой реакции по БК.

Термостойкую круглодонную трехгорлую колбу на 300 мл с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 50 г

тонкоизмельченных в ступке чугунных стружек, 50 мл воды, нагревают до кипения и вливают 2 мл конц. уксусной кислоты, кипятят 15 мин, вводят 4 г кристаллического ацетата натрия и при очень интенсивном перемешивании и сильном кипении добавляют по каплям (1 ч) слабокислый раствор железной соли 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты (XI). Выдерживают 30 мин при интенсивном кипении и перемешивании. Концом восстановления считают обесцвечивание раствора. Реакционную массу профильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают 50 мл воды, промывные воды соединяют с фильтратом, переносят в фарфоровую чашку на 500 мл, установленную на электроплитке или асбестовой сетке, обогреваемой газовой горелкой, упаривают до $\frac{1}{3}$ первоначального объема.

Массу переносят в закрепленный в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с мешалкой, загружают 5 мл конц. HCl. 3-Аминонафталин-1,5-дисульфокислоту (XI) отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, переносят в фарфоровую чашку и сушат при 80—100°C.

Выход ≈ 17 г ($\approx 10\%$). R_f 0,2 на силуфол (бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5).

8-Сульфо-4-сульфонатонафталиндиазоний (XII). Предварительно готовят: 5 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 ; ≈ 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещают в баню. Загружают 4,9 г 3-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты (XI), 90 мл воды, размешивают до образования однородной суспензии (≈ 15 мин). Затем загружают 2 мл 27,5 %-ной HCl, размешивают 15 мин, смесь охлаждают до 8—10°C введением в баню льда, добавляют по каплям 4 мл 30 %-ного раствора NaNO_2 . Реакционную массу выдерживают 40 мин при 15—18°C и перемешивании. Во время диазотирования и выдержки реакционная масса должна содержать избыток HNO_2 по ИКБ и избыток HCl по БК. Продукт находится в светло-желтом осадке; суспензию хранят при 15—18°C и используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO_2 удаляют 1 мл 10 %-ного раствора $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

3-(4-Аминонафтил-1-азо)нафталин-1,5-дисульфокислота (XIV). Предварительно готовят: а) для пробы раствор хлорида 4-нитробензолдiazония (см. синтез 7.2); б) раствор соли 1-аминонафталина (см. синтез 7.20) — фарфоровый стакан на 100 мл с термометром и мешалкой закрепляют в кольце, загружают 30 мл воды, 2,25 г 1-аминонафталина, 1,75 мл 27,5 %-ной HCl, размешивают, нагревают до 70—80°C и размешивают до полного растворения; раствор охлаждают до 40—50°C и хранят при этой температуре; в) 1 % раствор Аш-кислоты (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 250 мл с термометром, мешалкой и капельной воронкой. Загружают суспензию нафталиндiazония (XII), добавляют по каплям раствор гидро-

хлорида 1-аминонафталина. Температура азосочетания 18—20°C (кислая среда по БК). Реакционную массу выдерживают 30—40 мин при 18—20°C и перемешивании. Концом азосочетания считают истощивание диазокомпоненты (XII): проба на вытек с 1 %-ным раствором Аш-кислоты не должна давать красного окрашивания. 1-Аминонафталин должен быть в небольшом избытке: высолённая и нейтрализованная ацетатом натрия проба в вытеке должна давать слабое окрашивание с раствором хлорида 4-нитробензолдиазония. Продукт частично находится в красно-фиолетовом осадке.

4-(4-Сульфо-8-сульфонатафтил-2-азо)нафталин-1-диазоний (XV). Предварительно готовят 5 мл 40 %-ного раствора NaOH.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 500 мл с термометром и мешалкой, помещают в баню. Загружают суспензию 3-(4-аминоафтил-1-азо)нафталин-1,5-дисульфокислоты (XIV), нейтрализуют при перемешивании реакционную массу 4 мл 40 %-ного раствора NaOH до pH 7,5—7,7 по УБ. Динатриевая соль (XIV) образует оранжево-красный раствор. Реакционную массу охлаждают до 8°C введением в баню льда, загружают 4,2 мл 27,5 %-ной HCl, 0,01 г ализаринового масла и при постоянном перемешивании в один прием вводят 1,13 г кристаллического NaNO₂. Размешивают 15—20 мин при 8°C и перемешивании, затем загружают 25 г NaCl, выдерживают 30 мин при 10—12°C и перемешивании. Коричневый осадок — диазосоединение (XV). Реакционная масса должна содержать избыток HNO₂ по ИКБ и избыток HCl по БК. Суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием при 10—12°C, быстро переносят в закрепленный в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой и термометром, помещенный в баню со льдом. Загружают 95 мл охлажденной до 10°C воды, массу перемешивают 10 мин до образования однородной суспензии. Диазосоединение хранят при 10—12°C и используют в тот же день.

3-[4-(4-Амино-6(7)-сульфонафтил-1-азо)афтил-1-азо]нафталин-1,5-дисульфокислота (XVI). Предварительно готовят: а) 5 мл 40 %-ного раствора NaOH; б) ≈ 1 мл 10 %-ного раствора NH₂SO₃H; в) раствор 1-аминонафталин-6(7)-сульфокислоты (кислота Клеве, VIII). Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой и термометром, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 50 мл воды, 3 г кислоты Клеве (VIII), нагревают до 60°C и постепенно вводят ≈ 2 мл 40 %-ного раствора NaOH до слабокислой реакции по УБ (pH 6,5—6). Смесь размешивают до полного растворения. Непосредственно перед азосочетанием раствор охлаждают до 20°C; г) раствор хлорида 4-нитробензолдиазония (см. синтез 7.1).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с термометром и мешалкой, помещают в водяную баню. Загружают суспензию диазосоединения (XV), 0,1 г ализаринового масла, перемешивают и разрушают избыток HNO₂ ≈ 1 мл 10 %-ного раствора NH₂SO₃H (проба по ИКБ). Затем загружают раствор кислоты Клеве (VIII), 1,5 г ацетата натрия. Среда должна быть кислой по УБ (pH 4,6—

4,9). Реакционную массу выдерживают 1—2 ч при 18—20°C и перемешивании. Кислота Клеве должна быть в избытке: в чистом вытекке высоленной пробы должно образоваться красное окрашивание с раствором хлорида 4-нитробензолдiazония. Синие-фиолетовый осадок — дисазосоединение (XVI). В реакционную массу загружают 0,1 г ализаринового масла, 2 мл 40 %-ного раствора NaOH до слабощелочной реакции по УБ (рН 7,5—8), образуется раствор. Непосредственно перед диазотированием в раствор загружают 0,9 г кристаллического NaNO₂, размешивают 10 мин.

6(7)-Сульфonato-4-[4-(4,8-дисульфонафтил-2-азо)-4-нафтил-1-азо]-1-нафталиндiazоний (XVII) Предварительно готовят 1 мл 10 %-ного раствора NH₂SO₃H.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с термометром и мешалкой, помещают в баню со льдом. Загружают, перемешивая, 63 г льда, 5 мл 27,5 %-ной HCl, раствор дисазосоединения (XVI) с NaNO₂ при 10—12°C, реакционную массу перемешивают 1 ч. при 10—12°C, в ней должен быть избыток HNO₂ (высоленная проба по ИКБ) и HCl (высоленная проба по БК). Фиолетовую суспензию диазосоединения (XVII) хранят при 10—12°C и используют в тот же день. Непосредственно перед азосочетанием избыток HNO₂ разрушают ≈ 1 мл 10 %-ного раствора NH₂SO₃H (проба по ИКБ).

Тринатриевая соль 3-{4-[-(4-амино-2-метил-5-метоксифенил-1-азо)-[6,(7)-сульфонафтил-1-азо]нафтил-1-азо}нафталин-1,5-дисульфокислоты (XVIII). Предварительно готовят: а) 6 мл 40 %-ного раствора NaOH; б) раствор хлорида 4-нитробензолдiazония (см. синтез 7.1), в) раствор 3-амино-4-метокситолуола (IV) — закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 100 мл с термометром и мешалкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 15 мл воды, 1,56 г 3-амино-4-метокситолуола (IV), 1,25 мл 27,5 %-ной HCl, нагревают до 40—50°C и размешивают до полного растворения (слабокислая среда по БК).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л с термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещают в баню со льдом, установленную на электроплитке. Загружают суспензию диазосоединения (XVII), 0,1 г ализаринового масла (температура 10—12°C, кислая среда по БК). Затем при перемешивании добавляют по каплям раствор 3-амино-4-метокситолуола, вводят 5,7 г ацетата натрия (температура реакционной массы 14—16°C, кислая среда по УБ, рН 4,5—4,7). Выдерживают 3 ч при 14—16°C и перемешивании. Во время азосочетания должен быть избыток 3-амино-4-метокситолуола: проба на вытек должен давать с хлоридом 4-нитробензолдiazония оранжевое окрашивание. Синие-фиолетовый осадок — краситель (XVIII). Суспензию нейтрализуют 5 мл 40 %-ного раствора NaOH до слабощелочной реакции по УБ (рН 7,5—8), нагревают до 90°C, загружают 25 г NaCl, перемешивают 15—20 мин. Краситель — в осадке, вытек на фильтровальной бумаге — темно-коричневый. Суспензию отфильтровывают при 75—80°C на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают,

переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 70—80 °С.

Выход ≈ 10 г ($\approx 70\%$). R_f 0,42 на силуфоле (бутанол : пропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 1) (рис. 7.29, спектр поглощения в воде).

7.30. ПРЯМОЙ КРАСНЫЙ 2 С

Тетранатриевая соль 6,6'-уреиленди-2-(1-сульфонатоафтил-5-азо)-1-гидрокснафталин-3-сульфокислоты

$C_{41}H_{24}O_{15}N_6S_4Na_4$

M 1061

Диазотирование, азосочетание.

Коричневый порошок; в воде, конц. H_2SO_4 , 10 %-ном растворе $NaOH$ образует красный раствор. Применяется для крашения хлопчатобумажного материала.

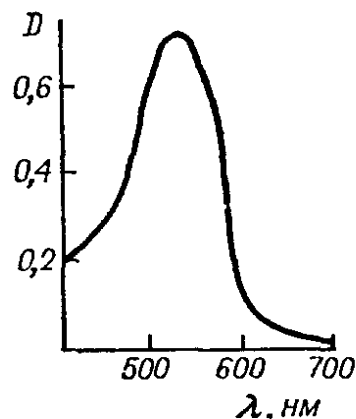
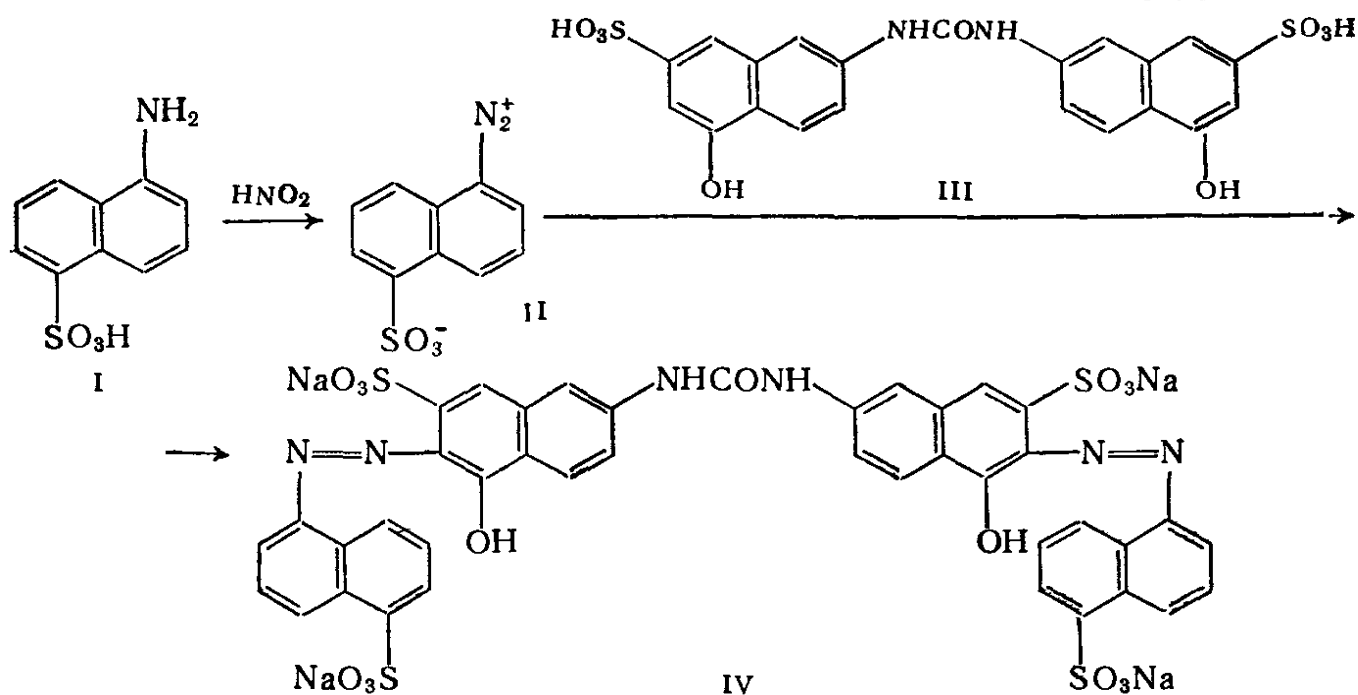


Рис. 7.30.



5-Сульфонатоафталиндиазоний (II). Предварительно готовят: а) 6 мл 30 %-ного раствора $NaNO_2$; б) 1 мл хлорида 4-нитробензолдiazония (см. синтез 7.2).

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 100 мл с термометром и мешалкой, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 20 мл воды, 4,50 г 5-аминонафталинсульфокислоты (I) (см. синтез 2.3), 1,1 г Na_2CO_3 , смесь нагревают до 50—60 °С, перемешивают до полного растворения. Снимают обогрев, охлаждают до 18—20 °С, вливают 1,5 мл конц. HCl . Соль нафталинсульфокислоты в осадке. Затем в один прием загружают 5 мл 30 %-ного раствора $NaNO_2$, выдерживают при 18—20 °С и перемешивают 2 ч. Контролируют наличие избытка HNO_2 по ИКБ и избытка HCl по БК. Концом диазотирования считают исчерпыва-

ние 5-аминонафталинсульфокислоты: проба с хлоридом 4-нитробензолдiazония не должна давать розового окрашивания. Диазосоединение(II) хранят при 18—20°C и используют в тот же день.

Тетранатриевая соль 6,6'-уреиленди-2-(1-сульфонатафтил-5-азо)-1-гидроксиафталин-3-сульфокислоты(IV). Предварительно готовят: а) ≈ 1 мл раствора Аш-кислоты (см. синтез 7.1); б) раствор Алой кислоты(III) — закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 100 мл с мешалкой и термометром, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 60 мл воды, 1 г Na_2CO_3 , нагревают до 50°C, вводят 5,2 г Алой кислоты(III). Перемешивают при 50°C до полного растворения. Непосредственно перед использованием раствор охлаждают до 5°C введением в баню льда и загружают 2 г Na_2CO_3 .

Закрепляют в кольцо фарфоровый стакан на 300 мл с термометром и мешалкой и помещают в баню с водой и льдом. Загружают суспензию диазосоединения(II), быстро (в один прием!) вводят охлажденный раствор Алой кислоты. Реакционную массу выдерживают 2 ч. Концом азосочетания считают отрицательную реакцию на Аш-кислоту (проба не должна давать малинового окрашивания). Стакан с реакционной массой помещают в водяную баню с электрообогревом, нагревают до 80°C, вносят 10 г NaCl , охлаждают при перемешивании до 20°C. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, пасту отжимают, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 50—60°C.

Выход ≈ 19 г ($\approx 90\%$). Коричневый порошок; R_f 0,5 на силуфоле (петролейный эфир : этанол : вода = 1 : 1 : 1) (рис. 7.30, спектр поглощения в воде).

ГЛАВА 8

ТИОИНДИГОИДЫ

8.1. ИНДИГО

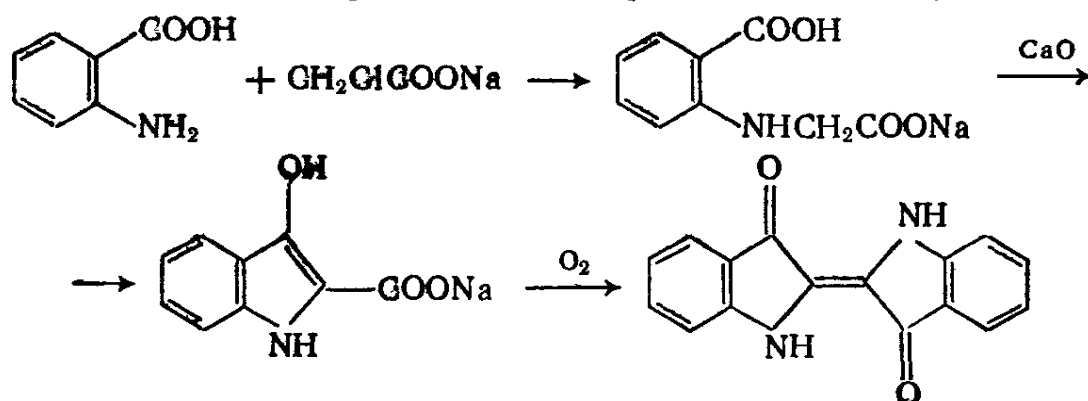
2,2'-Бис-индолиидиго



М 262

Алкилирование, гетероциклизация, окисление.

Синий порошок; в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ образует сине-зеленый куб; плохо растворяется в конц. H_2SO_4 ; не растворяется в органических растворителях, кислотах и щелочах. Применяется для крашения хлопчатобумажных тканей



Предварительно готовят 45 % раствор натриевой соли монохлоруксусной кислоты — в стакане на 100 мл растворяют 9,5 г монохлоруксусной кислоты в 20 мл воды и осторожно, перемешивая стеклянной палочкой, добавляют 5,5 г Na_2CO_3 .

N-Фенилглицин-2-карбоновая кислота. Закрепляют в кольцо стакан на 250 мл с мешалкой, термометром и помещают в водяную баню. Вносят 13,7 г антраннловой кислоты (см. синтез 5.26), 50 мл воды и при перемешивании добавляют 12 г NaOH . После растворения вносят раствор соли монохлоруксусной кислоты. Нагревают до 40°C , выдерживают 2 часа и оставляют при комнатной температуре на 4 суток. Натриевую соль *N*-фенилглицин-2-карбоновой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат в шкафу при 80°C .

Выход 13,8 г (75 %). R_f 0,62 на силуфоле (бензол).

Плав калиевой и кальциевой солей 2-гидрокси-3-карбоксииндола. В ступке тщательно растирают 5 г KOH , 1,5 г безводной CaO и 5 г хорошо высушенной моноватриевой соли *N*-фенилглицин-2-карбоновой кислоты. Однородную смесь помещают в стальной тигель, находящийся на песчаной бане, и нагревают 2 ч при 250°C , затем 6 ч при $230\text{—}235^\circ\text{C}$. Образуется твердая желто-коричневая масса, которую используют в дальнейшем синтезе без очистки.

Индиго. Колбу Вюрца на 500 мл закрывают пробкой с трубкой, доходящей до дна колбы, помещают в водяную баню с электрообогревом. В колбу переносят плав солей 2-гидрокси-3-карбоксииндола и добавляют 200 мл воды. Раствор нагревают на водяной бане до 80°C , отвод присоединяют к водоструйному насосу и просасывают через реакционную массу сильную струю воздуха. Постепенно начинает выпадать синий осадок красителя. Просасывание воздуха продолжают до тех пор, пока декантированная проба раствора при встряхивании не перестанет выделять осадок. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (2 раза по 50 мл), переносят в колбу на 250 мл, добавляют 50 мл разбавленной HCl (1 : 3) и кипятят 15—20 мин для полного удаления извести. Вновь фильтруют, тщательно промывают водой (порциями по 30 мл, всего 150 мл) и сушат в сушильном шкафу при 80°C .

Выход 12,5 г (81 %).

8.2. БРОМИНДИГО

2,2'-Бис(5,7-диброминдол)индиго

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Темно-синий порошок; растворяется в ксилоле, анилине, тетрачлорэтано; в конц. H_2SO_4 образует темно-синий раствор, в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — золотисто-желтый куб; не растворяется в спирте, ацетоне, воде, разбавленных кислотах и щелочах. Применяется для окрашивания целлюлозных материалов.

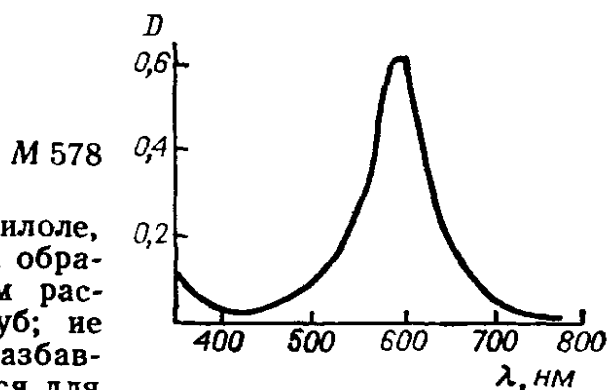
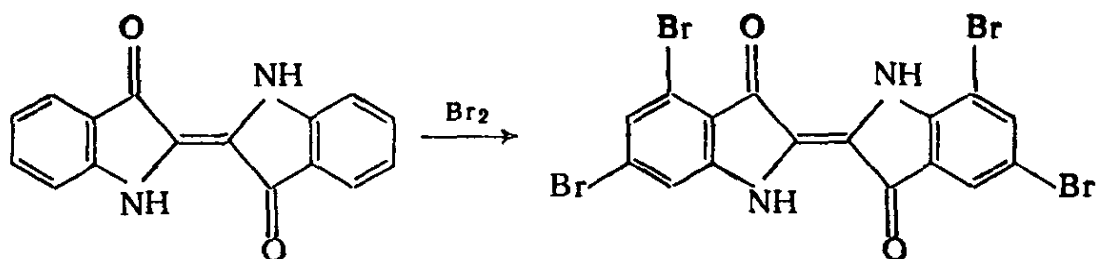


Рис. 8.1.



В масляную баню с электрообогревом помещают трехгорлую колбу на 200 мл с мощным обратным холодильником, мешалкой с глицериновым затвором и капельной воронкой. В колбе смешивают 7 г индиго, 40 мл нитробензола, 6 мл Br_2 и нагревают медленно до кипения; (баня с температурой 225°C). Кипятят 2 ч, охлаждают, отфильтровывают объемистый фиолетовый осадок, промывают на фильтре сначала спиртом (4 раза по 25 мл), затем эфиром (4 раза по 25 мл). (Последняя порция фильтрата слабо окрашена).

Колбу на 200 мл с обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. В колбу вводят все полученное Броминдиго, 50 мл нитробензола, нагревают до кипения (баня с термометром 225°C). Раствор быстро фильтруют с отсасыванием через воронку Бюхнера. Нитробензольный фильтрат охлаждают, осадок Броминдиго отфильтровывают на воронке Бюхнера, на фильтре промывают спиртом (4 раза по 25 мл), эфиром (4 раза по 25 мл) и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 100°C . Выход 14,3 г (81 %). Синий порошок с медным отливом, R_f 0,32 на силифоле (гексан:ацетон = 3:1) (рис. 8.1, спектр поглощения в ксилоле).

8.3. ТИОИНДИГО КРАСНЫЙ С

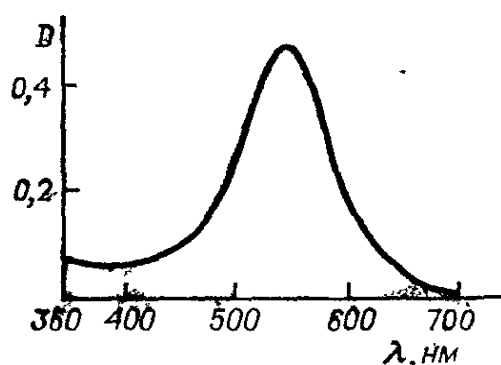


Рис. 8.2.

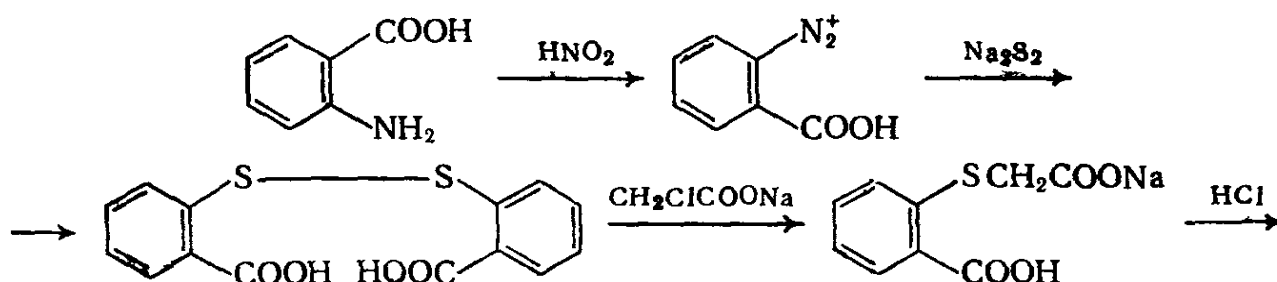
2,2'-Бистионафтениндиго

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{22}\text{S}_2$

M 296

Диазотирование, сульфуризация, алкилирование, гетероциклизация, декарбоксилирование, окисление.

Малиново-красный кристаллический порошок; растворяется в этаноле, ксилоле и других органических растворителях; в конц. H_2SO_4 образует фиолетовый раствор, в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — золотисто-желтый куб; не растворяется в воде, щелочах и слабых кислотах. Применяется для крашения хлопчатобумажных волокон.





В трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и капельной воронкой, помещенную на водяную баню с электрообогревом вносят всю полученную смесь тио- и дитиосалициловых кислот, 30 мл 35 %-ного раствора NaOH. Раствор мутнеет, затем становится красно-коричневым. Смесь перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане, добавляют по каплям за 3—5 мин раствор монохлорацетата натрия. Выдерживают 1 ч на кипящей водяной бане, охлаждают до комнатной температуры, затем помещают в смесь льда с водой. В раствор по каплям вводят конц. HCl (30—35 мл) до кислой реакции по БК. Осадок желтого цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (порциями по 15—20 мл, всего 200 мл), до отсутствия в фильтрате кислоты по БК и сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

Выход 10,5 г, т. пл. 213—215 °С; R_f 0,77 на силуфоле (ацетон : вода : аммиак = 4 : 2 : 1).

3-Гидрокситионафтен. Стальной тигель на 100 мл закрепляют в штативе, снабжают термометром и помещают на песчаную баню. Загружают 49 г NaOH, 11 мл воды и нагревают до 80 °С. В ступке затирают в пасту 10,5 г S-(2-карбоксифенил)тиогликолевой кислоты и 12 мл воды, вносят небольшими порциями в тигель (сильное вспенивание!). Реакционную массу нагревают до 190 °С и выдерживают при этой температуре 4 ч, затем охлаждают, твердый слабо окрашенный плав натриевой соли 3-гидрокситионафтена используют в следующей стадии синтеза без очистки.

2,2''-Бистионафтениндиго. Предварительно растирают в ступке 9,8 г серы, добавляя 3,5 мл ализаринового масла.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 1 л, снабжают мешалкой и помещают на водяную баню с электрообогревом. В него переносят плав натриевой соли 3-гидрокситионафтена, добавляют 750 мл воды, перемешивают до растворения. К раствору добавляют 25—30 мл конц. H₂SO₄ до pH 9—10 по УБ и пасту серы. Реакционную смесь перемешивают 1 ч на кипящей водяной бане, постепенно раствор становится малиновым. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 50 мл воды, сушат при 80 °С.

Выход 3,5 г (46,6 %), R_f 79 на силуфоле (толуол : метанол = 2 : 1). (рис. 8.2, спектр поглощения в толуоле).

8.4. ТИОИНДИГО КРАСНО-КОРИЧНЕВЫЙ Ж

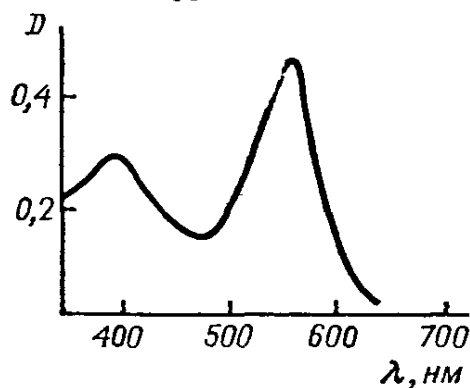


Рис 8.3.

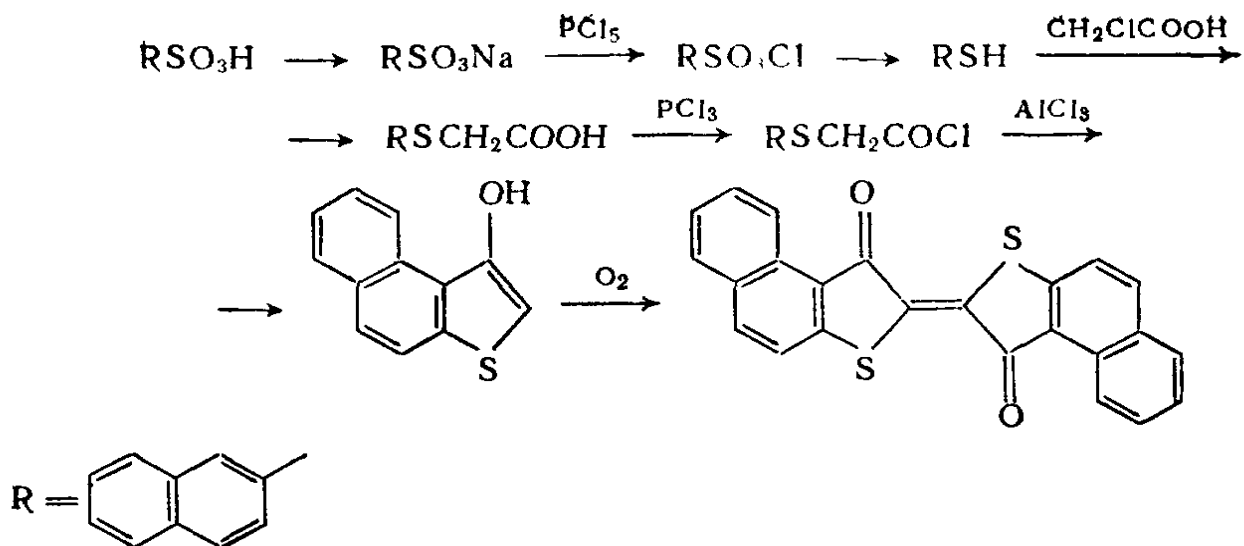
2,2'-Бис(4,5-бензотионафтен)индиго

C₂₄H₁₂O₂S₂

М 396

Хлорирование, восстановление, алкилирование, хлорирование, ацилирование, гетероциклизация.

Коричневый порошок; растворяется в спирте; в конц. H₂SO₄ образует коричневый раствор, в щелочном растворе Na₂S₂O₄ — оливково-желтый куб; не растворяется в ксилоле.



Нафталин-2-сульфохлорид. Трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, мешалкой и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 100 мл высушенного над прокаленным CaCl_2 хлорбензола и 22,8 г PCl_5 . При перемешивании нагревают реакционную массу до 25—30°C и загружают 60,5 г безводной натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты (см. синтез 3.3). Смесь нагревают до 125—130°C и выдерживают при размешивании 6 ч. Охлаждают до 30°C и по каплям добавляют 14 мл воды так, чтобы температура не превышала 35°C. Массу размешивают 30 мин и используют в реакции восстановления не позднее, чем на другой день.

2-Тионафтол. Трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром помещают на баню с электрообогревом. Выход обратного холодильника закрывают пробкой с трубкой-тройником, соединенной с камерой для подачи аргона и со склянкой Тищенко, содержащей конц. H_2SO_4 . Загружают 186 мл 25 %-ной H_2SO_4 . При размешивании добавляют хлорбензольный раствор нафталин-2-сульфохлорида. Вытесняют воздух аргоном и в атмосфере аргона начинают добавлять небольшими порциями в течение 1 ч 24 г цинковой пыли. По окончании температуру массы поднимают до 95°C и выдерживают 1 ч. Охлаждают, выливают в делительную воронку на 1 л, отделяют водный слой от хлорбензольного. Хлорбензольный раствор сразу же используют в следующей стадии синтеза.

2-Нафтилтиогликолевая кислота. Предварительно готовят раствор натриевой соли монохлоруксусной кислоты — в колбу на 50 мл вносят 9,4 г монохлоруксусной кислоты, 20 мл воды и при перемешивании палочкой порциями добавляют 5,3 г Na_2CO_3 . Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают на водяную баню с электрообогревом. Загружают 274 мл воды, 10 г NaOH , 0,9 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, нагревают до 50°C и при размешивании приливают хлорбензольный раствор 2-тионафтола.

Размешивают 30 мин и проверяют щелочность среды (должна быть слабощелочной по УБ). При перемешивании нагревают до 50°C и приливают в течение 30 мин раствор натриевой соли монохлоруксусной кислоты, среда должна быть слабощелочной по УБ. Повышают температуру массы до 60°C и выдерживают 1 ч.

Собирают установку для перегонки с водяным паром, используя колбу на 500 мл. Реакционную массу переносят в перегонную колбу и отгоняют хлорбензол до появления прозрачного погона. Горячий раствор натриевой соли 2-нафтилтиогликолевой кислоты фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, фильтрат переливают в стакан на 500 мл и при 45—50°C и размешивании палочкой подкисляют 17 мл конц. HCl до явно кислой реакции по БК. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой (2 раза по 500 мл), тщательно отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 .

Выход 10,5 г (51 %). Светло-коричневый порошок; т. пл. 57—59°C; R_f 0,55 на силуфол (бензол : ацетон = 3 : 1).

3-Гидрокси-4,5-бензотионафтен. Трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и термометром помещают на масляную баню с электрообогревом. Загружают 10 г высушенной 2-нафтилтиогликолевой кислоты, 30 мл безводного хлорбензола и 7,6 г PCl_3 . При перемешивании реакционную массу нагревают до 80°C и оставляют при этой температуре 30 мин. Затем охлаждают до 60°C и осторожно вносят 10 г безводного AlCl_3 . Поднимают температуру до 80°C и выдерживают 40 мин. Реакционную массу выливают в стакан на 200 мл, содержащий 40 г льда. Колбу ополаскивают 20 мл воды и присоединяют промывную воду к основной массе.

2,2'-Бис(4,5-бензотионафтен)индиго. Трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, барботером для просасывания воздуха с насадкой Вюрца помещают на водяную баню с электрообогревом. Вносят 2,7 г CuSO_4 , 10 мл воды и раствор бензотионафтена. При перемешивании нагревают до 40—45°C и присоединяют колбу через насадку Вюрца к водоструйному насосу. Температуру реакционной массы повышают до 90°C и, не прекращая просасывания воздуха, выдерживают 1 ч. В процессе выдержки образуется суспензия красителя. Теплую суспензию фильтруют на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 2 % раствором HCl (4 раза по 15 мл) затем водой (5 раз по 20 мл) до нейтральной реакции по БК. Краситель сушат в сушильном шкафу при 80°C.

Выход 15 г ($\approx 20\%$). R_f 0,82 на силуфол (ацетон : гексан = 1 : 1) (рис. 8.3, спектр поглощения в ксилоле).

8.5. ТИОИНДИГО АЛЫЙ

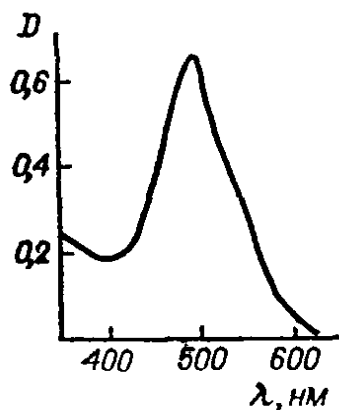


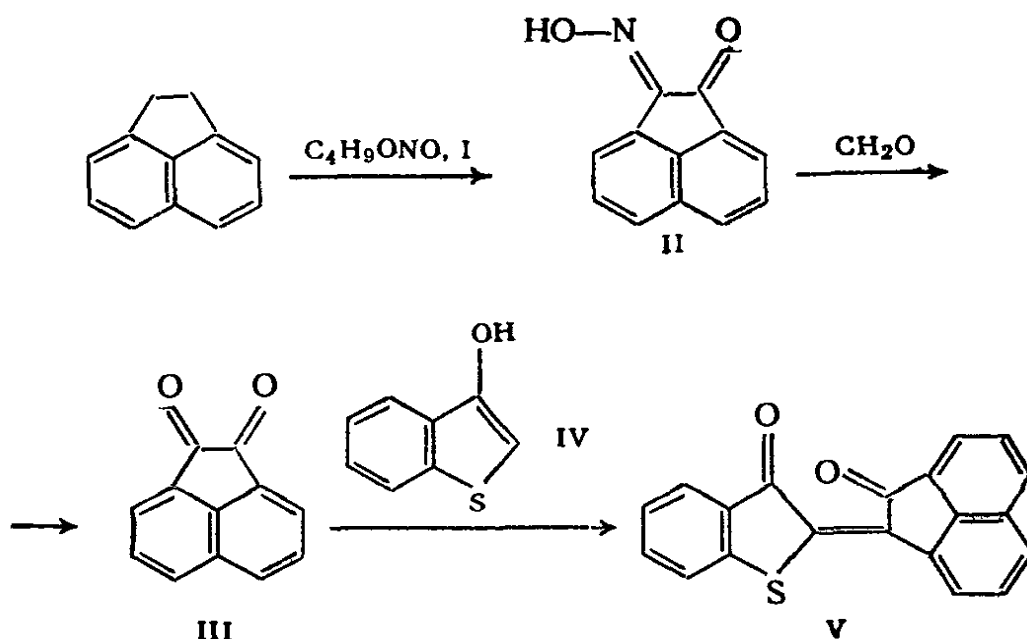
Рис. 8.4.

2-Тионафтеи-1-аценафтеининдго

$C_{20}H_{10}O_2S$

M 314,8

Нитрозирование, конденсация.
Алый порошок; в конц. H_2SO_4 образует ярко-зеленый раствор; плохо растворяется в ксилоле; не растворяется в воде, слабых щелочах и кислотах. Применяется для крашения хлопка, шерсти и шелка.



Бутилнитрит (I). Предварительно готовят: 0,45 г $NaHCO_3$ и 0,5 г $NaCl$ растворяют в 20 мл воды.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню. Загружают 35 мл воды, 93 мл бутанола и 76 г $NaNO_2$. Охлаждают до $8^\circ C$ и при размешивании приливают по каплям 110 мл конц. HCl так, чтобы температура не поднималась выше $15^\circ C$. К концу добавления среда должна оставаться кислой по БК и содержать небольшой избыток $NaNO_2$ по ИКБ. Размешивают 1 ч при $15^\circ C$, добавляют 75 мл воды и реакционную массу переносят в делительную воронку. Отделяют слой бутилнитрита, промывают водой (2 раза по 10 мл), затем раствором $NaHCO_3$ и $NaCl$, снова водой (2 раза по 10 мл). Бутилнитрит сушат безводным Na_2SO_4 2—3 ч. За это время собирают установку для перегонки бутилнитрита, используя колбу на 250 мл, помещенную на водяную баню с электрообогревом. Отфильтровывают бутилнитрит от осушителя и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. $74-75^\circ C$.

Выход 90 г (87 %).

Аценафтенхинонмонооксим (II). Предварительно готовят: а) 50 мл 5 %-ного раствора NaOH; б) 75 мл 25 %-ного раствора NaOH; в) раствор HCl в бутаноле — двухгорлую колбу на 250 мл с барботером, доходящим до дна колбы и газоотводом, на конце которого находится склянка Тищенко с 5 % раствором NaOH, помещают в ледяную баню, к барботеру с помощью шланга через промежуточную пустую склянку Тищенко присоединяют колбу Вюрца на 250 мл с капельной воронкой с длинным отводом, в которую помещают 100 мл конц. HCl; из капельной воронки медленно по каплям подают 24 мл конц. H₂SO₄; выделяющимся газообразным HCl насыщают бутанол до содержания HCl 22 %; содержание кислоты определяют титрованием раствором щелочи пробы бутанола, разбавленной водой в 2 раза.

Четырехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 55 мл безводного бутанола и 15,5 г аценафтена. При размешивании нагревают на кипящей водяной бане и быстро прибавляют 25 мл 22 %-ного раствора HCl в бутаноле. Заменяв кипящую баню ледяной, при температуре не выше 10 °С по каплям вводят 44 г бутилнитрита, размешивают 1 ч, разбавляют 115 мл воды, нагретой до 70 °С. Заменяв обратный холодильник прямым и ледяную баню масляной, отгоняют бутанол и воду до тех пор, пока проба дистиллата не перестанет показывать наличие бутанола при добавлении небольшого количества NaCl ($\approx$ 70 мл погона). После отгонки спирта добавляют 115 мл холодной воды, кислоту нейтрализуют частично 25 % раствором NaOH (8—10 мл) до слабокислой реакции по БК. Отфильтровывают осадок монооксима на воронке Бюхнера и промывают на фильтре водой (порциями по 15 мл всего $\approx$ 60 мл) до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным.

Выход 10 г.

Аценафтенхинон (III). Предварительно готовят 300 мл 20 %-ного раствора Na₂CO₃.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и обратным холодильником помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 200 мл 17,5 % H₂SO₄, 40 мл 35 % продажного раствора формалина, 10 г аценафтенхинонмонооксима. Перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 4 ч. Охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок, промывают его на фильтре водой 5 раз по 10 мл до отрицательной реакции по БК. стакан на 250 мл с мешалкой помещают на электроплитку. Вводят сырой аценафтенхинон, добавляют 60 мл 15 %-ного раствора NaHCO₃ и кипятят при размешивании 1 ч. Добавляют 50 мл холодной воды, на воронке Бюхнера отфильтровывают осадок, промывают на фильтре водой (2 раза по 10 мл).

Стакан на 400 мл с мешалкой помещают на водяную баню с электрообогревом. Вводят фильтрат и промывные воды, полученные на предыдущем этапе работы, добавляют 180 мл 20 %-ного раствора Na₂CO₃, нагревают при размешивании до 90 °С и вы-

держивают 30 мин. Осадок отфильтровывают из горячего раствора на воронке Бюхнера и промывают на фильтре горячей водой (4 порции по 10 мл) до отрицательной реакции на SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Получают желтую пасту.

Выход 12 г; (пасту можно высушить при 80°C , выход 9 г (65 %). Т. пл. $256\text{--}258^\circ\text{C}$; R_f 0,74 на силуфолу (бензол).

Гидросульфитное соединение аценафтенхинона. Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 30 мл воды, 40 мл 38 % NaHSO_3 , 11,6 г сырой пасты аценафтенхинона. При перемешивании реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают 1 ч, охлаждают до 80°C , разбавляют холодной водой (40 мл) и фильтруют теплой на воронке Бюхнера. Осадок примесей на фильтре промывают теплой водой (40 мл), промывные воды присоединяют к фильтрату, содержащему гидросульфитное соединение аценафтена, которое используют в конденсации с гидрокситионафтенном.

3-Гидрокситионафтен(IV). Предварительно готовят 100 мл 45 % H_2SO_4 . Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и термометром помещают на масляную баню с электрообогревом. Загружают 32 г NaOH , 43 г KOH и 10 мл воды. При перемешивании нагревают до $135\text{--}145^\circ\text{C}$ и вносят 27,6 г *S*-(2-карбоксифенил)тиогликолевой кислоты (см. синтез 8.3). Повышают температуру до $165\text{--}170^\circ\text{C}$ и выдерживают 1 ч. Охладив плав до 125°C , к нему медленно по каплям и при размешивании прибавляют 50 мл воды.

Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой и капельной воронкой с длинным отводом и помещают в водяную баню. Вносят из колбы суспензию натриевой соли тионафтенкарбоновой кислоты, стенки колбы споласкивают 80 мл воды, присоединяют ее к основному раствору. Реакционную массу разбавляют водой до объема 360 мл, заменяют водяную баню ледяной. При интенсивном перемешивании под слой жидкости вводят 50 мл 45 % H_2SO_4 . Раствор профильтровывают, промывают осадок на фильтре водой (2 раза по 10 мл), присоединяют промывные воды к основному фильтрату. Его используют в синтезе тиоиндигоида.

2-Тионафтен-2-аценафтенхионтиоиндиго(V). Предварительно готовят 40 мл раствора NaClO , содержащего 0,14 г активного хлора (см. синтез 2.6).

Трехгорлую колбу на 750 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают на водяную баню с электрообогревом. Загружают 200 мл воды, раствор тионафтена, 0,7 г диспергатора НФ. Нагревают до 45°C , по каплям добавляют раствор гидросульфитного соединения аценафтенхинона. Проверяют щелочность среды (рН 8—9) по УБ. Если раствор более щелочной, добавляют 45 % раствор H_2SO_4 до достижения нужного значения рН. Реакционную массу выдерживают при 90°C , перемешивая 2 ч. Горячий раствор красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой (2 раза по 50 мл), пасту красителя возвращают в реакционную колбу, в которой находится 40 мл NaClO , добав-

ляют 120 мл воды и, перемешивая, нагревают до 90°C. Затем, перемешивая 4 ч, охлаждают. Добавляют 38 % раствор гидросульфита натрия до отрицательной реакции по ИКО. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (3 раза по 100 мл) до нейтральной реакции по УБ. Осадок тщательно отжимают, сушат при 50—60°C.

Выход 12,5 г. R_f 0,82 на силифоле (ацетон : гексан = 1 : 1) (рис. 8.4, спектр поглощения в бензоле).

8.6. ТИОИНДИГО ОРАНЖЕВЫЙ КХ

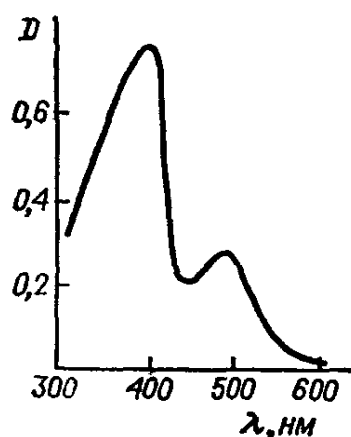


Рис. 8.5.

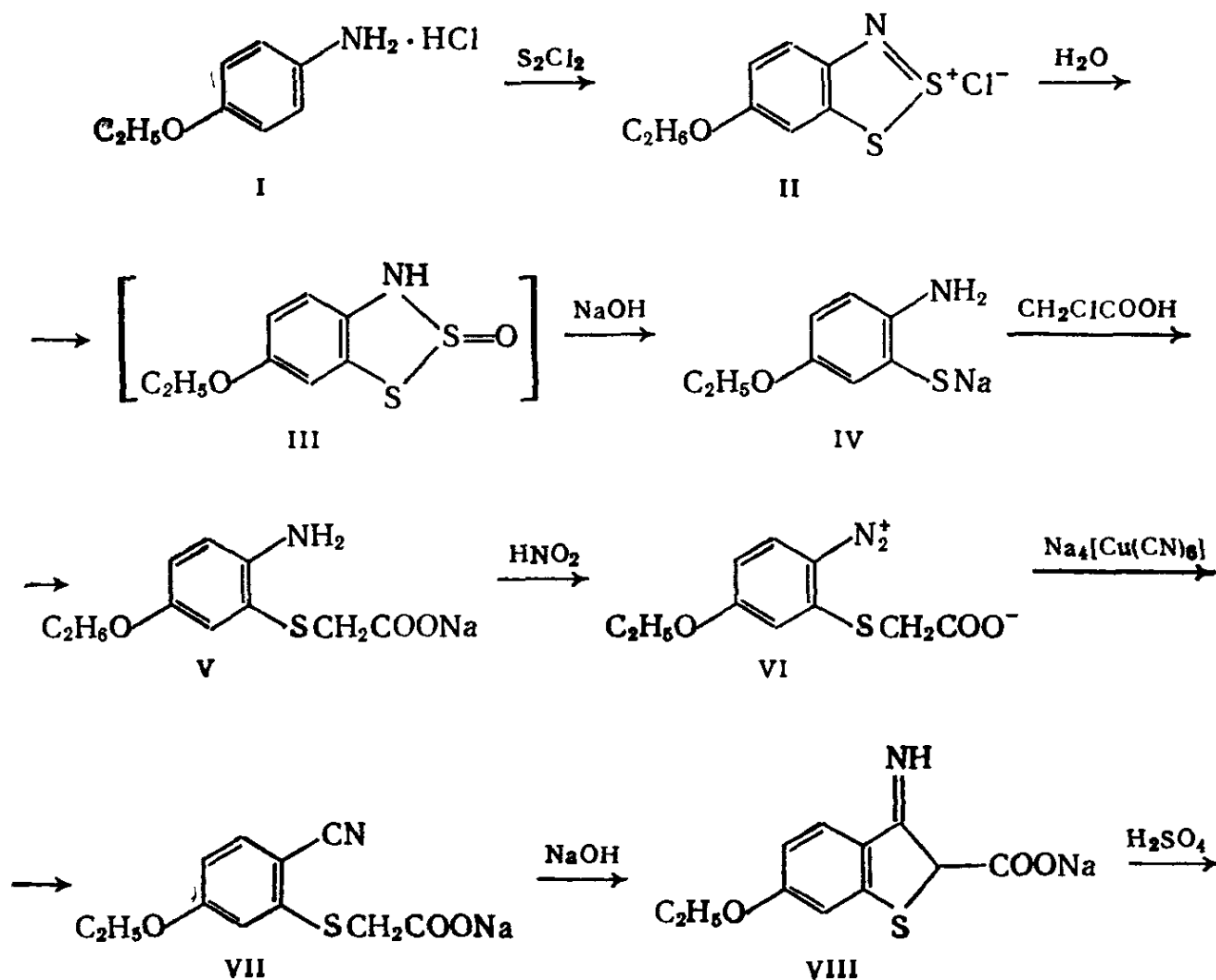
6,6'-Диэтокситиоиндиго

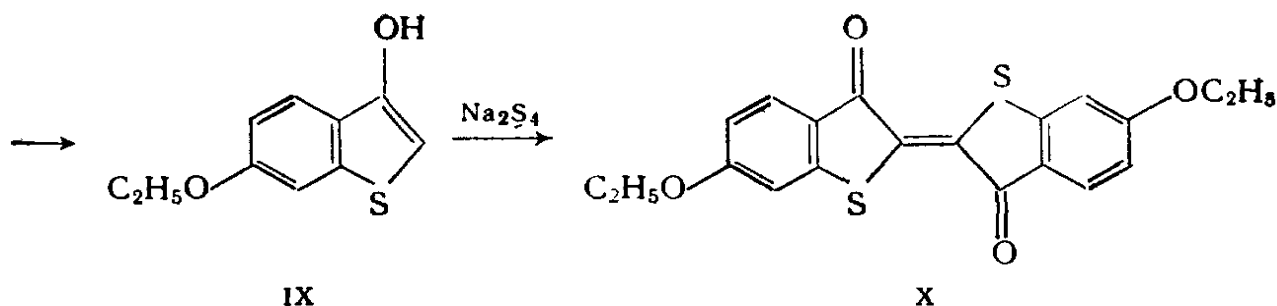
$C_{18}H_{16}O_4S_2$

М 360,46

Реакция Герца, гидролиз, алкилирование, диазотирование, цианирование, гетероциклизация, декарбоксилирование, конденсация.

Оранжевая паста или порошок; растворяется в бензоле; не растворяется в воде, слабых кислотах и щелочах, в конц. H_2SO_4 образует фиолетовый раствор, в щелочном растворе $Na_2S_2O_4$ образует светло-желтый куб. Применяется для окрашивания целлюлозных материалов.





Гидрохлорид *n*-фенетидина (I). В стакан на 250 мл помещают 24 г *n*-фенетидина (см. синтез 4.4). При перемешивании палочкой небольшими порциями приливают 50 мл конц. HCl. Осадок гидрохлорида отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой (2 раза по 50 мл), отжимают, сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl₂ или P₂O₅.

Хлорид 6-этоксibenзо-1,2,3-дитиазолия (II). Предварительно готовят 220 мл 5 % раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой с затвором, термометром, обратным холодильником помещают на водяную баню с электрообогревом. В обратный холодильник вставляют трубку с резиновым шлангом, присоединенным к склянке Тищенко, наполненной 5 % раствором NaOH. В колбу загружают 26 г гидрохлорида *n*-фенетидина, 200 мл хлорбензола, 27 мл S₂Cl₂, перемешивают 20 мин и медленно нагревают до 80 °С, следя за тем, чтобы выделяющийся HCl успевал поглощаться. Реакционную массу выдерживают при 80 °С, перемешивая, 2 ч. Если остается осадок гидрохлорида *n*-фенетидина, добавляют 1,5 мл S₂Cl₂ и размешивают до растворения осадка. Снимают нагревание и при перемешивании небольшими порциями добавляют 7,5 г мелкоизмельченного мела. При размешивании доводят температуру реакционной массы до комнатной, оставляют на ночь. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают хлорбензолом (3 раза по 50 мл). Фильтрат должен быть бесцветным или слабоокрашенным. Продукт сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 50 °С.

Выход 39 г.

3Н,6-Этокси-2-оксобензо-1,2,3-дитиазол (III). Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и термометром помещают в ледяную баню, загружают 90 мл воды, 70 г льда и 7,5 г мелкоизмельченного мела. Перемешивают и небольшими порциями добавляют 30 г хлорида 6-этоксibenзо-1,2,3-дитиазолия, поддерживая температуру в массе не выше 10 °С. Перемешивают 4 ч при 10 °С, в конце выдержки капля реакционной массы на фильтровальной бумаге не должна давать желтого пятна соли дитиазолия. Если дитиазолий присутствует, добавляют еще 5 г мела и продолжают перемешивание до полного гидролиза. Суспензию 3Н,6-этокси-2-оксобензо-1,2,3-дитиазола сразу вводят в следующую стадию синтеза.

Натриевая соль *S*-(2-амино-5-этоксифенил)тиогликолевой кислоты (V). Предварительно готовят 50 мл 40 % -ного раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром помещают в ледяную баню. Загружают 100 г льда и суспензию 3Н-6-это-

кси-2-оксобензо-1,2,3-дитиазола. Затем при перемешивании добавляют 45 мл 40 %-ного раствора NaOH. При этом температура реакционной массы не должна превышать 10°C. Сразу же после добавления NaOH вводят 4,5 г мелкоизмельченного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, а затем 17,5 г монохлоруксусной кислоты, поддерживая температуру реакционной массы 5°C путем наружного охлаждения и добавления в колбу 50 г льда. В конце загрузки реакционная масса должна быть щелочной (pH 8—9) по УБ; при необходимости добавляют немного раствора щелочи. Реакционную массу оставляют в ледяной бане на ночь. Затем проверяют щелочность среды и отсутствие тиофенола в реакционной массе по отсутствию черного пятна на СБ. При положительном результате анализа отфильтровывают шлам, тщательно отжимают и промывают на фильтре водой (5 раз по 30 мл). Промывные воды присоединяют к фильтрату. Выход соли замещенной фенилтиогликолевой кислоты, находящейся в растворе, составляет 80 % в расчете на фенетидин. Раствор оставляют на ночь в колбе с притертой пробкой.

S-(2-Диазо-5-этоксифенил)тиогликолевая кислота (VI). Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой и термометром и помещают в ледяную баню. Загружают раствор натриевой соли замещенной фенилтиогликолевой кислоты, 10,5 г NaNO_2 , перемешивают до растворения, охлаждают до 2°C.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой с длинной трубкой помещают в ледяную баню. Загружают 25 г льда и 50 мл конц. HCl. При перемешивании и охлаждении под слой жидкости медленно добавляют раствор замещенной фенилтиогликолевой кислоты и NaNO_2 . Температура реакционной массы не должна превышать 15°C. Диазотирование контролируют по ИКБ. Раствор используют в следующей стадии синтеза в тот же день.

2-Циано-5-этоксифенилтиогликолевая кислота (VII). Предварительно готовят: а) 180 мл 30 %-ного раствора NaOH; б) раствор Cu_2Cl_2 — закрепляют в кольце стакан на 250 мл с мешалкой и термометром, помещают в водяную баню, находящуюся на электроплитке. Загружают 90 мл воды, 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 12,5 г NaCl. Нагревают при перемешивании до 50°C. Раствор фильтруют и возвращают в стакан, туда же вносят раствор 12 г Na_2SO_3 в 53 мл воды и нагревают при перемешивании 1 ч до получения светло-голубого раствора над бесцветным осадком. Осадок быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2 % HCl (порциями по 20 мл, всего 100 мл) до полного удаления ионов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2), затем водой (2 раза по 20 мл), потом этанолом (2 раза по 20 мл). Хорошо отжатый осадок может храниться в темной банке с притертой пробкой. Для получения раствора в стакане растворяют 19 г NaCl в 90 мл воды. Туда же переносят осадок Cu_2Cl_2 и перемешивают до растворения. Раствор сразу используют для цианирования.

Трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, капельной воронкой с длинным отводом и термометром помещают в водяную баню, загру-

жают 150 мл воды и 21,4 г NaCN. Перемешивают до полного растворения NaCN, добавляют раствор Cu_2Cl_2 и 27 г NaHCO_3 . Перемешивают массу 10 мин и медленно под слой жидкости вводят раствор диазосоединения, поддерживая температуру не выше 25°C и слабощелочную реакцию среды ($\text{pH} \approx 8$) по УБ. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 2 ч до полного расходования диазосоединения — проба на вытек с щелочным раствором 2-нафтола не должна давать окрашенного пятна. Оставляют на ночь.

Натриевая соль 3Н,6-этоксимино-2,3-дигидротионафтен-2-карбоновой кислоты (VIII). Предварительно готовят раствор тетрасульфида натрия.

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 15 г Na_2S в 100 мл воды, нагревают при перемешивании до 60°C и небольшими порциями добавляют 32 г тонкого порошка серы. Кипятят при перемешивании до полного растворения серы (примерно 30 мин), охлаждают, оставляют на ночь. К реакционной массе добавляют 45 г NaOH и 50 мл раствора Na_2S_4 , нагревают до 85°C и перемешивают 5 ч. В конце выдержки реакционная масса должна быть щелочной по УБ ($\text{pH} 8-9$). При перемешивании охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выпавший осадок смеси натриевой соли 3Н,6-этоксиминотионафтенкарбоновой кислоты и CuS . Оставляют на ночь.

6-Этокси-3-гидрокситионафтен (IX). Предварительно готовят: а) 250 мл 1 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 100 мл 43 %-ного раствора H_2SO_4 .

Трехгорлую колбу на 2 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом, загружают 980 мл воды, 2,5 г Na_2CO_3 , 1,5 г древесного угля, перемешивают, нагревают до 35°C и загружают смесь натриевой соли 3Н,6-этоксиминотионафтенкарбоновой кислоты и CuS . Быстро нагревают до 60°C (не выше!), интенсивно перемешивают 15 мин и фильтруют с хорошим отсасыванием на воронке Бюхнера в раствор 40 мл 43 %-ной H_2SO_4 . Осадок примесей на фильтре промывают горячей водой (3 раза по 15 мл). Фильтрат немедленно используют в следующей стадии. В ту же самую колбу вносят горячий фильтрат. Проверяют кислотность среды по УБ ($\text{pH} 3-4$). Если кислотность среды недостаточна, добавляют еще 43 % раствор H_2SO_4 до достижения соответствующего значения pH . Нагревают, перемешивая, до 60°C и выдерживают 3 ч, охлаждают, осадок фильтруют на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 1 % раствором Na_2CO_3 до тех пор, пока проба фильтрата при подкислении HCl не перестанет давать осадка, а лишь слабое помутнение. Осадок переносят в чашку Петри, сушат в эксикаторе.

Выход 16 г (53 %).

6,6'-Диэтокситиоиндиго (X). Предварительно разбавляют водой в 2 раза оставшийся раствор Na_2S_4 .

Трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 400 мл воды.

1 г смачивателя НВ и 16 г мелкоизмельченного гидрокситионафта. Перемешивают, добавляют 23 мл 30 % раствора NaOH, 83 мл раствора Na₂S₄. Реакционную массу при перемешивании нагревают до 80°C и выдерживают 2 ч. В конце выдержки небольшую пробу раствора фильтруют и убеждаются в отсутствии в фильтрате лейкосоединения красителя — пытаются фильтратом окрасить кусочек хлопчатобумажной ткани. Если окисление прошло не до конца и ткань окрасилась, добавляют 8 мл раствора Na₂S₄, выдерживают 30 мин и вновь делают пробу на полноту окисления. Горячий раствор красителя фильтруют и промывают горячей водой до отсутствия ионов S²⁻ в промывных водах по СБ. Краситель сушат при температуре не выше 100°C.

Выход 15 г. R_f 0,84 на силифол (гексан : ацетон = 1 : 1) (рис.8.5, спектр поглощения в бензоле).

8.7. ТИОИНДИГО РОЗОВЫЙ 2С

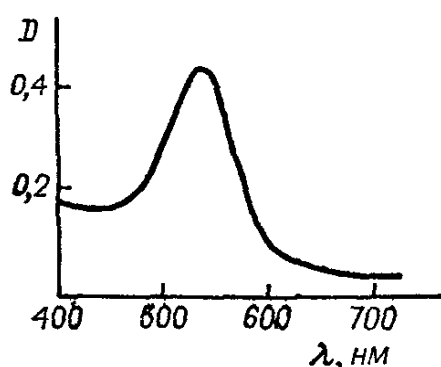


Рис. 8.6.

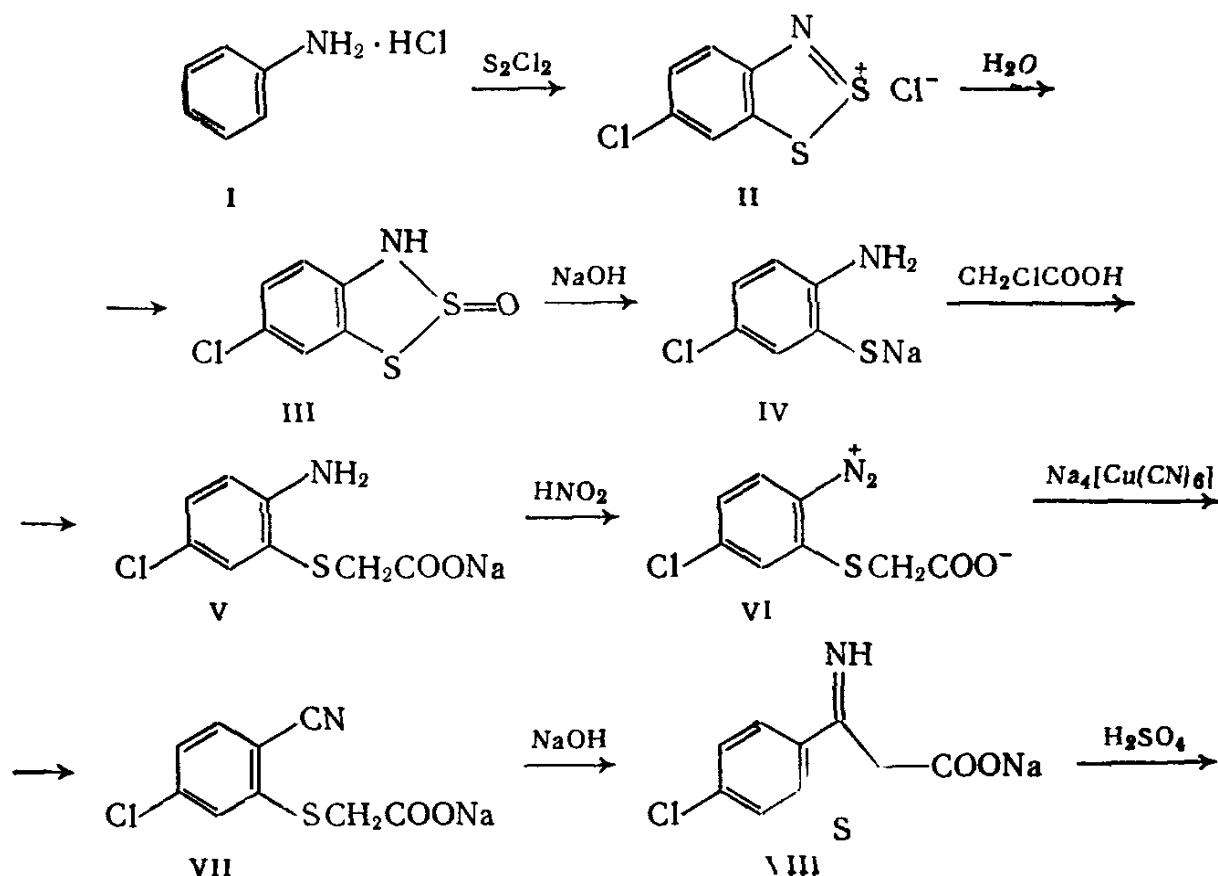
6,6'-Дихлортиоиндиго

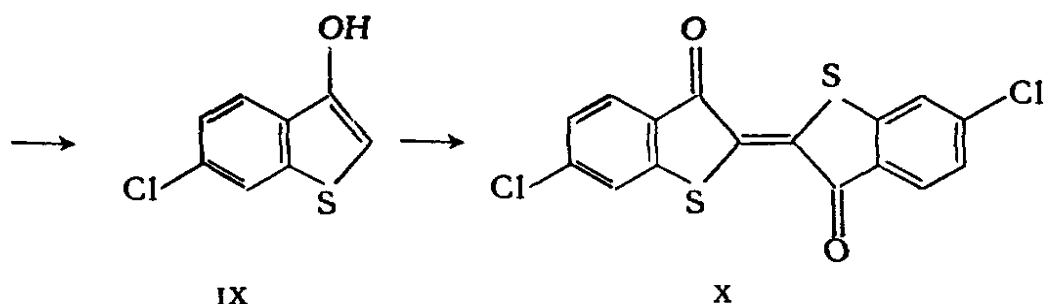
C₁₆H₆Cl₂O₂S₂

M 365

Реакция Герца, гидролиз, алкилирование, диазотирование, реакция Зандмайера, гетероциклизация, декарбоксилирование, окисление.

Темно-красный порошок; растворяется в горячем бензоле и конц. H₂SO₄; в щелочном растворе Na₂S₂O₄ образует желтый куб; не растворяется в воде, щелочи, слабых кислотах. Применяется для окрашивания хлопчатобумажных тканей.





Хлорид 6-хлор-1,2,3-бензодитиазолия (II). Предварительно готовят 220 мл 5 %-ного раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 350 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником, соединенным резиновым шлангом со склянкой Тищенко, наполненной 220 мл 5 %-ного NaOH, помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 75 мл S₂Cl₂ и 80 мл ледяной уксусной кислоты. Перемешивают и вносят (в 3 приема) с интервалом в 10 мин 36 г гидрохлорида анилина. Реакционную массу нагревают до 30°C, перемешивают 7 ч и оставляют на ночь. На следующий день нагревают до 65°C и выдерживают 5 ч. По окончании выдержки реакционную массу направляют на гидролиз.

3H,6-Хлорбензо-1,2,3-дитиазол-2-оксид (III). Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой и термометром помещают в ледяную баню, загружают 150 мл холодной воды, 15 г льда и осторожно при перемешивании вносят небольшими порциями суспензию хлорида бензодитиазолия. Температура при этом повышается до 8—10°C. Реакционную массу оставляют на ночь в ледяной бане. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой (порциями по 25 мл, всего 50—75 мл) до отсутствия кислой реакции по БК. Полученную пасту продукта сразу используют в следующей стадии синтеза.

Натриевая соль S-(2-амино-5-хлорфенил)тиогликолевой кислоты (V). Трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой и термометром помещают в ледяную баню. Загружают 300 мл воды и 42,2 г NaOH. Перемешивают и охлаждают раствор до 0°C, добавляя 100 г льда. Затем вносят 31 г монохлоруксусной кислоты, 7,8 г Ca(OH)₂ и 7 г Na₂S₂O₄. Перемешивают и быстро вносят пасту 3H,6-хлор-2-оксобензо-1,2,3-дитиазола так, чтобы температура реакционной массы была не выше 10°C. В процессе загрузки и в конце реакция масса должна быть щелочной по ТБ. При необходимости следует добавить в реакционную массу раствор щелочи. Перемешивают 2 ч при 10°C и оставляют на ночь. На следующий день берут пробу на отсутствие тиофенола — каплю раствора наносят на СБ, при наличии тиофенола пятно окрашивается в черный цвет. Тогда в реакционную массу добавляют 1 г монохлоруксусной кислоты и выдерживают дополнительно 1 ч до окончания реакции (проба по СБ). Раствор фильтруют от шлама на воронке Бюхнера, осадок промывают водой (2 раза по 30 мл). Раствор используют в следующей стадии синтеза.

S-(2-Диазо-5-хлорфенил)тиогликолевая кислота(VI). Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой, термометром и помещают в ледяную баню. Загружают пасту натриевой соли замещенной фенилтиогликолевой кислоты, 10 г NaNO_2 , перемешивают до растворения, охлаждают до 2°C.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой с длинным отводом помещают в ледяную баню. Вносят 90 мл воды и 65 мл конц. HCl . Охлаждают до 10°C и медленно при перемешивании добавляют под слой жидкости охлажденный раствор фенилтиогликолевой кислоты с NaNO_2 . Во время диазотирования температура не должна превышать 20°C. Диазотирование контролируют по ИКБ. Раствор сразу используют в следующей стадии синтеза.

Натриевая соль 3Н,6-хлориминотионафтен-2-карбоновой кислоты(VIII). Предварительно готовят растворы Cu_2Cl_2 и Na_2S_4 (см. синтез 8.6).

Трехгорлую колбу на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой с длинным отводом помещают в водяную баню. При перемешивании вносят 85 мл воды и 9,8 г NaCN . Добавляют небольшими порциями раствор Cu_2Cl_2 так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 20°C. Затем загружают порциями 12 г NaHCO_3 , чтобы реакционная масса имела щелочную реакцию (рН 8—9) по УБ. К полученному раствору под слой жидкости добавляют небольшими порциями половину полученного ранее раствора соли диазония, поддерживая температуру не выше 25°C. Размешивают 3 мин и убеждаются в отсутствии диазосоединения по пробе на вытек со щелочным раствором 2-нафтола. Затем к раствору добавляют 3,6 г NaCN , размешивают до растворения и добавляют порциями NaHCO_3 до слабощелочной реакции по УБ (рН 8—9). При 25°C добавляют под слой реакционной массы вторую порцию раствора диазосоединения и размешивают до полного израсходования диазосоединения (проба с 2-нафтолом). К реакционной массе добавляют 45 г NaOH и 50 мл раствора Na_2S_4 . Нагревают реакционную массу до 85°C и выдерживают 4 ч. В конце выдержки реакционная масса должна быть щелочной по УБ. При перемешивании охлаждают до комнатной температуры и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают водой (порциями по 20 мл, всего 60 мл). Сырую пасту используют в следующей стадии синтеза.

3-Гидрокси-6-хлортионафтен(IX). Предварительно готовят 250 мл 1 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Трехгорлую колбу на 2 л с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Загружают 800 мл воды, 18 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до 60°C. При перемешивании небольшими порциями вносят пасту натриевой соли 3-имино-6-хлортионафтенкарбоновой кислоты. Нагревают массу до 80°C и выдерживают 3 ч. Сразу же по окончании выдержки кислотную реакционную массу охлаждают и образовавшуюся суспензию замещенного гидрокситионафтена фильтруют на воронке Бюхнера,

промывают водой (порциями по 20 мл, всего 200 мл), затем 1 % раствором Na_2CO_3 (порциями по 20 мл) до тех пор, пока проба фильтрата при подкислении HCl не перестанет образовывать осадка, а будет давать лишь слабое помутнение. После этого пасту промывают водой (50 мл).

6,6'-Дихлортиоиндиго(X). Предварительно готовят: а) 60 мл 40 %-ного раствора NaOH ; б) разбавляют водой в 3 раза остаток раствора Na_2S_4 .

Трехгорлую колбу на 750 мл с мешалкой и термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. Вносят 320 мл воды и пасту гидрокситионафтена. Размешивают 20 мин, добавляют 2 г ПАВ (например, смачивателя НБ), раствор Na_2S_4 и 20 мл 40 %-ного раствора NaOH . Нагревают до 85°C и выдерживают 2 ч. Охлаждают, суспензию красителя сразу фильтруют на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (порциями по 25 мл, всего 250 мл) до отрицательной реакции СБ, 20 мл 0,5 %-ного раствора NaOH , горячей водой (2 раза по 50 мл). Пасту красителя сушат в эксикаторе.

Выход 21,5 г. R_f 0,81 на силуфоле (гексан : ацетон = 1 : 1) (рис. 8.6, спектр поглощения в бензоле).

8.8. ТИОИНДИГО ЧЕРНЫЙ

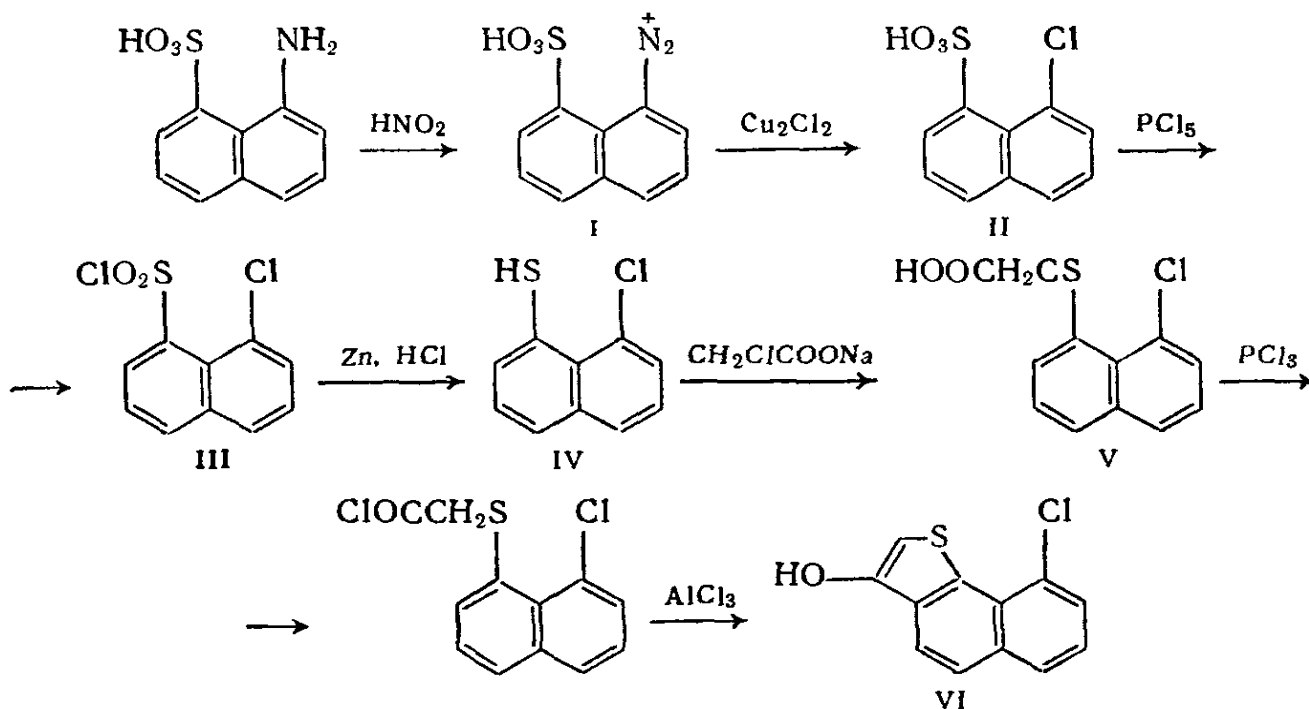
2-(5-Бромидол)-2-(9-хлор-6,7-бензотионафтен) индиго

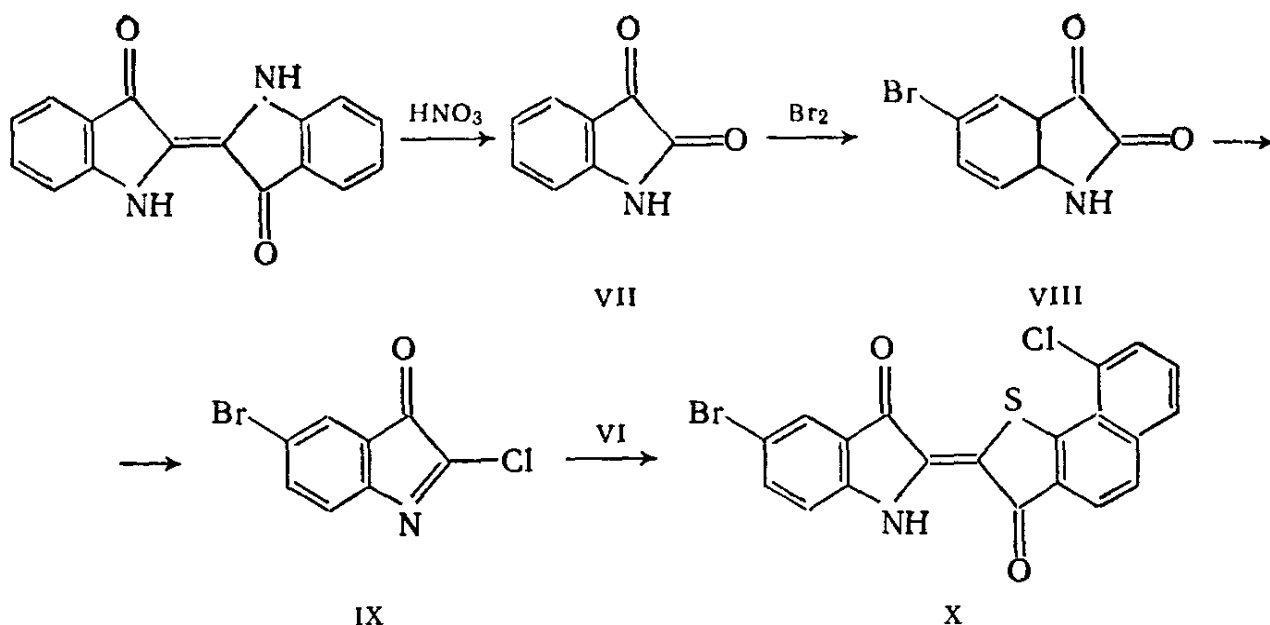
$\text{C}_{20}\text{H}_9\text{BrClNO}_2$

M 411,5

Диазотирование, реакция Зандмайера хлорирование, восстановление $\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SH}$, алкилирование, хлорирование, ацилирование (гетероциклизация), окисление, бромирование, конденсация

Черный порошок; в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ образует желтый куб; плохо растворяется в органических растворителях; не растворяется в воде, разбавленных кислотах и щелочах. Применяется для крашения хлопчатобумажных тканей в черный и серый цвета





1-Хлорнафталин-8-сульфокислота (II). Предварительно готовят: а) непосредственно перед синтезом в стакан на 200 мл помещают 75 мл воды и при размешивании палочкой растворяют 18 г 1-аминонафталин-8-сульфокислоты (см. синтез 2.3) и 5 г NaNO_2 ; б) раствор 15 г CuCl_2 в 20 мл конц. HCl .

Стакан на 250 мл, с мешалкой, капельной воронкой и термометром помещают в ледяную баню; загружают 20 мл конц. HCl и по каплям вводят раствор NaNO_2 и аминсульфокислоты так, чтобы температура не поднималась выше 5°C . Реакционную массу переносят в плоскодонную колбу, добавляют к ней раствор CuCl_2 и оставляют в темном шкафу на неделю. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают водой (3 раза по 10 мл) и сушат при 70°C .

Выход 12 г (57 %). Слегка окрашенные иглы; R_f 0,81 на силуфоле (ацетон : вода = 1 : 1).

1-Хлорнафталин-8-сульfoxлорид (III). Трехгорлую колбу на 100 мл с обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, мешалкой, термометром, находящуюся на масляной бане с электрообогревом, загружают 50 мл безводного хлорбензола и 11,5 г PCl_5 . При перемешивании нагревают реакционную массу до $25\text{—}30^\circ\text{C}$ и вносят 12 г сухой 1-хлорнафталин-8-сульфокислоты. Нагревают до $95\text{—}100^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 4 ч. Затем охлаждают до $20\text{—}25^\circ\text{C}$ и добавляют 14 мл воды так, чтобы температура не превышала 35°C . Реакционная масса может быть оставлена на ночь и использована непосредственно без выделения сульfoxлорида. При желании сульfoxлорид может быть идентифицирован: часть реакционной массы охлаждают, выпадающие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодным хлорбензолом (2 раза по 5 мл), сушат в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 , т. пл. 101°C .

1,8-Хлортионафтол (IV). К суспензии сульfoxлорида (III) добавляют 40 мл 50 %-ного раствора H_2SO_4 , размешивают 10 мин и за 1 ч небольшими порциями добавляют 34 г цинковой пыли, за-

мешанной с 3 мл воды (температура повышается до 80—85°C). Реакционную массу при перемешивании нагревают до 90—95°C, выдерживают при этой температуре 2 ч, охлаждают, осадок фильтруют с отсасыванием на воронке Бюхнера, промывают на фильтре хлорбензолом (2 раза по 20 мл) и переносят в делительную воронку. Отделяют хлорбензольный слой, содержащий 1,8-хлортионафтол. Раствор не хранят, а используют сразу в следующей стадии синтеза.

S-(1-Хлор-8-нафтил)тиогликолевая кислота(V). Трехгорлую колбу на 750 мл с мешалкой, термометром помещают в водяную баню с электрообогревом. В колбу вносят 280 мл воды, 12 г NaOH, 1,2 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и хлорбензольный раствор 1,8-хлортионафтола. Перемешивают и нагревают до 50°C. При этой температуре загружают 6 г монохлоруксусной кислоты, перемешивают 30 мин. Во время выдержки собирают установку для перегонки с водяным паром, используя круглодонную колбу на 500 мл. Реакционный раствор переносят в эту колбу и отгоняют хлорбензол до прозрачного погона (≈ 150 мл). Остаток в перегонной колбе переносят в стакан на 400 мл, подкисляют конц. HCl по БК (≈ 10 мл), перемешивая стеклянной палочкой. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают на фильтре, промывают 50 мл воды, сушат при 80°C.

Выход 9,2 г (45 %).

3-Гидрокси-9-хлор-6,7-бензотионафтен(VI). Четырехгорлую шлифованную колбу емкостью 500 мл с мешалкой с затвором, термометром, прямым холодильником помещают на колбонагреватель или в масляную баню с электрообогревом. Загружают 200 мл хлорбензола, 6,5 г кислоты(V). При размешивании смесь нагревают до кипения и отгоняют воду до тех пор, пока температура в массе не достигнет 13°C; заменяют прямой холодильник обратным и снабжают его хлоркальциевой трубкой, массу охлаждают до 60°C, прибавляют 5 г PCl_3 и размешивают при 80°C 1 ч.

Реакцию считают законченной, если проба (1 мл) реакционной массы, смешанная с 3 мл холодного (0°C) 3 %-ного раствора Na_2CO_3 и профильтрованная, не выделяет мути при подкислении конц. HCl. По окончании реакции раствор охлаждают до 40—45°C.

Интенсивно размешивая и охлаждая колбу водой, при температуре не выше 50°C небольшими порциями вносят в реакционную массу 4 г безводного AlCl_3 и размешивают полчаса. Реакционную массу сразу используют в реакции с бромизатинхлоридом.

Изатин(VII). Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают на колбонагреватель. В колбу вводят тщательно замешанную в фарфоровой ступке смесь 26,2 г индиго, 25 мл воды, 1 г ПАВ (например, некаля) смывают ступку водой (3 раза по 10 мл) и смывы вводят в реакционную колбу. Постепенно, в течение 20 мин, при хорошем перемешивании вносят небольшими порциями 17 мл HNO_3 (ρ 1,35) так, чтобы окисление не проходило слишком бурно. При размешивании смесь осторожно нагревают до кипения и кипятят

2 мин. Горячую смесь переносят в термостойкий стакан на 1 л, находящийся на электроплитке, смывают изатин со стенок колбы горячей водой (4 раза по 50 мл), доводят общий объем реакционной массы до 600 мл горячей водой и при размешивании палочкой содержимое стакана нагревают почти до кипения, при этом осадок изатина растворяется. Горячий раствор фильтруют на воронке Бюхнера, фильтрат охлаждают. Выпадающий из фильтрата в виде масла изатин быстро затвердевает, его отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (4 раза по 10 мл), сушат при 80 °С.

Выход 12 г (41 %). После кристаллизации из 350 мл спирта выход 9 г; темно-красные призмы; т. пл. 200—202 °С; R_f 0,67 на силуфол (толуол : метанол = 2 : 1).

Бромизатин (VIII). Предварительно готовят: а) раствор 4 мл брома в 25 мл конц. HCl в колбе на 50 мл с пришлифованной пробкой; б) раствор NaClO — пропускают хлор в смесь 30 г льда и 25 мл 40 %-ного раствора NaOH (см. синтез 2.6).

Четырехгорлую колбу на 300 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещают в ледяную баню. В колбу вливают 150 мл воды, 15 мл конц. HCl, охлаждают до 5—10 °С и загружают небольшими порциями 14,7 г изатина. При размешивании под слой реакционной массы медленно вливают по каплям раствор Br₂ в HCl, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 15 °С. Затем приливают по каплям рассчитанное количество раствора NaClO. Бромирование считается законченным, если фильтрат пробы при добавлении Br₂ не дает осадка. Избыток Br₂ связывают Na₂S₂O₃, который добавляют по каплям в виде 15 %-ного раствора ($\approx$ 20 мл) из капельной воронки. Конец реакции с Na₂S₂O₃ определяют по исчезновению окраски и контролируют полноту удаления Br₂ по ИКБ. Бромизатин отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (порциями по 40 мл) и сушат при 100 °С.

Выход 20 г (90 %). Желтый порошок; т. пл. 250 °С; R_f 0,82 на силуфол (этанол : гексан = 1 : 2).

5-Бромизатинхлорид (IX). Трехгорлую колбу на 200 мл с мешалкой с затвором, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают в колбонагреватель или в масляную баню с электрообогревом. В колбу вливают 130 мл безводного хлорбензола и 6,4 г тщательно высушенного бромизатина. При размешивании нагревают до 90 °С, вводят 8 г PCl₃, размешивают 30 мин при 90 °С, быстро охлаждают до 45 °С и суспензию используют в реакции с раствором тионафтена сразу же после окончания выдержки. Оставляют 1—2 мл раствора в темной склянке для пробирных проб.

2-(5-Броминдол)-2'-(9-хлор-6,7-бензотионафтен)индиго (IX). Предварительно готовят 80 мл 33 %-ного раствора NaOH.

К полученному раствору замещенного тионафтена (VI) при 40 °С и интенсивном размешивании за 10—15 мин прибавляют небольшими порциями хлорбензольную суспензию бромизатинхлорида (IX)

так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 60°C. Размешивают еще 1 ч при 55°C и определяют полноту конденсации. Реакцию считают законченной, если в отфильтрованной пробе реакционной массы не образуется красителя при добавлении хлорбензольного раствора 5-бромизатинхлорида, который добавляют по стенкам пробирки. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и за 1 ч при размешивании и охлаждении водой по каплям прибавляют 35 мл конц. HCl. При этом реакционная масса сильно пенится, разогревается, кристаллический золотистый осадок превращается в темно-синий порошок; наблюдается образование некоторого количества смолистых веществ.

Собирают установку для перегонки с водяным паром, используя колбу на 1 л, вливают в нее реакционную массу добавляют 45 мл 33 %-ного раствора NaOH, 50 мл воды и отгоняют с паром хлорбензол (объем погона ≈ 300 мл). Горячую суспензию красителя фильтруют на воронке Бюхнера, на фильтре промывают горячей водой (10 раз по 15 мл) до нейтральной реакции по ФФБ. Сушат краситель в вакуум-сушильном шкафу при температуре не выше 60°C.

Выход 8—9 г.

ГЛАВА 9

ПЕРИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

9.1. КУБОВЫЙ АЛЫЙ 2Ж

Смесь изомерных бисбензимидазо[2,1-*b*; 1',2'-*i*]бензо-[*lmn*][3,8]фенантролин-6,9-диола и -бензимидазо[2,1-*b*; 2',1'-*j*]бензо[*lmn*][3,8]фенантролин-8,17-диола

$C_{26}H_{12}N_2O_2$

$M 412,4$

Нитрование, аминирование, восстановление $NO_2 \rightarrow NH_2$, хлорирование, гидролиз, окисление $CH_2 \rightarrow COOH$, гетероциклизация.

Ярко-красный или темно-красный порошок; в конц. H_2SO_4 образует оранжевый раствор; плохо растворяется в органических растворителях; не растворяется в воде. Применяется для крашения целлюлозных волокон и получения красителей Кубового бордо и Кубового ярко-оранжевого.

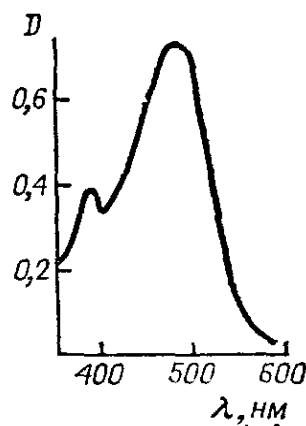
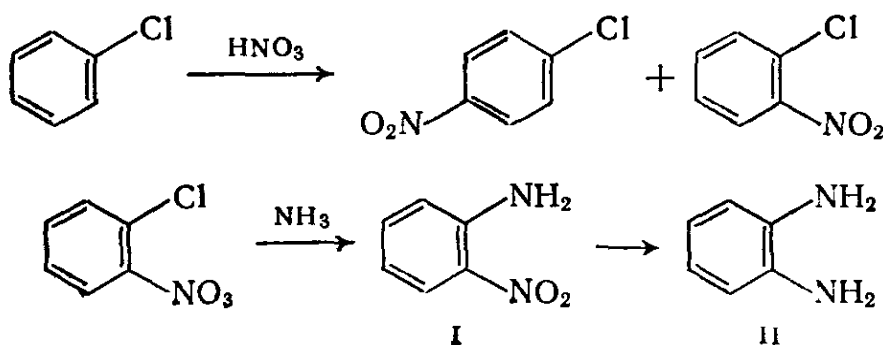
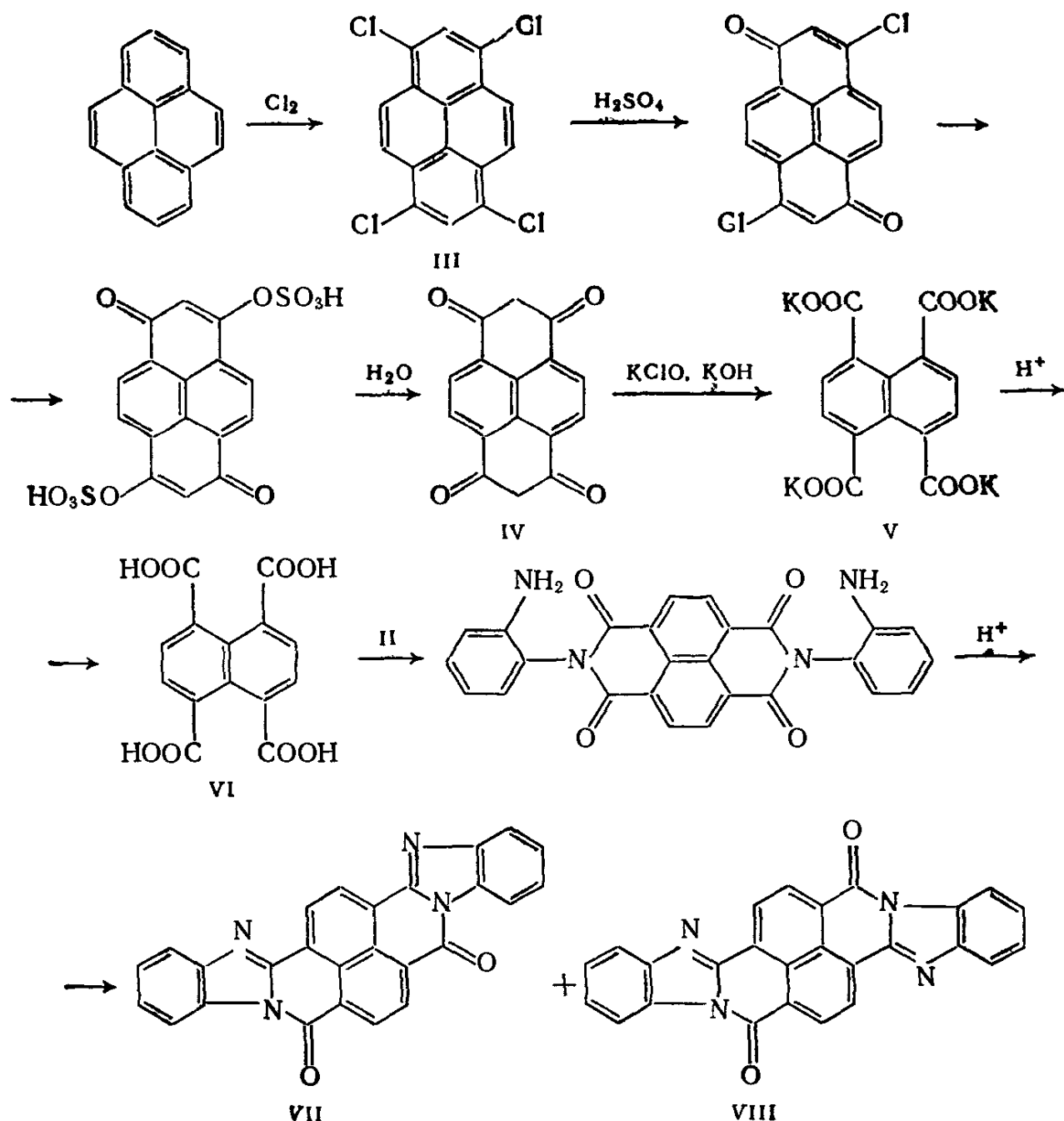


Рис. 9.1.





2-Нитроанилин (I). В стальной автоклав на 500 мл с мешалкой и термометром помещают 42,6 г 2-нитрохлорбензола (см. синтез 1.2) и 270 мл 25 %-ного раствора NH_4OH . Автоклав закрывают, нагревают до 180°C и выдерживают при $180\text{—}185^\circ\text{C}$ 6 ч. После этого охлаждают до комнатной температуры, спускают давление и открывают автоклав. Реакционную массу переносят в колбу Вюрца на 500 мл для отгонки с водяным паром. Конец алонжа прямого холодильника погружают в коническую колбу на 500 мл, содержащую 200 мл воды. Содержимое колбы нагревают до 95°C и пропускают водяной пар. О конце отгонки NH_3 судят по отсутствию его запаха в погоне. Остаток в колбе охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. На фильтре осадок отжимают, промывают 30 мл ледяной воды, отжимают и сушат на воздухе.

Выход 36 г (97 %). Т. пл. 68—69°C; после кристаллизации из воды желтые иглы, т. пл. 70,5—71,5°C; хорошо растворяется в метаноле, этаноле, эфире, бензоле; растворяется в горячей воде; не растворяется в холодной.

1,2-Фенилендиамин (II). А. В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 34,5 г 2-нитроанилина, 20 мл воды, 4,9 г NaOH и 100 мл этанола. Реакционную смесь при энергичном размешивании нагревают до кипения, выдерживают 20—30 мин, выключают электроплитку и небольшими порциями (по 5—6 г) прибавляют 65 г цинковой пыли. При загрузке цинковой пыли реакционная масса должна равномерно кипеть, но не бурно. Затем включают электроплитку и кипятят еще 1 ч, при этом раствор из темно-красного становится почти бесцветным. Горячую массу фильтруют на воронке Бюхнера. Цинковой шлам переносят в ту же колбу, добавляют 75 мл этанола и кипятят 15—20 мин. Осадок отфильтровывают, а фильтрат присоединяют к маточному раствору. Эту операцию повторяют еще раз.

В водяную баню с электрообогревом помещают колбу Вюрца на 500 мл с прямым водяным холодильником, капилляром, алонжем и приемником. В колбу загружают соединенные фильтраты и отгоняют в вакууме водоструйного насоса растворитель до объема 60—75 мл. Остаток в колбе охлаждают в бане со смесью льда с поваренной солью 30—40 мин и выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают 15 мл ледяной воды, помещают в чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 23 г (85 %). Т. пл. 97—100°C.

Для очистки продукт помещают в стакан на 250 мл, добавляют 80—85 мл горячей (85—90°C) воды и 1 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Для полного растворения осадка раствор помещивают стеклянной палочкой при нагревании на песчаной бане 10—15 мин, добавляют 2—3 г активного угля, кипятят 5—10 мин и профильтровывают раствор через складчатый бумажный фильтр. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, а затем в бане со смесью льда с поваренной солью. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 10 мл ледяной воды, отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 20 г (74 %). Т. пл. 101—102°C; после перекристаллизации из воды т. пл. 103—103,8°C; хорошо растворяется в метаноле, этаноле, хлороформе, растворах минеральных кислот, в горячей воде.

Б. Предварительно готовят: а) измельчают 30 г КОН в ступке (в очках и резиновых перчатках); б) никель Ренея — измельчают в ступке сплав Ni-Al с содержанием $\text{Ni} \approx 30 \div 40 \%$; в стакане на 500 мл суспендируют в 100 мл воды 10 г тонкоизмельченного сплава и при энергичном размешивании стеклянной палочкой небольшими порциями загружают 15—20 г измельченного КОН с такой скоростью, чтобы не возникало чрезмерного вспенивания;

выщелачивание проходит бурно после некоторого индукционного периода, загрузку КОН продолжают до тех пор, пока его прибавление не перестанет вызывать видимой реакции; после окончания загрузки массу оставляют на 20—30 мин, затем нагревают на песчаной бане до 70°C и декантируют воду; порошок никеля, промывают дистиллированной водой (3—4 раза по 100 мл), затем этанолом (2—3 раза по 25 мл); катализатор — никель Ренея можно хранить под слоем воды или этанола в банке с хорошо притертой пробкой.

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником и пропущенной через него мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 20 г 2-нитроанилина, 200 мл этанола, нагревают при размешивании до кипения и полного растворения 2-нитроанилина 30—40 мин, охлаждают до 25—30°C, вносят 3—5 г никеля Ренея (чайную ложку). После чего добавляют по каплям 15 мл 85 % NH_2NH_2 . Реакционную массу при размешивании нагревают за 30—40 мин до кипения и выдерживают до тех пор, пока не исчезнет зеленая окраска раствора (40—50 мин). Останавливают мешалку и охлаждают реакционную массу до комнатной температуры. Раствор 1,2-фенилендиамина декантируют с катализатора, промывают катализатор этанолом (2 раза по 15 мл). Этанольные растворы и маточный раствор помещают в одnogорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, добавляют 2—3 г активного угля и кипятят на водяной бане с электрообогревом, 10—15 мин. Горячий раствор профильтровывают через складчатый фильтр в колбу Вюрца на 500 мл. Отгоняют этанол на водяной бане (≈ 200 —250 мл). Остаток в колбе охлаждают в бане со льдом и солью и затем отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. На фильтре осадок 1,2-фенилендиамина отжимают, промывают 15 мл ледяной воды, отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе над КОН.

Выход 20 г (88 %). Т. пл. 100—102°C.

1,3,6,8-Тетрахлорпирен(III). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 500 мл с барботером, обратным холодильником, мешалкой с затвором, термометром и газоотводной трубкой, последовательно соединенной с двумя поглотительными склянками на 500 мл, заполненными на $1/2$ водой. Загружают 290 мл безводного трихлорбензола или 2-дихлорбензола и 20,2 г пирена. Для растворения пирена содержимое колбы нагревают при размешивании до 120—130°C. Раствор охлаждают до 40°C, взвешивают колбу и при постоянном размешивании пропускают по изменению массы 49,7 г Cl_2 со скоростью 8—9 г/ч (см. синтез 2.6). Температура при этом не должна подниматься выше 50°C. В конце реакции начинает выделяться тетрахлорпирен и реакционная масса становится густой. По окончании хлорирования размешивают 1 ч (реакцию можно прервать на этой стадии). Пробу реакционной массы (0,2—0,5 мл) фильтруют, осадок на фильтре промывают бензолом, температура плав-

ления осадка должна быть 340—346°C. Реакционную массу размешивают еще 2 ч при 50—55°C, снова отбирают пробу, температура плавления осадка, промытого бензолом, должна быть 355—357°C. Если осадок имеет указанную температуру плавления, реакция считается законченной. В противном случае выдержку с пропуском Cl_2 продолжают еще 1 ч. При положительном результате пробы реакционную массу охлаждают до 20—25°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают 30 мл трихлорбензола, снова отжимают.

Загружают пасту 1,3,6,8-тетрахлорпирена в колбу Вюрца на 250 мл для перегонки с водяным паром. В колбу загружают 125 мл воды, 10,5 г Na_2CO_3 и 1 г диспергатора НФ. Среда должна быть щелочной по БЖБ. Содержимое колбы нагревают до 90—95°C и пропускают водяной пар для отгонки трихлорбензола до отсутствия капель последнего в погоне. Суспензию 1,3,6,8-тетрахлорпирена в воде охлаждают до 70—75°C и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. На фильтре пасту отжимают, промывают горячей (60—70°C) водой (порциями по 70 мл, всего 350 мл), снова отжимают и сушат при 90—100°C.

Выход 26 г (77 %). Т. пл. 357—360°C; после кристаллизации из нитробензола бесцветные иглы, т. пл. 367—368°C; растворяется в горячем нитробензоле; плохо растворяется в бензоле, хлорбензоле, этаноле.

2Н,7Н-Пирен-1,3,6,8-тетрон(IV). Предварительно готовят:

а) 92 мл 65 %-ной H_2SO_4 ; б) 25 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 .

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 800 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 130 мл 20 %-ного олеума, 26 г сухого 1,3,6,8-тетрахлорпирена, размешивают 30 мин, нагревают до 80—85°C и выдерживают 1 ч. Охлаждают до 15—20°C и добавляют 92 мл 65 %-ной H_2SO_4 с такой скоростью, чтобы температура смеси не повышалась выше 70°C. Нагревают реакционную массу до 120°C и выдерживают при этой температуре 3 ч. Отбирают пробу на конец реакции — 1—2 капли реакционной смеси растворяют в 10 мл 5 %-ного раствора Na_2CO_3 . Если осадок полностью растворяется, реакция считается законченной, если есть нерастворимый осадок, выдержку продолжают еще 1 ч и отбирают пробу на конец реакции. После достижения положительного результата реакционную массу охлаждают до 50°C и по каплям добавляют 360 мл воды. Температура реакционной массы при этом не должна быть выше 70°C. Реакционную массу охлаждают до 50°C и отфильтровывают выпавший осадок на воронке Бюхнера. На фильтре осадок отжимают, промывают 800 мл холодной воды до нейтральной реакции по БК, снова отжимают и сушат при 80—90°C.

Выход 15 г (75 %). Желтый порошок; не плавится до 250°C; растворяется в конц. H_2SO_4 , в разбавленных щелочах, в растворах Na_2CO_3 .

Калиевая соль нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (V). Предварительно готовят: а) раствор KClO — в баню для охлаждения льдом помещают поглотительную склянку на 500 мл с барботером и газоотводной трубкой, соединенной с другой поглотительной склянкой, заполненной на $\frac{1}{3}$ водой; загружают 250 мл воды и 100 г KOH ; полученный раствор охлаждают до $0-3^\circ\text{C}$, склянку взвешивают и пропускают 95 г Cl_2 (по увеличению массы) (см. синтез 2.6) 5—6 ч до достижения содержания $\text{KClO} \approx 130$ г/л; б) 50 мл 1 н. HCl ; в) 20 мл 10 %-ного раствора KI ; г) 0,1 н. титрованный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для определения содержания KClO 1 мл раствора вносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют 100 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл 1 н. HCl , 10 мл 10 %-ного раствора KI . Колбу накрывают стеклянной пробкой и через 5 мин оттитровывают из бюретки выделившийся I_2 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски. Содержание x (в г/л) KClO вычисляют по формуле:

$$x = \frac{y \cdot 0,0045275 \cdot 1000}{1}$$
, где y — объем точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование; 0,0045275 — объем KClO , соответствующий 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 800 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 70 мл воды, 9 г KOH и 15 г 2Н,7Н-пирен-1,3,6,8-тетрона. Реакционную массу размешивают при $20-25^\circ\text{C}$ до полного растворения осадка и затем при $30-40^\circ\text{C}$ добавляют 580 мл охлажденного до $0-5^\circ\text{C}$ раствора, содержащего 76,5 г 100 %-ного KClO . После окончания загрузки проверяют наличие в реакционной смеси активного хлора по посинению ИКБ, медленно нагревают до $105-106^\circ\text{C}$ (2—3 ч). При этой температуре реакционную массу выдерживают 1 ч. По мере протекания реакции темно-коричневая масса становится светло-серой. После окончания выдержки избыток Cl_2 удаляют добавлением 1,5—3 мл 36 %-ного раствора NaHSO_3 , охлаждают до $70-80^\circ\text{C}$ и профильтровывают горячий раствор калиевой соли нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Остаток на фильтре промывают горячей ($60-70^\circ\text{C}$) водой (2 раза по 10 мл), фильтрат и промывные воды соединяют.

Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота (VI). В водяную баню для нагревания помещают стакан на 1 л с мешалкой, термометром и капельной воронкой и закрепляют его в кольце. Загружают раствор калиевой соли нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. При размешивании и $30-40^\circ\text{C}$ добавляют по каплям 80 мл 27 %-ной HCl до кислой реакции по БК. Суспензию охлаждают до $15-20^\circ\text{C}$, отстаивают и затем отфильтровывают на воронке Бюхнера нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновую кислоту. Осадок на фильтре отжимают, промывают 15 мл 0,5 %-ной HCl , отжимают, помещают в чашку Петри и сушат на воздухе.

Выход 15,5 г (89 %). Бесцветный порошок; хорошо растворяется в разбавленных щелочах, в растворах соды, в конц. H_2SO_4 ; растворяется в горячей воде; плохо растворяется в холодной воде.

Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (VII). В чашку Петри помещают 10 г кислоты (VI) и нагревают в сушильном шкафу при 140—150°C 1—2 ч, охлаждают до комнатной температуры и хранят в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Бесцветный порошок; сублимируется без плавления при температурах выше 360°C; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл 435—440°C; хорошо растворяется в диметилформамиде, уксусном ангидриде, растворяется в ледяной уксусной кислоте.

Смесь изомерных бисбензимидазобензофенантролиндионов (VIII). Предварительно готовят 150 мл 1,5 %-ного раствора H_2SO_4 .

В глицириновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, термометром и мешалкой. Загружают 140 мл 1,5 %-ной H_2SO_4 , 15 г нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и размешивают до получения однородной суспензии. Затем добавляют 12,5 г 1,2-фенилендиамина и кипятят 5 ч. Массу охлаждают до 40—50°C и отфильтровывают краситель на воронке Бюхнера. На фильтре осадок тщательно отжимают, промывают горячей (80—90°C) водой (порциями по 50 мл, всего 500 мл) до pH фильтрата 4—5 по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 19 г (93 %). Темно-красный порошок; R_f 0,4 на силуфоле (хлороформ, растворитель — диметилформамид при нагревании) $\nu_{\text{сo}}$ (KBr) 1715 см^{-1} (рис. 9.1, спектр поглощения в концентрированной серной кислоте).

9.2. КАПРОЗОЛЬ ЖЕЛТЫЙ 43

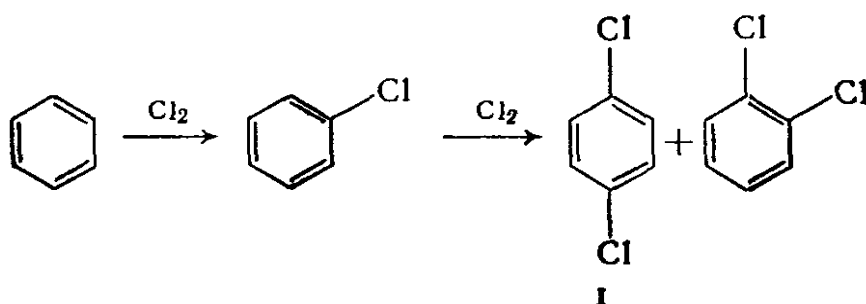
7H-4-Хлор-бензимидазо[2,1-b]бензо[de]изохинолин-7-он

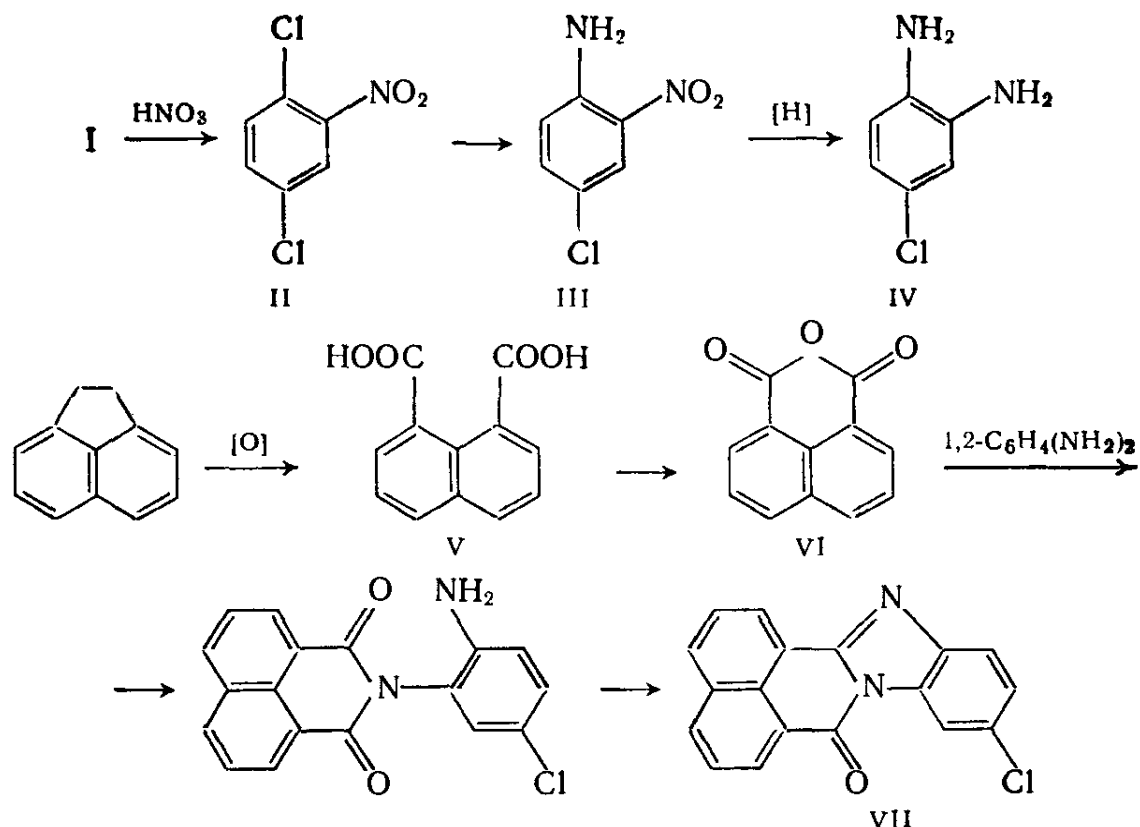
$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}$

M 304,5

Хлорирование, нитрование, аминирование $\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_2$, восстановление $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$, окисление $\text{CH}_2 \rightarrow \text{COOH}$, гетероциклизация

Зеленовато-желтый кристаллический порошок; т. пл. 226,5—228,5°C; в ледяной уксусной кислоте образует светло-желтый раствор, в H_2SO_4 — красно-коричневый, в хлорбензоле — светло-желтый с зеленоватой флуоресценцией. Применяется для крашения капрона в массе.





1,4-Дихлорбензол (I). Предварительно готовят: а) 175 мл 20 %-ного раствора NaOH ; б) 100 мл раствора H_2SO_4 (ρ 1,20); в) 100 мл раствора H_2SO_4 (ρ 1,24).

В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл с барботером, мешалкой, термометром, обратным холодильником с газоотводной трубкой, соединенной с двумя последовательно присоединенными поглотительными склянками на 500 мл, заполненными водой (200 мл) и 20 % раствором NaOH . В колбу загружают 78 г безводного бензола и 1 г растертой в ступке в порошок чугушной стружки. При энергичном размешивании пропускают осушенный хлор (см. синтез 2.6) со скоростью 150—200 мл/мин. Температура при этом повышается до 40—45°C. Через 2 ч хлорирования температуру реакционной массы повышают до 50—60°C и хлорируют 3 ч до плотности реакционной массы 1,20—1,24 (продолжительность хлорирования 4—5 ч). Плотность реакционной массы определяют, внося 1—2 капли в растворы H_2SO_4 , ранее приготовленные. Если капля реакционной массы опускается на дно в первом растворе H_2SO_4 и плавает во втором, то хлорированная масса имеет нужную плотность и реакция считается законченной. Прекращают пропускать Cl_2 . Для удаления избытка Cl_2 и HCl из реакционной колбы пропускают несколько минут аргон. Реакционную массу переносят в колбу Вюрца на 150 мл и при атмосферном давлении перегоняют, нагревая пламенем газовой горелки и собирая фракции, кипящие до 165°C, от 165 до 185°C и выше 185°C. Фракцию, кипящую в интервале 165—185°C, охлаждают в бане со смесью льда с поваренной солью, при этом 1,4-дихлорбензол выкристаллизовывается. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера,

тщательно отжимают, промывают 20 мл петролейного эфира и сушат на воздухе.

Выход 44 г (30 %). Т. пл. 50—52°C; после повторной перегонки т. пл. 53°C; растворяется в эфире, бензоле, горячем этаноле; не растворяется в воде.

2,5-Дихлорнитробензол(II). В водяную баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 29,4 г 1,4-дихлорбензола, нагревают до 50—55°C, после полного расплавления осадка включают мешалку и по каплям добавляют нитрующую смесь 8,6 мл HNO_3 (ρ 1,51) и 16 мл H_2SO_4 (ρ 1,745) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 55°C. Реакционную массу выдерживают при 60—65°C 2 ч.

В стакан на 250 мл с мешалкой и термометром, помещенный в баню для охлаждения и закрепленный в кольце, загружают 50 г измельченного льда и при размешивании осторожно приливают нитромассу. Суспензию охлаждают до 5—10°C и 2,5-дихлорнитробензол отфильтровывают, отжимают, промывают (порциями по 20 мл, всего 100 мл) ледяной водой. В стакан на 150 мл загружают 50 мл горячей (80—85°C) воды и переносят осадок с фильтра, который плавится. Расплав хорошо размешивают стеклянной палочкой и затем сливают воду. Расплавление водой повторяют еще дважды. После третьей промывки еще жидкий 2,5-дихлорнитробензол выливают при хорошем размешивании стеклянной палочкой в стакан на 150 мл, содержащий 60 мл ледяной воды. При этом 2,5-динитрохлорбензол выпадает в виде гранул. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход 35 г (90 %). Т. пл. 52—54°C; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 55—56°C; хорошо растворяется в эфире, хлороформе, бензоле, горячем этаноле, горячей ледяной уксусной кислоте.

2-Нитро-4-хлоранилин(III). В стальной автоклав на 500 мл с мешалкой и термометром помещают 28,8 г 2,5-дихлорнитробензола и 200 мл 25 %-ного NH_4OH . Автоклав закрывают и нагревают до 180°C. При 180—185°C реакционную массу выдерживают 6 ч, охлаждают до $\approx 20^\circ\text{C}$, спускают давление и открывают автоклав.

Реакционную массу переносят в колбу Вюрца на 500 мл для отгонки с водяным паром. Конец алонжа прямого холодильника погружают в коническую колбу на 250 мл, содержащую 150 мл воды. Содержимое колбы Вюрца нагревают до 95°C и пропускают водяной пар. О конце отгонки аммиака судят по отсутствию его запаха в погоне. Остаток в колбе охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок. На фильтре осадок отжимают, промывают ледяной водой (порциями по 25 мл, всего 100 мл), отжимают и сушат при 50—60°C.

Выход 24 г (93 %). Оранжево-красные иглы; т. пл. 113—115°C; после кристаллизации из горячей воды т. пл. 116—117°C; хорошо растворяется в этаноле, эфире, ледяной уксусной кислоте; растворяется в петролейном эфире.

4-Хлор-1,2-фенилендиамин(IV). В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 300 мл воды и при размешивании добавляют 26 мл конц. H_2SO_4 . После 15—20 мин размешивания загружают небольшими порциями 22,8 г 4-хлор-2-нитроанилина. Температура при этом не должна превышать 40°C , а среда должна быть кислой по БК. Смесь размешивают 1 ч, нагревают до $50\text{—}60^\circ\text{C}$, медленно (небольшими порциями!) в течение 1—2 ч загружают 26,8 г цинковой пыли, не допуская повышения температуры выше 60°C . Во время загрузки цинковой пыли происходит вспенивание реакционной массы вследствие выделения водорода. При очень сильном вспенивании реакционную массу охлаждают до $40\text{—}50^\circ\text{C}$ и снова продолжают загрузку цинковой пыли. Затем реакционную массу выдерживают 1 ч при $60\text{—}66^\circ\text{C}$, нагревают до $90\text{—}95^\circ\text{C}$ и выдерживают еще 1 ч. Раствор при этом из темно-красного становится почти бесцветным. Горячую смесь фильтруют на воронке Бюхнера, остаток на фильтре промывают горячей ($85\text{—}90^\circ\text{C}$) водой (2 раза по 50 мл). стакан на 1 л с мешалкой и термометром, помещают в баню для охлаждения. Загружают фильтрат и промывные воды после восстановления 4-хлор-2-нитроанилина. При интенсивном размешивании и $15\text{—}20^\circ\text{C}$ добавляют 53 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по УБ (рН 7—8). Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 15 мл ледяной воды, отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 16 г (85 %). Т. пл. $72\text{—}73^\circ\text{C}$; после кристаллизации из воды т. пл. $75\text{—}76^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в этаноле, эфире, горячей воде; растворяется в холодной воде.

Нафталин-1,8-дикарбоновая (нафталевая кислота, V). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 50 мл воды, 250 мл уксусной кислоты и 15,4 г аценафтена. Содержимое колбы нагревают до $70\text{—}75^\circ\text{C}$ и небольшими порциями в течение 1 ч добавляют 12,3 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Темно-зеленую реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают 4 ч, охлаждают до $20\text{—}25^\circ\text{C}$ и отфильтровывают выпавший осадок на воронке Бюхнера, отжимают, промывают холодной водой (порциями по 25 мл, всего 100 мл), сушат при $60\text{—}65^\circ\text{C}$.

В стакан на 500 мл, снабженный мешалкой, загружают 250 мл воды и 5,4 г Na_2CO_3 , размешивают до растворения соды и добавляют осадок с фильтра, который почти полностью растворяется. Полученный раствор натриевой соли 1,8-нафталевой кислоты профильтровывают через складчатый фильтр в стакан на 500 мл. Фильтрат кипятят на песчаной бане с 1—2 г активного угля 5—8 мин, отфильтровывают уголь на воронке Бюхнера с отсасыванием, фильтрат охлаждают до $5\text{—}10^\circ\text{C}$ и подкисляют конц. HCl до кислой реакции по УБ (рН 1—2). Выпавший бесцветный осадок отфильтровывают, отжимают, промывают порциями холодной воды до нейтральной реакции фильтрата по БК и сушат при $60\text{—}65^\circ\text{C}$.

Выход 17,3 г (80 %). Бесцветный кристаллический порошок; при 145—150°C теряет, не плавясь, воду и превращается в ангидрид; растворяется в этаноле; не растворяется в воде, эфире.

Ангидрид нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты (VI). В чашку Петри помещают 10 г 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты и осторожно нагревают в сушильном шкафу при 145—150°C 1 ч, затем охлаждают и помещают в вакуум-эксикатор над P₂O₅; т. пл. 273—274°C; растворяется в горячем бензоле, хлороформе, ледяной уксусной кислоте; не растворяется в воде, холодном бензоле.

7Н-4-Хлорбензимидазо[2,1-*b*]бензо[*de*]изохинолин-7-он (VII). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 150 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 85 мл ледяной уксусной кислоты и при размешивании 6,9 г ангидрида нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты. Размешивают 15—20 мин и добавляют 4,95 г 4-хлор-1,2-фенилендиамина. Реакционную массу при энергичном размешивании нагревают до 105°C и выдерживают при 105—110°C 6 ч, охлаждают до 95—100°C и горячий раствор профильтровывают через складчатый фильтр в коническую колбу на 250 мл. Фильтрат оставляют для кристаллизации на 10—12 ч. Выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают холодной водой (порциями по 30 мл, всего 150 мл) до нейтральной реакции по УБ, помещают в чашку Петри и сушат при 80—90°C.

Выход 10,2 г (96 %). Зеленовато-желтые кристаллы; т. пл. 199—201°C; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты кристаллы с т. пл. 223—225°C.

9.3. ДИСПЕРСНЫЙ ЖЕЛТЫЙ 43 ПОЛИЭФИРНЫЙ

7Н-1-Бензоилбензимидазо[2,1-*b*]бензо[*d,e*]изохинолин-7-он

$C_{25}H_{14}N_2O_2$

M 374,6

Бензоилирование, окисление $CH_2 \rightarrow COOH$, гетероциклизация.

Зеленовато-желтый кристаллический порошок; т. пл. не ниже 176°C; растворяется в горячей уксусной кислоте, бензоле, хлорбензоле, толуоле, диметилформамиде; в конц. H₂SO₄ образует желтый раствор; не растворяется в воде. Применяется для крашения полиэфирых волокон как поверхностным крашением, так и в массе.

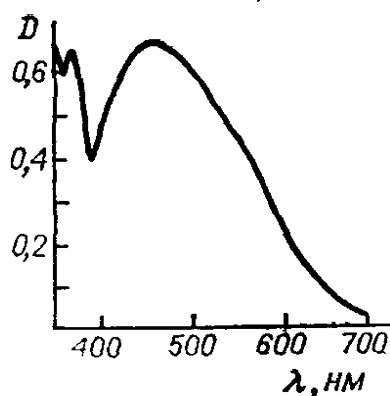
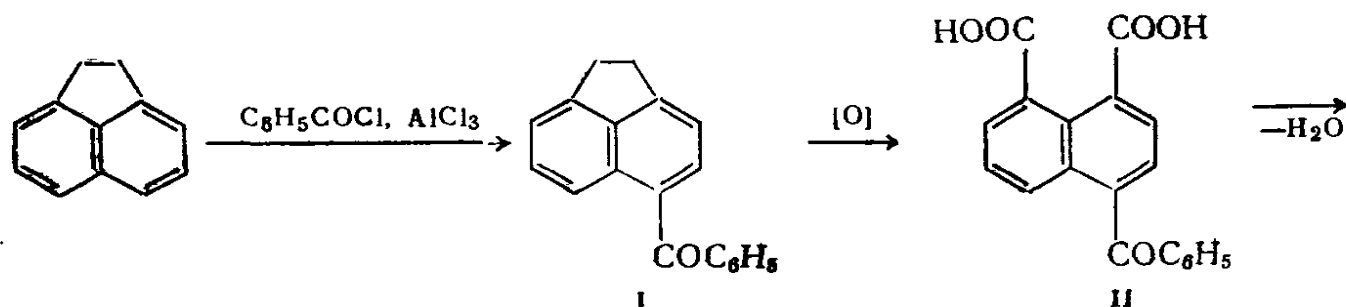


Рис. 9.2.





322

мешалкой и термометром. Загружают 100 мл ледяной уксусной кислоты и 45 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и при размешивании нагревают смесь до 100—110°C, выдерживают 30 мин. Затем нагревают до кипения и медленно добавляют раствор 5-бензоилаценафтена в уксусной кислоте так, чтобы не наблюдалось бурного вскипания реакционной массы. Реакционную массу выдерживают при 116—118°C 1 ч и отбирают пробу для определения конца реакции. Если температура плавления осадка после фильтрации 1—2 мл реакционной массы ниже 188°C, то выдержку продолжают еще 30 мин и повторяют анализ. При положительном результате температура плавления осадка выше 188°C — обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют 150—160 мл уксусной кислоты. Реакционную массу охлаждают до 100°C и в течение 20—25 мин добавляют 100 мл воды. При этом температура смеси снижается до 45—60°C. Суспензию размешивают 15—20 мин и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. На фильтре осадок отжимают, промывают водой (порциями по 25 мл, всего 400 мл) до нейтральной реакции по БК, отжимают и сушат при 90—100°C. При сушке 4-бензоил-1,8-нафталева кислота переходит в ангидрид.

Выход 16 г (80 %). Бесцветный или слегка желтоватый порошок; т. пл. 198—200°C; хорошо растворяется в горячей ледяной уксусной кислоте, хлороформе, ксилоле, разбавленных щелочах; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 200—201°C.

7Н-11-Бензоилбензимидазо[2,1-*b*]бензо[*d,e*]изохинолин-7-он (III). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Загружают 180 мл ледяной уксусной кислоты, 15 г ангидрида 4-бензоил-1,8-нафталева кислоты и 6,8 г 1,2-фенилендиамина (см. синтез 9.1). При размешивании смесь нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре 5 ч. Охлаждают до 90°C и оставляют на 10—12 ч. Краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, промывают 60 мл ледяной уксусной кислоты, затем горячей (80—85°C) водой (порциями по 50 мл, всего 800—900 мл) до нейтральной реакции по УБ и сушат при 65—70°C.

Выход 17 г (91 %). Зеленовато-желтый порошок; т. пл. 178—180°C; R_f 0,46 на силуфол (этилацетат : гексан = 1 : 3, растворитель — хлороформ) (рис. 9.3, спектр поглощения в этаноле).

9.4. КУБОГЕН КРАСНЫЙ 1-74

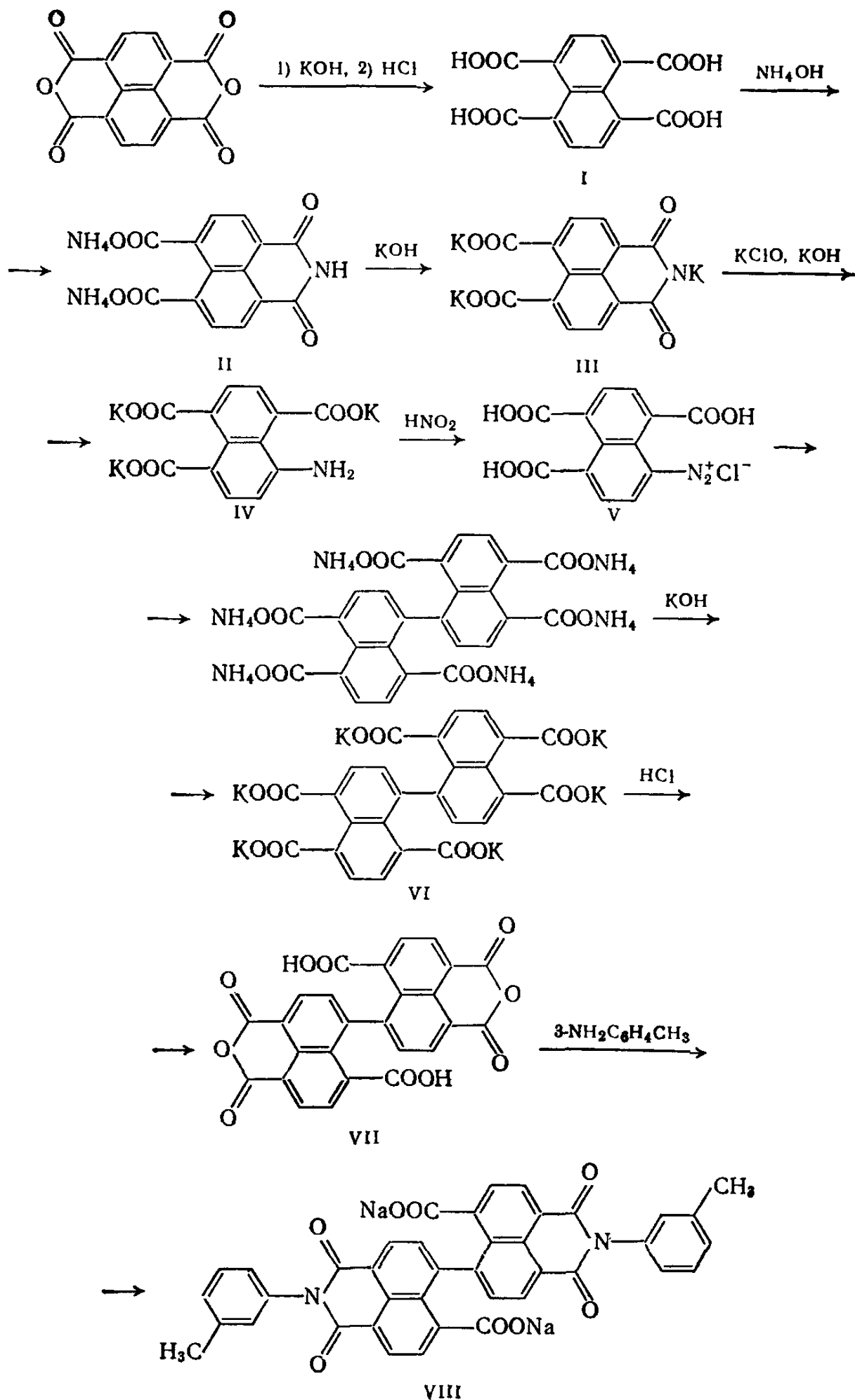
Динатриевая соль N,N-бис(м-толилимидо)-1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты



М 704,6

Имидирование, амидирование, перегруппировка Гофмана, диазотирование, арилирование, гетероциклизация

Коричневый раствор; при действии щелочного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ превращается в бис(м-толилимид) перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты красного цвета. Применяется для печати хлопчатобумажных тканей.



Очистка нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Предварительно готовят 55—60 мл раствора KClO (см. синтез 9.1). В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 95 мл воды, 19 г KOH и 21 г диангида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (см. синтез 9.1). Температура смеси при этом поднимается до 60—65°C. Размешивают 1 ч и контролируют значение pH среды. Реакция должна быть щелочной по УБ. В противном случае добавляют KOH . Нагревают до 100°C, выдерживают при 100—105°C 15—20 мин, охлаждают до 80—85°C и добавляют из капельной воронки 10 мл раствора KClO до получения синего пятна на ИКБ. В случае его отсутствия добавляют еще 1—2 мл раствора KOCl . Темный раствор превращается в красно-коричневый. Выдерживают 30 мин и проверяют наличие в реакционной массе KClO по ИКБ. При необходимости добавляют несколько капель раствора KOCl до появления синего пятна на ИКБ. Выдерживают 30—40 мин, охлаждают до 70—75°C, снимают избыток KClO прибавлением раствора NaHSO_3 до исчезновения синего пятна на ИКБ $\approx 0,6$ —1,2 мл. Раствор фильтруют через складчатый фильтр в стакан на 500 мл. Осадок отбрасывают.

В стакан на 500 мл с мешалкой и капельной воронкой помещают раствор калиевой соли нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и при размешивании по каплям добавляют 40 мл конц. HCl до $\text{pH} \approx 1$. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают горячей (60—65°C) водой (порциями по 50 мл, всего 300 мл) до нейтральной реакции по БК.

Калиевая соль моноимида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (III). Предварительно готовят: а) 25 мл 1% раствора 1,2-фенилендиамина в ледяной уксусной кислоте; б) 50 мл смеси бутанола, этанола и 1%-ного раствора Na_2CO_3 в соотношении 1:2:3.

В стальной автоклав на 250 мл с мешалкой и термометром загружают 75 мл воды, пасту нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 25 мл 25%-ного раствора NH_4OH . Автоклав закрывают, нагревают до 100°C за 1—2 ч, выдерживают при 100—105°C 5—6 ч, при этом давление достигает 0,1—0,2 МПа, затем нагревают до 120—125°C и выдерживают 2 ч. Давление в автоклаве возрастает до 0,25—0,3 МПа. Автоклав охлаждают, спускают давление, открывают и отбирают пробу на конец реакции. Пробу реакционной массы (1—2 мл) подкисляют конц. HCl до $\text{pH} \approx 1$, отфильтровывают осадок, отжимают; осадок растворяют в 2—3 мл 0,5 н. раствора NaOH ; каплю полученного раствора наносят на хроматографическую бумагу и затем обрабатывают приготовленным элюентом бутанол—этанол—1% раствор Na_2CO_3 . Хроматограмму сушат в вакуум-эксикаторе 30—40 мин и проявляют 1% раствором 1,2-фенилендиамина в уксусной кислоте при нагревании

над электроплиткой. Если реакция не закончена, появляется красное окрашивание (краситель Кубовый алый 2Ж, см. синтез 9.1). Моноимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты(II) светится в УФ-свете, а с 1,2-фенилендиамином дает желтое окрашивание. Если наблюдается образование красителя Кубового алого 2Ж, следует добавить 2—5 мл 25 % раствора NH_4OH , закрыть автоклав и продолжать нагревание при 120—125°C 1—2 ч. Если на хроматограмме отсутствует нафталинтетракарбоновая кислота, реакционную массу переносят в колбу Вюрца на 250 мл. Колбу снабжают прямым холодильником и помещают в водяную баню с электрообогревом. К реакционной массе добавляют 18 г KOH , 20 мл воды, взбалтывают до полного растворения KOH и затем нагревают до 80—90°C. Отгоняющийся аммиак поглощают водой в колбе на 150 мл. После отгонки аммиака охлаждают до 70—75°C и профильтровывают раствор через складчатый фильтр в стакан на 500 мл. Фильтрат используют на следующей стадии синтеза.

Калиевая соль 8-аминонафталин-1,4,5-трикарбоновой кислоты(IV). Предварительно готовят: а) 50—60 мл раствора KClO (см. синтез 9.1); б) 10 мл 0,5 н. раствора NaOH ; в) 50 мл смеси бутанола, этанола и 1 %-ного раствора Na_2CO_3 (1 : 2 : 3).

В водяную баню для охлаждения помещают стакан на 500 мл с мешалкой, термометром, капельной воронкой и закрепляют его в кольце. В стакан помещают раствор калиевой соли моноимида нафталин-тетракарбоновой кислоты, включают мешалку и охлаждают до 10—12°C. При этой температуре по каплям добавляют 32 мл приготовленного раствора KClO (4,2 г 100 % KClO) в течение 20—30 мин, выдерживают при 10—12°C 1 ч и отбирают пробу (1—2 мл) для определения конца реакции. Ее подкисляют конц. HCl до $\text{pH} \approx 1$, нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают осадок нафтостирил-5,6-дикарбоновой кислоты, отжимают. Осадок растворяют в 1—2 мл 0,5 н. раствора NaOH и каплю полученного раствора наносят на хроматографическую бумагу и проявляют элюентом — бутанол-этанол — 1 % раствора Na_2CO_3 . Реакцию считают законченной, если нет фиолетового свечения в УФ-свете моноимида 1,4,5,8-нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, а наблюдается зеленовато-желтое свечение нафтостирил-5,6-дикарбоновой кислоты. Если реакция не закончена, добавляют еще 8—9 мл KClO , выдерживают 1 ч и снова отбирают пробу для определения конца реакции. При достижении положительного результата анализа удаляют избыток KClO добавлением по каплям раствора NaHSO_3 до исчезновения синего пятна на ИКБ. Затем добавляют 6,6 г NaNO_2 , размешивают до полного растворения, охлаждают до 8—10°C и полученный раствор используют на следующей стадии синтеза.

Хлорид 8-диазонафталин-1,4,5-трикарбоновой кислоты(V). В баню для охлаждения смесью льда с поваренной солью помещают стакан на 500 мл с мешалкой, термометром, двумя капель-

ыми воронками, одна из которых с длинной стеклянной трубкой для загрузки под слой жидкости. Стакан закрепляют в кольце. Загружают 32 мл воды, 8 мл конц. HCl , охлаждают до 0°C и при размешивании добавляют из удлиненной капельной воронки раствор соли 8-аминонафталин-1,4,5-трикарбоновой кислоты, поддерживая значение pH среды ≈ 1 добавлением по каплям 26 мл конц. HCl . Всего расходуется 34 мл конц. HCl . Периодически контролируют наличие избытка HNO_2 (синее пятно на ИКБ). Если наблюдается сильное вспенивание, то добавляют несколько капель хлорбензола. Постоянно следят за значением pH среды. Реакционную массу выдерживают при $0-5^\circ\text{C}$ 30 мин. Затем удаляют избыток HNO_2 добавлением 0,5—0,6 г сульфаминовой кислоты до исчезновения синего пятна на ИКБ. Полученную суспензию соли диазония(V) необходимо использовать в тот же день.

Калиевая соль 1,1'-бинафтил-4,4'-5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты(VI). Предварительно готовят: а) 5 мл 5 % раствора NH_4SCN ; б) аммиачный раствор из 2,8 г NaHCO_3 , 12,6 мл 25 % NH_4OH и 26 мл воды, который охлаждают до 0°C ; в) медно-аммиачный комплекс Cu_2Cl_2 . Его синтез следует начать одновременно или раньше, чем синтез соли диазония.

Приготовление медно-аммиачного комплекса Cu_2Cl_2 . В водяную баню для нагревания помещают четырехгорлую круглодонную колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают 60 мл воды, 18,2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 6 г NaCl и размешивают до растворения осадка, нагревая до $75-80^\circ\text{C}$. Затем одновременно добавляют порциями 2,4 г NaOH и 6,6 мл 36 % раствора NaHSO_3 в течение 40—50 мин. После чего останавливают мешалку и отбирают пробу (2 мл) мерной пипеткой для определения конца восстановления ионов Cu(II) . Пробу помещают в пробирку, добавляют 1 мл 5 %-ного раствора NH_4SCN и 0,2 г KI , после растворения несколько капель крахмала. Отсутствие синего окрашивания указывает на полноту восстановления ионов Cu(II) . Если они еще присутствуют, выдержку при размешивании продолжают 30 мин. В случае отсутствия ионов Cu(II) , реакционную массу охлаждают до 20°C , останавливают мешалку и дают отстояться осадку 1 ч. Жидкость декантируют с осадка, остаток охлаждают до $0-5^\circ\text{C}$ и к нему добавляют предварительно приготовленный аммиачный раствор NaHCO_3 , охлажденный до $0-2^\circ\text{C}$.

К полученному медно-аммиачному комплексу при $0-5^\circ\text{C}$, размешивая, добавляют суспензию соли диазония(V), поддерживая в массе значение pH 9—10 добавлением при необходимости нескольких капель конц. раствора NH_4OH , размешивают при 5°C 15—20 мин, добавляют 4 мл воды, нагревают до 20°C , выдерживают 20 мин и загружают 12 г KOH . Размешивают до его полного растворения, добавлением воды доводят объем раствора до 320—340 мл и нагревают за 1—2 ч до $90-95^\circ\text{C}$, выдерживают 6—8 ч для полного выделения NH_3 ; объем раствора поддерживают постоянным добавлением воды. Периодически контролируют значе-

ние рН среды (должно быть 9,5—10). После отгонки NH_3 охлаждают до 70—80°C и профильтровывают раствор через складчатый фильтр в стакан на 500 мл. Фильтрат используют на следующей стадии синтеза.

Диангидрид 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (VII). В водяную баню для нагревания помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой. Загружают фильтрат, полученный на предыдущей стадии, при 20—25°C, размешивая, добавляют ≈ 80 мл конц. HCl до рН ≈ 1 . После чего нагревают до 60—65°C, выдерживают 30 мин и оставляют охлаждаться до комнатной температуры без размешивания. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают, промывают 15 мл воды, снова отжимают и сушат при 70—80°C.

Выход 10,2 г (53 %). Серый порошок; не плавится до 250°C; растворяется в ацетоне, в 5 %-ном Na_2CO_3 , при нагревании в 1 % растворе ацетата натрия.

Динариевая соль N,N-бис(м-толилимидо)-1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (VIII). Предварительно готовят: а) 5 мл 2 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 50 мл 10 % раствора Na_2CO_3 ; в) 5 г безводного ацетата натрия (см. синтез 5.11).

В глицериновую баню с электрообогревом помещают круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл с обратным холодильником с пропущенной через него мешалкой, термометром. Загружают 200 мл воды, 9,7 г диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и 4,4 г тонкоизмельченного безводного ацетата натрия. Нагревают при размешивании до 90—95°C и добавляют 9 г товарного 3-толуидина. После чего нагревают за 1 ч до 135°C и выдерживают 4 ч. Для определения конца реакции отбирают 0,5 мл реакционной массы в пробирку. Добавляют 1 мл 2 %-ного раствора Na_2CO_3 , 2 мл воды и нагревают до кипения, охлаждают. Каплю полученного раствора наносят на хроматографическую бумагу и проявляют 10 % раствором Na_2CO_3 . На хроматограмме не должно быть желтых пятен с R_f 0,7—0,9, краснеющих при облучении УФ-светом; R_f кубогенов 0,2—0,5. При отрицательном результате анализа добавляют еще 2 г 3-толуидина и нагревают при 138—140°C 1 ч и снова отбирают пробу для определения конца реакции. При достижении положительного результата реакционную массу охлаждают до 90—95°C и добавляют раствор 1,4 г NaOH в 4 мл воды, размешивают 30 мин и переносят реакционную массу в колбу на 500 мл для отгонки с водяным паром.

Содержимое колбы нагревают до 90—95°C и пропускают водяной пар в течение 2—3 ч до полного отсутствия капель 3-толуидина в погоне (объем погона 1—1,5 л). Во время отгонки 3-толуидина контролируют реакцию среды (рН 8,5—8,7). При необходимости добавляют раствор NaOH . Объем раствора к концу реакции должен быть 220—250 мл. Красный раствор горячим профильтро-

выдают через подогретую воронку Вьюнера. Содержание красителя в растворе $\approx 6\%$.

Выход 12,4 г (90 %, считая на сухой продукт). R_f на хроматографической бумаге 0,3 (10 % раствор Na_2CO_3).

ГЛАВА 10

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

10.1. ПИГМЕНТ ГОЛУБОЙ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ

Тетрабензотетразапорфинмедь

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$

$M\ 576,07$

Гетероциклизация, комплексообразование.
Синий порошок; растворяется в конц. H_2SO_4 ; не растворяется в воде, органических растворителях, щелочах, HCl .

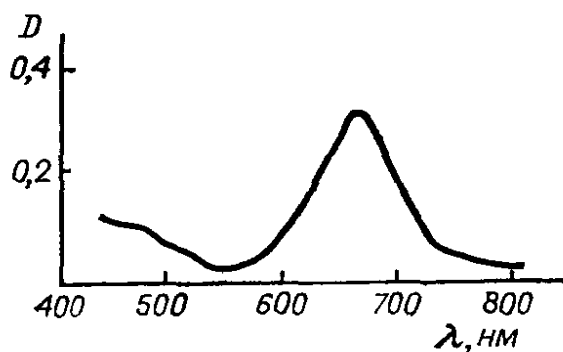
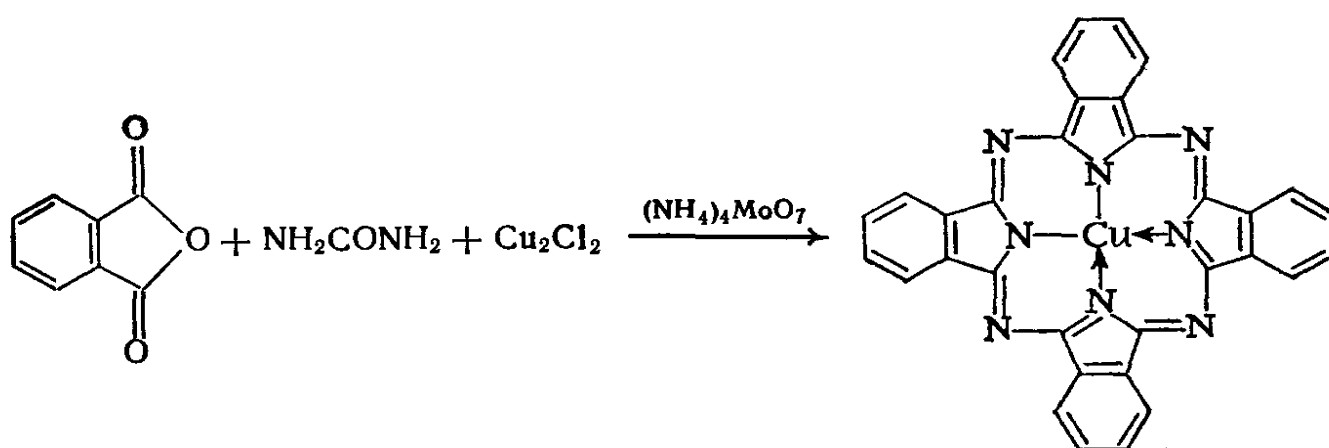


Рис. 10.1.



Предварительно готовят: а) 100 мл 8 %-ного раствора NaOH б) 117 мл 6 %-ного раствора HCl ; в) порошок Cu_2Cl_2 (см. синтез 8.6).

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и длинным воздушным холодильником из термостойкого стекла помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 37 г фталевого ангидрида, 40 г мочевины, 180 мл трихлорбензола, 0,2 г $(\text{NH}_4)_4\text{MoO}_7$ и нагревают при размешивании до 195°C ; в течение 4 ч при перемешивании добавляют маленькими порциями 10 г Cu_2Cl_2 . Фталевый ангидрид, забивающий воздушный холодильник, сжимают длинной стеклянной палочкой, расплавляют, осторожно прогревая воздушный холодильник газовой горелкой. В процессе выдержки краситель кристаллизуется и масса густеет. После охлаждения осадок фильтруют на стеклянном фильтре и тщательно промывают (небольшими порциями!) 20 мл горячего спирта, 30 мл горячей 6 %-ной HCl , 50 мл горячего 8 %-ного раствора

NaOH, 100 мл горячей воды. Промывку каждым раствором проводят до бесцветного фильтрата. При этом красно-фиолетовое вещество на фильтре переходит в фиолетово-синее. Получают 27 г (75 %) красителя (рис. 10.1, спектр поглощения в бензоле).

10.2. ПРЯМОЙ БИРЮЗОВЫЙ СВЕТОПРОЧНЫЙ

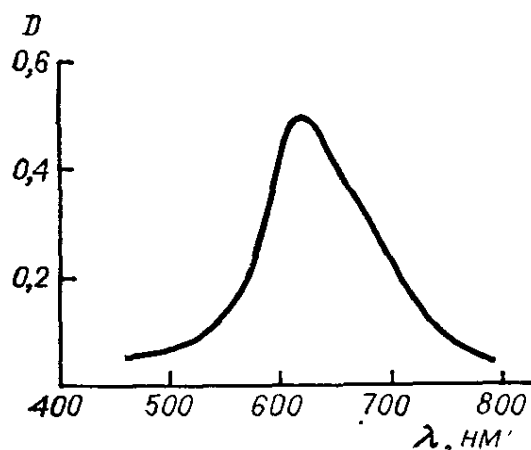


Рис. 10.2.

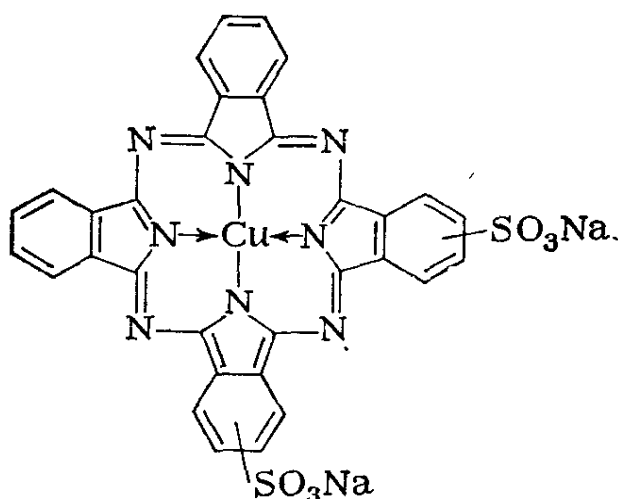
Динатриевая соль дисульфонатотетрабензотетразапорфинмеди (положение сульфогрупп в молекуле красителя показано ориентировочно)



М 780, 16

Сульфирование.

Синий порошок; растворяется в воде, конц. H_2SO_4 ; не растворяется в спирте, бензоле. Применяется для крашения хлопка, вискозы, шелка.



Предварительно готовят: а) 500 мл 3 %-ного раствора NaCl; б) 1 л 7 %-ного раствора NaCl; в) 600 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 ; г) 10 мл 1 %-ного раствора NaOH.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в масляную баню, находящуюся на электроплитке. Загружают 250 мл 20 %-ного олеума. При перемешивании вносят в течение 1,5 ч небольшими порциями 19,5 г фталоцианина меди (см. синтез 10.1) так, чтобы температура реакционной массы была в пределах 20—30 °С. По окончании выдерживают 1 ч при этой температуре, затем в течение 1,5 ч поднимают температуру до 98—100 °С. Выдерживают 30 мин, отбирают пробу на конец сульфирования. Для этого 1 каплю сульфомассы растворяют в 5 мл 1 %-ного раствора NaOH. Если наступает быстрое растворение, сульфирование считают законченным. При положительном анализе горячую реакционную массу выливают в закрепленный в кольце термостойкий стакан на 2 л с мешалкой, содержа-

ший 1 л 7 %-ного раствора HCl. Перемешивают 30 мин. Затем оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 3 % раствором NaCl (3 раза по 200 мл), затем водой (2 раза по 50 мл). Закрепляют в кольцо стакан на 1 л с мешалкой. Вносят пасту красителя с фильтра. При перемешивании небольшими порциями добавляют 20 %-ный раствор Na₂CO₃ до pH 8. Осадок красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой (3 раза по 50 мл), отжимают на фильтре. Переносят в чашку Петри и сушат при 80 °С.

Выход 19,5 (≈ 73 %). R_f 0,6 на силуфоле (аммиак : гексан : метанол = 3 : 3 : 2) (рис. 10.2, спектр поглощения в воде).

10.3. ПИГМЕНТ ЗЕЛЕНый ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ

Пентадекахлорбензотетразапорфинмедь
Хлорирование.

$C_{32}HCl_{15}CuN_8$

M 1072

Зеленый порошок; растворяется в 100 %-ной H₂SO₄, не растворяется в воде, органических растворителях, конц. HCl.

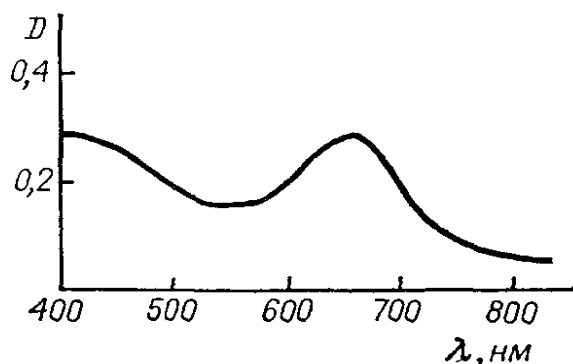
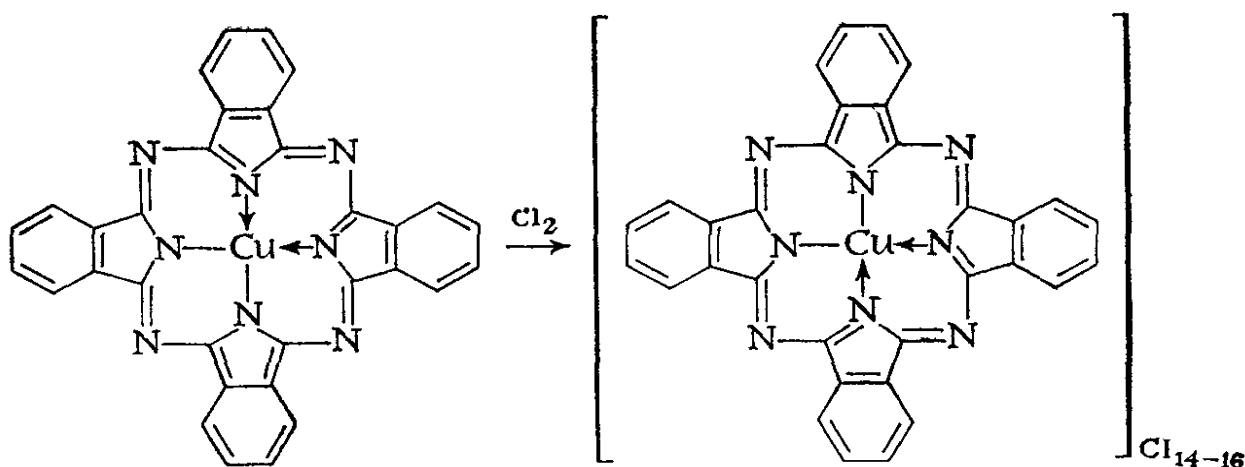


Рис. 10.3.



Четырехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, длинным воздушным холодильником с хлоркальцевой трубкой и барботером, доходящим до дна колбы, помещают в масляную баню с электрообогревом. Загружают 55 г безводного AlCl₃ и 13 г NaCl х.ч. Смесь при осторожном размешивании расплавляют при 170 °С и небольшими порциями (за 2 ч) добавляют 13 г Пигмента голубого фталоцианинового (см. синтез 10.1), нагревают реакционную массу до 200 °С и барботируют хлор, полученный из 35 г КМпО₄ и 215 мл конц. HCl (см. синтез 2.6), в течение 20 ч (с перерывами на ночь) со скоростью 10 пузырьков в 1 мин. Горячий плав выливают при размешивании толстой стеклянной палочкой в стакан на 1 л, содержащий 30 мл воды и 300 г льда. Если температура

поднимается выше 40°C , добавляют немного льда. Подкисляют конц. HCl до кислой реакции по БК и оставляют на ночь. Добавляют 300 мл воды, размешивают палочкой. Осадок фильтруют на стеклянном фильтре, промывают на фильтре небольшими порциями по 30 мл втрое разбавленной HCl до бесцветных промывных вод, затем горячей водой до отсутствия кислой реакции по БК. Пигмент сушат при 80°C .

Выход 18 г.

Очистка пигмента. В кольцо закрепляют термостойкий стакан на 2 л с мешалкой и термометром, и помещают его на водяную баню с электрообогревом. Вносят 70 мл моногидрата, 30 мл хлорсульфоновой кислоты и порошок пигмента. Перемешивают, нагревают до 70°C , наблюдают образование раствора. Затем очень осторожно по каплям добавляют 110 мл холодной воды. Заменяют водяную баню ледяной, раствор охлаждают до 10°C , добавляют 4 г касторового масла; перемешивают 1 ч при 10°C . За 2 ч добавляют постепенно 1200 мл воды, нагревают смесь до кипения, выдерживают 2 ч. Горячую массу фильтруют, осадок на фильтре промывают водой порциями по 50 мл (всего 500 мл) до отрицательной реакции по БК. Сушат при 80°C .

Выход 13,5 г (52 %) (рис. 10.3, спектр поглощения в бензоле).

10.4. АКТИВНЫЙ БИРЮЗОВЫЙ 23

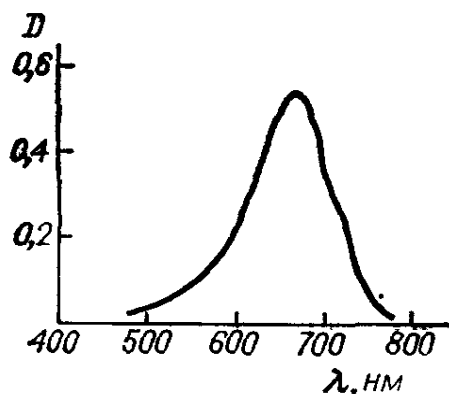
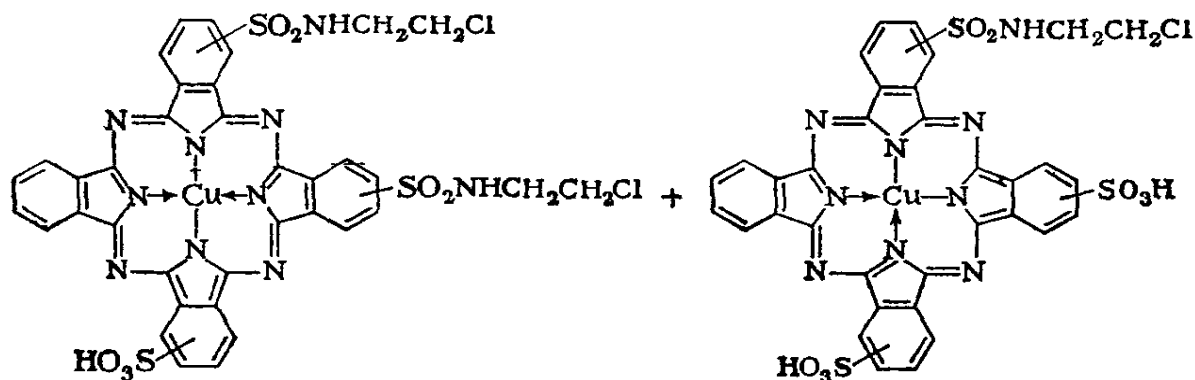


Рис. 10.4.

Смесь бис(2-хлорэтилсульфамидо)фталоцианин-медь сульфокислоты и (2-хлорэтилсульфамидо)фталоцианинмедь дисульфокислоты
Сульфирование, хлораминоэтилирование.
Темно-синий порошок; хорошо растворяется в воде. Применяется для крашения хлопчатобумажных тканей и целлюлозных волокон.



Гидрохлорид 2-хлорэтиламина (готовят непосредственно перед сульфохлорированием фталоцианина меди). Четырехгорлую колбу на 1 л снабжают термометром, обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой и помещают в масляную баню, находящуюся

на электроплитке, загружают 93,6 мл свежеперегнанного моноэтиламина с т. кип. 170—171 °С, при размешивании добавляют тонкой струей 176 мл конц. HCl, температура при этом повышается до 80 °С, констатируют кислую реакцию по БС. Заменяют обратный холодильник прямым, нагревают реакционную массу до 115—120 °С и в течение 4—5 ч отгоняют воду в вакууме водоструйного насоса (≈ 700 кПа). Объем погона ≈ 140 мл. Реакционную массу выдерживают еще 30 мин при 120 °С. Охлаждают, оставляют на ночь, тщательно защищают реакционную массу от попадания влаги воздуха. Застывшую реакционную массу осторожно расплавляют, нагревая ее в масляной бане до температуры не выше 120 °С. Охлаждают до 80 °С, при размешивании приливают 400 мл дихлорэтана и остатки воды отгоняют в виде азеотропа дихлорэтан—вода при 83 °С. Конец отгонки определяют по исчезновению мути в каплях погона, стекающих из холодильника. После отгонки, не прекращая перемешивания, реакционную массу охлаждают до 65 °С и сразу же при этой температуре из капельной воронки приливают за 1,5 ч 145 мл SOCl_2 . За время реакции с SOCl_2 реакционная масса вспенивается. Выдерживают 1,5 ч при 65 °С. Охлаждают до 20 °С и из капельной воронки медленно приливают 220 мл воды для растворения гидрохлорида 2-хлорэтиламина. Раствор переливают в делительную воронку, отделяют нижний дихлорэтановый слой, окрашенный верхний — водный раствор гидрохлорида 2-хлорэтиламина. Дихлорэтановый слой отбрасывают, водный слой промывают хлороформом (2 раза по 30 мл). Получают 260 г (220 мл) 60 %-ного раствора гидрохлорида 2-хлорэтиламина.

Выход 92 %.

Бис(сульфохлоридо)фталоцианинмедь. Трехгорлую колбу на 250 мл с воздушным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой с масляным затвором и капельной воронкой помещают в масляную баню. Загружают 52 мл HSO_3Cl , 9,75 г фталоцианина меди (см. синтез 10.1). Реакционную массу нагревают до 140 °С и выдерживают 4 ч. Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой, капельной воронкой и помещают в баню со льдом и поваренной солью. Загружают 330 мл воды, добавляют 54 г NaCl, охлаждают до -10 °С. При температуре не выше 6 °С и интенсивном размешивании по каплям приливают раствор сульфохлорида в хлорсульфоновой кислоте. Холодную реакционную массу фильтруют на воронке Бюхнера с отсасыванием, осадок биссульфохлорида промывают водой (2 раза по 50 мл), тщательно отжимают, получают 75 г пасты. Ее используют не позднее следующего дня.

Получение красителя. Предварительно готовят: а) 250 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 70 мл 20 %-ного раствора NaOH.

Основание 2-хлорэтиламина. В стакан на 250 мл загружают хлоргидрат 2-хлорэтиламина и при размешивании стеклянной палочкой добавляют 200 мл 20 %-ного раствора Na_2CO_3 . Проверяют pH раствора по УБ, если pH ниже 8, добавляют еще 20 мл раствора Na_2CO_3 .

Закрепляют в кольцо стакан на 400 мл с мешалкой и помещают в ледяную баню. Загружают 55 мл ледяной воды, вводят свежеполученную пасту бис(сульфохлоридо)фталоцианинмеди и интенсивно перемешивают несколько минут для получения однородной суспензии. Прибавляют раствор NaOH, доводят pH до 2,5 по УБ. При этом температура не должна подниматься выше 10 °С. При размешивании приливают раствор основания 2-хлорэтиламина. Доводят pH до 7,5 по УБ 20 % раствором Na₂CO₃ и выдерживают при размешивании при 25 °С 3—4 ч. Краситель фильтруют на воронке Бюхнера через плотный бумажный фильтр и тщательно отжимают, промывают 30 мл воды.

Выход ≈ 12 г (75,4 %). *R_f* 0,52 на силуфол (аммиак:гексан:метанол = 3:3:2) (рис. 10.4, спектр поглощения в воде).

ГЛАВА 11

ОПТИЧЕСКИЕ ОТБЕЛИВАТЕЛИ

11.1. БЕЛОФОР ОД19-68

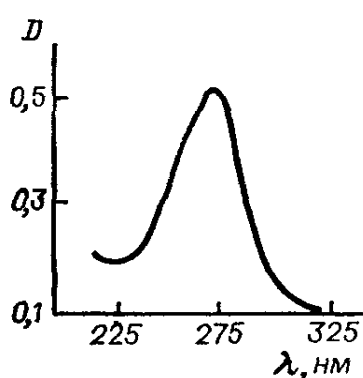
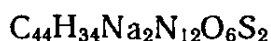


Рис. 11.1.

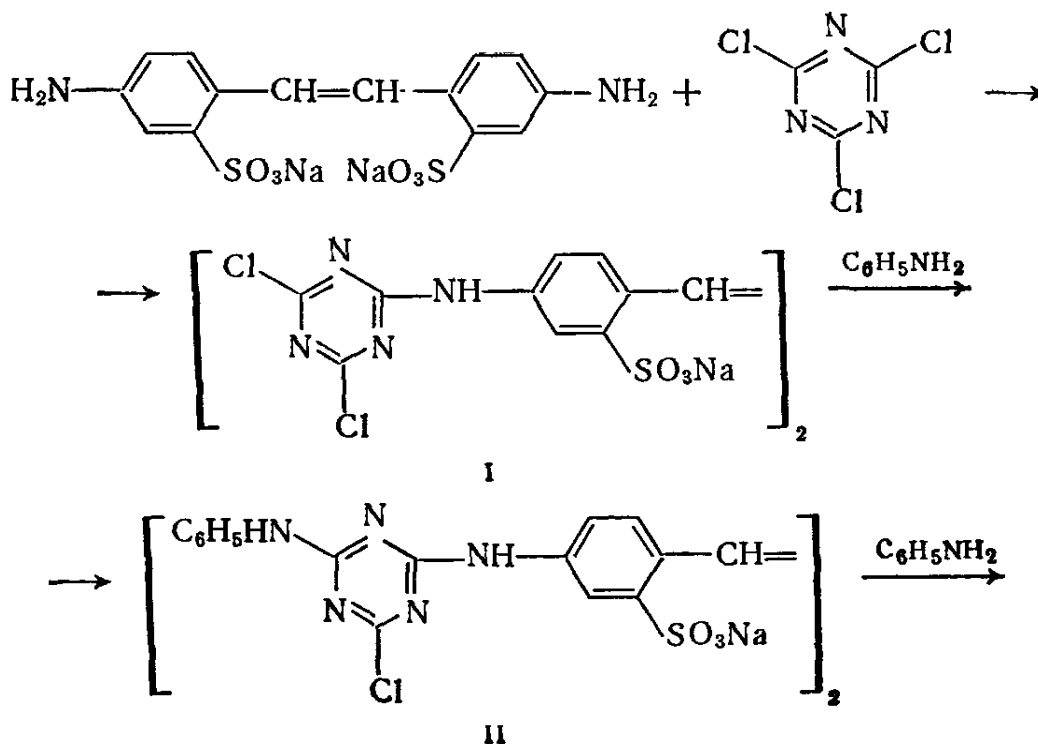
Динатриевая соль *N,N'*-бис[4,6-бис(фениламино)-2-симм-триазирил]-4,4'-диамино-2,2'-дисульфонатостильбен

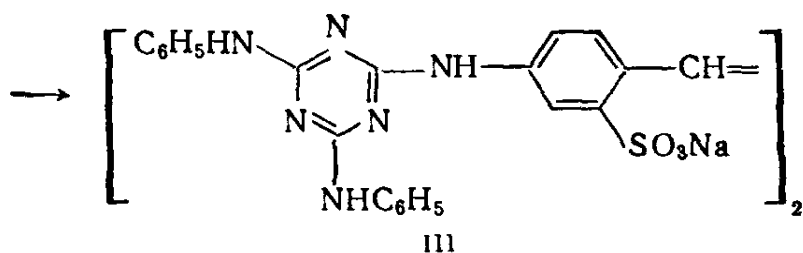


M 936,9

Араминирование

Бесцветный или слегка окрашенный порошок; плохо растворяется в воде (при 95 °С растворяется менее 1 г в л). Применяется в качестве отбеливающей (люминесцирующей) добавки к синтетическим моющим средствам для целлюлозных и полиамидных волокон.





Предварительно готовят: а) 100 мл 10 % раствора NaOH; б) раствор динатриевой соли 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты — в штативе закрепляют стакан на 500 мл с капельной воронкой и мешалкой; загружают 200 мл воды и при размешивании 7,8 г диаминостильбендисульфокислоты (см. синтез 7.19); смесь интенсивно размешивают до получения однородной суспензии; небольшими порциями из капельной воронки приливают 10 % раствор NaOH, поддерживая pH 7 — 7,5; после добавления щелочи дают выдержку 20 мин; за это время pH не должен снижаться; если это произойдет, то добавляют NaOH до нужного значения pH и дают выдержку, и так до тех пор, пока значение pH не установится; в) раствор ПАВ — в кольце закрепляют стакан на 200 мл с мешалкой и термометром и помещают в водяную баню с электрообогревом, вносят 98 мл воды, 1 г эмульгатора ОП-4, 1 г препарата ОС-20, нагревают при размешивании до 70—80 °С и перемешивают до полного растворения ПАВ (10—15 мин).

Четырехгорлую колбу емкостью 1 л с термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещают в ледяную баню, находящуюся на электроплитке. Вливают свежеприготовленный раствор динатриевой соли диаминостильбендисульфокислоты, при размешивании раствор ПАВ, 0,04 г MgO и охлаждают при размешивании до 0 °С. При медленном размешивании аккуратно с минимальными потерями вводят через горло колбы 7,6 г цианурхлорида. Интенсивно перемешивают при охлаждении льдом и наблюдают резкое понижение pH, значение которого во время двухчасовой выдержки составляет 3,5—4. После выдержки из капельной воронки вводят 4 мл анилина и нагревают реакционную массу до 40 °С за 30 мин. При размешивании нейтрализуют выделяющуюся HCl 10 % раствором NaOH (≈ 18 мл), поддерживая значение pH 6,5 по УБ. Щелочь строго отмеряют цилиндром и суммируют объем ее за время проведения всего синтеза. Конец реакции определяют по прекращению расхода щелочи и отсутствию дихлорпроизводного (I) в реакционной массе. Для этого проводят пробу на вытек с пиридином: на фильтровальную бумагу наносят каплю реакционной массы и каплю пиридина, в месте слияния вытеков не должно появляться желто-коричневое окрашивание. Получают раствор соединения (II). В случае положительной пробы при 40 °С вносят 6 мл анилина и нагревают на водяной бане до кипения; кипятят при размешивании 4 ч, одновременно вводя из капельной воронки небольшими порциями 10 % раствор NaOH с тем, чтобы поддерживать в реакционной массе pH 7,5. Общее количество израсходованного NaOH должно быть эквивалентно выделившейся

11.2. БЕЛОФОР 25-10

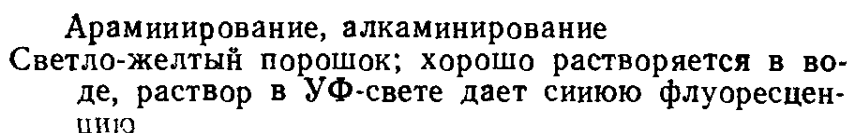


Рис 11.2.



2-Нитробензол-1,4-дисульфокислота. Предварительно готовят: а) 75 мл 26 %-ного раствора NaCl; б) 20 мл 5 %-ного раствора HCl.

Закрепляют в кольце фарфоровый стакан на 200 мл с мешалкой и устанавливают на электроплитку. Вносят 19 г 2-нитро-4-хлорбензолсульфокислоты (см. синтез 7.27), 40 мл воды и нагревают при перемешивании до кипения. При наличии нерастворившегося осадка горячий раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера, фильтрат переносят в трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и обратным холодильником, помещенную на колбонагреватель. Добавляют 22 г кристаллического $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и размешивают до растворения. Полученный раствор должен иметь по УБ pH — 6—7. В противном случае его подкисляют 5 %-ной HCl. Реакционный раствор доводят до кипения и, не прекращая нагрева, размешивают 2 ч. Выключив обогрев, к еще горячей ярко-желтой массе добавляют 7 г NaCl. Перемешивают 15—20 мин, оставляют на ночь. Отфильтровывают осадок 2-нитробензол-1,4-дисульфокислоты на воронке Бюхнера, отжимают на фильтре и промывают 26 % раствором NaCl (порциями по 10-15 мл, всего 75 мл). Влажный светло-желтый осадок используют без высушивания на последующей стадии. Его можно хранить несколько суток в закрытой банке.

2-Аминобензол-1,4-дисульфокислота. Предварительно готовят 45 мл 26 % раствора NaCl.

Трехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой и обратным холодильником устанавливают в масляную баню с электрообогревом. При размешивании вносят 75 мл воды, 1 мл конц. уксусной кислоты, 15 г порошкового железа и нагревают до кипения. Затем при этой температуре, не прекращая перемешивания, вносят небольшими порциями за 30 мин влажный осадок 2-нитробензол-1,4-дисульфокислоты. Реакционную массу кипятят еще 30 мин, затем осторожно вводят 2 г Na_2CO_3 до отчетливой щелочной реакции на ББЖ (pH 9). Горячий раствор профильтровывают на воронке Бюхнера.

Закрепляют в кольце стакан на 300 мл с мешалкой и устанавливают на электроплитке. В него вносят шлам, добавляют 75 мл воды, нагревают при перемешивании до кипения и профильтровывают горячим. Фильтраты объединяют, переносят в фарфоровый стакан на 500 мл и подкисляют конц. HCl до кислой реакции по УБ (pH 5). Подкисленную массу помещают в фарфоровую чашку, установленную на водяной бане с электрообогревом, упаривают водяной бане до половины объема. Раствор сразу переносят в закрепленный в кольце фарфоровый стакан с мешалкой. К нему добавляют при перемешивании в течение 15—20 мин 15 мл конц. HCl. Образовавшуюся бесцветную суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера. Осадок отжимают на фильтре, промывают 3—4 раза по 10—15 мл 26 % раствора NaCl, переносят в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при 40—50 °C.

Выход 15 г (82 %).

Белофор 25-10. Предварительно готовят: а) 400 мл 15 %-ного раствора Na_2CO_3 ; б) 100 мл 10 %-ного раствора NaOH ; в) раствор динатриевой соли 4,4'-диаминостильбен-2,2-дисульфокислоты (см. синтез 11.) из 3,7 г 4,4'-диаминостильбен-2,2-дисульфокислоты; г) раствор динатриевой соли анилин 2,5-дисульфокислоты — стакан на 100 мл с мешалкой закрепляют в кольце, помещают в пустую водяную баню, вносят 7,7 г 2-аминобензол-1,4-дисульфокислоты; приливают 35 мл воды и при размешивании небольшими порциями 15 % раствор Na_2CO_3 до стабильного достижения рН 7 по УБ, при этом вся дисульфокислота растворяется; перед реакцией с цианурхлоридом в баню помещают лед и раствор охлаждают до 0—3 °С; д) раствор ОС-20 — в стакан на 20 мл берут навеску 5 мг ПАВ ОС-20; добавляют 5 мл воды и размешивают палочкой до полного растворения; е) раствор 14 мл моноэтиламина в 10 мл воды.

Четырехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой помещают в ледяную баню, находящуюся на электроплитке. Вносят 150 мл воды, охлаждают до 0 °С, при размешивании добавляют 3,8 г цианурхлорида и 1 мл раствора ПАВ. Суспензию размешивают 1 ч и приливают свежеприготовленный, охлажденный до 0 °С раствор динатриевой соли 2-аминобензол-1,4-дисульфокислоты так, чтобы температура реакционной массы не превышала 3 °С. Размешивают еще 4 ч, поддерживая добавлением 15 %-ного раствора Na_2CO_3 рН полученного раствора соединения (I) в пределах 3,5—4 по УБ. Добавляют водный раствор динатриевой соли диаминостильбендисульфокислоты, заменяют ледяную баню водой комнатной температуры, перемешивают и поддерживают рН среды 6,5 по УБ добавлением (небольшими порциями!) 15 %-ного раствора Na_2CO_3 . Конец реакции определяют пробой с пиридином (см. синтез 11.1) и по прекращению расхода Na_2CO_3 для поддержания постоянного рН. Получают раствор соединения (II).

В реакционную массу добавляют 5 мл раствора моноэтиламина и нагревают водяную баню до кипения. Размешивают при этой температуре 1 ч, поддерживая рН 10 по УБ введением раствора моноэтиламина. Заменяют обратный холодильник прямым, водяную баню масляной и отгоняют из реакционной массы 50 мл смеси моноэтиламина и воды. Добавлением горячей воды поддерживают постоянный объем реакционной массы. После отгонки этиламина рН реакционной массы должно быть 7 по УБ. Если это значение рН не достигнуто, отгоняют еще немного погона. Реакционную массу при размешивании слегка охлаждают и осторожно (небольшими порциями!) вносят 2 г активного угля, раствор соединения (III) кипятят 30 мин. Масляную баню заменяют водяной, охлаждают реакционную массу до комнатной температуры и фильтруют на воронке Бюхнера.

Закрепляют в кольце стакан на 500 мл с мешалкой, в него вливают профильтрованный раствор соединения (III). При разме-

шивании добавляют небольшими порциями 33 г мелкого NaCl, следя за тем, чтобы каждая порция соли растворялась в реакционной массе. Размешивают 2 ч, затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Тщательно отжимают и сушат при 80 °С.

Выход 12 г. R_f 0,51 на силуфол (ацетон : аммиак = 3 : 1) (рис. 11.2, спектр поглощения в воде).

11.3. БЕЛОФОР ООП 21-69

Динатриевая соль *N,N'*-бис(4-*N*-морфоллино-6-фениламино-2-симм-триазинил)-4,4'-диаминостильбен-2,2'-ди-сульфонкслоты

$C_{40}H_{38}N_2Na_2O_8S_2$

Арирование, алкилирование.

Бесцветный или светло-желтый порошок; хорошо растворяется в горячей воде; растворяется в холодной воде; плохо растворяется в спирте; не растворяется в органических растворителях; в УФ-свете дает синюю флуоресценцию. Применяется для отбеливания хлопчатобумажных и синтетических тканей.

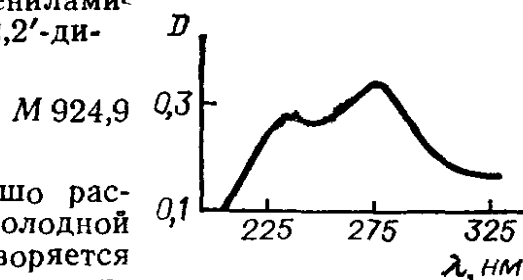
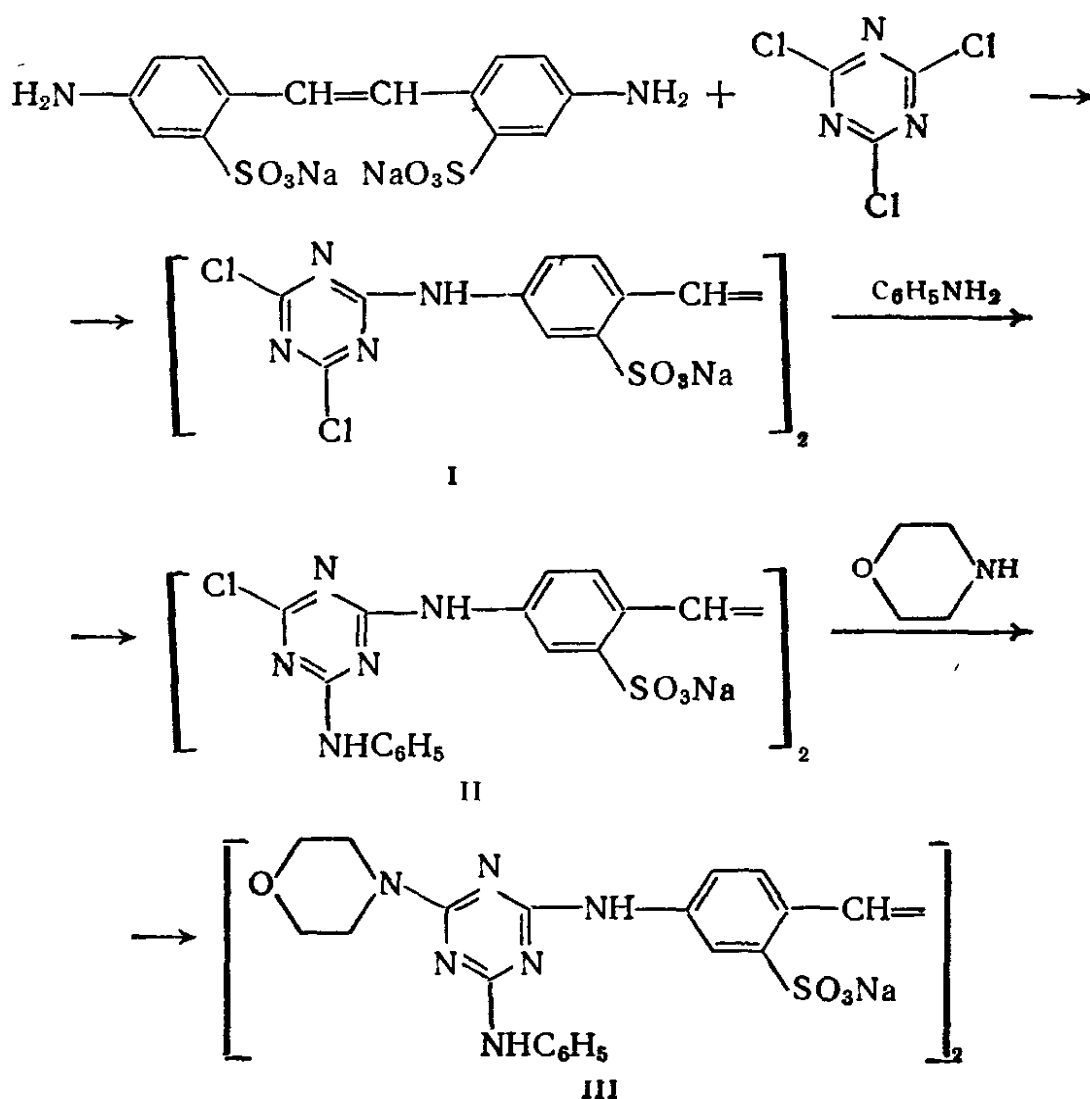


Рис. 11.3.



Предварительно готовят: а) 100 мл 10 %-ного раствора NaOH; б) раствор динатриевой соли 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (см. синтез 11.1.) из 3,7 г диаминостильбендисульфокислоты; в) раствор цианурхлорида готовят непосредственно после получения раствора динатриевой соли(б) — стакан на 100 мл помещают в ледяную баню; туда же ставят в колбе 35 мл ацетона; в стакан всыпают 3,8 г цианурхлорида, при размешивании палочкой вливают 25 мл ацетона, предварительно охлажденного до 5 °С; раствор охлаждают до 0 °С и используют не позднее, чем через 30 мин после приготовления.

Трехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, двумя заменяемыми капельными воронками и обратным холодильником помещают в ледяную баню. В колбу вливают 65 мл воды, охлаждают до 0 °С и при размешивании приливают по каплям (за 3—5 мин) охлажденный свежеприготовленный раствор цианурхлорида так, чтобы температура не превышала 3 °С. Остаток из капельной воронки смывают 10 мл ледяного ацетона и охлаждают реакционную массу при размешивании до 0 °С. Заменяют капельную воронку чистой и сразу начинают прибавлять раствор динатриевой соли диаминостильбендисульфокислоты так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 3 °С. Размешивают 30 мин, наблюдают снижение рН раствора до 1 по УБ и изменение цвета суспензии от оранжевого до светло-желтого. В суспензию соединения(I) при 3—5 °С вносят (в один прием!) 2 мл анилина. Добавляют 70 мл воды, заменяют ледяную баню масляной и кипятят 30 мин. Во время выдержки из капельной воронки добавляют 10 % раствор NaOH, поддерживая рН 6,5 по УБ. Конец реакции определяют по прекращению выделения HCl и расхода NaOH на ее нейтрализацию. В реакционную массу, содержащую суспензию хлорпроизводного(II), сразу при 40 °С добавляют 2 мл морфолина и кипятят при размешивании, поддерживая в реакционной смеси рН 10 по УБ добавлением по каплям 10 %-ного раствора NaOH $\approx$ 7,5 мл. После прекращения выделения кислоты и расхода щелочи на ее нейтрализацию кипятят и размешивают 3 ч. Реакционная масса может быть оставлена на ночь. Заменяют обратный холодильник прямым, капельную воронку термометром и отгоняют ацетон. При повышении температуры реакционной массы до 90 °С отгонку прекращают, отгонка продолжается $\approx$ 30 мин. Выделяющийся во время отгонки ацетона Белофор(III) полностью осаждается при охлаждении реакционной массы до 20 °С и размешивании. Непосредственно перед фильтрованием осадка готовят в термостойком стакане 50 мл 5 %-ного раствора NaCl, который нагревают на электроплитке почти до кипения, размешивая стеклянной палочкой. Осадок Белофора(III) фильтруют с отсасыванием на воронке Бюхнера, отжимают и промывают 3 раза горячим раствором NaCl. Сушат при 80 °С. Получают 8,5 г порошка Белофора(III), содержащего 5 % NaCl, R_f 0,88 на силуфоле (аммиак : вода : ацетон = 1 : 2 : 1) (рис. 11.3, спектр поглощения в воде).

11.4. БЕЛОФОР 11-62

3-Фенил-5,5-бензокумарин

$C_{19}H_{12}O_2$

M 272,3

Формилирование, альдольная конденсация, гетероциклиза-
ция

Светло-желтый кристаллический порошок; т. пл 144°C (из спирта); растворяется в ароматических углеводородах; плохо растворяется в спирте; не растворяется в воде. Применяется для отбеливания ацетатного шелка, лавсаи и других синтетических волокон.

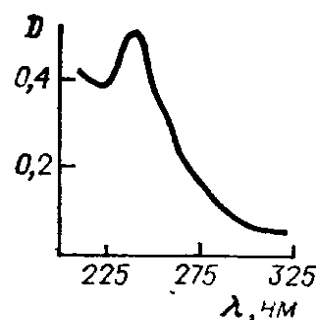
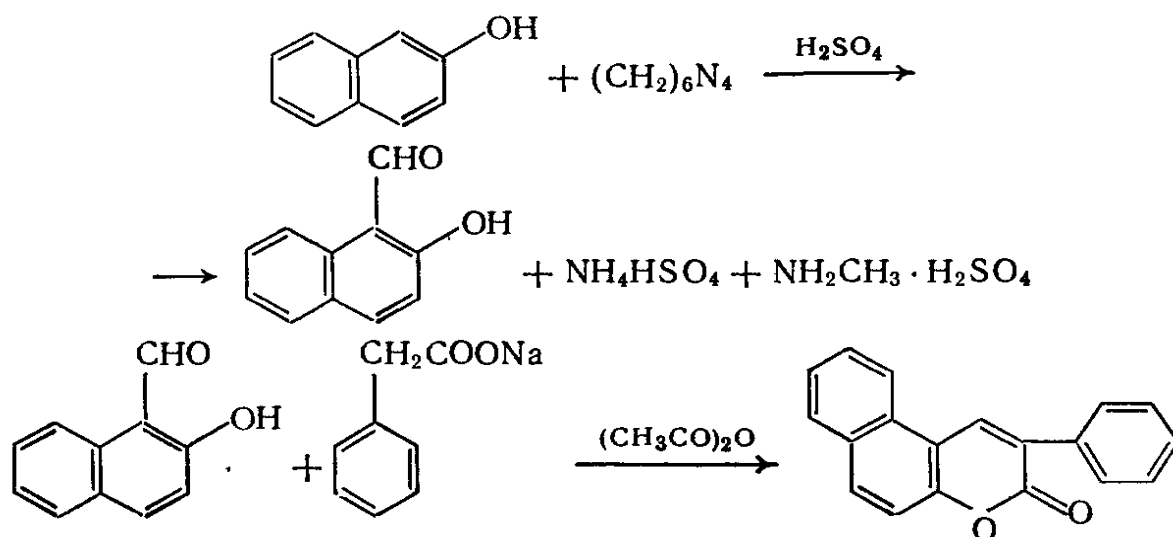


Рис. 11.4.



2-Гидрокси-1-нафталъдегид. Четырехгорлую колбу на 200 мл с обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой помещают в масляную баню. Загружают 30 мл уксусной кислоты, при размешивании добавляют 22,2 г 2-нафтола (см. синтез 3.3) и 23,8 г уротропина. Перемешивают 20 мин, поднимают температуру до 90°C и добавляют за 1 ч 33 мл конц. H_2SO_4 . Перемешивают при $95\text{—}98^\circ\text{C}$ 2 ч.

В кольцо закрепляют стакан на 500 мл с мешалкой и термометром и помещают в водяную баню. В стакан вносят 100 мл воды, реакционную массу выливают при размешивании на воду, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 30°C . Добавляют 200 мл воды, размешивают 1 ч и охлаждают до 20°C . Оставляют на ночь для кристаллизации альдегида. Осадок фильтруют на воронке Бюхнера, промывают водой (10 раз по 10 мл) до нейтральной реакции по БК, отжимают, переносят в чашку Петри, сушат при температуре не выше 50°C .

Выход 18,5 г (70 %). Т. пл. $76\text{—}79^\circ\text{C}$. R_f 0,89 на силуфоле (бензол : ацетон = 2 : 1).

3-Фенил-5,6-бензокумарин. Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают в масляную баню. Добавляют 18 мл уксусного ангидрида, 10,2 г гидроксинафтойного альдегида, 8,34 г фенилуксусной кислоты и при размешивании за 20—30 мин всыпают очень небольшими порциями 6,5 г Na_2CO_3 . Затем реакционную массу за 45 мин нагревают

до 145°C и выдерживают 6 ч. Закрепляют в кольцо стакан на 200 мл с мешалкой, термометром и помещают на электроплитку. Вносят 100 мл воды, нагревают до 80°C; на воду выливают при размешивании реакционную массу конденсации, охлажденную до 120°C, размешивают при 80°C 30 мин, фильтруют горячую массу через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре отжимают, промывают горячей водой (3—4 раза по 40 мл), переносят в чашку Петри и сушат при 50—60°C.

Выход 11,5 г (70,7 %). Т. пл. 141—142°C; R_f 0,76 на силуфоле (бензол : ацетон = 3 : 1) (рис. 11.5, спектр поглощения в спирте).

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.
2. Николенко Л. Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям. М.: Высшая школа, 1965.
3. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
4. Эфрос Л. С., Квитко И. Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. Л.: Химия, 1984.
5. Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980.
6. Органикум. Практикум по органической химии: Пер. с нем. М.: Мир, 1979.
7. Химия синтетических красителей/Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1961—1977. Т. I—IV.
8. Аналитическая химия синтетических красителей/Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1979.
9. Фирц-Давид Г. Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. М.: ИЛ, 1957.
10. Эфрос Л. С., Горелик М. В. Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1979.
11. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: Госхимиздат, 1963.
12. Ластовский Р. П. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1949.
13. Д. Физер, М. Физер. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970—1971, 1975. Т. I—VI.
14. Синтезы органических препаратов. Госхимиздат, 1949. Т. 1—4.
15. Джоуль Д., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975.
16. Вредные вещества в промышленности/Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Л.: Химия, 1976, Т. 1—2.

УКАЗАТЕЛЬ СИНТЕЗОВ ПО ТИПАМ РЕАКЦИЙ

В разделах: «восстановление», «диазотирование», «комплексообразование», «нитроэирование» указаны только исходные соединения. В квадратные скобки заключены промежуточные продукты, не выделяемые в ходе синтеза.

Азосочетание: 4-Ацетаминобензолдиазония хлорид $\rightarrow$ 4-(2-Гидрокси-5-метилфенилазо)ацетанилид 193; Бензолдиазония хлорид $\rightarrow$ 2-Гидрокси-5-фенилазобензойная кислота 253; Бензолдиазония хлорид $\rightarrow$ (2,5-Диметокси-4-фенилазо)анилин 258; 8-Гидрокси-3,6-дисульфонатнафталиндиазоний $\rightarrow$ Кислотный голубой 220; 4-Гидрокси-3-карбоксилатобензолдиазоний $\rightarrow$ 5-(4-Аминонафтил-1-азо)-2-гидроксибензойная кислота 255; 4,4'-Диазо-2,2'-дисульфонатостильбен $\rightarrow$ 4,4'-Бис(4-гидроксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислота 247; 2,4-Диметилбензолдиазония хлорид $\rightarrow$ Жирорастворимый желтый Ж; 3,5-Диинитро-2-оксидобензолдиазоний $\rightarrow$ Хромовый кричневый К; 2-Карбоксилатобензолдиазоний $\rightarrow$ Лак алый С 217; 4-Метил-2-нитробензолдиазония хлорид $\rightarrow$ Пигмент алый 207; 4-Метил-2-сульфонатобензолдиазоний $\rightarrow$ Лак рубиновый СК 229; 6-Метоксибензолтиазолил-2-диазония гидросульфат $\rightarrow$ 2-(4-Диметиламинофенилазо)-6-метоксибензотиазол 199; 2-Метокси-5-нитробензолдиазония хлорид $\rightarrow$ Кислотный коричневый К 214; 4-Нитробензолдиазония хлорид $\rightarrow$ 2-Гидрокси-1-(4-нитрофенилазо)нафталин 205; 4-Нитро-2,6-дихлорбензолдиазония гидросульфат $\rightarrow$ Дисперсный желто-коричневый 196; 2-Нитро-4-хлорбензолдиазония хлорид $\rightarrow$ Пигмент желтый светопроочный 23; 5-Сульфо-1,2-бензохинондиазид $\rightarrow$ 8-Амино-1-гидрокси-2-(2-гидрокси-5-сульфопенилазо)нафталин-3,6-дисульфокислота 225; 4-Сульфонатобензолдиазоний $\rightarrow$ 4-Аминоазобензол-4'-сульфокислота 266; 5-Сульфонатонафталиндиазоний $\rightarrow$ Прямой красный 2С; 5-Сульфонато-2-хлорбензолдиазоний $\rightarrow$ 3-(2,4-Дигидроксифенилазо)-4-хлорбензолсульфокислота 274.

Алкиламинирование: 1-Аитрахиноисульфокислота $\rightarrow$ 1-Метиламиноантрахион 96; 1,4,5,8,9,10-Гексагидроксиантрацен $\rightarrow$ 5,8,9,10-тетрагидрокси-1,4-бис(2-гидроксиэтиламино)антрацен 93; 1,4-Дигидроксиантрахион $\rightarrow$ 1-(2-Гидроксиэтиламино)-4-метиламиноантрахион 73.

N-Алкилирование: Анилин $\rightarrow$ N,N-Диметиланилин 43, Анилин $\rightarrow$ N,N-диэтиланилин 49; Анилин $\rightarrow$ N-Фениламинометансульфокислота 265; Анилин $\rightarrow$ N-Этиланилин 55; Аитраниловая кислота $\rightarrow$ N-Фенилглицин-2-карбоновая кислота 291; 1,3-Фенилдиамин $\rightarrow$ 3-Амино-N-(2-гидроксиэтил(анилин 261; N-Этиланилин $\rightarrow$ N,N-Бензилэтиланилин 56.

O-Алкилирование: 4,4'-Бис(4-гидроксифенилазо)стильбен-2,2'-дисульфокислота $\rightarrow$ Хризофений 247; 16,17-Дигидроксивиолактон $\rightarrow$ 16,17-Диметоксивиолактон 32; 4-Гидрокси-3-нитротолуол $\rightarrow$ 4-Метоксн-3-нитротолуол 283; Гидрохинон $\rightarrow$ Гидрохинона диметилловый эфир 257.

S-Алкилирование: 2-Тионафтол $\rightarrow$ 2-Нафтилтягликолевая кислота 295; Тиосалициловая кислота $\rightarrow$ S-(2-Карбоксифенил)тиогликолевая кислота 293; 3Н,6-Хлорбензо-1,2,3-дитиазол-2-оксид $\rightarrow$ S-(2-Амино-5-хлорфенил)тиогликолевая кислота 305; 1,8-Хлортионафтол $\rightarrow$ S-(1-хлор-8-нафтил)тиогликолевая кислота 309; 6-Этоксн-2-оксо-бензо-1,2,3-дитиазол $\rightarrow$ S-(2-Амино-5-этоксифенил)тиогликолевая кислота 301.

Алкоксилирование: 1,4-Диаминоантрахион-2-сульфокислота $\rightarrow$ 1,4-Диамин-2-метоксн-антрахион 77; 2,4-Динитрохлорбензол $\rightarrow$ 2,4-Динитроанкзол 213; 4-Нитрохлорбензол $\rightarrow$ 4-Нитроанизол 11; 4-Нитрохлорбензол $\rightarrow$ 4-Нитрофенил-тол 56.

Амидирование: 1-Амино-4-гидрокси-2-(n-сульфохлоридофенокси)антрахион $\rightarrow$ 1-Амино-4-гидрокси-2-(n-сульфанилидофенокси)антрахион 110; 1-Амино-4-метиламиноантрахион-2-карбоновой кислоты хлорагидрид $\rightarrow$ 1-Амино-4-метиламиноантрахион-2-карбоновой кислоты амид 86; 4-Нитробензоилхлорид $\rightarrow$ 4-Нитробензамид 234; 3-Нитро-4-хлорбензол-1-сульфонилхлорид $\rightarrow$ 2-Нитро-4-фенилсульфонамидодифенил 36.

Аминирование: 2,5-Бис(1-нитро-2-антрахионил)-1,3,4-оксадиазол $\rightarrow$ 2,5-бис-(1-амино-2-антрахионил)-1,3,4-оксадиазол 145; 2,7Н,6-Бром-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-дион $\rightarrow$ 2,7Н,6-Амино-3-метилнафто[1,3-de]хинолин-2,7-дион 98; 2-Гидрокси-нафталин-6,8-дисульфокислота $\rightarrow$ 2-Амино-8-гидрокси-нафталин-6-суль-

фокусилота 212; 2,4-Динитроанизол $\rightarrow$ 2-Амино-4-нитроанизол 213; 2,5-Дихлорнитробензол $\rightarrow$ 2-Нитро-4-хлоранилин 319; 2,4-Динитрохлорбензол $\rightarrow$ 2,4-Динитроанилин 190; 1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота $\rightarrow$ 1-Аминоантрахинон-2-карбоновая кислота 83; 2-Нитрохлорбензол $\rightarrow$ 2-Нитроанилин 312; Хинизарин $\rightarrow$ 1,4-Диамино-9,10-дигидроксиантрацен 74; 2-Хлорантрахинон $\rightarrow$ 2-Аминоантрахинон 147; 4-Хлорбутирофенон $\rightarrow$ 4-Аминобутирофенон 121.

Араминиование: 1-Аминонафталин-8-сульфокусилота $\rightarrow$ 1-(4-Толиламино)-нафталин-8-сульфокусилота 219; 2-Амино-8-гидроксианфталин-6-сульфокусилота $\rightarrow$ 1-Гидрокси-7-фениламинонафталин-3-сульфокусилота 213; 8-Аминонафталин-1-сульфокусилота $\rightarrow$ 8-Фениламинонафталин-1-сульфокусилота 170; Анилины $\rightarrow$ Нигрозин спирторастворимый 185; 1-Бензоиламино-4-хлорантрахинон $\rightarrow$ 2-(1-Бензоиламино-4-антрахинониламины)-3,5-дихлорбензойная кислота 142; Бромаминовая кислота $\rightarrow$ 1-Амино-4-3-(2-гидроксиэтилсульфонил)фениламино-2-антрахинонсульфокусилота 164; 3,9-Дибромбензантрон[1,9-*tn*]антрацен-7-он $\rightarrow$ Антримид 160; 1,4-Дигидрокси-5,8-дихлорантрахинон $\rightarrow$ 5,8-Дигидрокси-1,4-бис-(4-толиламино)антрахинон 131; Лейкохинизарин $\rightarrow$ 1,4-Бис(1,3,5-триметилфениламино)антрахинон 126; 5-Нитро-2-хлорбензолсульфокусилота $\rightarrow$ 4-Нитродифениламино-2-сульфокусилота 176; 1,2,4-Тригидроксиантрахинон $\rightarrow$ 1-Гидрокси-2,4-бисфениламиноантрахинон 129; Хинизарин $\rightarrow$ 1,4-Бис(4-бутилфениламино)антрахинон 122; Хинизарин $\rightarrow$ 1,4-Бис(4-толиламино)антрахинон 117; Хинизарин $\rightarrow$ 1-Гидрокси-4-(4-толиламино)антрахинон 115; Хлорбензол $\rightarrow$ 4-Гидрокси-2'4'-динитродифениламин 35; Цианурхлорид $\rightarrow$ Белофор ОД 19-68 334; Цианурхлорид $\rightarrow$ Белофор 25-10 336; Цианурхлорид $\rightarrow$ Белофор ООП 21-39 340.

Ацилирование. Ацетилирование: Анилины $\rightarrow$ Ацетанилид 6; 4-Толуидины $\rightarrow$ 4-Ацетотолуидид 206; 1,3-фенилендиамин $\rightarrow$ 1,3-Бис(ацетаминно)бензол 275; С-Ацилирование: Толуол $\rightarrow$ 2-(4-Толуил)бензойная кислота 69; Фталевый ангидрид $\rightarrow$ 2-(4-Хлорбензоил)бензойная кислота 103; Хлорбензол $\rightarrow$ 4-Хлорбутирофенон 121; N-Ацилирование: 4-Аминобензамид $\rightarrow$ N-(4-Карбамоилфенил)ацетамид 235; 1,5-Диаминоантрахинон $\rightarrow$ [1-Амино-5-бензоиламиноантрахинон] 152; 1-Метиламино-4-бромаантрахинон $\rightarrow$ 1-Ацетилметиламино-4-бромаантрахинон 97; 2-Хлоранилин $\rightarrow$ N-(2-Хлорфенил)ацетоацетамид 230; Бензоилирование: см. также N-Ацилирование 1-Аминоантрахинон $\rightarrow$ 1-Бензоиламиноантрахинон 141; 7-Амино-4-гидроксианфталин-2-сульфокусилота $\rightarrow$ Бензоил-И-кислота 265; Аценафтен $\rightarrow$ 5-Бензоилаценафтен 322; Нафталин $\rightarrow$ 1,5-Дибензоилнафталин 17.

Восстановление. $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$: 4'-Амино-4-нитродифениламин-2-сульфокусилоты 262; 3-(2-Гидроксиэтил)сульфонилнитробензола 164; 1,5-Дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоты 90; 2,5-Диметоксинитробензола 257; 2,4-Динитроанилина 191; 1,5-Динитроантрахинона 152; 4,4'-Динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты 246; 2-Метил-1-нитроантрахинона 70; 4-Метокси-3-нитротолуола 284; 4-Нитроанизола 12; 2-Нитроанилина 313; 4-Нитроанилина 189; 4-Нитроацетанилида 192; 4-Нитробензамида 234; Нитробензола 6; 2-Нитробензол-1,4-дисульфокислоты 337; 4-Нитродифениламина 177; 4-Нитрозо-N,N-диметилаанилина 167; 1-Нитронафталина 250; 3-Нитронафталин-1,5-дисульфокислоты 285; 5- и 8-Нитронафталин-1-сульфокусилоты 21; 1-Нитронафталин-6,(7)-сульфокусилоты 284; 4-Нитронафталин-2,5,7-трисульфокислоты 223; 2-Нитро-1,3,5-триметилбензола 125; 4-Нитротолуола 45; 4-Нитрофенола 35; 4-Нитрофенетол 57; 2-Нитро-4-хлоранилина 320; 2(3-Нитро-4-хлорбензоил)бензойной кислоты 105; 3-Нитро-4-хлорбензолсульфокусилоты 273; 2,4,6-Тринитрофенола 202; $-\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2$: 4-Аминобутирофенона 121; $-\text{C}\equiv\text{O} \rightarrow -\text{C}-\text{OH}$: Хинизарина 74, 125; $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SH}$: Нафталин-2-сульфохлорида 295; 1-Хлорнафталин-8-сульфохлорида 308.

Галогенирование. Бромирование: 1-Аминоантрахинон-2-карбоновая кислота $\rightarrow$ 1-Амино-4-бромаантрахинон-2-карбоновая кислота 84; 1-Аминоантрахинон-2-сульфокусилота $\rightarrow$ 1-Амино-4-бромаантрахинон-2-сульфокусилота 100; 1-Амино-2-хлорантрахинон $\rightarrow$ 1-Амино-4-бром-2-хлорантрахинон; 2-Амино-3-хлорантрахинон $\rightarrow$ 2-Амино-1-бром-3-хлорантрахинон 148; Бензантрон $\rightarrow$ 3,9-Дибромбенз[1,9-*tn*]антрацен-7-он 160; 4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахинон $\rightarrow$ Дисперсный синий полиэфириный 91; 1,4-Диамино-5-нитроантрахи-

нон → Дисперсный синий 4K полиэфирный 80; Дибензо[*b, i*]пирен-7,14-хинон → Кубовый золотисто-желтый КХ 19; Изатин → Бромизатин 310; Индиго → Броминдиго 292; 1-Метиламиноантрахинон → 1-Метиламино-4-бромантрахинон 97; Хлорирование: 2-Аминобензойная кислота → 2-Амино-3,5-дихлорбензойная кислота 140; 1-Амино-4-метиламиноантрахинон-2-карбоновая кислота → Хлорангидрид кислоты 84; 1-Аминонафталин-8-сульфокислота → [8-Аминонафталин-8-сульфохлорид] 134; Антрахинон-1-сульфокислота → 1-Хлорантрахинон 155; 1-Бензоиламиноантрахинон → 1-Бензоиламино-4-хлорантрахинон 141; Бензол → 1,4-Дихлорбензол 318; Бензойная кислота → Бензоилхлорид 141; Масляная кислота → Бутирилхлорид 120; Медьфталонитрин → Пентадекахлорбензотетразапорфнимедь 331; 2-Нафталинсульфокислота → 2-Нафталинсульфохлорид 295; 1,4-Нафтохинон → 2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон 136; *n*-Нитроанилин → 4-Нитро-2,6-дихлоранилин 196; 1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота → Хлорангидрид кислоты 144; 1-Нитробензойная кислота → Нитробензоилхлорид 233; Пирен → 1,3,6,8-Тетрахлорпирен 314; Фенол → Тетрахлор-*p*-бензохинон 48; Фенол → 4-Хлорфенол 71; Хиизарин → 1,4-Дигидрокси-5,8-дихлорантрахинон 130; 1-Хлорнафталин-8-сульфокислота → 1-Хлорнафталин-8-сульфохлорид 308; по Зандмайеру: 1-Аминонафталин-8-сульфокислота → 1-Хлорнафталин-8-сульфокислота 308.

Гетероциклизация: Аминоазобензол → Индулин жирорастворимый 183; [8-Аминонафталин-1-сульфохлорид] → 1,8-Нафтосультам 134; 4-Аннзидин → 2-Амино-6-метоксибензотиазол 198; Анилин → 6-Хлор-1,2,3-бензодитиазолия хлорид 305; 1-Ацетиламино-4-бромаитрахинон → 6-Бром-*N*-метил-2,7-антрапиридон 98; Бензидин → Сернистый желтый 172; 2-(1-Бензоиламино-4-антрахинониламином)-3,5-дихлорбензойная кислота → Кубовый бирюзовый бордо 3Х; 1,1'-Бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновая кислота → Кубоген красный 1-74; 3-*N,N*-Диэтиламинофенол → Родамин С 64; 5-(4-Гидроксифениламино)-8-фениламино-1-нафталинсульфокислота → Сернистый яркозеленый Ж 171; [2,4-Диаминофенолят] → Сернистый черный 174; 4,4'-Дибензантронил → 16,17-Дигидроксиивнолантрон 31; 2,2'-Дигидрокси-4,4'-бис(*N,N*-диэтиламино)-2''4''-дисульфотрифенилметан → Сульфородамин С 67; 3,6-Дихлор-2,5-бис[3-сульфо-4-фениламинофениламино]-1,4-бензохинон → Прямой ярко-голубой светопроочный 179; 2-Гидрокси-1-нафталальдегид → 3-Фенил-5,6-бензокумарин 341; *S*-(2-Карбоксифенил)тиогликолевая кислота → 3-Гидрокситионафтен 294; [2-Метил-*n*-фенилендиамин] → Сафранин 181; Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота → Капрозол желтый 43 231; 8-Цианонафталин-1-сульфокислота → 1,8-нафталинлактам 23; 1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновая кислота → Кубовый алый 2Ж; 2-Нафтилтиогликолевая кислота → 3-Гидрокси-4,5-бензотионафтен 296; Тиоацетанилид → 2-Метилбензтиазол 8; *n*-Фенетидин → 3Н,6-Этокси-2-оксобензо-1,2,3-дитиазол 301; Фенилгидразин гидрохлорид → 5-Гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол 237; Фенилгидразин хлорид → 2,3-Диметилиндо 13; *N*-Фенилглицин-2-карбоновая кислота → 2-Гидрокси-3-карбоксиндо 291; *S*-(1-хлор-8-нафтил)тиогликолевая кислота → 3-Гидрокси-9-хлор-6,7-бензотионафтен 309; [*S*-(2-Циано-5-хлорфенил)тиогликолевая кислота] → 3Н,6-Хлорминотионафтен-2-карбоновая кислота 306; 2-Циано-5-этоксифенилтиогликолевая кислота → 3Н,6-Этоксиминно-2,3-дигидротинафтен-2-карбоновая кислота 203.

Гидроксирование: 1-Амино-4-бром-2-хлорантрахинон → 1-Амино-4-гидрокси-2-хлорантрахинон 107; [2-Аминонафталин-6,8-дисульфокислота] → 2-Амино-8-гидрокси-нафталин-6-сульфокислота 212; 4-Аминонафталин-2,5,7-трисульфокислота → 4-Амино-5-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислота 224; Антрахинон-1,5-дисульфокислота → 1,5-Дигидроксиантрахинон 89; 2-Антрахионсульфокислота → 1,2-Дигидроксиантрахинон 112; 1,4-Диаминоантрахинон → 1-Амино-4-гидроксиантрахинон 76; 3-*N,N*-Диэтиламинобензол-1-сульфокислота → 3-(*N,N*-Диэтиламино)фенол 63; Нафталин-2-сульфокислота → 2-Нафтол; 4-Нитрохлорбензол → 4-Нитрофенол 34; Толундин → 4-Крезол 45.

Гидролиз: 1,8-Нафталинлактам → 1,8-Аминонафталин-1-карбоновая кислота 24; Фталимид → [Фталевой кислоты моноамид 139]; 6-Хлор-1,2,3-бензодитиазолия хлорид → 3Н,6-Хлорбензо-1,2,3-дитиазол-2-оксид 305; 6-Этоксibenзо-1,2,3-дитиазолия хлорид → 3Н,6-Этокси-2-оксобензо-1,2,3-дитиазол 301.

Деацетилирование: 2-Ацето-2-нитротолуидид → 2-Нитро-4-толуидин 207;

1,3-Бис(ацетамино)бензол → 1,3-Бис(ацетамино)-4-нитробензол 275; *n*-Нитроацетанилд → *n*-Нитроанилин 189.

Десульфирование: 4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахион-2,6-дисульфокислота → 4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахион-2-сульфокислота 114; 4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахион-2,6-дисульфокислота → 1,4,5,8,9,10-Гексагидроксиантрацен (восстановительное) 92.

Диазотирование: 1-Аминоантрахион 159, 4-Аминоацетанилида 193; 3-Амино-4-гидроксибензолсульфокислоты 225; 2-Амино-5-метилбензолсульфокислоты 228; 8-Амино-1,4,5-нафталиитрикарбоновой кислоты 326; 8-Аминонафталин-1-сульфокислоты 22; 5-Аминонафталинсульфокислоты 289, 3-Амино-4-хлорбензолсульфокислоты 273; *S*-(2-Амино-5-хлорфенил)тиогликолевой кислоты 306; *S*-(2-Амино-5-этоксифенил)тиогликолевой кислоты 302; 4-Анизидина 12, Анилина 253; Антрахионовой кислоты 293, Аш кислоты 220, 4,4'-Диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты 247; 2,4-Диметиланилина 237; 4-Нитроанилина 194; 4-Нитро-2,6-дихлоранилина 196, 2-Нитро-4-толуидина 207; 2-Нитро-4-хлоранилина 231; Пикрамниновой кислоты 203; Сульфаниловой кислоты 266, 1,3-Диамино-4-нитробензол → 3-Амино-4-Нитробензолдиазония хлорид 276.

Димеризация Бензантрон → 4,4'-Дибензантронил 30; 2-Гидрокси-3-карбоксииндол → 2,2'-Бисиндолиндиго 201; 3-Гидрокситионафтен → 2,2''-Бистионафтеиндиго 294, 1-Гидрокси-6-хлортионафтен → 6,6'-Дихлортиониндиго 307; 6-Этокс-3-гидрокситионафтен → 6,6'-Диэтокситиониндиго 203.

Имидирование: Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота → Моноимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 325; Фталевый ангидрид → Фталимид 139.

Кватернизация. 2-Метилбензотиазол → 2-Метил-3-этилбензотиазолия нодид 8.

Комплексообразование с *Cu*: 8-Амино-1-Гидрокси-2-(2-гидрокси-5-сульфопенилазо)нафталин-3,6-дисульфокислота 226; 3-(2,4-Дигидроксифенилазо)-4-хлорбензолсульфокислота 274, Фталевый ангидрид 329.

Конденсация: 4-Аминоазобензол-4'-сульфокислота → Прямой оранжевый светопрочный 2Ж 270; 2,4-Бензальдегиддисульфокислота → 2,2'-Дигидрокси-4,4'-бис(*N,N*-диэтиламино)-2'',4''-дисульфотрифенилметан 67; 4,4'-Бис(*N,N*-диметиламино)дифенилметилсульфокислота → 4,4'-Бис(*N,N*-диметиламино)-2''-метил-5''-нитрофенилметан 53; Бромизатин → Тиониндиго черный 310; *N,N*-Диметиланилин → 4,4'-Бис(*N,N*-диметиламино)дифенилметан 51; *N,N*-Диэтиланилин → 4,4'-Бис(*N,N*-диэтиламино)трифенилметан 49; 4-Крезол → Основной фиолетовый К 46; 4-[*N*-Метил-*N*-(2-хлорэтиламино)]бензальдегид → Катионный розовый 2С; 2-Метил-3-этилбензотиазолий нодид → Цианиновый краситель 9; 1,3,3-Триметил-2-(формилметилден)индолин → Кагионный желтый 43.

Нитрование: Антрахион → 1,5-Динитроантрахион 151; Ацетанилд → 4-Нитроацетанилд 188; 4-Ацетотолуидид → 4-Ацето-2-нитротолуидид 206; Бензол → Нитробензол 5; 1,3-Бис(ацетамино)бензол → 1,3-Бис(ацетамино)-4-нитробензол 275; 4-Гидрокситолуол → 4-Гидрокси-3-нитротолуол 283; 1,5-Дигидроксиантрахион → 1,5-Дигидрокси-4,8-динитроантрахион-2,6-дисульфокислота 87; Диметиловый эфир гидрохинона → 2,5-Диметоксинитробензол 257; 1,4-Дихлорбензол → 2,5-Дихлорнитробензол 319; Лейко-1,4-диаминоантрахион → 1,4-Диаминно-5-нитроантрахион 79; 2-Метилантрахион → 2-Метил-1-нитроантрахион 70; Нафталин → 1-Нитронафталин 249; Нафталин-1-сульфокислота, 8-Нитронафталин-1-сульфокислота 21; Нафталин-6,(7)-сульфокислота → 1-Нитронафталин-6,(7)-сульфокислота 284; Толуол → 2- и 4-нитротолуолы 44; 1,3,5-Триметилбензол → 2-Нитро-1,3,5-триметилбензол 124; Фенол-2,4-дисульфокислота → 2,4,6-Тринитрофенол 201; 2-(4-хлорбензил)бензойная кислота → 2-(3-Нитро-4-хлорбензил)бензойная кислота 104; Хлорбензол → 2,4-Динитрохлорбензол 34; Хлорбензол → 2- и 4-Нитрохлорбензолы 10.

Нитрозирование: Бутилового спирта 297; 2-Гидроксиантрахиона 39; 6-Гидроксиантрахион-2-сульфокислоты 41, 1,8-Нафтосультама 135.

Окисление: Апензфтен → Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота 320; Аценафтенхинонмонооксим → Аценафтенхинон 298; Бензилхлорид → Бензальдегид 48; 5-Бензоилаценафтен → 4-Бензил-1,8-нафталева кислота 322; 4,4'-Бис(*N,N*-диметиламино)-2''-метил-5''-нитротрифенилметан → 4,4'-Бис(*N,N*-диметил-

амино)-2''-метил-5''-нитротрифенилкарбоний хлорид 53; 1,4-Диамино-9,10-дигидроксиантрацен → 1,4-Диаминоантрахион 74, 1,2-Дигидроксиантрахион → 1,2,4-Тригидроксиантрахион 128, Индиго → Изатин 309; Лейко-1,4-диаминоантрахион → 1,4-Диаминоантрахион 155, Нафталин → 1,4-Нафтохион 136; 1-Нитро-2-метилантрахион → 1-Нитроантрахион-2-карбоновая кислота 82, 4-Нитротолуол → 4-Нитробензойная кислота 233; 4-Нитротолуол-2-сульфокислота → 4,4'-Динитростильбен-2,2'-Дисульфокислота 245; Пирей-1,3,6,8-тетрон → Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота 316, 5,8,9,10-Тетрагидрокси-1,4-бис(2-гидроксиэтиламино)антрацен → 1,4-Бис(2-гидроксиэтиламино)-5,8-дигидроксиантрахион 94; Толуол → Бензойная кислота 140; [2,4-Толуолдисульфокислота] → 2,4-Бензальдегиддисульфокислота 66.

Перегруппировка: [Гидразобензол-3,3'-дисульфокислота] → 4,4'-Диаминобифенил-2,2'-дисульфокислота 239; [2,2'-Диметилдiazоаминобензол] 2-(4-Амино-3-метилфенилазо)толуол 180; Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты моноимид → 8-Аминонафталин-1,4,5-трикарбоновая кислота 326; [Фталевой кислоты моноамид] → Антракиловая кислота 139.

Сульфатирование: 1-Амино-4-3-(2-гидроксиэтилсульфонил)фениламино антрахион-2-сульфокислота → Активный ярко-голубой 2KI; 4,4'-Бис(N,N-диметиламино)дифенилметан → 4,4'-Бис(N,N-диметиламино)дифенилметилсульфокислота 52; 2-Гидрокси-1-нитрозонафталин → Протравной зеленый БС 40.

Сульфирование: 1-Аминоантрахион-1-Аминоантрахион-2-сульфокислота 99, 2-Амино-4,6 динитрофенол → 2,4-Диаминобензол-1-сульфокислота 202; 2-Аминофенол → 3-Амино-4-гидроксибензол-4-сульфокислота 224; 1-Аминонафталин → 4-Аминонафталин-1-сульфокислота 250; 4-Аминотолуол → 2-Амино-5-метилбензолсульфокислота 227; Анилин → 4-Аминобензол-1-сульфокислота 209, Антрахион → Антрахион-1,5-дисульфокислота 88; Антрахион → Антрахионсульфокислота 96; Антрахион → Антрахион-2-сульфокислота 112, N,N-бензилэтиланилин → 4,4'-Бис[N-(3-сульфобензил)-N-этиламино]-4''-сульфотрифенилметан 57; 1,4-Бис(4-бутилфениламино)антрахион → 1,4-Бис(4-бутил-2-сульфотрифениламино)антрахион 122; 1,4-Бис(4-толиламино)антрахион → 1,4-Бис(2-сульфо-4-толиламино)антрахион 119; 1,4-Бис(1,3,5-триметилфениламино)антрахион → 1,4-Бис(6-сульфо-1,3,5-триметилфениламино)антрахион 127; 1-Гидрокси-2,4-дифениламиноантрахион → 1-Гидрокси-2,4-бис((4-сульфотрифениламино)антрахион 129; 2-Гидроксиантрахион → 2-Гидроксиантрахион-6,8-дисульфокислота 212; 2-Гидроксиантрахион → 2-Гидроксиантрахион-6-сульфокислота 216; 2-Гидроксиантрахион → 6-Гидроксиантрахион-2-сульфокислота 41; 1-Гидрокси-4-(4-толиламино)антрахион → 1-Гидрокси-4-(2-сульфо-4-толиламино)антрахион 116; 1,4-Диаминоантрахион → 1,4-Диаминоантрахион-2-сульфокислота 77; 1,2-Дигидроксиантрахион → 1,2-Дигидроксиантрахион-3-сульфокислота 113; 1,5-Дигидроксиантрахион → 1,5-Дигидрокси-4,8-динитроантрахион-2,6-дисульфокислота 89; 5,8-Дигидрокси-1,4-ди(п-толуидино)антрахион → 5,8-Дигидрокси-1,4-бис(2-сульфотолиламино)антрахион 133; N,N-Диэтиланилин → 3-N,N-Диэтиламинобензол-1-сульфокислота 63; Медьфталоганин → Прямой бирюзовый светопрозрачный 330; Нафталин → Нафталин-2-сульфокислота 38; Нафталин → 8-Нитронафталин-1-сульфокислота 21; Нафталин → 4-Нитронафталин-2,5,7-трисульфокислота 222; Нитрозин спирторастворимый → Нитрозин водорастворимый 186; Нитробензол → 3-Нитробензолсульфокислота 239; 4-Нитротолуол 4-Нитротолуол-2-сульфокислота 245; 4-Нитрохлорбензол → 5-Нитро-2-хлорбензолсульфокислота 176; 2-Нитро-4-хлорбензолсульфокислота → 2-Нитробензол-1,4-дисульфокислота 337; Толуол → [2,4-Толуолдисульфокислота] 66; Хлорбензол → [4-Хлорбензолсульфокислота] 272.

Сульфохлорирование: 1-Амино-4-гидрокси-2-феноксиантрахион → 1-Амино-4-гидрокси-2-(п-сульфохлоридофенокси)антрахион 109; Нитробензол → 3-Нитробензолсульфохлорид 163; 2-Нитрохлорбензол → 3-Нитро-4-хлорбензол-1-сульфонилхлорид 36.

Сульфуризация: Ацетанилид → Тиоацетанилид 7; Бензидин → Сернистый желтый 172; 5-(4-Гидроксифениламино)-8-фениламинонафталин-1-сульфокислота → Сернистый ярко-зеленый Ж 171; Тиосалициловая кислота → S-(2-Карбоксифенил)тиогликолевая кислота 293.

Формилирование: *N*-Метил-*N*-(2-Гидроксиэтил)анилин → 4-[*N*-Метил-*N*-(2-хлорэтиламино)]бензальдегид 16; 2-Нафтол → 2-Гидрокси-1-нафталальдегид 341; 2-Метилен-1,3,3-триметилиндолин → 1,3,3-Триметил-2-(формилметилен)индолин 14.

Цианирование: Диазонионафталин-1-сульфонат → 8-Цианоафталин-1-сульфокислота 22; *S*-(2-Диазо-5-этоксифенил)тиогликолевая кислота → 2-Циан-5-этоксифенилтиогликолевая кислота 302.

Циклизация: 2-Аминоантрахион → Кубовый синий О 147; 2-Амино-1-бром-3-хлорантрахион → Кубовый голубой К; 8-Амино-1-нафталисульфокислота → 1,8-Нафтосультам 134; Антрахион → Бензантрон 27; 4-Бензоил-1,8-нафталевая кислота → Дисперсный желтый 43 полиэфирный 323; [2-(2-Гидрокси-5-хлор)бензоилбензойная кислота] → Хинизарин 72, 1,5-Дибензоилнафталин → Дибензо[*b, i*]пирен-7,14-хион 18; Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота → Капрозол желтый 43 321; 5-Нитрозо-1,8-нафтосультам → [1,2]Бензоизотиазола-[4,3-*ab*]-1,4-феазин-9,9-диоксид 135; 2-(4-Толуил)бензойная кислота → 2-Метилаантрахион 69; 2-(4-Хлорбензоил)бензойная кислота → 2-Хлорантрахион 146.

УКАЗАТЕЛЬ СИНТЕЗОВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

4-Аминоазобензол-4'-сульфокислота 266; 1-Аминоантрахион 99; 2-Аминоантрахион 147; 1-Аминоантрахион-2-карбоновая кислота 83; 1-Аминоантрахион-2-сульфокислоты натриевая соль 99; 4-Аминоацетанилид 192; 4-Аминобензамид 234; 2-Аминобензойная (антрахионовая) кислота 139; 2-Аминобензол-1,4-дисульфокислота 337; 4-Аминобензол-1-сульфокислота 209; 1-Амино-4-бромантрахион-2-карбоновая кислота 84; 1-Амино-4-бром-2-хлорантрахион 106; 2-Амино-1-бром-3-хлорантрахион 148; 4-Аминобутирофенон 121; 3-Амино-4-гидроксibenзол-4-сульфокислота 224; 4-Амино-5-гидроксиафталин-2,7-дисульфокислота (Аш-кислота) 224; 2-Амино-8-гидроксиафталин-6-сульфокислота 212; 1-Амино-4-гидрокси-2-хлорантрахион 107; 4-Амино-*N,N*-диметиланилин 167; 2-Амино-4,6-динитрофенол(пикраминевая кислота) 202; 4-Аминодифениламин-2-сульфокислота 177; 2-Амино-3,5-дихлорбензойная кислота 140; 1-Амино-4-метиламиноантрахион-2-карбоновая кислота 85; 1-Амино-2-метилаантрахион 70; 2,7Н,6-Амино-3-метилнафто[1,3-*d,e*]хиолин-2,7-дион 98; 2-(4-Амино-3-метилфенилазо)толуол(аминоазотолуол) 180; 2-Амино-6-метоксибензотиазол 198; 1-Аминоафталин (1-нафтамин) 250; 8-Аминоафталин-1-карбоновая кислота 24; 1-Аминоафталин-6,(7)-сульфокислота (кислоты Клеве) 284; 4-Аминоафталин-1-сульфокислота (нафтионовая кислота) 250; 5- и 8-Аминоафталин-1-сульфокислоты 21; 2-Амино-4-нитроанизол 213; 5-Аминосалициловая кислота 254; 1-Амино-4-(4-толиламино)-антрахион 101; 2-Амино-1,3,5-триметилбензол (мезидин) 125; 4-Аминофенол 35; 1-Амино-2-хлорантрахион 106; 2-Амино-3-хлорантрахион 105; 2-(3-Амино-4-хлорбензоил)бензойная кислота 105; 3-Амино-4-хлорбензолсульфокислота (2-хлорметаниловая кислота) 273; 4-Анизидин 12; Анилин 6; Антрахион-1,2-дисульфокислота 88; Аценафтенхион 298; Аценафтенхиоимоноксид 298; Ацетанилид 6; 1-Ацетилметиламино-4-бромантрахион 97; 4-Ацето-4-Ацето-2-нитротолуидид 206; 4-Ацетотолуидид 206; Бензальдегид 48; 2,4-Бензальдегиддисульфокислота 66; Бензантрон 27; *N,N*-Бензилэтиланилин 56; 1-Бензоиламиноантрахион 141; 2-(1-Бензоиламино-4-антрахиониламино)-3,5-дихлорбензойная кислота 142; 1-Бензоиламино-4-хлорантрахион 141; 5-Бензоилаценафтен 322; 4-Бензоилнафталин-1,8-дикарбоновая кислота 322; Бензоилхлорид 141; Бензойная кислота 141; 4,4'-Бис(диметиламино)дифенилметан 51; 4,4'-Бис(*N,N*-диметиламино)дифенилметилсульфокислота 52; 4,4'-Бис(*N,N*-диэтиламино)трифенилметан 49; Бромизатин 310; 2,7Н-6-Бром-3-метилнафто[1,3-*d,e*]хиолин-2,7-дион (6-бром-*N*-метилаантрапиридон) 98; 4-Бутиланилин 121; Бутилиитрит 297; Бутирилхлорид 120; 1,4,5,8,9,10-Гексагидроксиантрацен 92; 1-Гидрокси-2,4-бисфениламиноантрахиона борат 129; 5-Гидрокси-3-метил-1-фенилпирозол 237; 2-Гидроксиафталин 38; 6-Гидроксиафталин-2-сульфокислоты натриевая соль 41; 2-Гидрокси-1-нафт-

альдегид 341; 2-Гидрокси-1-нитрозоафталин 39; 6-Гидрокси-5-нитрозоафталин-2-сульфокислота 41; 4-Гидрокси-3-нитротолуол 283; 3-Гидрокси-2-нитроафталин 294; 1-Гидрокси-4-(4-толиламино)антрахион 115; 1-Гидрокси-7-фениламиноафталин-3-сульфокислота 213; Гидрохиона диметиловый эфир 257; 1,4-Диаминоантрахион 74, 155; 1,5-Диаминоантрахион 152; 1,4-Диаминоантрахион-2-сульфокислота 77; 2,4-Диаминобензол-1-сульфокислота 202; 4,4'-Диаминобифенил-2,2'-дисульфокислота 239; 1,4-Диамино-9,10-дигидроксиантрацен 74; 4,8-Диамино-1,5-дигидроксиантрахион 91; 4,8-Диамино-5-дигидроксиантрахион-2,6-дисульфокислота (сафироль Б) 90; 1,4-Диамино-9,10-дигидроксиантрацен 74; 1,3-Диамино-4-нитробензол 276; 4,4'-Диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота 246; Диагидрид 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты 328; Диагидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты 317; 4,4-Дибензантроил 30; 1,5-Дибензоилнафталин 17; 3,9-Дибромбенз[1,9-*m,n*]антрацен-7-он 160; 1,2-Дигидроксиантрахион (ализарин) 112; 1,4-Дигидроксиантрахион (хинизарин) 72; 1,5-Дигидроксиантрахион 89; 16,17-Дигидроксибиолактон 31; 1,5-Дигидрокси-4,8-динитроантрахион-2,2-дисульфокислота 89; 1,4-Дигидрокси-5,8-дихлорантрахион (5,8-дихлорхинизарин) 130; 2-(4-Диметиламинофеилазо)-6-метоксибензотиазол 199; *N,N*-Диметиламин 43; 2,3-Диметилиндол 13; 2,4-Динитроанизол 213; 2,4-Динитроанилин 190; 1,5-Динитроантрахион 151; 4,4'-Динитростильбен-2,2'-дисульфокислота 245; 2,4-Динитрохлорбензол 34; 1,4-Дихлорбензол 318; 2,5-Дихлоринитробензол 319; 3-*N,N*-Диэтиламинобензол-1-сульфокислоты натриевая соль 63; 3-(*N,N*-Диэтиламино)феиол 63; *N,N*-Диэтиламин 49; Изатин 309; Калия гипохлорит 316; *N*-(4-Карбамоилфеил)ацетоацетамид 235; *S*-(2-Карбоксифеил)тиогликолевая кислота 293; 4-Крезол 45; Меди(I) хлорид 302; 1-Метиламиноантрахион 96; 1-Метиламино-4-бромаантрахион 97; 2-Метилаантрахион 69; 2-Метилбензотиазол 8; 2-Метил-1-нитроантрахион 70; 4-(*N*-Метил-*N*-2'-хлорэтиламино)бензальдегид 16; 2-Метил-3-этилбензотиазолия иодид 8; Натрия гипохлорит 30; Натрия тетрасульфид 303; Нафталин-1,8-дикарбоновая (нафталева) кислота 320; 1,8-Нафталилактан 23; Нафталин-2-сульфокислоты натриевая соль 38; Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота 316; 2-Нафтилтиогликолевая кислота 295; 2,6-Нафто[1,2,3-*cd*]идазол-6-он (пиразолантрон) 159; 1,8-Нафтосультам 134; 1,4-Нафтохион 136; 4-Нитроанизол 11; 2-Нитроанилин 312; 4-Нитроанилин 189; 1-Нитроантрахион-2-карбоновая кислота 82; -гидразид 144; -хлорангидрид 144; 4-Нитроацетанилид 188; 4-Нитробензамид 234; 4-Нитробензоилхлорид 233; 4-Нитробензойная кислота 233; Нитробензол 5; 2-Нитробензол-1,4-дисульфокислота 337; 3-Нитробензолсульфокислота 239; 3-Нитробензолсульфохлорид 163; 4-Нитродифениламин-2-сульфокислота 176; 4-Нитро-2,6-дихлоранилин 196; 1-Нитронафталин 249; 1-Нитронафталин-6(7)-сульфокислоты магниева соль 284; 3-Нитронафталин-1,5-дисульфокислоты железная соль 285; 5-Нитрозо-1,8-нафтосультам 135; 5- и 8-Нитронафталин-1-сульфокислоты 21; 2-Нитро-4-толуидин 207; 2- и 4-Нитротолуолы 44; 4-Нитротолуол-2-сульфокислота 245; 4-Нитрофенетол 56; 4-Нитро-1,2-фенилендиамина 191; 4-Нитрофенол 34; 2-Нитро-4-хлоранилин 319; 2-(3-Нитро-4-хлорбензоил)бензойная кислота 104; 3-Нитро-4-хлорбензолсульфокислота 272; 5-Нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислота 176; 3-Нитро-4-хлорбензол-1-сульфония хлорид 36; 2- и 4-Нитрохлорбензолы 10; 2Н,7Н-Пирен-1,3,6,8-тетрон 315; 1,4,9,10-Тетрагидроксиантрацен (лейкохинизарин) 125; 1,3,6,8-Тетрахлорпирен 314; Тиоацетанилид 7; 1-(4-Толил)нафталин-8-сульфокислота (толилперикислота) 219; 4-Толуидин 44; 2-(4-Толуил)бензойная кислота 69; 1,2,4-Тригидроксиантрахион (пурпурин) 128; 1,3,3-Триметил-2-(формилметилиден)яидолин 14; 2,4,6-Тринитрофенол (пикриновая кислота) 201; 4-Фенетидин 57; 4-Фенетидина гидрохлорид 301; 8-Фениламиноафталин-1-сульфокислота (фенилперикислота) 170; *N*-Фенилглицин-2-карбоновая кислота 291; 1,2-Фенилендиамина 313; 1,4-Фенилендиамин 189; Фталимид 139; Хлоранил 48; 1-Хлорантрахион 155; 2-Хлорантрахион 146; 2-(4-Хлорбензоилбензойная кислота 103; 4-Хлорбутирофенон 121; 1-Хлорнафталин-8-сульфокислота 308; *S*-(1-Хлор-8-нафтил)тиогликолевая кислота 309; *N*-(2-Хлорфеил)ацетоацетамид (2-хлоранилид ацетоксусиной кислоты) 230; 4-Хлор-1,2-фенилендиамин 320; 4-Хлорфенол 71; 2-Хлорэтиламина гидрохлорид 332; 8-Цианоафталин-1-сульфокислота 22; *N*-Этиламин 55; 6-Этоксibenзо-1,2,3-дизотазония хлорид 301.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Полиметиновые красители	5
1.1. Цианиновый краситель	5
1.2. Катионный желтый 4З	9
1.3. Катионный розовый 2С	15
Глава 2. Полициклохиноновые красители	17
2.1. Кубовый золотисто-желтый ЖХ	17
2.2. Кубовый золотисто-желтый КХ	19
2.3. Кубовый ярко-оранжевый КХ	20
2.4. Кубовый алый ЖХ	26
2.5. Кубовый темно-синий О	27
2.6. Кубовый ярко-зеленый С	29
Глава 3. Нитро- и нитрозокрасители	33
3.1. Дисперсный желтый прочный 2К	33
3.2. Дисперсный желтый полиэфирный	36
3.3. Протравной зеленый БС	37
3.4. Кислотный зеленый 4Ж	40
Глава 4. Арилметановые красители	42
4.1. Основной фиолетовый К	42
4.2. Основной ярко-зеленый	47
4.3. Основной бирюзовый	51
4.4. Кислотный ярко-синий	54
4.5. Лак основной фиолетовый	60
4.6. Лак основной зеленый	61
4.7. Родамин С	62
4.8. Сульфородамин С	65
Глава 5. Антрахиноновые красители	68
5.1. Дисперсный оранжевый	68
5.2. Дисперсный синий К	71
5.3. Дисперсный фиолетовый К	74
5.4. Дисперсный красный 2С	75
5.5. Дисперсный ярко-розовый	76
5.6. Дисперсный фиолетовый 2С	78
5.7. Дисперсный синий 4К полиэфирный	80
5.8. Дисперсный синий 3	81
5.9. Дисперсный синий полиэфирный	87
5.10. Дисперсный сине-зеленый	92
5.11. Коричневый 2К для полиэфиров	94
5.12. Дисперсный розовый 2С	102
5.13. Дисперсный розовый 4С полиэфирный	108
5.14. Дисперсный хромовый красный ализариновый	111
5.15. Кислотный синий антрахиноновый	113
5.16. Кислотный фиолетовый антрахиноновый	114
5.17. Жирорастворимый зеленый антрахиноновый	117
5.18. Кислотный зеленый антрахиноновый	118
5.19. Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С	119

5.20. Жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый	123
5.21. Кислотный ярко-синий антрахиноновый	126
5.22. Хромовый сине-черный антрахиноновый С	128
5.23. Жирорастворимый зеленый антрахиноновый 2Ж	130
5.24. Хромовый зеленый антрахиноновый 2Ж	132
5.25. Кубовый желтый 3Х	133
5.26. Кубовый бирюзовый 3Х	138
5.27. Кубовый бордо С	143
5.28. Кубовый синий О	146
5.29. Кубовый голубой К	148
5.30. Кубовый коричневый К	150
5.31. Кубовый коричневый СК	154
5.32. Кубовый серый С	157
5.33. Активный ярко-голубой 2КР	162

Глава 6. Диариламиновые красители 166

6.1. Метиленовый голубой	166
6.2. Сернистый ярко-зеленый Ж	169
6.3. Сернистый желтый	172
6.4. Сернистый черный К	173
6.5. Прямой ярко-голубой светопрочный	175
6.6. Сафранин	180
6.7. Индулин жирорастворимый	182
6.8. Нигрозин спирторастворимый	184
6.9. Нигрозин водорастворимый	186
6.10. Нигрозин жирорастворимый	187
6.11. Черный для меха Д	187
6.12. Желтый для меха Н	190

Глава 7. Азокрасители 192

7.1. Дисперсный желтый 3	192
7.2. Дисперсный оранжевый	194
7.3. Дисперсный желто-коричневый	195
7.4. Катонный синий 2К	197
7.5. Хромовый коричневый К	200
7.6. Пигмент красный Ж	204
7.7. Пигмент алый	205
7.8. Лак оранжевый	208
7.9. Кислотный коричневый К	211
7.10. Лак алый С	215
7.11. Кислотный голубой	218
7.12. Активный фиолетовый 4К	221
7.13. Лак рубиновый СК	227
7.14. Пигмент желтый светопрочный 23	230
7.15. Пигмент желтый прочный 23	232
7.16. Жирорастворимый желтый Ж	236
7.17. Кислотный желтый К	238
7.18. Спирторастворимый бордо С	241
7.19. Хризофенин	244
7.20. Конго красный	249
7.21. Прямой диазотемно-серый Х	252
7.22. Дисперсный оранжевый 4К	256
7.23. Прямой черный 2С	260
7.24. Прямой красный светопрочный 2С	264
7.25. Хромовый оранжевый	268
7.26. Прямой оранжевый светопрочный 2Ж	270
7.27. Кислотный коричневый М для кожи	271
7.28. Кислотный коричневый К для кожи	278
7.29. Прямой диазосиний светопрочный К	281
7.30. Прямой красный 2С	289

Глава 8. Тиоиндигонды	290
8.1. Индиго	290
8.2. Броминдиго	291
8.3. Тиоиндиго красный С	292
8.4. Тиоиндиго красно-коричневый Ж	294
8.5. Тиоиндиго алый	296
8.6. Тиоиндиго оранжевый КХ	300
8.7. Тиоиндиго розовый 2С	304
8.8. Тиоиндиго черный	307
Глава 9. Периионовые красители	311
9.1. Кубоалый алый 2Ж	311
9.2. Капрозол желтый 43	317
9.3. Дисперсный желтый 43 полиэфирный	321
9.4. Кубоген красный 1-74	323
Глава 10. Фталоцианиновые красители	329
10.1. Пигмент голубой фталоцианиновый	329
10.2. Прямой бирюзовый светопроочный	330
10.3. Пигмент зеленый фталоцианиновый	331
10.4. Активный бирюзовый 23	332
Глава 11. Оптические отбеливатели	334
11.1. Белофор ОД 19-68	334
11.2. Белофор 25-10	336
11.3. Белофор ООП 21-69	339
11.4. Белофор 11-62	341
Рекомендованная литература	342
Указатель синтезов по типам реакций	343
Указатель синтезов промежуточных продуктов	348