

Г. ШИМАН

**ХИМИЯ
ЕСТЕСТВЕННЫХ
И
ИСКУССТВЕННЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

ГОИТИ • 1939

Г. ШИМАН

ХИМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
Б. М. БОГОСЛОВСКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
И. М. КОГАНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
РЕДАКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1939

DIE CHEMIE DER NATÜRLICHEN UND KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

Dr. G. SCHIEMANN

Dozent an der technischen Hochschule Hannover

Leipzig 1936

В книге даются основные понятия о строении, свойствах и применении всех важнейших групп органических красителей как естественных, так и синтетических.

Книга рассчитана на широкие круги химиков-органиков, не работающих непосредственно в области синтеза красителей, но желающих с ним ознакомиться в самом кратком и в то же время строго научном и современном изложении, а также на медиков, работников текстильной, пищевой, парфюмерной, полиграфической и других отраслей промышленности, применяющих органические красители.

ХМ 31-5-4. ТКС № 3.

Редактор Перельман А. И.
Тех. редактор Завульская.
Сдано в производство 28/XI 1938 г.
Подписано к печати 10/II 1939 г.
Количество печатных листов 10,5.
Учетно-авторских листов 10,35.
Колич. тип. зн. в 1 бум. л. 88320.

Формат бумаги 81 × 108¹/₃₂
Камской ф-ки.
Тираж 3000.
ГОНТИ № 1044.
Учетный № 6400.
Заказ № 921.
Уполномоченный Главлита № А 2145.

4-я тип. ГОНТИ «Красный Печатник». Ленинград, Международный пр., 75а.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Книга Шимана интересна тем, что при небольшом сравнительно объеме в ней дано в достаточной мере полное знакомство с химией наиболее известных классов красителей и с их применением. Наряду с синтетическими красителями автор останавливается и на важнейших естественных красителях, а также подчеркивает связь между красителями и некоторыми сложными органическими соединениями, получившими особо крупное значение в последнее время, как, например, с витаминами, флавионами и др.

С этой точки зрения данная книга представляет несомненный интерес для широкого круга химиков-органиков и особенно тех, кто пожелал бы получить в кратком изложении представление о современном состоянии химии красителей.

Мы сочли уместным выпустить некоторые данные книги, не представляющие интереса для широкого круга читателей, и пополнить ее в то же время указаниями на состояние нашей красочной промышленности.

Одновременно изменено написание ряда формул в соответствии с наиболее принятым в нашей литературе обозначением; в том виде, как эти формулы изображены Шиманом, они являются в известной мере спорными. Можно предположить, что небольшие произведенные нами изменения, сохраняя для советского читателя все полезное в книге Шимана, помогут ему лучше разобраться в достаточно сложной химии красителей.

В конце книги добавлены формулы строения некоторых промежуточных продуктов, из числа упоминаемых в тексте.

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Хотя о красителях существует много книг, но для того, кто не хочет посвятить себя специально работе в области красителей, существующие учебные и справочные книги слишком обширны. После того как автор в течение многих семестров преподавал химию органических красителей в Высшей технической школе в Ганновере и провел практикум по химии красящих веществ, возник план дать в настоящей книге возможно ясное и краткое изложение этого курса. Может быть она принесет пользу не только студентам-химикам, но будет также полезной для многих работников смежных областей и особенно для химиков, работающих на производстве. Благодаря строгому разделению обширного основного материала и обдуманному подбору фактов я пытался достигнуть предельной ясности изложения.

Г. Шиман

Ганновер, сентябрь 1935 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	3
Из предисловия автора	4
Введение	7
Глава 1. Красители с хромофором $>C=C<$	15
Полиеновые красители	—
Глава 2. Красители с хромофором $-N=N-$	22
Азокрасители. 1. Основные красители. 2. Кислотные красители. 3. Протравные красители. 4. Пигментные красители и красители с проявлением. Моноазокрасители. Дисазокрасители. Три- и полиазокрасители	22—52
Глава 3. Красители с хромофором $-N=O$ и $-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	53
Нитрозо- и нитро-красители	—
Глава 4. Красители с хромофором $>C=C<$ и $>C=O$	57
Хиноны. 1. Бензохиноны. 2. Нафтохиноны. 3. Простые антрахиноны. 4. Многоядерные антрахиноны	57—72
Глава 5. Естественные красители (производные хромона)	74
1. Красители красного и кампешевого дерева. 2. Флавоновые красители. 3. Обзор глюкозидных красителей цветов	74—77
Глава 6. Хинонный принцип и координационно ненасыщенная ионоидная группировка.	79
Глава 7. Простые ди- и триарилметановые красители	80
Дифенилметановые красители, аурамины. Диаминотриарилметаны. Триаминамтриарилметаны. Аминоокситриарилметаны. Окситриарилметаны	80—86
Глава 8. Ксантоновые красители.	95
1. Пиронины. 2. Фталеины	97

Глава 9. Акридиновые красители	103
Хинолиновые красители	106
Глава 10. Дифениламинны и азиновые красители	107
Флавины	113
Глава 11. Оксазиновые красители	115
Глава 12. Тиазины и другие серусодержащие красители	117
Тиазиновые красители. Тиазоловые красители . . .	117—124
Глава 13. Кубовые красители	129
1. Индиго. 2. Другие индигоидные кубовые красители. 3. Кубозоли. 4. Гелиндоновые красители. 5. Антрахиноновые кубовые красители. I. Производные α - и β -аминоантрахинона. 1. Ациламиноантрахиноны. 2. Антримиды. II. Высококонденсированные кольчатые системы, не содержащие азота. 1. Пиратроны. 2. Дифталоилстильбен. 3. Производные бензантрона	132—154
Глава 14. Результат исследования гемина и хлорофилла	156
Приложение	161
Предметный указатель	164

ВВЕДЕНИЕ

Красителями в органической химии называют соединения, которые при помощи процесса крашения применяют для окраски текстильных волокон. Это определение справедливо как для естественных, так и для искусственно получаемых красителей. Для крашения текстильных изделий применяются лишь некоторые естественные красители; последние сообщают окраску частям животных или растительных организмов, в которых они встречаются в природе, но часто они, кроме того, имеют еще биологическое значение.

В настоящее время искусственные технически важные красители являются большей частью построенными иначе, чем естественные красители. По имени первого исходного вещества их долгое время называли „анилиновыми красителями“; так как они получаются из простых соединений, добываемых при химической переработке каменноугольной смолы, то они также называются „смоляными красителями“. Применяемые для крашения еще много столетий тому назад естественные красители в настоящее время могут быть получены методами синтеза, которые разработаны для красителей, имеющих важное техническое значение. Вследствие этого теперь нельзя резко разделять друг от друга „естественные“ и „технические“ красители.

Крашение текстильных волокон производится в так называемых красильных ваннах, и количество красителя дается всегда в процентах к весу окрашиваемого товара. Наряду с этим особую роль играет набивка материй. В этом процессе соединение красителя с волокном достигается путем печати пастой красителя и последующим запариванием. О теории процесса крашения несмотря на многочисленные эксперименты, поставленные для выяснения этого вопроса, ничего вполне определенного сказать еще нельзя. Чисто химические и чисто физические примеры молекулярной связи и адсорбции должны большей частью идти рука об руку.

Во всяком случае химическое соединение, для того чтобы быть красителем, должно обладать двумя свойствами: оно

должно быть цветным и должно прочно соединяться с волокном.

Благодаря изучению многочисленных химических соединений, которые применяются в качестве красителей, мы получаем известное закономерное представление о связи между цветностью и химическим строением. Познание такой связи во многих случаях еще и теперь указывает пути к получению новых красителей или даже целого класса красителей и дает толчок к новым открытиям.

В качестве основного положения можно принять, что все цветные органические соединения обладают двойными связями. Окрашенным является вещество тогда, когда оно „селективно поглощает“ свет; оно отражает тогда из всех волн падающего на него белого света лишь некоторые, обладающие определенной длиной волны. Тело называется цветным в широком смысле этого слова, если обладает поглощением не обязательно в видимой части спектра, но и в ультрафиолетовой или инфракрасной.

Так как органические красители почти без исключения производятся от циклических или гетероциклических систем ароматического ряда, то исходными продуктами для них являются бензол и его гомологи, дифенил, нафталин, антрацен и т. д., пиридин, хинолин, акридин и другие гетероциклы. Все эти исходные соединения имеют двойные связи и поглощают вследствие этого селективно, чаще всего в ультрафиолетовой части. Переход к соединениям, которые для нашего глаза кажутся окрашенными, может быть осуществлен дальнейшим введением ненасыщенных групп.

Причина появления цвета в видимой области, при накоплении двойных связей, будет более подробно обоснована в главе о полиеновых красителях. В других местах необходимо будет ссылаться на значение „координационной ненасыщенности“ или на дипольную природу, подобную бетаину. Однако для большей части красящих веществ сохраняет значение теория, обоснованная О. Н. Виттом в 1876 г.

Эта теория говорит, что для того чтобы органическое химическое соединение могло стать красителем, оно должно в своей молекуле иметь две составные части, должно содержать две группы: хромофорную и ауксохромную (они могут быть также во множественном числе).

Под хромофорной группировкой понимается такое сочетание атомов, которое создает ступень, предшествующую образованию красителя. В этой первой ступени органическая молекула называется хромогеном. Вещество окрашено, но красителем еще не является. Согласно теории Витта хромоген пере-

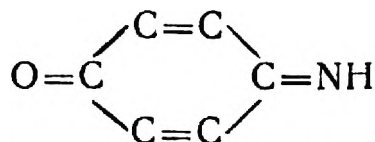
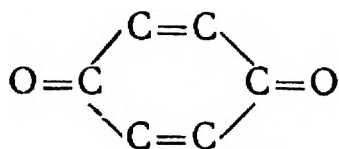
ходит в краситель тогда, когда в его молекулу вводятся ауксохромные группы. В качестве ауксохромов должны быть прежде всего названы оксигруппа OH и аминогруппа NH₂, о чем более подробно будет сказано при азокрасителях.

В настоящее время хромофорно-ауксохромная теория Витта хотя и не освещает все частные случаи, все же облегчает изучение отдельных классов красителей, классифицируя их по имеющимся в их формуле хромофорам.

В качестве главных хромофорных группировок для многих красителей должны быть названы следующие 8 простых хромофоров:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1. Этиленовая группа: | $>C=C<$ |
| 2. Карбонильная группа: | $>C=O$ |
| 3. Азометиновая группа: | $>C=N-$ |
| 4. Карбиминовая группа: | $>C=NH$ |
| 5. Азогруппа: | $-N=N-$ |
| 6. Нитрозогруппа: | $-N=O$ |
| 7. Нитрогруппа: | $\begin{array}{c} O \\ // \\ -N \\ // \\ O \end{array}$ |
| 8. Азоксигруппа: | $\begin{array}{c} O \\ \\ -N=N- \\ \\ O \end{array}$ |

В качестве особенно важного хромофора—сочетание этиленовой группы с карбонильной, а также с карбиминовой группой и сходные с последними хиноидные группировки:



О других хромофорных группировках будет сказано в гл. 7—12.

Недостаток теории Витта, состоящий в том, что она употребляет различные хромофорные группировки для отдельных классов красителей, пытается устранить теория цветности Дильтея и Вицингера (1924, 1933), которая принимает в качестве хромофора „координационно ненасыщенный отдельный атом“.

Однако для большой области красителей, как азо- или антрахиноновые красители, теория Дильтея и Вицингера не дает лучшего объяснения зависимости между цветом и строением, чем старая теория Витта. Но все-таки координационная теория не должна быть оставлена без внимания в тех случаях, когда она позволяет глубже заглянуть в природу зависимости между цветом и строением молекулы.

Необходимо также кратко упомянуть, какое влияние имеет изменение в строении молекулы красителя на его цвет. В то время как в обычной разговорной речи под „углублением цвета“ подразумевают усиление или потемнение оттенка, а под „повышением цвета“ — обратное явление, красочники понимают под этими названиями нечто другое.

Следующая таблица покажет связь между абсорбцией и цветом.

	Абсорбированные лучи	Отвечающая окраска
Приблизительная длина волн в $m\mu$		
400	фиолетовый	зеленовато-желтый
425	красновато-синий	желтый
450	синий	оранжевый
490	синевато-зеленый	красный
510	зеленый	пурпурный
530	желто-зеленый	фиолетовый
550	желтый	красновато-синий
590	оранжевый	синий
640	красный	синевато-зеленый
730	пурпурный	зеленый

Углубление цвета
Повышение цвета

Примечание. Друг против друга стоят дополнительные цвета.

Под углублением цвета или *батохромным действием* обозначают теперь сдвиг поглощения от фиолетового к красному концу спектра, следовательно изменение цвета в последовательности прямого столбца от зеленовато-желтого, желтого, через фиолетовый, синий к зеленому. Обратное изменение цвета от зеленого, через синий и красный, к желтому называют повышением цвета или *гипсохромным действием*. Чем ближе к хромофору расположена группа, вызывающая изменение цвета, тем отчетливее наблюдается повышение или углубление цвета. Последнее появляется особенно резко при солеобразовании ароматического гидроксила, а также при образовании внутренней комплексной соли. Введение алкильных и других остатков, увеличивающих молекулу, также часто углубляет цвет. Повышение цвета вызывается в частности ацилированием аминогруппы.

Из других химических группировок, имеющих влияние на свойства красителя, прежде всего должны быть названы: сульфо-

группа (SO_3H), карбоксильная группа (COOH) и галоиды: Cl , Br , J .

Сульфогруппа является наиболее важной из названных групп, так как она встречается во всех классах красителей, за исключением лишь основных красителей. Вступление сульфогруппы сообщает красителю кислотный характер и способность растворяться в воде, что часто облегчает практическое применение красителя.

Карбоксильная группа влияет в слабой степени на оттенок красителя, но повышает его прочность, превращая в протравной краситель, если по соседству с карбоксильной группой имеется хромофорная группа или группа OH .

Хлор и бром углубляют цвет красителя и часто действуют благоприятно на прочность его окрасок. Иод действует так же, как хлор и бром, но из-за высокой его стоимости он употребляется мало.

При практическом применении красителей деление их по признаку химического строения большого значения не имеет, почему принимают во внимание их колористические свойства. Как в дальнейшем будет указано более подробно (стр. 25), различают:

1. *Основные красители* для хлопка, искусственного шелка и других растительных волокон, большей частью с применением дубильной протравы, в незначительных количествах также для шерсти и шелка.

2. *Кислотные красители* для шерсти, шелка и других животных волокон, а также для джута.

3. *Субстантивные красители*, главным образом для хлопка, искусственного шелка (исключая ацетатный шелк) и других растительных волокон. Некоторые из них годны также для шерсти, шелка и смешанных волокон.

4. *Протравные красители*, применявшиеся ранее особенно широко для хлопка, а теперь также для шелка и для шерсти; сюда же принадлежат некоторые естественные красители.

5. *Красители с проявлением* (ледяные), главным образом для хлопка, получаемые с помощью азотолов (нафтолов типа АС), а также для искусственного шелка; некоторые для шерсти.

6. *Кубовые красители* для хлопка и искусственного шелка, некоторые также для шерсти и шелка.

7. *Сернистые красители* для хлопка, реже также для шелка с применением средств, защищающих волокно.

Как видно, ни одна из этих групп не является пригодной сразу для всех волокон. Животные волокна сравнительно мало разрушаются кислотами, но зато они чувствительны к щелочам и щелочным сульфидам. Наоборот, растительные волокна переносят легко щелочи и страдают от кислотной ванны.

Не только шерсть, хлопок и натуральный шелк, но также и различные сорта искусственного шелка, как вискозный, ацетатный и медноаммиачный, а кроме того и смешанные волокна различного вида должны быть окрашены или подвергнуты набивке для достижения той или иной цели. Учитывая свойства перечисленных волокон, для каждого сорта текстиля дается особый ассортимент красителей, который подразделяется на различные степени прочности.

Кроме того, существуют еще красители для бумаги, кожи, меха, резины, дерева, соломы, также обойные и красители для полиграфической и лаковой промышленности. Наконец, необходимо упомянуть, что некоторые красители применяются для аналитической цели, например в качестве индикаторов, в микроскопии, в фотографии и в медицине в качестве лечебных средств. К красителям, служащим для крашения волокон, требования к прочности различны в зависимости от вида применения.

Особенное значение имеют прочности к свету, мытью, кислотам, щелочам, хлору, трению и поту. Для шерстяных красителей требуют также прочности к валке и с недавних пор, для особой цели, прочность к морской воде. Степени прочности устанавливают по принятым нормам.

В настоящее время приобретают преимущественное значение для крашения более дорогих тканей красители с высшими степенями прочности. Менее прочные красители сохраняются лишь из-за своей дешевизны, а при дешевом товаре та или иная умеренная прочность связывается с назначением изделия.

Часто известным группам красителей дают названия по свойствам прочности, не обращая внимания на их химическое различие; таковы, например, красители антралиновые, супралиновые, фуллицитовые, алголевые, сириус-красители, индантроновые.

Для названия и буквенного обозначения технических красителей необходимо отметить следующее: каждый выпускаемый на рынок краситель имеет фабричное обозначение, которое остается постоянным, так что красильщик, употребляя одни и те же количества красителя, всегда получает одинаковые оттенки. Для этих обозначений выбирают теперь фантастические названия, которые редко указывают на химическую природу красителя (из-за конкуренции последнюю часто даже нарочно скрывают), что очень затрудняет изучение красителей. Отсюда следует, что один и тот же краситель различных заводов может быть в продаже под различными названиями, а с другой стороны, различные красители могут поступать на рынок под одним и тем же названием. Кроме того, к названиям прибавляются еще буквенные обозначения, которые часто тоже бы-

вают выбраны произвольно. Их берут иногда согласно цвету (оттенку) красителя или по его применению; в других случаях они показывают химические или другие признаки. Так, например, часто встречаются следующие обозначения:

в русск. транскр.	в немец. транскр.
Б	В — синеватый; иногда обозначает, что краситель применяется для крашения хлопка;
ББ	ВВ — более синий;
Р	R — красноватый; PP [RR] или 2P [2R], 3P [3R] — более красный;
Ж	G — желтоватый;
Г	G — зеленоватый
В	W — для шерсти; HW — для полушерсти; WS — для шерсти и шелка;
С	S — для обозначения бисульфитного соединения или сульфокислоты, также для шелка;
Л	L — легко растворимый; также для обозначения красителя, образующего лак или применяемого для крашения льна;
	О — основной тон.

★ Более рациональными являются обозначения, принятые в СССР. Название красителя показывает, как данный краситель применяется; так, все субстантивные красители обозначаются как прямые (прямой синий, прямой зеленый); все красители, служащие для крашения шерсти, обозначаются как кислотные (кислотный оранжевый, кислотный голубой); все индантреновые и тиюиндигоидные обозначаются как кубовые и т. д.

Кроме того, и буквенные обозначения выбираются таким образом, чтобы они передавали свойства и особенности красителей:

Г — обозначает голубоватые;	Ж — обозначает желтоватые;
С — „ синеватые;	К — „ красноватые;
З — „ зеленоватые;	Ч — „ черноватые;

Х — при кубовом красителе обозначает, что они красят из холодного куба. ★ *Дополн. ред.*

Фирмы, выпускающие краситель, часто обозначаются сокращенно в квадратных скобках []. Главнейшие современные фирмы следующие:

В Германии: Interessengemeinschaft für Farbenindustrie [I. G.].

В Швейцарии: Gesellschaft für Chemische Industrie A.-G. Basel [Ciba].

Важнейшая английская фирма: Imperial Chemical Industries, Limited, London [I. C. I.].

Во Франции: Compagnie National de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord réunies, Etablissements Kuhlman.

В Америке кроме большого филиального отделения I. G. существует: Du Pont de Nemours & Co.

★ В СССР анилино красочная промышленность сосредоточена на нескольких заводах: Дорогомиловском химическом заводе им. Фрунзе, Дербеневском химическом заводе им. Сталина и Бутырском химическом заводе — в Москве, Кинешемском химическом заводе и Рубежанском химическом заводе им. Ежова. Кроме указанных заводов работает в Москве Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИОПиК), который сосредоточивает всю работу по исследованию новых красителей, их синтезу и превращениям, по рационализации уже освоенных производств.

Независимо от этого и на заводах ведется исследовательская работа по улучшению существующих производств. Именно, на заводах возникло стахановское движение, которое привело к мощному развитию производительности и выявило скрытые резервы в заводском оборудовании.

Анилпроект (в Москве) ведет проектирование новых объектов на основании разработанной в НИОПиК рецептуры.

Все эти предприятия объединяются Главкраской (прежде Анилтрест). ★ *Дополн. ред.*

Об историческом развитии химии красителей и ее открытиях здесь говорить не будем, так как это можно найти в специальных учебниках в достаточно подробной форме.

ГЛАВА 1

КРАСИТЕЛИ С ХРОМОФОРОВ $>C=C<$

Когда мы рассматривали отдельные группы красителей с химической точки зрения, то сперва были отмечены те вещества, которые обязаны своим характером красителя только наличию двойной этиленовой связи $>C=C<$. Таким является большое количество естественных красителей, частью с замечательными физиологическими свойствами, которые по предложению Куна и Винтерштейна (1928) объединяются под названием „полиеновые красители“¹.

Полиеновые красители

Эти красители имеют несколько (поли) углеродных атомов, связанных друг с другом двойной связью. Олефины поглощают лучи света в области более длинных волн, чем отвечающие им насыщенные углеводороды. Однако для сдвига до видимой части, т. е. до появления цветности, нужно иметь, как показали Кун и Винтерштейн (1928), самое меньшее 5—6 непрерывно сопряженных двойных связей. Октатриеновая кислота $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-COOH$, имеющая 3 двойные связи и являющаяся гомологом кротоновой кислоты $CH_3-CH=CH-COOH$ и сорбиновой кислоты $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$, еще бесцветна, в то время как декатетраеновая кислота: $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-COOH$ окрашена в интенсивный желтый цвет. В ароматических замещенных углеводородах мы имеем следующий ряд:

$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ — стильбен, бесцветный (абсорбция ок. 315 $m\mu$).

$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ — дифенилбутадиен, бесцветный (360 $m\mu$).

$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ — дифенилгексатриен, желтоватый.

$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ — дифенилоктатетраен, золотисто-желтый.

¹ Новые книги: L. Zechmeister (1934), H. Willstaedt (1934), E. Lederer (франц.) (1934).

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$ дифенилдекапентаен, оранжевый.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$ дифенилдодекагексаен, коричнево-оранжевый.

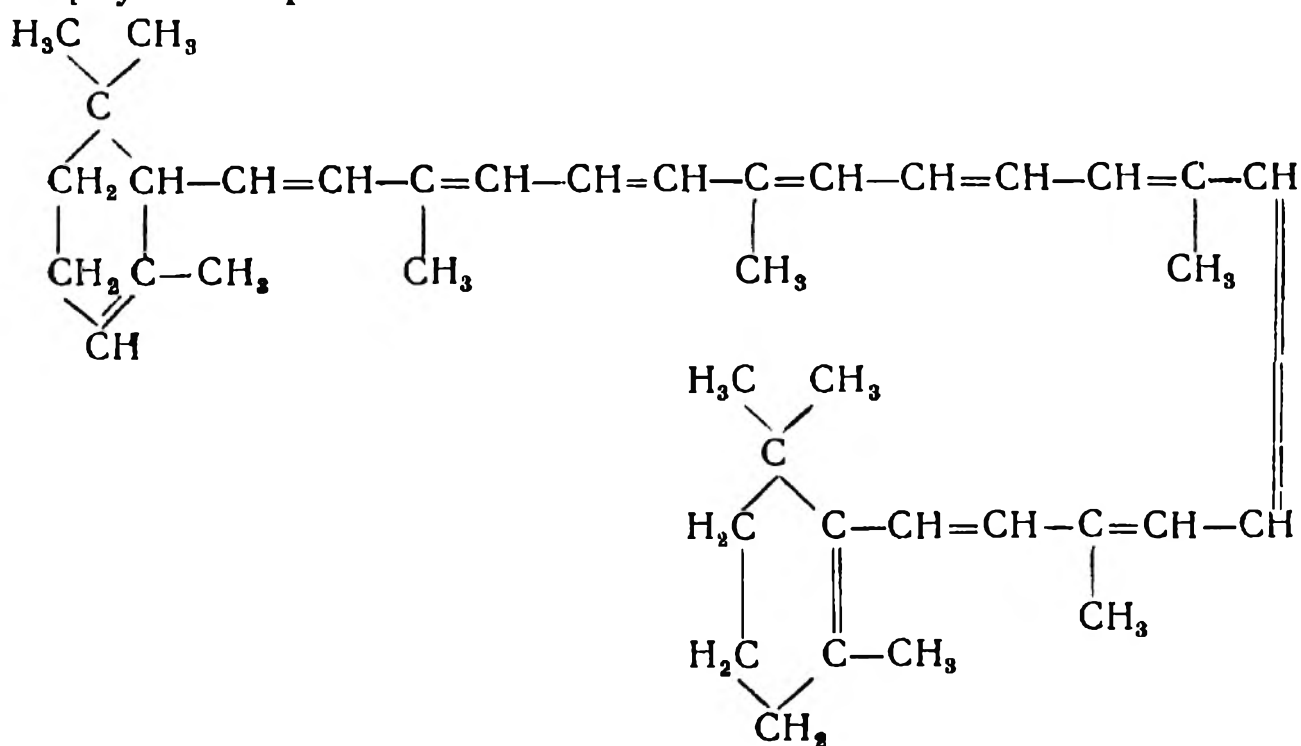
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$ дифенилтетрадекагептаен, медно-коричневый.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-$ дифенилгексадекаоктаен, яркий медно-красный.

По имени главного представителя полиеновых красителей, красящего вещества моркови — *каротина*, эти широко распространенные в растительном царстве и животных организмах красители называют *каротиноидами*. Большой частью они содержат 40 углеродных атомов. Их разделяют на углеводороды, спирты (некоторые из которых встречаются в виде эфиров), кетоны и кислоты, как это ясно следует из нижеприводимого сопоставления.

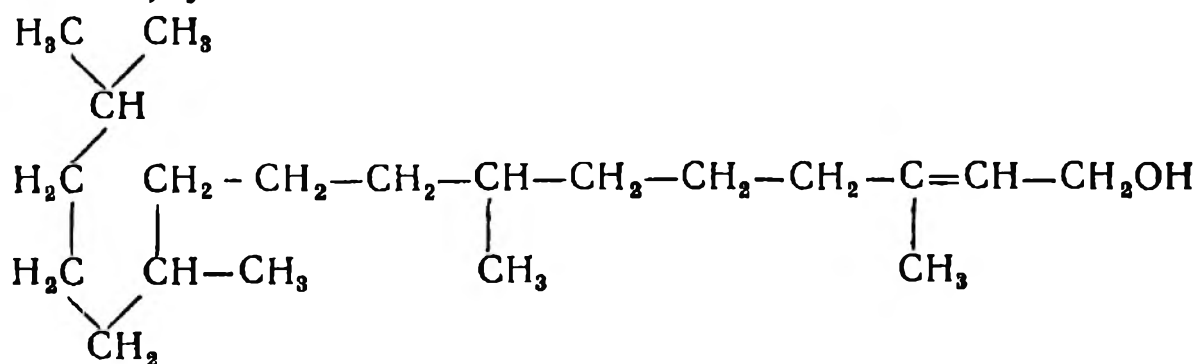
С целью выяснения их строения, что в значительной степени является пока неизвестной областью, особенно много заслуживающих внимания работ проделали Вильштеттер (1910), Цехмейстер (1928), Каррер (1928), Кун (1929) и его сотрудники, Винтерштейн и Брокман, а также ряд других исследователей. Их работы здесь не могут быть описаны, но полученные результаты будут указаны.

Каротин является смесью трех соединений, имеющих общую формулу $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$, которые различают как α -, β - и γ -каротины. Формула α -каротина

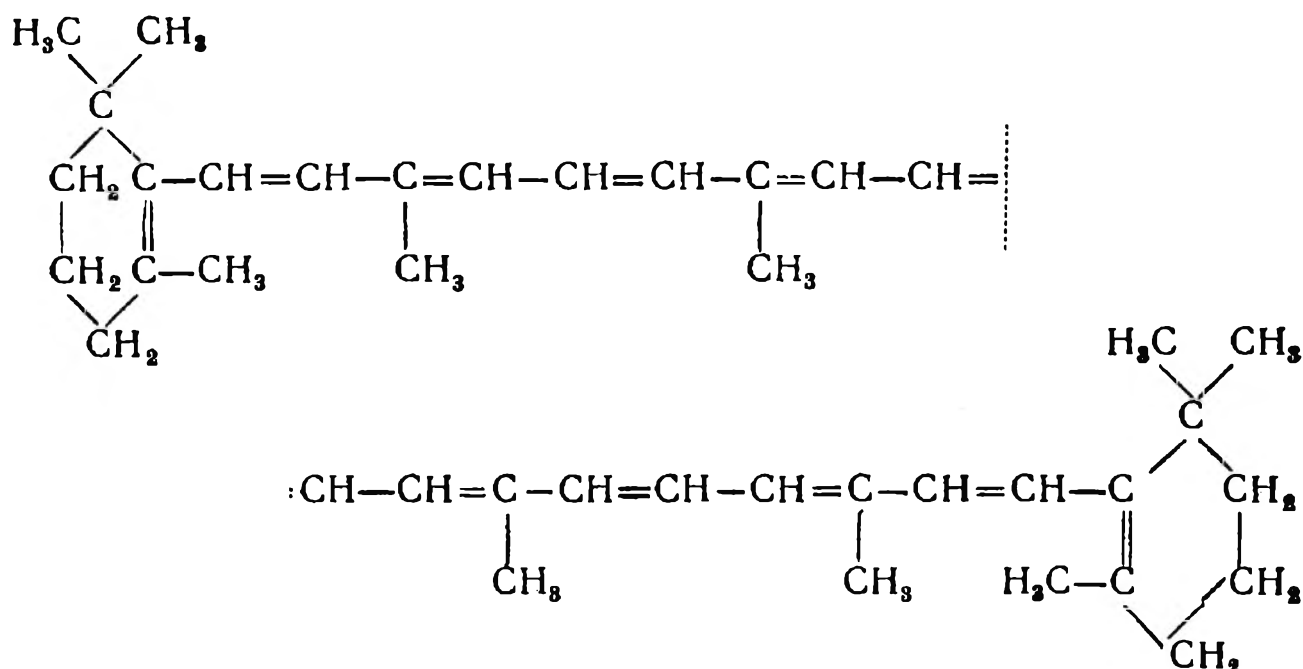


отчетливо показывает его связь с основным веществом терпенов — *изопреном* $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ и красителем, находящимся

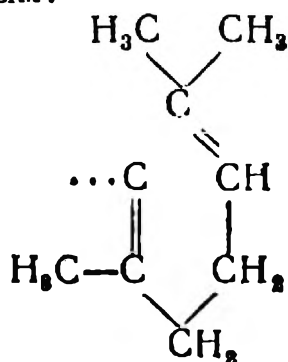
в листьях, *фитолом*:



Лишь α -каротин вследствие асимметрических C-атомов в кольце (левая часть формулы), соответствующем остатку α -иона, является оптически активным. β -Каротин от α -изомера отличается тем, что двойные связи обоих на концах стоящих колец α -иона входят вместе с остальными двойными связями в одну систему сопряженных двойных связей, что ясно видно из приводимой формулы:



Отсюда очевидно, что β -каротин оптически неактивен; отчетливой является также симметрия этой молекулы, так как она мысленно (по пунктиру) может быть разделена пополам. В γ -каротине эта симметрия отсутствует благодаря тому, что одно кольцо является открытым:



а в *ликопине*, красителе из томата, открыты оба кольца.

В качестве добавления к названным полиеновым углеводам необходимо заметить:

α-Каротин образует фиолетовые призмы с темп. пл. 187—188° и обладает в бензольном растворе удельным вращением $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = +380^\circ$.

β-Каротин образует темнофиолетовые призмы с темп. пл. 184°; в природе находится часто почти без примесей *α*- и *γ*-изомера. Средний состав исследованных каротиновых препаратов был следующий: 15% *α*-, 85% *β*- и лишь 0,1% *γ*-каротина.

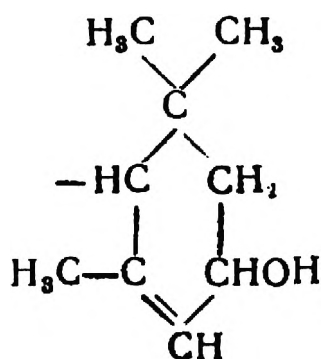
γ-Каротин образует фиолетовые призмы с темп. пл. 178° и также является оптически неактивным. Сырые листья содержат около 0,1—0,3% смеси каротинов, из которых в лучшем случае удастся получить около 0,2% сухого вещества, а из плодовой оболочки стручкового перца около 0,05%.

Ликопин образует удлинённые, карминово-красные, микроскопические призмы с темп. пл. 175°; содержится, главным образом, в плодах томата, в которых, однако, доказано присутствие также других полиеновых красителей.

Следующие полиены, представляющие собой спирты $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{O}$ или $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$, известны под общим именем *филоксантинов* (Каррер); как желтые красители листьев они называются *ксантофиллами* (Кун, Вильштеттер).

Криптоксантин $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$ с темп. пл. 169° получают из маиса и стручкового перца, а также из красных ягод и чашечек растений из рода *Physalis*. Ацетильное производное криптоксантина имеет темп. пл. 117—118°; криптоксантин, вероятно, является оксипроизводным *β*-каротина.

Лутеин $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$, желтые или блестящие красные призмы с темп. пл. 159° и $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = +165^\circ$ (в бензоле), являясь спутником хлорофилла, широко распространен в растительном мире; лучше всего его получать из растертых в кашу листьев жгучей крапивы. Совместно с *зеаксантином* он составляет красящее вещество яичного желтка. В лутеине — этом главном представителе ксантофиллов — вероятно заключается диокси-*α*-каротин с расположенными на концах цепи ядрами:



Изомерный с лутеином зеаксантин образует светложелтые пластинки с темп. пл. $215,5^{\circ}$; он является главнейшим красителем майса и содержится также в яичном желтке. Так как он оптически неактивен, то должен быть диокси- β -каротином.

Выделенный в последнее время (1934) из шиповника *рубиксантин* (иглы медного цвета с темп. пл. 160°) должен быть окси- γ -каротином. К перечисленным продуктам следует отнести весьма сложные желтоокрашенные спирты:

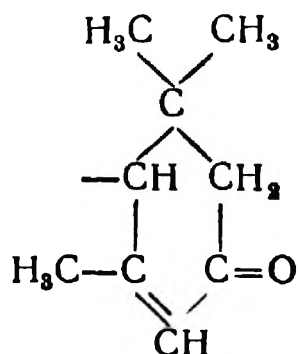
Флавоксантин с темп. пл. 184° и $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +190^{\circ}$ (из бензола (имеет 3 гидроксильные группы, выделен из лютика.

Виолаксантин — выделен из цветов фиалки, красновато-коричневые или коричнево-желтые призмы с темп. пл. $207—208^{\circ}$ и $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +35^{\circ}$ (из хлороформа); стоит близко к α -каротину и возможно имеет 4 гидроксильные группы.

Тараксантин — призмы желтые цвета охры, с темп. пл. $185,5^{\circ}$ и $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +200^{\circ}$ (из уксусной кислоты); может быть получен из цветов одуванчика и имеет, возможно, также 4 гидроксильные группы, но другое распределение двойных связей. Наконец, из коричневых водорослей получают краситель *фукоксантин* с темп. пл. $159—160^{\circ}$, содержащий 6 атомов кислорода; строение его полностью не выяснено.

Как эфиры дипальмитиновой кислоты названных полиеновых спиртов известны: *зелениен*, производное лутеина, краситель, заключающийся преимущественно в цветах выющейся настурции; *физалиен*, производное зеаксантина находится в майсе и различных ягодах; *карикаксантин*, производное криптоксантина, находится в плодах, например, *Carica Papaya*.

Красный краситель плодов тисса — *родоксантин* $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{O}_2$, кристаллы с темп. пл. 219° ; образует дикетон, похожий на дикетон из α -каротина, в котором группы CO входят в состав каждого кольца согласно следующей формулы:

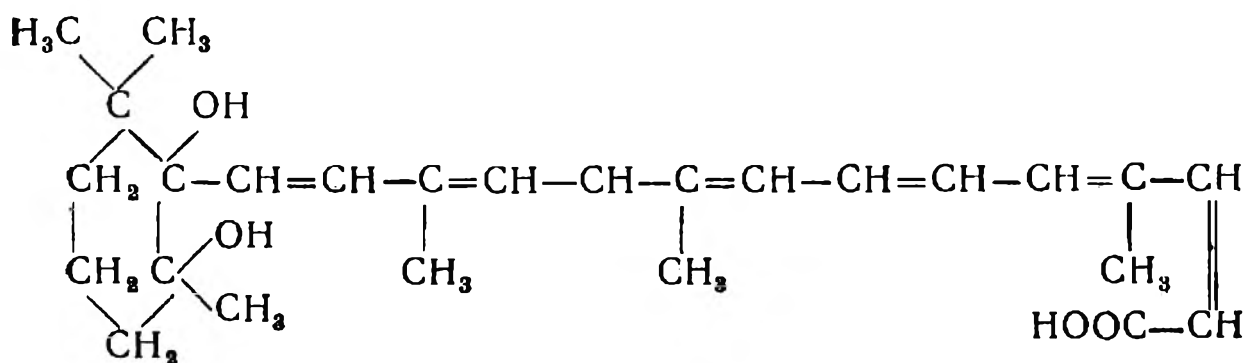


Фиолетовый краситель из клещей омара *астацин* $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_4$ с темп. пл. 243° , является возможно тетракетон, что отвечает β -каротину. В панцyrной оболочке омара свободным не встречается. Астацин находится в виде хромопротеида в соединении с белком и благодаря распаду последнего при кипяче-

нии в воде омаров или раков происходит перемена окраски с появлением красного цвета.

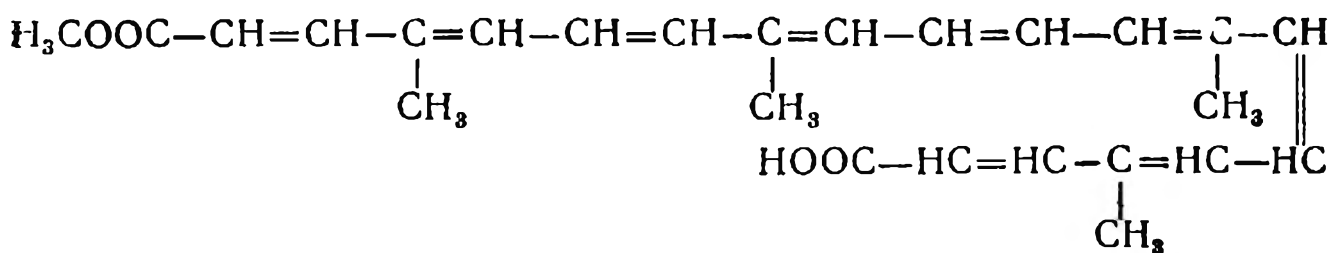
Полиеновые красители, встречающиеся в виде кислот, имеют меньшее число С-атомов, что делает вероятным их образование в результате окислительного распада каратиноидов с 40 С-атомами. Это ясно из нижеприводимой таблицы (см. стр. 22).

Азафрин с 27 С-атомами: $C_{27}H_{38}O_4$, оранжево-красные призмы с темп. пл. $212-214^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -75,5^\circ$ (спирт). Представляет собой диоксикарбоновую кислоту следующей формулы:

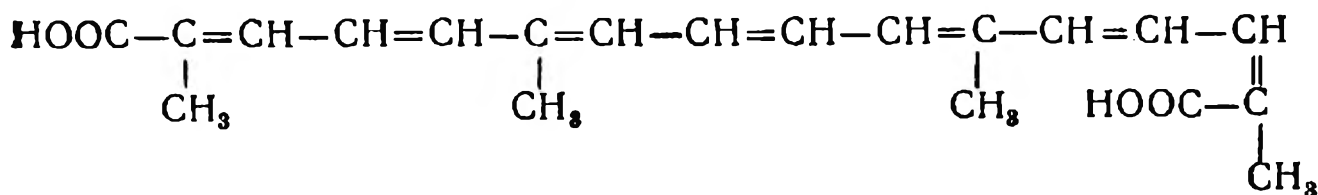


Он образует желтый краситель шафрана; встречается также и в других местах.

Биксин с 25 С-атомами: $C_{25}H_{30}O_4$, коричнево-красные кристаллы с темп. пл. 198° ; является красителем Виха; он имеет среднюю часть формулы, сходную с каротином, и представляет собою монометилвый эфир симметричной дикарбоновой кислоты состава: $C_{24}H_{28}O_4$:



Кроцетин с 20 С-атомами: $C_{20}H_{24}O_4$, темп. пл. $283-285^\circ$ находится, так же как и азафрин, в шафране в виде глюкозида кроцина $C_{44}H_{64}O_{28}$ с темп. пл. 186° , связанный с 2 мол. гентиобиозы. Он близко стоит к биксину и может быть получен в цис- и транс-форме. В шафране встречается лишь последняя форма. Его формула выводится из биксина через отнятие двух С-атомов от концов цепи:



Строение некоторых полиеновых красителей до сих пор еще не выяснено; другие, как *капсантин* из стручкового перца, которому была дана формула $C_{40}H_{58}O_3$, являются смесью выше-названных соединений. Недавно стали известны каратиноиды из бактерий и морских животных. При открытии новых полиенов в последние годы оказывается особенно пригодным хроматографический адсорбционный анализ.

В заключение обзора полиеновых красителей нужно упомянуть, что изучение их стоит в связи с изысканиями по витамину А.

Предполагаемую Штенбахом и Эйлером (1928) связь между этим важным растительным витамином, отсутствие которого вызывает ксерофтальмию (размягчение роговицы) и тяжелые заболевания костей, и каротином можно было установить благодаря работам Каррера, Эйлера и Куна. Хотя каротин по этим данным и не может рассматриваться как витамин, организм путем расщепления каротина (показано пунктиром в формуле на стр. 17), prepares себе из него материал для витамина А. Таким образом, из каждой молекулы каротина C_{40} образуются 2 молекулы витамина А, содержащего цепь из 20 углеродных атомов C_{20} . Криптоксантин образует также витамин А.

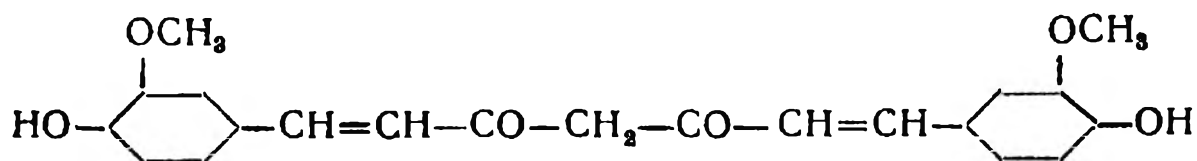
Отсюда видно, что химические исследования в области естественных красителей связаны с биологическими, медицинскими вопросами и вопросами питания. Из многочисленных химических превращений названных каратиноидов Кун вывел ясную схему биогенетического расщепления каротиноидов (с 40 С-атомами) и одновременно связал их с новыми веществами .

40 С. Каротин		
20 С. Витамин А		20 С. Витамин А
8 С. Метилгептенон	24 С. Биксин	8 С. Метилгептенон
10 С. Пикрокроцин	20 С. Кроцетин	10 С. Пикрокроцин
27 С. Азафрин		13 С. Ионон

Метилгептенон и ионон — пахучие вещества; пикрокроцин — вкусовое начало шафрана-глюкозида сафраноля (триметилциклогексодиенальдегид).

Объяснение, которым мы пользовались для разъяснения природы цветности у полиенов (накопление этиленовых хромофорных группировок), приложимо также к другим естественным

красителям, у которых имеется такая же простая группировка хромофоров ($>C=C<$ и $>C=O$), а именно к красителю *куркумину* из корня и стебля различных видов куркумы. Его строение установлено работами Костанецкого и подтверждено синтезом Лампе (1918). Он является диферулоилметаном следующего строения:



Куркумин, с темп. пл $180-183^\circ$, в виде оранжево-красных призм, получают из спиртовой вытяжки куркумы с выходом в $10/100$. Он растворяется в концентрированной серной кислоте с желто-красной окраской, которая от щелочей и аммиака изменяется на красно-коричневую (в практике употребляется в виде так называемой куркумовой бумаги). На шерсти и шелке, также на непротравленном хлопке, куркумин имеет желтый цвет. Несмотря на чувствительность куркумина к щелочам, его до сих пор применяют в Китае для крашения шелка, дерева, бумаги и пищевых продуктов.

Действие экстракта куркумина, как галенового препарата, по исследованиям автора, не основано на его свойстве красителя. Название куркумин применяют также для некоторых азокрасителей, которые, однако, химически не имеют ничего общего с естественным красителем. Напротив, при разборе так называемых стильбеновых красителей, принадлежащих к дисазокрасителям и обладающих известным формальным сходством с ними, их свойства, как субстантивных красителей, делаются понятными.

Теперь мы можем перейти к рассмотрению азокрасителей.

ГЛАВА 2

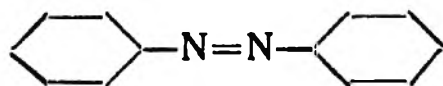
КРАСИТЕЛИ С ХРОМОФОРОМ $-N=N-$

Азокрасители

Группа азокрасителей является самой крупной группой органических красителей. Она включает в себя чрезвычайно большое число искусственно приготовленных и технически важных соединений. Красители с азогруппой в природе не найдены. Азогруппа $-N=N-$ чаще всего находится между двумя бензольными ядрами; в отдельных случаях атомы азота связаны с одной стороны с бензольным кольцом, а с другой —

с гетероциклической или иного вида ненасыщенной частью молекулы.

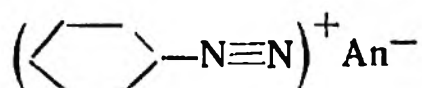
Простейшее соединение с азогруппой — азобензол



можно рассматривать в качестве родоначальника азокрасителей или в качестве хромогена (по обозначению Витта). Для получения азокрасителя азобензол кроме имеющегося уже хромофора должен еще содержать ауксохромные группы. В качестве таковых, наиболее часто встречающихся, указываем группы NH_2 или OH . Оба ауксохрома могут разнообразно замещаться алкильными, арильными или ацильными группами, главным образом группами CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , C_{10}H_7 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и COCH_3 ; азокрасители с группой OR вместо OH , однако, редки. Оттенок и колористические свойства отдельных азокрасителей зависят от изменений в хромогене и от ауксохромных групп. Свойства азокрасителей могут быть связаны и с нахождением в молекуле иных (кроме указанных) групп; так, например, NO_2 -группа сообщает дополнительно свойства нитрокрасителя; сульфогруппа или карбоксильная группа также оказывают влияние на свойства азокрасителя.

Техническое получение азокрасителей осуществляется соединением диазосоединения с производным анилина или фенола, т. е. путем так называемого сочетания. Иные способы образования азокрасителей, имеющие значение в научно-исследовательских работах, как, например, из гидразосоединений, арилгидразинов или путем восстановления нитросоединений, нашли в технике лишь незначительное применение.

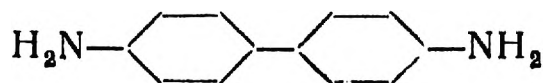
Диазосоединения получают диазотированием первичных ароматических аминов (диазосоставляющих) ¹ при действии нитрита натрия в кислой среде на растворы солей аминов. Диазосоединения имеют общую формулу:



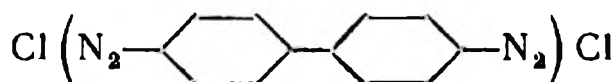
где An обозначает любой одновалентный анион. С солями диазония простых минеральных кислот, особенно с широко применяемыми соляной и серной кислотами, которые обычно хорошо растворимы в воде и кислотах, сочетание проводится в водном растворе. Наряду с этим в последнее время, для

¹ Этот термин, так же как и указанные ниже термины — азосоставляющая, азосочетание, введены Н. Н. Ворожцовым. *Прим. ред.*

ниже разбираемых красителей с проявлением (ледяные красители), соли диазония применяются в твердом состоянии, в виде так называемых „прочных солей“. Диазотирование различных производных анилина протекает с различной легкостью. Разнообразие азокрасителей увеличивается также потому, что ароматические диамины, как, например, бензидин, имеющий большое значение в синтезе субстантивных красителей для хлопка

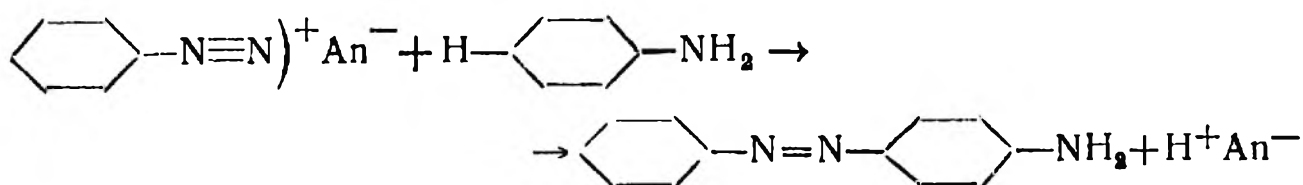


может одновременно диазотироваться в обеих NH_2 -группах, с образованием бисдиазосоединения (часто называемого тетразосоединением) типа

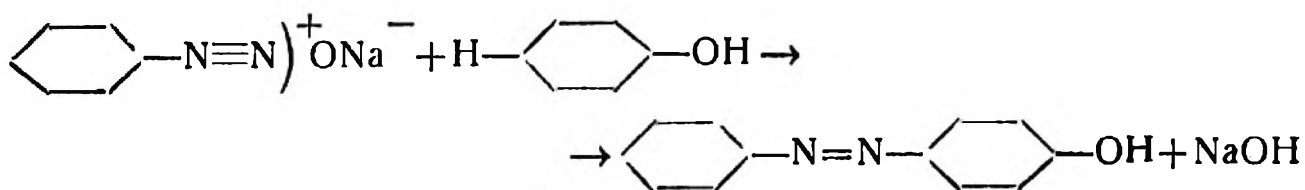


Путем сочетания данной соли с аминами или фенолами (азосоставляющими) образуются дисазокрасители, т. е. соединения, которые содержат в себе уже два азокхромофора. Лишь *о*-фенилендиамины представляют в этом случае исключение: при действии азотистой кислоты они превращаются в бензтриазолы (азимиды), которые, естественно, не могут сочетаться как диазониевые или бисдиазониевые соли.

Сочетание с аминами происходит в нейтральном, слабо или сильно кислом растворе; во многих случаях кислотная среда дает лучшие выходы. Фенолы, наоборот, сочетаются лишь в щелочной среде. В последнем случае сочетание проводится в присутствии едкой щелочи, соды или аммиака в зависимости от свойств реагирующих веществ. Для процесса сочетания является иногда важным также порядок его проведения: или приливают раствор соли диазония к раствору амина или фенола или же последний к раствору соли диазония. Реакция сочетания основана на замене H-атома ароматического ядра (амина или фенола) сложным ионом диазония, который при этом теряет свой заряд согласно следующей схеме:



или



В отдельных случаях реакция протекает через стадию образования диазоаминосоединения. Так, из диазотированного анилина и анилина в уксуснокислой среде первоначально образуется диазоаминобензол. Под влиянием кислот такие диазоаминосоединения превращаются в азокрасители. В простейшем случае, по нижеприводимой схеме, образуется *п*-аминоазобензол:

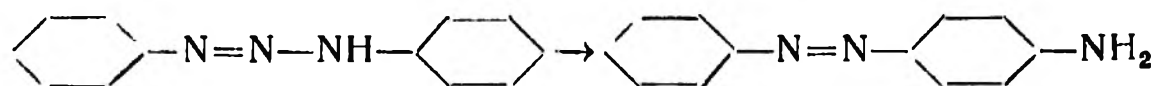


Схема получения азокрасителя методом азосочетания (сочетания) обычно изображается таким образом: компоненты пишутся рядом и соединяются стрелкой (\rightarrow). Например, получение красителя хризоидина должно изображаться схемой: анилин \rightarrow *м*-фенилендиамин (говорят: анилиназо-*м*-фенилендиамин); стрелка, таким образом, указывает, что этот краситель должен быть получен сочетанием фенилдиазония с *м*-фенилендиамином.

Для случая сочетания можно указать лишь некоторые правила, которые отвечают обычным правилам замещения ароматического ряда и которые подтверждены экспериментально при получении многих веществ. Так, по отношению амино- или оксигруппы азогруппа входит в *р*-положение, а когда оно занято или отсутствует, как, например, в β -нафтиламине или β -нафтоле, то в *о*-положение. В *т*-положение сочетание никогда не наступает. В практическом отношении особенно важно влияние сульфогруппы, имеющейся в нафталиновом ядре, на место сочетания. Так, например, если сульфогруппы находятся в ядре α -нафтола или α -нафтиламина в положении 3 или 5, то сочетание проходит в орто- (т. е. 2-место).

Азокрасители имеют представителей почти во всех группах красителей. Отсутствуют лишь кубовые и настоящие сернистые красители. Колористическое многообразие азокрасителей было причиной того, что они были поставлены во главе искусственных красителей. Для изучения азокрасителей имеет смысл деление на следующие группы:

1. Основные красители

Их растворы имеют основной характер благодаря наличию свободных аминогрупп, которые не должны быть нейтрализованы одновременным присутствием в молекуле кислотных группировок. В продаже они обычно встречаются в виде минеральных солей; хотя они и могут красить шерсть и другие животные волокна непосредственно, однако их главная область

применения — крашение хлопка, который они окрашивают лишь по таннино-сурьмяной протраве. Вместо таннина часто употребляют синтетический продукт „катаноль“, получаемый осеренением фенола. Благодаря своей яркости основные азокрасители применяются также для крашения шелка, несмотря на то, что принадлежат к числу мало прочных красителей.

2. Кислотные красители

Кислотный характер обычно достигается наличием сульфогрупп, но часто уже и гидроксильные группы сообщают некоторым красителям кислотный характер. Эти красители в продаже встречаются почти исключительно в виде натриевых солей. Они красят шерсть из кислотных (обычно сернокислотных) ванн. Сюда также относятся и субстантивные красители, которые, будучи растворены в воде в виде нейтральных солей в присутствии, главным образом, поваренной соли или сульфата натрия, красят непосредственно хлопчатобумажное волокно.

Кислотные красители рекомендуется подразделить, примерно, следующим образом:

а) Эгализирующие красители

„Собственно эгализирующие красители“ красят шерсть ровно даже и в тех случаях, когда их прибавляют к кипящей ванне. „Уникрасителями“ называются в Германии такие, которые красят быстро, вследствие чего их применяют для получения темных оттенков. Азокрасители из этой группы красителей дают преимущественно выкраски красного и желтого цветов. Прочность окрасок колеблется от умеренной до хорошей. Ввиду того что шерсть можно красить лишь в кислой среде, так как щелочи разрушают волокно, простые азокрасители находят себе главное применение в крашении шерсти.

б) Красители, прочные к валке

Выкраски этими красителями должны переносить без повреждений процесс валки. Под валкой понимают свойлачивание шерстяных волокон, достигаемое обработкой в присутствии теплого мыльного раствора (реже кислот), для получения однообразного по виду тяжелого сукна. Большинство красителей, прочных к валке, являются также азокрасителями.

в) Субстантивные красители для хлопка

Общим с предыдущими классами для них является то, что они могут красить различные товары, особенно хлопок, а также другие растительные волокна субстантивно или непосредственно. В процессе крашения ими не употребляют никакой протравы или кислоты. Упомянутая выше добавка соли, как и при эгализирующих красителях, облегчает лишь их полное извлечение волокном. Так как эти красители частично извлекаются из ванны также шерстью и другими животными волокнами и обладают светопрочностью, а иногда и прочностью к валке, то они кроме своей главной области применения — крашения хлопка — с успехом вводятся также в крашение полушерсти и полушелка. Большинство красных, синих и зеленых субстантивных красителей являются дис- или полиазокрасителями.

г) Хромирующиеся азокрасители

Многие окраски кислотными красителями на шерсти имеют недостаточную в употреблении прочность: особенно часто оставляет желать лучшего прочность к стирке. Чтобы улучшить их свойства, можно с крашением связать процесс протравления, в результате чего на волокне образуется так называемый красильный лак, представляющий собой внутреннее комплексное соединение, состоящее из красителя и некоторых гидроокисей металлов, особенно хрома, алюминия, меди, а также олова и железа. Если окись металла наносится на волокно одновременно с красителем, то говорят об однованном способе хромирования. К хромирующимся красителям принадлежат также красители, способные к последующему хромированию, а именно такие, выкраски которых можно улучшить повторной обработкой растворами солей хрома или других металлов.

В химической части этого отдела будет указано, что в последнее время получают неолановые красители, в которых хромирование, т. е. введение гидрата окиси металла, производится не красильщиком, а красочной фабрикой, так что продажный продукт представляет собою комплексное соединение азокрасителя с металлом¹. Здесь ясно выражена разница между хромирующимися и эгализирующими красителями.

Группы основных и кислотных красителей в колористическом отношении необходимо отделить от области протравных красителей.

¹ Однако строение этого комплекса, который отличается растворимостью в воде, не совпадает со строением нерастворимого комплекса, образуемого при крашении. *Примеч. ред.*

3. ПРОТРАВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Эти красители дают хорошие выкраски лишь на протравленном волокне. Для этой цели волокно подвергают предварительной обработке растворами солей металлов. Появление окраски на таком волокне обусловлено образованием лака между красителем и гидратом окиси металла. Протравные красители употребляются, главным образом, в крашении шерсти и печати по хлопку (см. также крашение ализарином, стр. 64). К числу употреблявшихся в этой группе ранее почти исключительно ализариновых красителей и красителей из растительных экстрактов присоединили позднее некоторое количество азокрасителей, обладающих весьма хорошей прочностью к свету и к валке.

4. ПИГМЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ И КРАСИТЕЛИ С ПРОЯВЛЕНИЕМ

К пигментным красителям, строго говоря, относятся лишь те нерастворимые цветные вещества, которые, так же как и нерастворимые минеральные краски, применяются в лаковой промышленности. Для этого их растирают с маслом или соответствующими эмульгирующими веществами (см., например, литолевый красный, стр. 33). К ним стоят близко важные для текстильной промышленности красители, также не растворимые в воде, а потому не выбирающиеся как таковые из ванны. Эти красители образуются непосредственно на волокне. Их объединяют в группу нерастворимых азокрасителей (или красителей с проявлением) и понимают под этим названием, главным образом, ледяные красители, образующиеся с участием азотов (нафтолов типа АС). Они красят благодаря тому, что обе составные части — азо- и диазосоставляющие — наносятся последовательно на волокно одна за другой. Сперва ткань пропитывают в щелочном растворе нафтольной компонентой, а затем получают окраску путем обработки (проявления) нафтолированного товара раствором соли диазония. Выкраска бывает тем лучше, чем субстантивнее был взятый нафтол, так как он лучше проникает в волокно. Это крашение особенно удобно, когда соль диазония устойчива в твердом виде; в этом случае ее остается лишь растворить в проявительной ванне. Название „ледяные красители“ возникло в то время, когда эти красители были еще новыми, и красильщик был принужден проявительную ванну получать сам диазотированием амина, для чего, как правило, было необходимо охлаждение льдом. В последнее время эти красители благодаря их высокой прочности к свету и мытью все более широко вводятся в крашении и печатании

хлопка и, очевидно, постепенно они вытеснят ализарин и протравные красители ¹.

В настоящее время деление групп азокрасителей согласно колористическому применению не отвечает во многих случаях делению их по химическим свойствам и, следовательно, формулам отдельных азокрасителей. С химической точки зрения азокрасители делят на группы по количеству имевших место процессов сочетания или, что то же самое, по числу содержащихся азогрупп. Таким образом, моноазокрасители образуются сочетанием одного диазосоединения (D) с одной азокomпонентой (K), что может быть выражено схемой: $D \rightarrow K$.

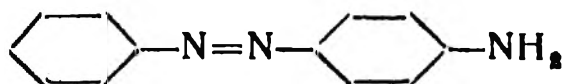
При дисазокрасителях можно различать две группы: *первичные дисазокрасители*, отвечающие схеме: $D \rightarrow K \leftarrow D$, причем K имеет два способных к сочетанию места, или схеме: $K \leftarrow D \rightarrow K_1$, где D имеет две способные к диазотированию аминогруппы, которые и должны быть продиазотированы для получения красителя по последней схеме. K и K_1 , так же как D и D_1 , могут быть одинаковыми или различными. *Вторичные дисазокрасители* построены по схеме: $D \rightarrow K \rightarrow K_1$; здесь K имеет способную к диазотированию аминогруппу, так что после первого сочетания следует вторичное диазотирование с последующим вторичным процессом сочетания. На основании вышеизложенного должно быть понятно, что для образования трисазокрасителей могут существовать следующие три схемы: 1) $D \rightarrow K \rightarrow K_1 \rightarrow K_2$; 2) $K_1 \leftarrow D \rightarrow K \rightarrow K_2$, причем большей частью K_1 и K_2 одинаковы; 3) $K_1 \leftarrow D \cdot K \leftarrow D_1$.

Совершенно аналогично могут быть построены тетра-, пента-, гекса- и вообще полиазокрасители. Они часто получаются путем последующего диазотирования дис- или трисазокрасителя, уже закрепленного на волокне.

Обзор азокрасителей усваивается легче всего на примерах получения некоторых важнейших представителей. Следующий раздел содержит в себе наиболее простые красители этого класса, т. е. моноазокрасители.

1. Моноазокрасители

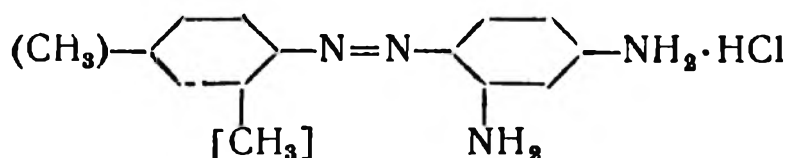
а) В группе основных азокрасителей должны быть упомянуты: аминоазобензол, известный под названием *анилинового желтого* (также *спиртового желтого* и *азонина*):



¹ Эта точка зрения автора является в значительной мере субъективной. *Прим. ред.*

Основание красителя — желтого цвета, солянокислая соль — синего со стальным оттенком. Она получается при взаимодействии диазотированного анилина с анилином и с последующей перегруппировкой образовавшегося диазоаминобензола ¹. Анилиновый желтый является первым техническим моноазокрасителем, но для крашения текстильных волокон он не пригоден ввиду его способности сублимироваться. Применяется для спиртовых лаков и благодаря своей безвредности для окраски жиров, сыра и т. д., а в последнее время также и для крашения ацетатного шелка. Особенно широко применяется как промежуточный продукт в производстве дисазокрасителей и индулинов.

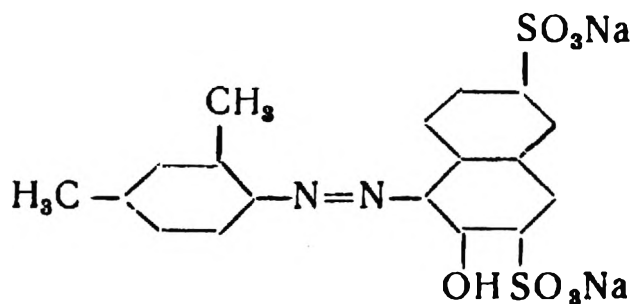
Хризоидин: анилин → *м*-фенилендиамин



Красно-коричневый кристаллический порошок. Получается сочетанием в кислой среде диазотированного анилина с *м*-фенилендиамин. Производные хризоидина получают также из *о*- [] или *п*- () толуидина ². Применяется для крашения и печати по таннированному хлопку; в больших количествах также для джута и кожи, кокоса, жиров и масел; в меньшей степени для шерсти и шелка. Употребляется также в микрокопии и в качестве сильного десенсибилизатора для фотографических эмульсий.

б) В группе простых кислотных азокрасителей прежде всего должны быть названы оранжевые и пунцовые марки. Они представляют эгализирующие красители, причем пунцовые могут быть определены, как „уникрасители“. В качестве примеров могут служить:

Пунцовый 2Р: *м*-ксилидин → Р-соль



Представляет собой коричнево-красный порошок, легко растворимый в воде с желто-красной окраской. Если для диазотирования вместо чистого *м*-ксилидина употребляют сырой

¹ Ш. № 26, М е н е, 1861.

² Ш. № 27, С а г о, 1875; Wilt, 1876.

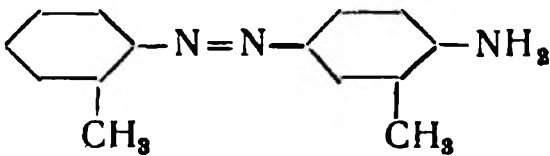
технический, то получают *пунцовый Р*; если же для сочетания применяют неочищенную Р-кислоту, т. е. такую, которая содержит 2-нафтол-6-сульфо-кислоту (кислоту Шеффера), то получают *пунцовый Ж, ЖР*, называемый также *ярким пунцовым Ж*¹. Они служат для крашения шерсти в кислой ванне, для подцветки пищевых товаров, а также для крашения дешевой цветной бумаги, обоев и для печати по жести.

Следующая таблица показывает связь между химическим строением и цветом простых азокрасителей, в которых при одинаковой азосоставляющей применяются различные амины:

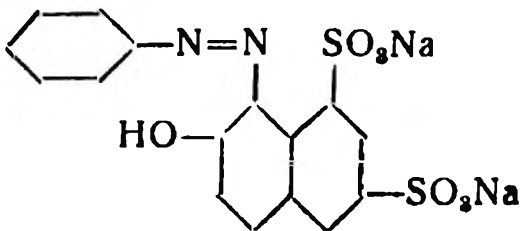
Сочетание	Название красителя	Цвет окрашенной шерсти
Анилин → Р-соль	Пунцовый 2Ж	Желто-красный
м-Ксилидин → Р-соль	Пунцовый 2Р	Светлокрасный
Кумидин → Р-соль	Пунцовый 4Р	Кирпично - красный
α-Нафтиламин → Р-соль	Бордо Б	Бордово-красный
Нафтионовая кислота → Р-соль	Кислотный красный С	Глубокий красный
о-Аминоазотолуол → Р-соль	Красный для сукна	Темнокрасный

Применяемый в синтезе красного для сукна о-аминоазотолуол получается взаимодействием 1 мол. нитрита и 1 мол. соляной кислоты С.

2 мол. о-толуидина. о-Аминоазотолуол употребляется также и при получении сафранинов (стр. 110).



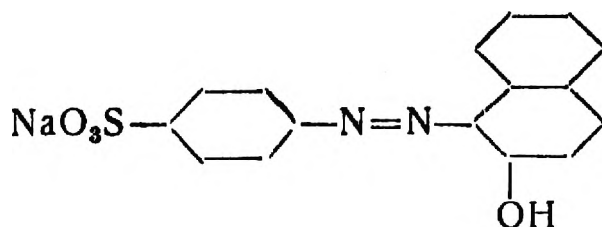
Из оранжевых марок должны быть приведены:
Кислотный оранжевый светопро-чный: анилин → Ж-соль



¹ Ш. № 95, В а и т, 1878.

Представляет собой желто-красный порошок или кристаллы ¹. Впервые был открыт в 1878 г. Баумом и ранее широко применялся для декоративных и живописных красок. В настоящее время служит лишь для окраски дешевой цветной бумаги и для печати по жести.

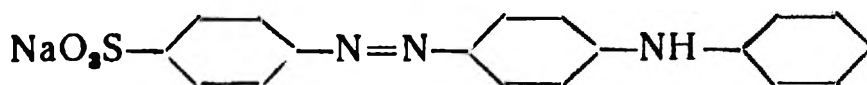
Кислотный оранжевый (оранжевый 2Б): сульфаниловая кислота → β -нафтол



Представляет собой желто-красный порошок, легко растворимый в воде с красновато-желтой окраской, получаемый сочетанием в щелочной среде, диазотированной сульфаниловой кислоты с β -нафтолом ². Для шерсти и шелка он является наиболее часто применяемым оранжевым красителем, но находит также себе применение и для других целей, например в крашении бумаги, кожи, джута, обоев, для приготовления живописных и графических красок, литографии и печати по жести, как более красивый по сравнению с суриком.

Соответствующий *оранжевый II*: сульфаниловая кислота → α -нафтол из-за малой прочности к валке в настоящее время уже совершенно не употребляется.

Кислотный оранжевый (оранжевый IV): сульфаниловая кислота → дифениламин



Встречается в виде оранжево-желтого порошка или кристаллов в форме листочков. Получается при сочетании в кислой среде диазотированной сульфаниловой кислоты с суспензией дифениламина ³.

В больших количествах служит для крашения шерсти и шелка; является чувствительным реактивом на азотную кислоту ⁴, а в последнее время употребляется также для открытия цинка.

¹ Ш. № 39.

² Ш. № 189, Roussin, 1876.

³ Ш. № 178; Witt, 1876; Roussin, 1877.

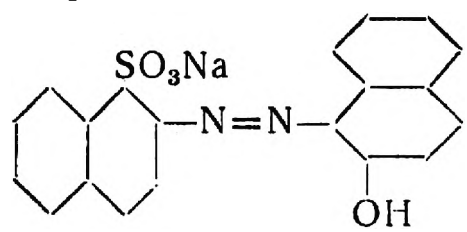
⁴ По исследованиям академика А. Е. Порай-Кошица это свойство присуще всем моноазокрасителям производным дифениламина. *Прим. ред.*

Связь между окраской и химическим строением при изменяющейся азосоставляющей показывает следующая таблица:

Сочетание	Название красителя	Цвет окрашенной шерсти
Анилин → Ж-кислота	Оранжевый Ж	Желтый
Анилин → кислота Шеффера	Яркий оранжевый Ж	Оранжевый
Анилин → Р-кислота	Пунцовый 2Ж	Красновато-оранжевый
Анилин → хромотроповая кислота	Хромотроповый 2Р	Фуксино-красный
Анилин → Н-кислота	Прочный кислотный фуксиновый Б (или Ж)	Синевато-красный

Наконец, здесь должны быть упомянуты еще простые азокрасители, которые, обладая высокой кроющей способностью, устойчивостью к нагреванию, чистотой и выдающейся светопрочностью, могут быть употреблены как малярные краски.

Литолевый красный Р (и другие различные наименования): кислота Тобиаса → β-нафтол

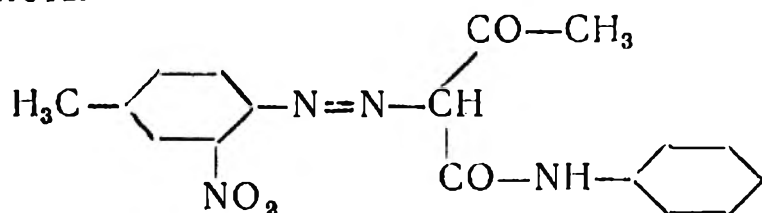


представляет собой красный порошок, не растворимый в холодной и очень мало растворимый в горячей воде. Сочетание проводится в щелочной среде [Ш. № 219; Р. Julius (1900)]. Он размалывается вместе с субстратами, особенно часто с кальциевыми или бариевыми солями, и употребляется в качестве лакового красителя для клеевых красок, масляных и красок для живописи, для обоев, также для масляной печати по обоям, для цветной бумаги, графических красок, для линолеума и сургуча; в смеси с суриком он известен в продаже под названием *сигнальный красный*.

Открытие этого красителя завоевало искусственным органическим красителям значительное место рядом с неорганическими пигментами.

в) Кроме того, на следующих примерах показано, что и соединения жирного и гетероциклического ряда дают широко применяемые азокрасители.

Ганза желтый Ж: м-нитро-п-толуидин → анилид ацетоксусной кислоты

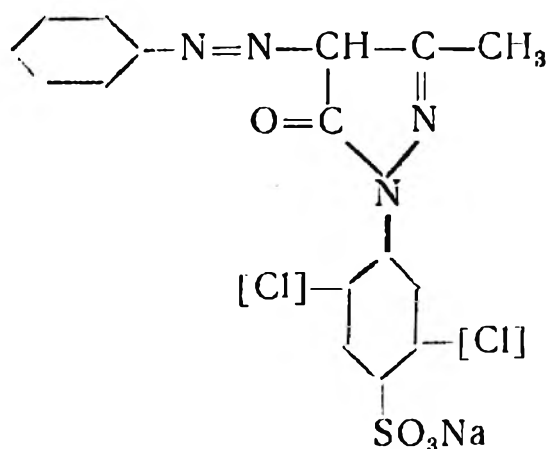


Он представляет собою желтый порошок, который кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты в тонких желтых иголочках с т. пл. 256°. При щелочном сочетании может быть прибавлена сода или ацетат натрия [Ш. № 84, Н. Wagner [М] (1909)].

Этот краситель особенно применяется для получения хорошо кроющих, исключительно светопрочных зеленовато-желтых лаков и может заменять ядовитую хромовую желтую.

К пиразолоновым красителям относятся *кислотный желтый светопрочный (флавазин)* и *тартразин*. Первый является производным анилина, последний — сульфаниловой кислоты:

Кислотный желтый светопрочный (флавазин Л): анилин → п-сульфокислота „технического пиразолона“ ¹



представляет собой желтый, легко растворимый в воде порошок. Сочетание производится в щелочной среде. Азосоставляющая готовится конденсацией 1 моля фенилгидразин-п-сульфокислоты с 1 молем ацетоксусного эфира [Ш. № 732; С. Möllenhof (1892)].

Применяется для крашения шерсти и шелка, а также в виде лаковых, клеевых и малярных красок.

Светопрочный желтый ЖЛ [Ш. № 736; Н. Böniger (1908)]. Является дихлорпроизводным предыдущего красителя. Красит шерсть в желтый цвет, очень прочен к свету.

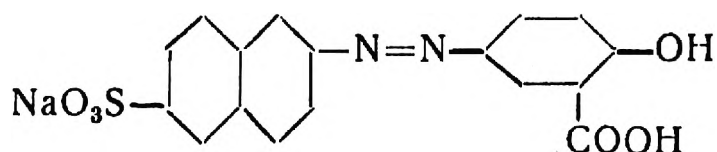
¹ Техническим пиразолоном называют продукт конденсации фенилгидразина и ацетоксусного эфира, представляющий собой технически-важный продукт в производстве антипирина.

Марка Р представляет собою свободную кислоту с т. пл. 257°, а РВ — ее натриевую соль. Этот краситель может быть также получен нитрованием азокрасителя, полученного из анилина и салициловой кислоты [Ш. № 66; Meldola (1885)].

Протравной желтый (ализариновый желтый 2Ж): м-нитроанилин → салициловая кислота.

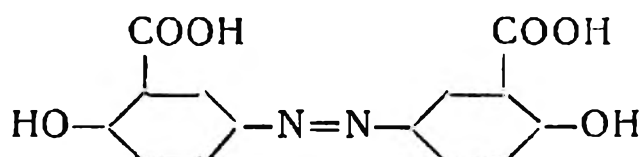
Марка В представляет собой натриевую соль [Ш. № 55; Nietzki (1887)]. Применяется при крашении шерсти вместо естественного красителя грушки.

Кислотный хромовый желтый: 2-нафтиламин-6-сульфокислота → салициловая кислота [Ш. № 230; Nietzki (1890)]



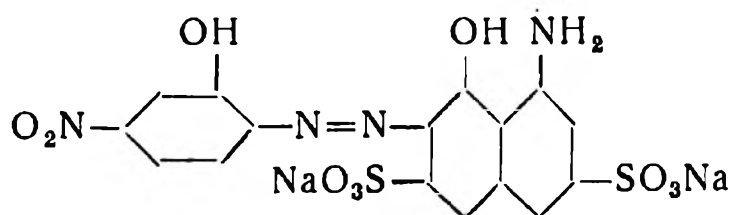
По хромовой протраве получают особенно чистые желтые оттенки.

Эриохромфлавин А: аминоксалициловая кислота → салициловая кислота



представляет собою желтый порошок, перекристаллизованный из уксусноэтилового эфира, плавится при 265°. Так как он не может быть получен сочетанием диазотированной аминоксалициловой кислоты с салициловой кислотой, то его получают сочетанием диазотированной 2-хлор-5-аминобензойной кислоты с салициловой кислотой, с последующей заменой хлора, в промежуточном продукте, на группу ОН. Для этого продукт сочетания нагревают с едким натром в присутствии порошка меди или окиси меди до 135—150° [Ш. № 258; Mettner [Gy] (1913)]. Краситель прекрасно эгализирует, красит шерсть в желтый цвет и после хромирования обладает значительной светопрочностью.

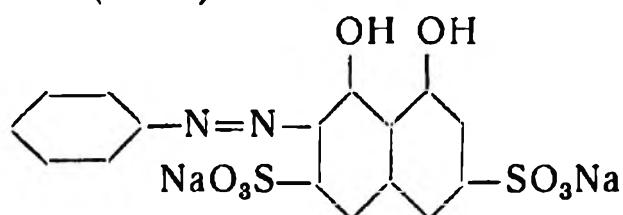
Платиновый хромовый зеленый Ж, ЖХ: 2-амино-5-нитрофенол → Н-кислота



Сочетание проводится в щелочной среде [Ш. № 135 [В] (1908)]. В настоящее время он имеет значение благодаря тому,

что является хромосодержащим азокрасителем, о чем подробнее будет сказано ниже в разделе „д“.

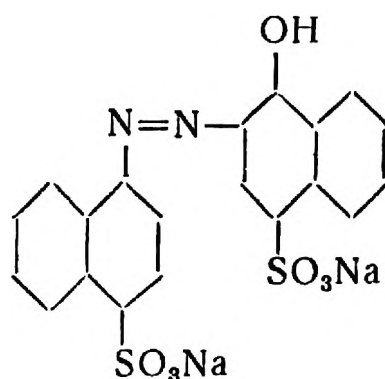
Хромотроповый 2Р: анилин → хромотроповая кислота [Ш. № 44; Н. Koch (1890).



В таблице на стр. 33 было уже упомянуто, что выкраска по шерсти имеет фуксиново-красный цвет. После хромирования получают оттенки от сливово-синего до фиолетово-черного. Эти изменения оттенков и подали повод к названиям красителей ¹.

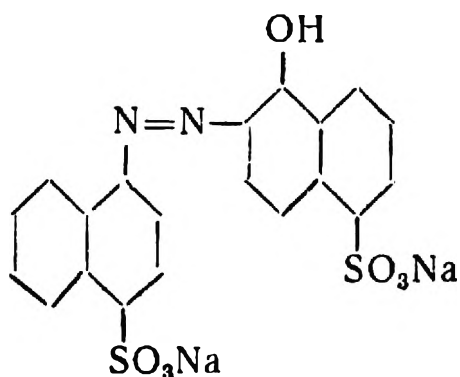
Сходными являются *хромотроповый 2Б:* нитроанилин → хромотроповая кислота; *хромотроповый 6Б:* ацетил-*p*-фенилендиамин → хромотроповая кислота и *хромотроповый 10Б:* α-нафтиламин → хромотроповая кислота. Другие красители, имеющие также название „хромотроповых“, могут производиться и не от хромотроповой кислоты. Например:

Хромотроповый ФБ: нафтионовая кислота → кислота Невилля-Винтера



или

Хромотроповый Ф4Б: нафтионовая кислота → кислота Клеве

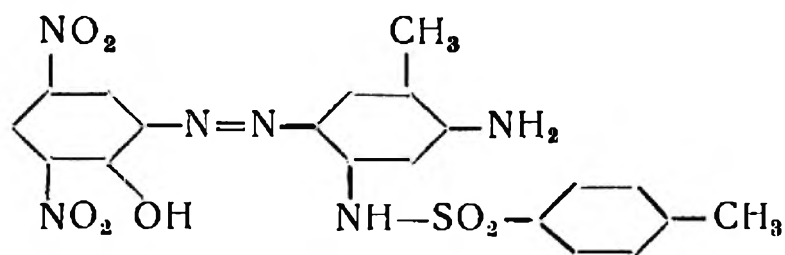


Другим строением обладает следующий краситель, обладающий также *o*-оксиазогруппировкой, но содержащий одновре-

¹ Хромос по-гречески — цвет, тропо — меняю.

менно нитрогруппы и остаток *p*-толуолсульфо-кислоты (см. также полярные красители, стр. 47).

Метахромовый бордо Б или *Р*. Пикраминовая кислота →
→ *n*-толуолсульфо-*m*-толуидендиамин:



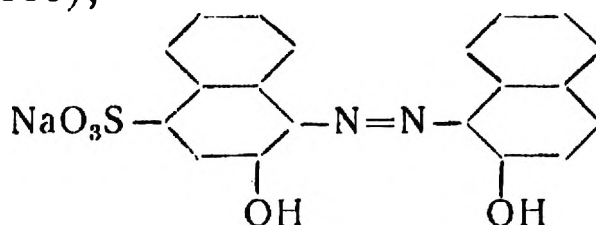
o-нитро-*n*-толуидин конденсируется с *n*-толуолсульфохлоридом, затем нитрогруппа восстанавливается цинком и соляной кислотой, после чего в содовощелочном растворе производится сочетание с диазотированной пикраминовой кислотой [Ш. № 138; [А] (1902)]. Этот краситель, как и ранее названные, красит шерсть по хромовой протраве однованным способом.

д) *Неолановыми* называются красители, представляющие собой комплексные соединения с металлами, чаще всего с хромом. Эта группа прочных азокрасителей была подробно разработана после того, как Р. Бон в 1913 г. нашел, что протравные красители могут образовывать растворимые соединения с хромом. Эти первые красители, первоначально употреблявшиеся лишь для печати по хлопку, представляли собой хромовые соединения азокрасителей из салициловой кислоты и сульфокислот оксиантрахинонов. В продаже они находились под названием *эргановых* и *эрганоновых* красителей. Дальнейшая работа, которая в период мировой войны особенно интенсивно проводилась фирмой *Ciba* и привела к *неолановым красителям*, показала, что не только азокрасители из салициловой кислоты, но и давно известные *o*-оксиазокрасители, т. е. красители с последующим хромированием, могут быть превращены в растворимые металлические комплексные соединения. Фирма *I. G.* эти красители, имеющие оттенки от желтого до черного, выпустила в продажу под названием *палатиновых прочных красителей*. *Ciba*, со своей стороны, под названием *ланазолевых красителей* выпустила продукты, содержащие медь. Неолановыми можно красить как кислотными красителями, и по сравнению с хромирующимися у них исключена возможность порчи волокна длительной обработкой при крашении и хромировании.

Строение неолановых красителей в отдельных случаях неизвестно, однако они, исходя из вышесказанного, пожалуй, находятся в близкой связи с хромирующимися азокрасителями.

В качестве примеров должны быть названы:

Неолановый синий, соединение с хромом эриохромового сине-черного Р: 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота → β-нафтол (Ш., ч. II, стр. 153);



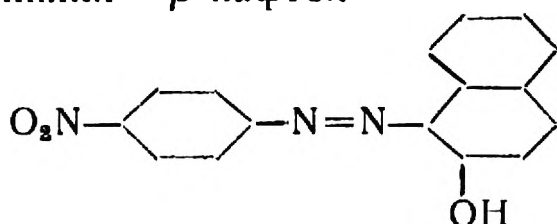
аналогичным, пожалуй, является и палатиновый прочно синий (Ш., ч. II, стр. 168).

Необходимо упомянуть, что при получении эриохромового сине-черного исходят из 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты, которую диазотируют, затем при помощи едкого натра заменяют группы SO_3Na на 2 группы OH и, наконец, в щелочной среде сочетают с β-нафтолом (Ш. № 240) ¹. Введение хрома протекает так же, как и при выше упомянутом палатиновом хромовом зеленом, имеющем 2 группы OH в о-месте к азо-группе, т. е. кипячением с уксуснокислым раствором фтористого хрома. Он служит, как и все неолановые красители, для крашения из кислой ванны и применяется широко в различных комбинациях. Выкраски им весьма прочны.

Так как эти красители в крашении ведут себя как простые кислотные красители, то фирма I. G. некоторые из них объединила вместе с другими прочными кислотными красителями, образовав группу *сириус* красителей и *сириус ярких красителей*. Аналогично поступила фирма Ciba, предложив 3 ряда *хлорантиновых светопрочных красителей*.

е) В следующую группу азокрасителей должны быть объединены такие, которые имеют в своем составе кольчатую систему тиазола. По причине химической и производственной связи с сернистыми красителями о них будет упомянуто в гл. 13, в добавлении к примулину.

ж) Зато нерастворимые азокрасители (красители с проявлением) должны быть разобраны теперь же более подробно, так как для прочного крашения они имеют исключительное значение (ср. стр. 28/29). Первым красителем этой группы был *пара-красный*, *п*-нитроанилин → β-нафтол

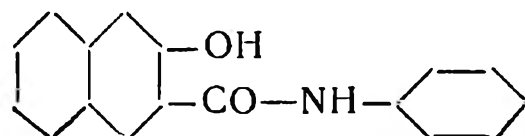


¹ Эриохромовый сине-черный на практике получают непосредственно из 1, 2, 4-аминонафтолсульфокислоты. *Прим. ред.*

Еще в 1880 г. Холидей и Сэнс и в 1888 г. Г. Кехлин показали возможность образования красителя на волокне. Но в практику крашения этот способ впервые ввели Ульрих и Галуа только в 1890 г.

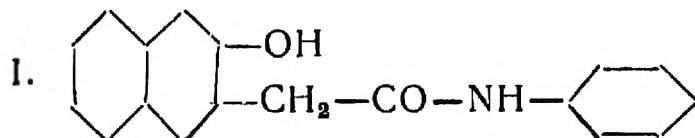
Хлопчатобумажную ткань пропитывают раствором β -нафтолята в присутствии ализаринового масла или другого коллоида, в последнее время чаще всего „игепона“, и затем проявляют в уксуснокислом растворе, получаемом добавкой ацетата натрия к раствору солянокислого *n*-нитрофенилдиазония (Ш. № 60).

Винтер, Ласка и Цитшер в 1912 г. нашли, что анилид 2,3-оксинафтойной кислоты, называемый *азотолом А* (нафтол АС), обладает по сравнению с простым β -нафтолом значительно большей субстантивностью. Его формула

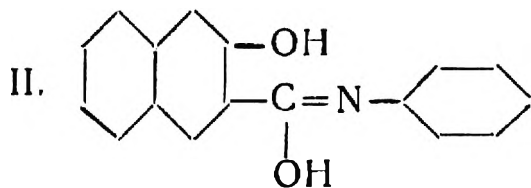


дает повод предполагать, что повышенная субстантивность связана с появлением побочных валентностей кислотной амидной группы. Аналогичный факт будет упомянут также позднее в отделе ациламиноантрахиноновых кубовых красителей (стр. 142).

Было найдено, что анилид, открытый в 1935 г. (I), обладает значительно более слабой субстантивностью



чем простой β -нафтол, а азотол А, вероятно, имеет энольную форму

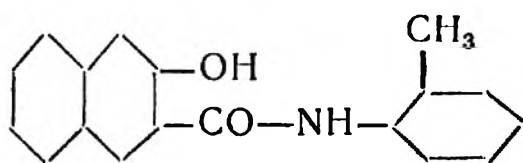


Кроме простого азотола А были найдены еще другие соединения, широко применяющиеся на практике, которые в фенильном остатке анилина имеют заместителей. Эти производные азотола А совершили переворот в области крашения хлопка и печатания хлопчатобумажных тканей. В присутствии формальдегида и защитных коллоидов они очень хорошо закрепляются на ткани, почему нафтолированный товар без промежуточной сушки может быть сразу проявлен раствором диазотниевой соли. Образующиеся таким образом красители, не отличаясь от паракрасного по прочности к свету, мытью

и кислотам, обладают более чистым оттенком. Для различных окрасок в продаже находится большое число марок азотола А, из которых перечислим следующие:

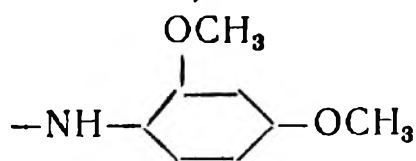
Простые продукты замещения азотола А (нафтола АС):


Азотол ОТ (нафтол АС-Д): *o*-толуидид



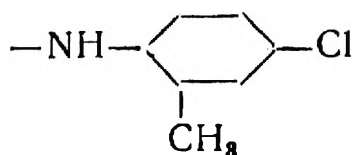
Азотол ПА (нафтол АС-РЛ): *p*-анизидид... —NH——OCH₃

Нафтол АС-БЖ: -2,4-диметоксианилид...



Азотол НА (нафтол АС-БС): *m*-нитроанилид... —NH—

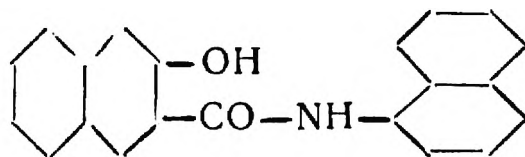
Нафтол АС-ТР: *p*-хлор-*o*-толуидид...




Азотол О (нафтол АС-ИТР): -2,4-диметокси-5-хлоранилид, сходен на БЖ и ТР.

Все они отличаются повышенной субстантивностью. Еще лучшей субстантивностью обладают следующие азотолы:

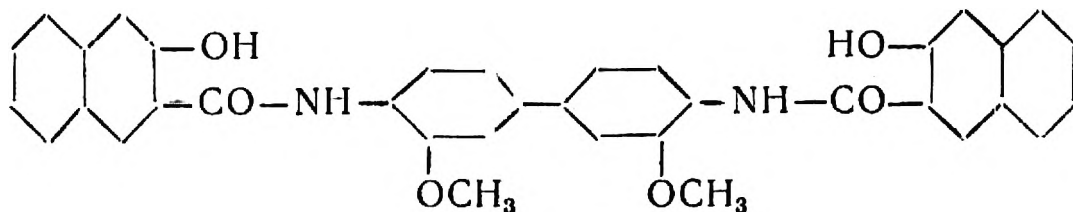
Азотол АНФ (нафтол АС-БО): - α -нафталид



Азотол БНФ (нафтол АС-СВ): - β -нафталид... —NH—

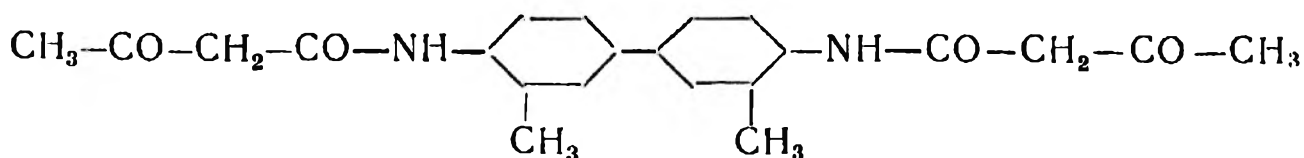
Точно так же известны и более высокомолекулярные соединения:

Нафтол АС-БР: —дианизидид

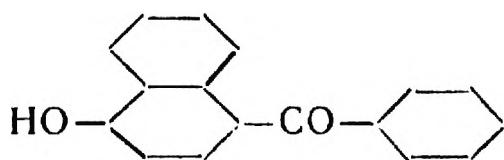


и в заключение, как пример из другой области:

Азотол ТА (нафтол АС-Г): дитолидид диацетоуксусной кислоты



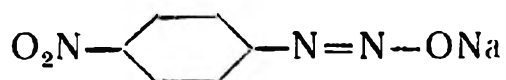
и Циба нафтол РП: 2-оксинафтил-4-фенилкетон



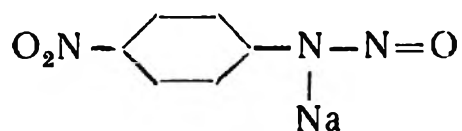
Для коричневых, фиолетовых и зеленых оттенков приобрели практическое значение арилиды оксикарбоновых кислот ряда карбазола и антрацена.

Большое число марок различных азотолов обуславливает большое богатство оттенков в этом исключительно прочном ряду красителей, которое еще более увеличилось благодаря тому, что применяемые для „проявления“ основания могут также широко варьировать. Как было уже ранее упомянуто, в продаже в настоящее время под названием „прочной соли“ находятся стойкие соли диазония, благодаря чему красильщик может в значительной степени облегчить свою работу.

Первая синтезированная „прочная соль“ стала готовиться из хлористого *n*-нитрофенилдиазония путем обработки его содой или щелочью. При обработке содой образуется диазотат формулы:

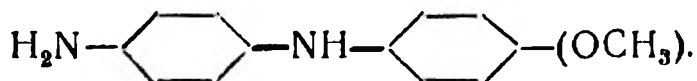


который в присутствии щелочи переходит в изомерную форму



в виде которой он известен под названием *нитрозаминового красного* (Schraube и Schmidt, 1893); под названием *азофора красного РН* обозначают смесь сульфата диазония с сульфатом алюминия. В настоящее время продажная соль *n*-нитрофенилдиазония называется *прочно красной солью 2Ж*. Соль для *прочного алого 2Ж* получается, например, из 2,5-дихлоранилина, соль для *прочного оранжевого ЖР* из *o*-нитроанилина, для *прочного алого ТР* из 6-хлор-*o*-толуидина, для *прочного гранатового Б* из α -нафтиламина; соль для *прочного черного ЛБ* является диазотированным красителем: *o*-фенетидин \rightarrow α -нафтиламин. Строение многих „прочных солей“ еще до сих пор не опубли-

ковано. Особенное значение получил в последние годы *вариаминовый синий* (1928) *Б* и *ТР* в виде основания и соли (также *БА* и *РТА*). Он представляет собой *p*-аминодифениламин или соответственно его *p*-метоксильное производное



Первичное сочетание приводит сперва к гранатово-красному оттенку, которому отвечает нитрозосоединение красителя. Гранатово-красный оттенок лишь при обработке содой, сульфидом натрия или „проявителем“ для вариаминового синего переходит в синий. Является важным, что при крашении с помощью азотолов могут быть достигнуты также коричневые, фиолетовые, зеленые и черные оттенки. Особенно успешным является применение этих красителей с проявлением в печати по хлопку и ситцу. Для этого фирма I. G. выпустила в продажу под названием *прочных рапидов* и *рапидогеновых красителей*, смеси азотолов с прочными диазопрепаратами, представляющими чаще всего нитрозамины¹. Напечатанный ими товар проявляется кислотой, причем соль диазония делается активной (свободной) и на самой ткани происходит сочетание.

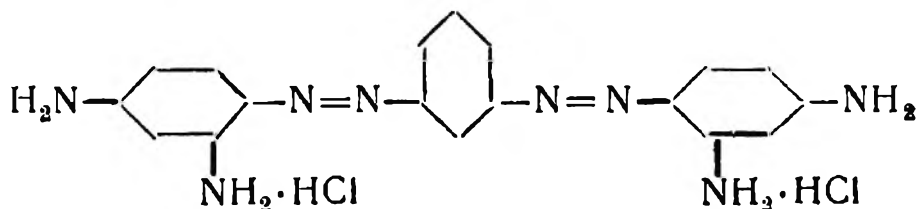
Некоторые из названных выше красителей принадлежат, строго говоря, к следующему разделу. Очевидно, что когда прочное диазосоединение, как, например, соль для прочного черного, само содержит одну азогруппу, то, естественно, что при сочетании с азотолом А образуется уже дисазокраситель. О последних будет сказано в следующем разделе 2.

2. Дисазокрасители

а) Первичные дисазокрасители

К старейшим основным дисазокрасителям принадлежит открытый в 1863 г. Марциусом

Коричневый Бисмарка, называемый *манчестерским коричневым*: *m*-фенилендиамин → 2 × *m*-фенилендиамин

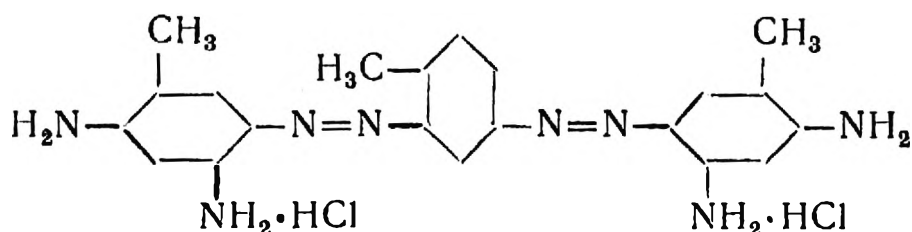


¹ В состав рапидогенов входят диазоаминосоединения. *Прим. ред.*

Он представляет собой черно-коричневый порошок, растворимый в воде с коричневой окраской. Для его получения 3 моля *m*-фенилендиамин в солянокислом растворе обрабатывают 2 молями нитрита натрия, причем 1 моль диамина азотируется и сочетается с двумя оставшимися молекулами фенилендиамин. Дазотирование в производстве ведут обычно непосредственно вслед за восстановлением *m*-динитробензола. Получаемый продукт не вполне однороден и содержит в незначительном количестве также соответствующее моноазосоединение [Ш. № 311; Martius (1863)]. Он красит шерсть, шелк и кожу в нейтральной ванне, а также хлопок, джут, кокос и служит, наконец, для крашения дерева, олифы и т. д.; употребляется для приготовления лаков и в микроскопии.

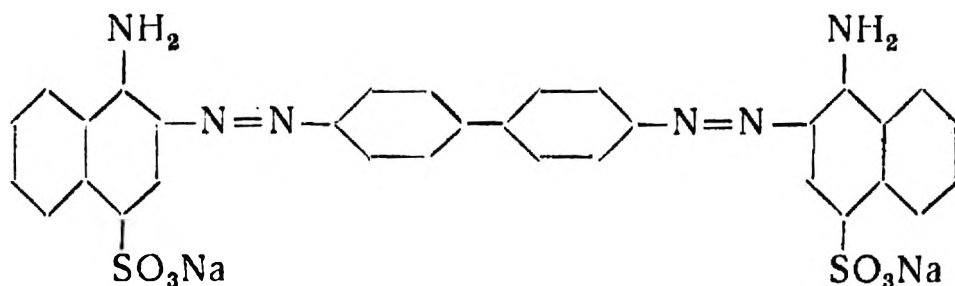
Аналогичным путем из *m*-толуилендиамин получают:

Основной коричневый (везувин Б) m-толуилендиамин \rightarrow 2 \times *m*-толуилендиамин. Таким образом, каждое кольцо содержит по одной метильной группе [Ш. № 318; P. Griess (1878)]:



Однако важнейшие первичные дисазокрасители производятся от бензидина или соответствующих диаминодифенилов. Вследствие этого они называются бензидиновыми красителями и характеризуются способностью субстантивно окрашивать хлопок. К этой группе принадлежат красители типа конго, бензопурпурина, а также бензокрасители, бензопрочные красители, диаминовые и т. д. [в СССР они носят общее название прямых (прежде анил-красители)]. Преобладающие оттенки: красный, синий и черный. Старейшим субстантивным красителем для хлопка из этой группы является:

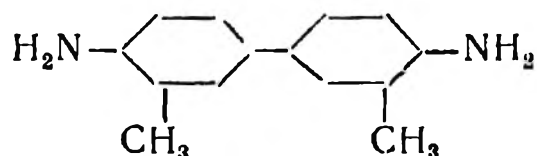
Конго красный: нафтионовая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow нафтионовая кислота



Краситель представляет собой красно-коричневый, растворимый в воде порошок. Сочетание дазотированного бензидина с нафтионовой кислотой производится в уксуснокислой среде

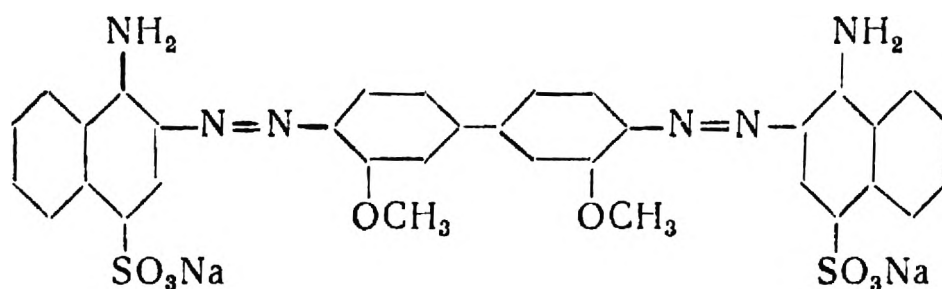
[Ш. № 360; Böttiger (1884)] ¹. Еще и в настоящее время он служит для крашения дешевого хлопчатобумажного товара в красный цвет (из ванны, содержащей глауберову соль); светопрочность и стойкость к кислотам оставляют желать лучшего. Напоминаем также известное каждому химику применение его в качестве индикатора (бумажка конго): в присутствии Н-ионов красная бумажка становится синей; употребляется также в микроскопии.

Совершенно аналогично строение большого числа субстантивных красителей, образованных из *о*-толидина:



или из других *о*-замещенных бензидинов, с одной стороны, и из нафтолсульфокислот и нафтиламинсульфокислот — с другой. Необходимо упомянуть например:

Бензопурпурин 10 Б: *о*-дианизидин → 2 × нафтионовая кислота

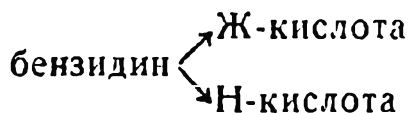


представляет собой коричнево-красный порошок, водные растворы которого имеют фиолетово-красный цвет. Сочетание происходит с избытком нафтионовой кислоты, неиспользованная часть которой может быть регенерирована [Ш. № 489; С. Duisberg (1885)]. Ввиду того что окраски этим красителем мало светопрочны, его употребляют лишь для крашения очень дешевых хлопчатобумажных товаров.

Очень интересный способ получения *бензопурпурина 4 Б*: *о*-толидин → 2 × нафтионовая кислота (Ш. № 448), путем окисления моноазокрасителя перекисью марганца, в практике не употребляется ввиду того, что при окислении образуются побочные продукты.

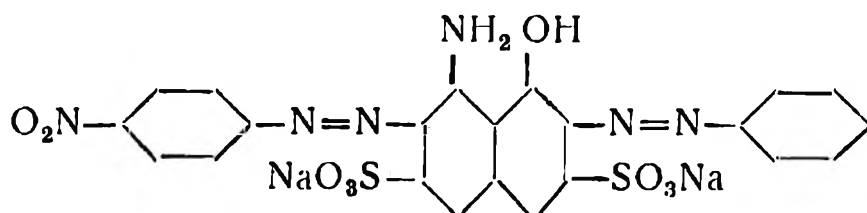
Диаминовый черный РО: бензидин → 2 × γ -кислота.

Дианилевый черный ЕС является несимметричным бензидиновым красителем:



¹ С. Ф. Филиппычев улучшил метод синтеза, проводя сочетание в почти нейтральной или даже слабо щелочной среде. *Прим. ред.*

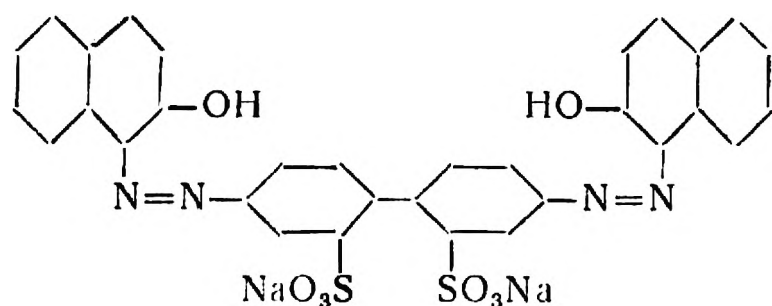
Известны также и другие первичные дисазокрасители, которые образуются сочетанием двух различных диазотированных аминов с одной и той же азосоставляющей. Например *нафтовый сине-черный 10 Б*: *p*-нитроанилин \rightarrow Н-кислота \leftarrow анилин



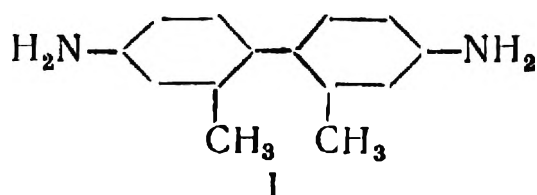
Для его получения сперва сочетают диазотированный *p*-нитроанилин в кислой среде с Н-кислотой и полученный таким образом продукт сочетают вторично в слабо щелочной среде с диазотированным анилином. Этот порядок сочетания приводит к тому, что первоначально сочетание проходит в *o*-положение к аминогруппе Н-кислоты, а затем в *o*-положение к ее окси группе [Ш. № 299; М. Hoffmann (1891)]. Нафтовый сине-черный 10 Б представляет собой кислотный краситель для шерсти, не окрашивает хлопка, хорошо вытравляется и применяется вследствие этого в печати; употребляется также в крашении кожи.

Бензидиновые красители, пригодные для шерсти, а также применяемые для валки, производятся от *m, m'*-двузамещенных бензидина. Например:

Кислотный антраценовый красный Ж. m, m'-дисульфо-бензидин $\rightarrow 2 \times \beta$ -нафтол



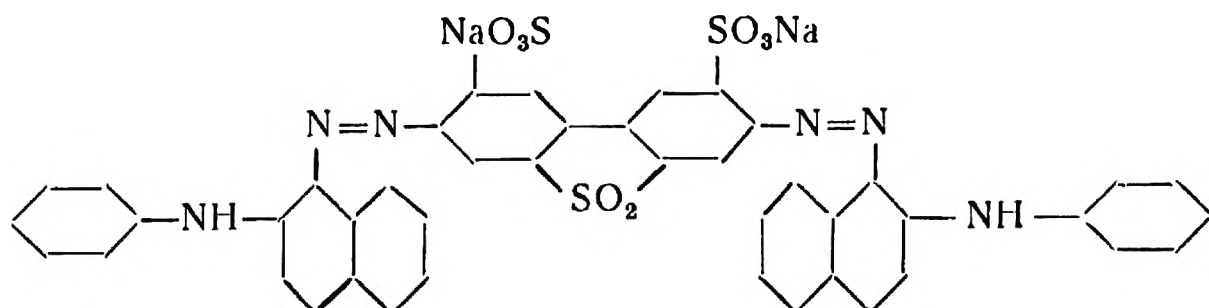
Алый для валки (Ш. № 430) получается из *m, m'*-толидина (I) или *m, m'*-дихлорбензидина:



Он сходен с предыдущим красителем, но отличается еще большей светопрочностью.

Равным образом для шерсти применяется:

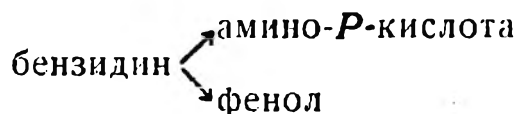
Сульфоназурин Д [Ву]: бензидинсульфон-*о, о'*-дисульфокислота $\rightarrow 2 \times$ *N*-фенил- β -нафтиламин



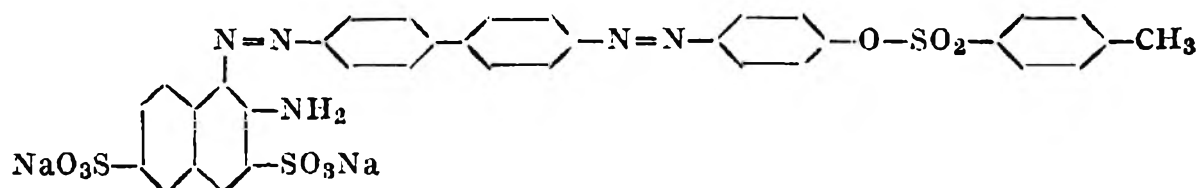
Краситель представляет собой темный серо-синий порошок, растворяющийся в воде с синей окраской и дающий чистые зеленовато-синие выкраски [Ш. № 438; Р. Griess (1883); С. Duisberg (1885)]. Другие красители, производные бензидинсульфона, на рынок не поступают.

Другая возможность получать красители для шерсти из дисазокрасителей бензидинового ряда осуществилась в так называемых *полярных красителях*, получаемых при помощи *п*-толуолсульфохлорида и отличающихся значительной светопрочностью. Например:

Полярный оранжевый Р [Гу]:



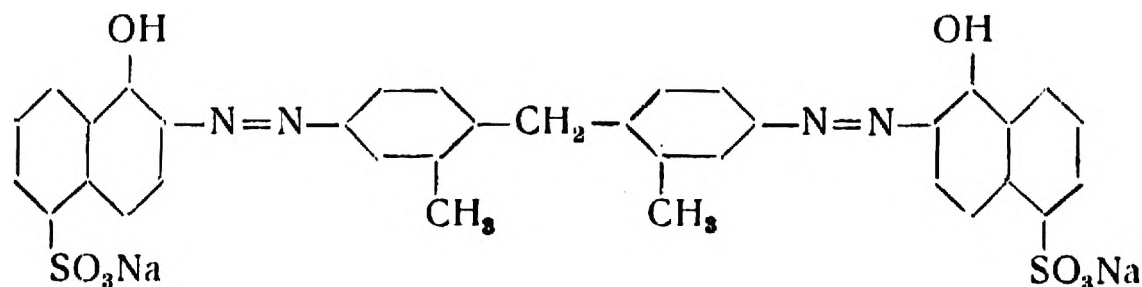
с последующей обработкой *п*-толуолсульфохлоридом:



[Ш. № 367; Richard (1912)]. Полярные красители служат в качестве красителей для валки, для крашения шерсти как таковой, гребенной материи, вязаного и ткацкого товара, бордюрной ткани и также для шелко-шерсти.

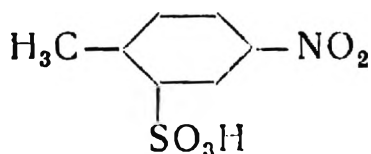
В качестве бисдiazосоставляющей применяют также диаминоди- и трифенилметаны. Например:

Алый для валки Б, 6 Б [М]. п, п'-диаминодитолилметан $\rightarrow 2 \times$ 1,5-нафтолсульфокислота.



[Ш. № 328. [М] (1911)]. Краситель с хорошей эгализацией, красящий в нейтральной или слабо кислой (уксуснокислой) ванне.

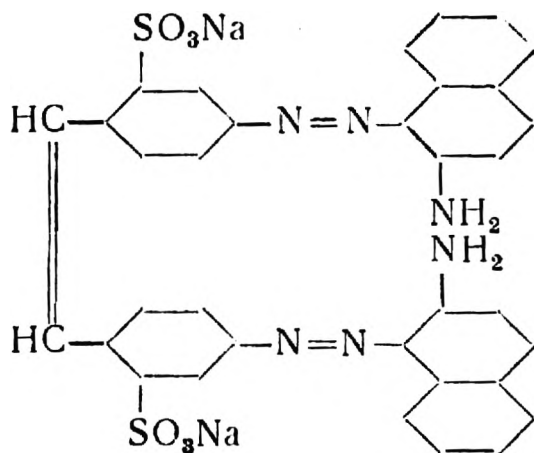
Здесь должны быть также упомянуты так называемые „*стильбеновые красители*“, представляющие собой азокрасители (чаще всего дисазокрасители), молекула которых кроме азохромофора —N=N— содержит еще хромофор >C=C<. Они получаются частично путем бисдiazотирования диаминостильбендисульфокислоты с последующим сочетанием с фенолами или аминами. Но первый представитель получился нагреванием *p*-нитротолуол-*o*-сульфокислоты



со щелочью.

К стильбеновым красителям принадлежат, например:

Гессенский пурпуровый Н экстра, диаминостильбендисульфокислота → 2 × β-нафтиламин



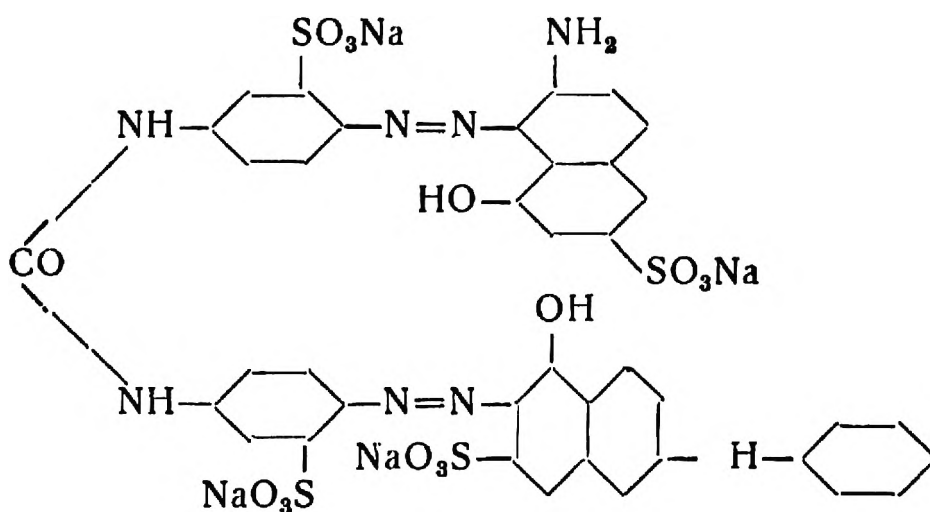
Благодаря неудовлетворительной прочности эти красители применяются лишь для дешевых хлопчатобумажных товаров.

Значительную прочность к свету и кислотам имеют и в настоящее время довольно широко применяемые дисазокрасители, являющиеся производными мочевины. Особенно пригодными оказались производные мочевины с *n*-фенилендиаминсульфокислотой в качестве diaзосоставляющих и γ -кислотой в качестве азосоставляющей.

Яркий бензопрочно фиолетовый 4 БЛ, 5 РН, также называемый бензоляркий эозиновый: *n,n'*-диаминодифенилмочевина-

м,м'-дисульфокислота

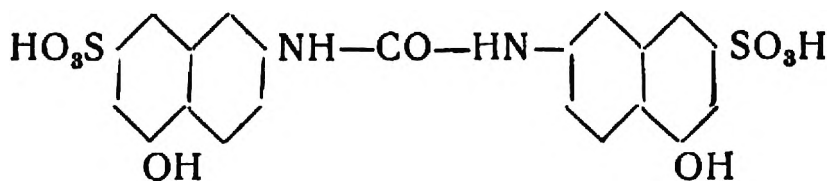
$\nearrow \gamma\text{-кислота}$
 $\searrow \text{фенил-И-кислота}$



Сочетание проходит сперва в кислой или нейтральной среде с γ -кислотой, затем в щелочной среде с фенил-И-кислотой [Ш. № 342; Günter (1910)].

Так же как и бензопрочно розовый 2 БЛ, получаемый сочетанием той же diaзосоставляющей с 2 молями γ -кислоты, он применяется для крашения и печатания хлопка.

От И-кислоты, точно так же как и от продукта обработки этой кислоты фосгеном, представляющего производное мочевины

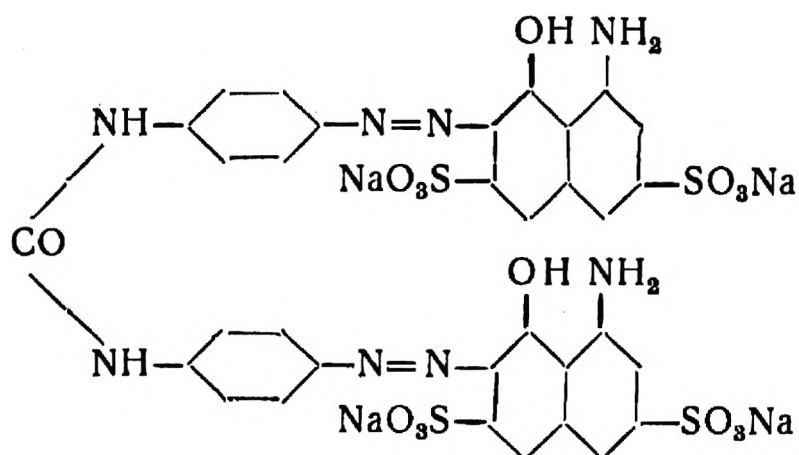


производится большое число симметричных и несимметричных дисазокрасителей.

Мочевина И-кислоты входит в состав субстантивных красителей, которые образуются сочетанием 2 молей одинаковых или различных diaзосоставляющих с этим продуктом; аналогичные красители получают также при обработке фосгеном

соответствующего моноазокрасителя; так образуется, например, *бензопочно алый* [Ш. № 305; Israel и Kothe (1900)].

В связи с этим необходимо указать на *афридоль фиолетовый* (Ш. № 339), который никогда не применяется в качестве красителя, но является хемотерапевтическим средством против трипанозомных заболеваний. Его формула:

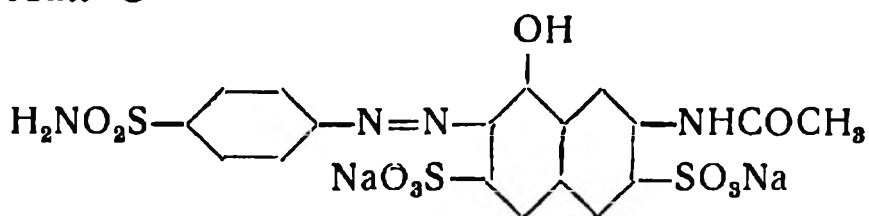


отчетливо показывает аналогию с бензопочно розовым. Ясно, что для его получения может быть взят продукт восстановления азокрасителя: *p*-нитроанилин → Н-кислота, который затем обрабатывается фосгеном.

Лечебное средство — *германин* (Bayer, 205), открытие которого сделало в свое время эпоху и которое совершенно не обладает свойствами красителя, почти вытеснил из лечебной практики афридоль фиолетовый.

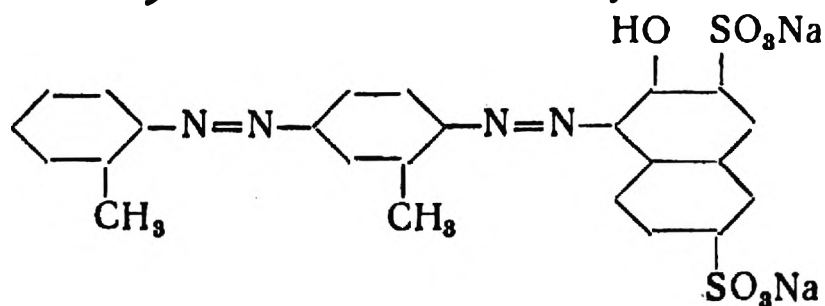
Однако в последнее время некоторые азокрасители, имеющие в своем составе сульфамидные группы, с успехом вводятся в качестве хемотерапевтических средств. Из них должно быть названо средство против стрептококков:

Пронтозил С



б) Вторичные дисазокрасители

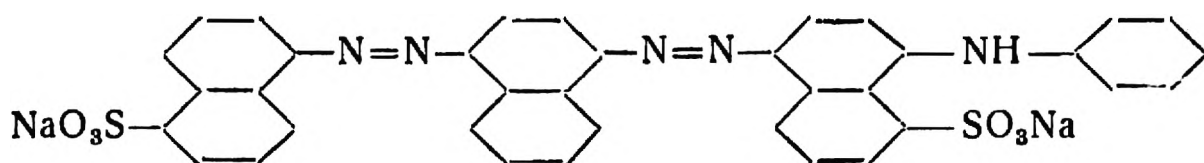
Красный для сукна Б: *o*-аминоазотолуол → Р-кислота



[Ш. № 548; Krügener (1879)].

Соответствующий *красный для сукна ЖА*: *о*-аминоазотолуол → кислота Шеффера был открыт тем же исследователем и был первым азокрасителем, которым красили по хромовой протраве. Схожий с предыдущими *судан IV*: *о*-аминоазотолуол → → *β*-нафтол, получаемый сочетанием в щелочной среде, служит в микроскопии для окраски жироподобных веществ.

Другие вторичные дисазокрасители, главным образом черные, имеют значение и до настоящего времени. Например, *неролы* фирмы Agfa: *п*-аминодифениламин-*о*-сульфо кислота → → *α*-нафтиламин → нафтолсульфо кислота (Ш. № 590/591), которыми впервые можно было окрасить в кислой ванне шерсть в черный цвет, или *кислотный черный С* (сульфон цианин *черный 2Б*)¹ 1-нафтиламин-5-сульфо кислота → *α*-нафтиламин → → фенил-пери-кислота

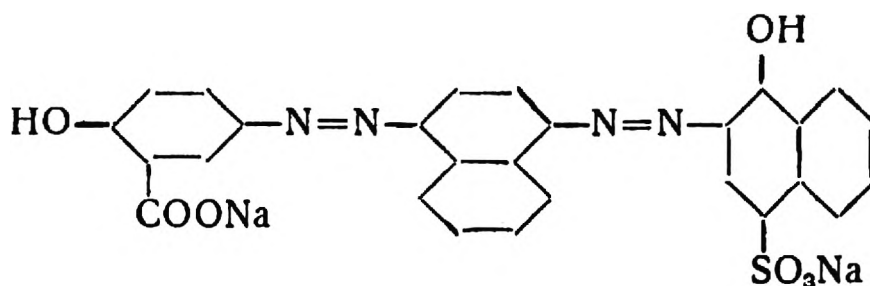


(Ш. № 594, 1902).

Последний хорошо эгализует и употребляется для крашения шерсти и полушерсти; обладает большой прочностью к свету и валке, но не к сере, и служит также для изготовления лаковых красителей.

Наконец, должны быть упомянуты еще марки *диаминового черного*, которые являются важными хромирующимися красителями для шерсти. Например:

Диамантовый черный Б: *п*-аминосалициловая кислота → → *α*-нафтиламин → кислота Невилля-Винтера (или азуриновая кислота)



[Ш. № 614; Lauch и Krekeler (1899)].

¹ Метод синтеза этого красителя был коренным образом переработан первым стахановцем анилиноокрасочной промышленности орденосцем Н. Ф. Гнединым, что позволило сократить продолжительность одной операции более чем в три раза; одновременно повысилось качество получаемого красителя. *Прим. ред.*

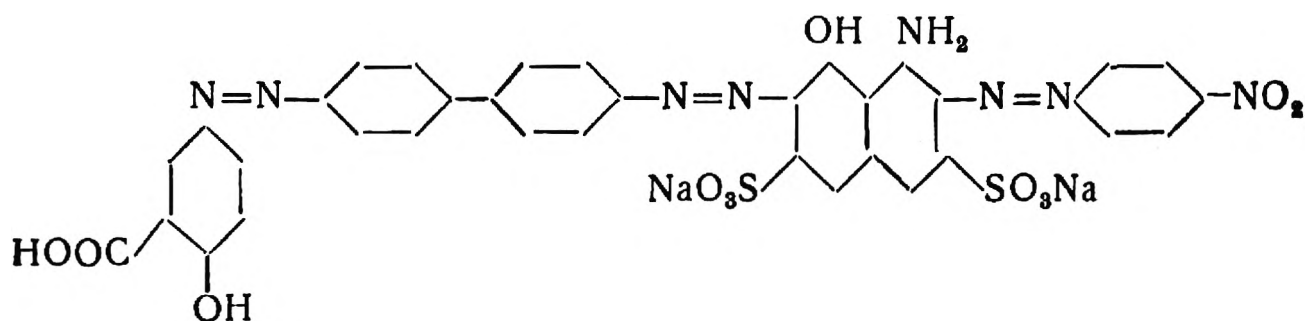
Диазотированная салициловая кислота сочетается в щелочной среде с α -нафтиламином, полученный моноазокраситель вновь диазотируется и вторично, в щелочной среде, подвергается сочетанию с нафтолсульфокислотой.

Этот и подобные красители широко применяются в прочном крашении шерсти, так как они обладают высокой прочностью.

3. Трис- и полиазокрасители

Высокомолекулярные азокрасители, как это было ранее показано схемой на стр. 29, можно получать различными способами. Они представляют продукты переработки простых азокрасителей и являются соответственно более дорогими. К сожалению, их светопрочность в большинстве случаев совершенно не отвечает их сложному строению. Однако для непосредственного крашения хлопка они играют еще значительную роль. Многие из них должны быть причислены к красителям с проявлением, но работа по их окончательному получению оставляется красильщику, который производит окраску ими двухваннным способом. Также должно быть отмечено, что оттенки их, в общем, более глубоки: коричневые, фиолетовые, зеленые и черные. Из довольно значительного числа высокомолекулярных азокрасителей должны быть приведены два трисазокрасителя, на примере которых можно показать способы получения красителей этой группы.

Прямой зеленый Ж: салициловая кислота \leftarrow бензидин \rightarrow \rightarrow Н-кислота \rightarrow *n*-нитроанилин



Краситель представляет собой черный порошок, растворимый в воде с зеленой окраской; получается сочетанием диазотированного бензидина в щелочной среде сперва с салициловой кислотой, а затем в щелочной же среде с продуктом кислотного сочетания *n*-нитроанилина с Н-кислотой [Ш. № 676; М. Hoffmann и С. Daimler (1891)].

Прямой черный 3 (непосредственный глубокий черный) представляет собой: *м*-толуилендиамин \leftarrow бензидин \rightarrow Н-кислота \leftarrow анилин (Ш. № 669; O. Müller (1901)]¹. Соответственно возможно; например, просочетав коричневый Бисмарка с диазотированной сульфаниловой кислотой, получить татразокраситель **бензо коричневый Ж** (Ш. № 688).

На основании вышеприведенных примеров группа азокрасителей может казаться очень сложной. Однако на практике понадобились лишь немногие правила синтеза, чтобы обеспечить разностороннее развитие группы азокрасителей. Обширное число представителей в этой группе красителей обусловлено разнообразными требованиями со стороны потребителей. Большое число разнообразных представителей этой богатой группы позволяет при ее изучении ознакомиться с очень многими методами крашения.

После этого краткого обзора можно перейти к рассмотрению следующей главы — к нитрозо- и нитрокрасителям.

ГЛАВА 3

КРАСИТЕЛИ С ХРОМОФОРОВ $—N=O$ и $—N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$

Нитрозо- и нитрокрасители

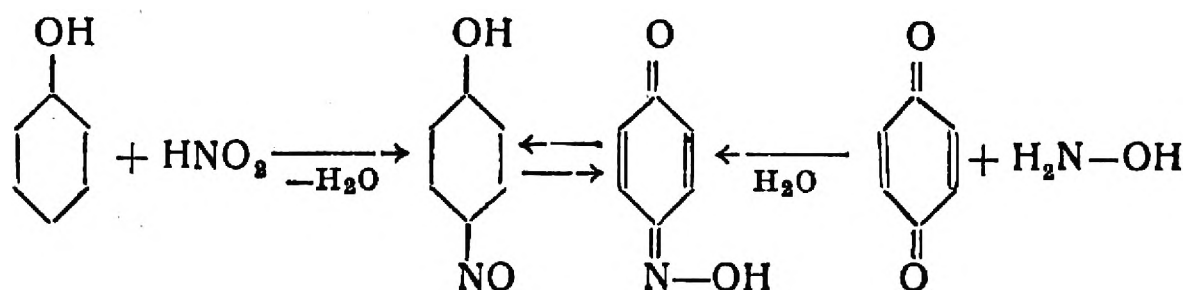
Красители обеих групп имеют очень много общего, и это делает их совместное рассмотрение вполне целесообразным. Обе группы красителей большей частью являются производными фенолов и образуются при действии азотистой или соответственно азотной кислоты на фенолы, нафтолы или их сульфокислоты. В обеих группах красителями являются лишь те соединения, которые хромофорную группировку $—N=O$ или

$—N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ имеют в *о*-положении к фенольной группе $—OH$.

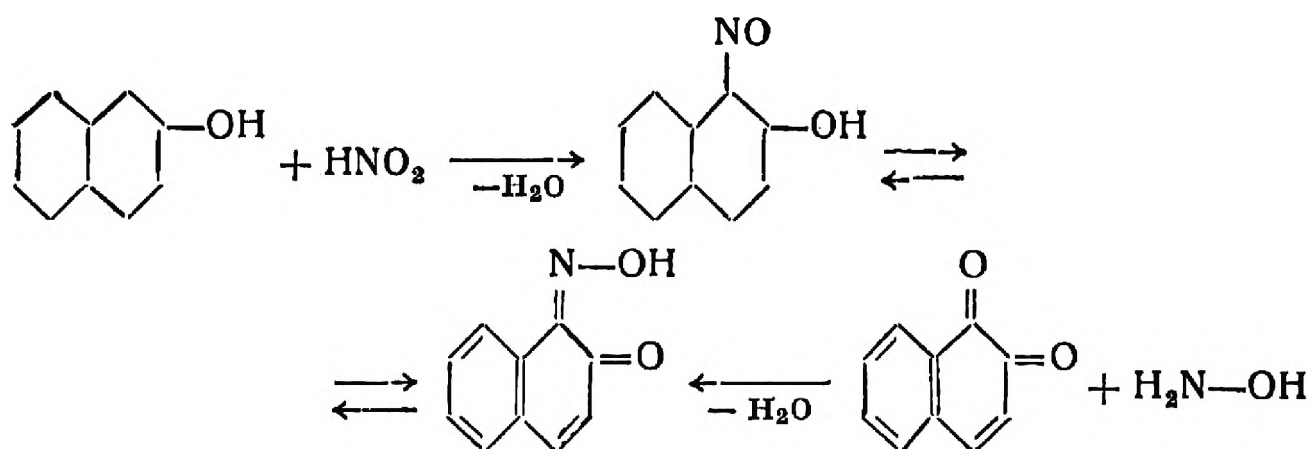
Нитрозокрасители удобнее всего рассматривать как хинон-оксиды, потому что продукт взаимодействия солянокислого

¹ Работами С. Ф. Филиппычева и М. А. Чекалина было установлено, что наряду с красителями указанного строения образуется значительное количество побочных азокрасителей и что присутствие некоторых из них, например прочного кислотного фуксинового существенно необходимо для получения глубокого черного цвета. *Прим. ред.*

гидроксиламина с хиноном идентичен нитрозофенолу, полученному из фенола при обработке последнего азотистой кислотой:

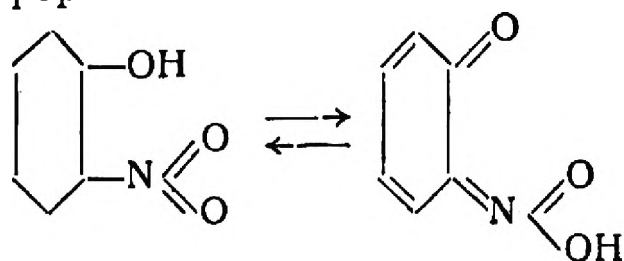


β -Нафтохинон при взаимодействии с гидроксиламином также дает продукт, идентичный тому, который образуется из β -нафтола при обработке его азотистой кислотой:



Трактовка нитрозокрасителей как хиноноксимов позволяет объяснить также слабо желтую окраску нитрозофенола, хотя нитрозогруппа известна, как сильный хромофор, что следует из зеленого цвета мономолекулярного нитрозобензола.

Для нитрокрасителей также принимают возможность соответственной таутомеризации, протекающей с образованием так называемой аци-формы:



Однако свободные нитрофенолы не могут существовать в таутомерной форме кислот и находятся в виде оксинитросоединений, но свойства их солей хорошо выражаются в виде аци-формы.

Нитрозосоединения аминов не являются красителями, но нитрозирование диметиланилина дает легко доступный *n*-нитрозодиметиланилин, важный полупродукт для синтеза других красителей. Зато нитропроизводные аминов, именно дифениламина, известны в качестве нитрокрасителей, что и иллюстрируется последними примерами этого раздела.

В качестве методов получения нитрокрасителей должны быть еще упомянуты: окисление нитрозофенолов, конденсация динитрохлорбензола с производными анилина, приводящая к образованию нитропроизводных дифениламина, и, наконец, конденсация ароматических нитроаминов с формальдегидом.

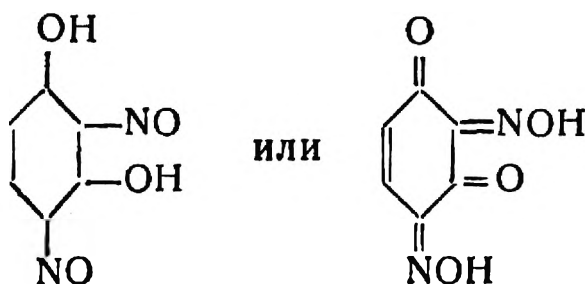
Нитрозокрасители обладают характером протравных красителей и применяются в незначительной степени до сих пор для получения железных лаков зеленого цвета или же для получения коричневых тонов, для чего необходимо применять гидраты окисей хрома, никеля или кобальта. Нитрозокрасители, главным образом, применяются для крашения хлопка, а при случае также для крашения шерсти и шелка; иногда их применяют в качестве пигментных красок.

Старейший нитрокраситель — *пикриновая кислота*, хотя в настоящее время и изготавливается в технике в больших количествах, но ввиду того что она легко возгоняется с ткани, а также вследствие своей ядовитости и плохой прочности к свету и мытью, употребляется уже не в качестве красителя, а в качестве промежуточного продукта и особенно широко в качестве взрывчатого вещества. Употреблявшийся ранее в качестве красителя генсанитродифениламин, известный под названием *ауранция*, также обладает высокой брызгантностью и служит поэтому для наполнения торпед. Следует также упомянуть об употреблении пикриновой кислоты, часто в соединении с другими красителями, в гистологии.

Сульфированные нитрокрасители применяются для крашения шерсти и шелка, также в качестве лаковых красителей и иногда для подкраски пищевых продуктов. В последнее время в качестве кислотных красителей для шерсти были с большим успехом применены коричневые нитрокрасители, явившиеся дополнением к азокрасителям, господствующим в этой области крашения.

Простейшими нитрозокрасителями являются:

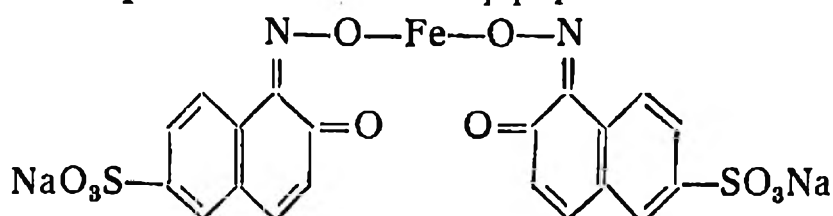
Резорциновый зеленый (прочно зеленый O), называемый также *хлорином*, представляет собой динитрозорезорцин:



По железной протраве краситель дает на хлопке зеленые выкраски с хорошей прочностью к свету и мытью, но не к кислотам; употребляется также для печати [Ш. № 1, Fitz (1875)]. В продажу выпущен в 1887 г.

Применяется также нитрозосоединение β -нафтола, особенно в форме смеси его бисульфитного соединения ¹ с железными солями; прежде всего оно употребляется для крашения обоев. Для крашения шерсти имеет лишь значение:

Нафтоловый зеленый Б, представляющий собой железное производное нитрозо-кислоты Шеффера:

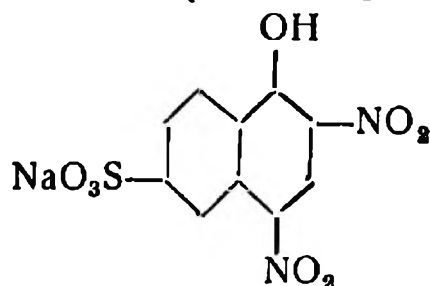


Это соединение можно также изобразить как внутреннюю комплексную соль с железом (стр. 59) [Ш. № 5; O. Hoffmann (1893)].

Краситель служит для крашения камвольной шерсти, шерстяной пряжи, штучного товара, а также для шляп и шелка; наконец, он применяется в микроскопии и для окраски фильмов, на что указывает название „кинематографический зеленый“.

Из числа нитрокрасителей можно отметить лишь несколько представителей, так как большая часть из применявшихся ранее утратила в настоящее время свое значение.

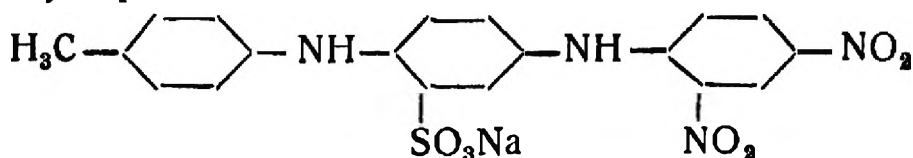
Нафтоловый желтый С (также *серножелтый С*):



(или в виде калиевой соли) получается нитрованием нафтол-сульфо-кислоты или из ее нитрозосоединения [Ш. № 19; N. Caro (1879)].

Красит шерсть и шелк в кислой ванне в желтый цвет и применяется еще широко для смесовых красителей, тем более, что он не возгоняется с волокна, как пикриновая кислота или *желтый Марциуса* (динитронафтол без сульфогруппы). Нафтоловый желтый С употребляется также для подкраски пищевых продуктов и, наконец, предлагается в качестве десенсибилизатора для фотографии.

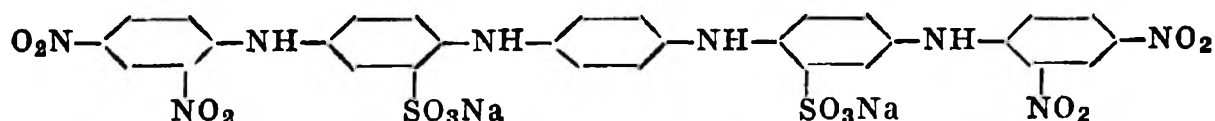
Амидо-желтый Е 4-(2,4-динитрофениламино)-4'-метилдифениламин-2-сульфо-кислота:



¹ Известно под именем *виридона*. Прим. ред.

получается конденсацией 2,4-динитрохлорбензола с 4-амино-4'-метилдифениламин-2-сульфокислотой в присутствии извести [Ш. № 16; Schmidlin (1911)]. Краситель очень светопроочен и обладает выдающейся эгализирующей способностью. Изобретение этого красителя дало повод к дальнейшей разработке красителей этого типа.

Таким образом, были выпущены хорошие коричневые красители для валки, к которым относится, например, *полярный желто-коричневый* [Gy]:



Необходимо также упомянуть, что Дальтей и Вицингер рассматривают нитро- и нитрозокрасители как соединения, обладающие координационно ненасыщенным кислородом.

Однако указанная точка зрения не имеет никакого преимущества перед выше приведенными формулировками. По-иному должны были быть объяснены и вышеприведенные производные дифениламина.

Вышеупомянутая формула нитрозокрасителя, как хиноноксима, дает как раз известный переход к следующей большой и важной группе красителей, а именно к хинонам.

ГЛАВА 4

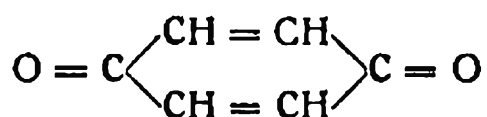
КРАСИТЕЛИ С ХРОМОФОРМ $\text{>C}=\text{C}<$ и $\text{>C}=\text{O}$

Хиноны

При формулировке нитрозокрасителей как хиноноксимов мы встретились впервые с хиноном. В основании каждого красителя, в той области, с которой мы теперь должны ознакомиться, лежит хиноидное строение. Этот принцип строения можно понимать, как соединение двух названных выше хромофоров, а именно: этиленовой группы $\text{>C}=\text{C}<$ и карбонильной группы $\text{>C}=\text{O}$.

Вицингер включает хиноидные красители в группу „карбонильных красителей“ и принимает в них в качестве главного хромофора более или менее сильно позитивированный, координационно ненасыщенный С-атом карбонильной группы; наряду с этим имеет значение также и негативный координационно ненасыщенный О-атом. Эта теория вторгается в область „тонкого строения“ молекулы.

Для понимания последующего достаточно факта, что хи-
нонная группа



обуславливает характер красителей этого класса.

Как было упомянуто при полиеновых красителях, сближение хромофоров в молекуле сдвигает абсорбцию из ультрафиолетовой части в видимую область спектра.

На примере следующих двух карбонильных соединений, простых дикетонов, вышесказанное отчетливо подтверждается.

Ацетил-ацетон $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ —бесцветный.

Диацетил $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$ —желтый.

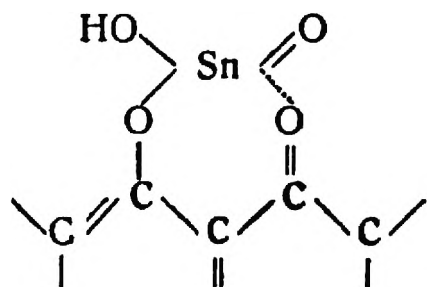
В таком случае группировка $\text{—CO—}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{—CO—}$ вообще уже обуславливает желтую окраску (аналогичное было указано при куркумине, стр. 22), и таким образом становится понятным хромофорный характер хиноидной группы.

Красители, производные хинона, в качестве ауксохромов чаще всего имеют ОН-группы. К этому классу принадлежат как важные природные красители, так и большое количество технически интересных синтетических красящих веществ. С колористической точки зрения здесь преобладают протравные красители.

В частности, исключительно важным протравным красителем является ализарин.

Путем введения кислотных сульфогрупп возможно получать также и кислотные красители, а высокомолекулярные хиноидные красители, как индантрен, производные бензантрона и др., играют очень большую роль в качестве кубовых красителей. В то время как последние будут разбираться в другой главе, здесь необходимо немного сказать о строении так называемых лаков протравных красителей. Уже при протравных азокрасителях (гл. 3, стр. 35) было упомянуто, что ОН-группа, находящаяся по соседству с хромофорной группой, дает возможность закрепления красителя на волокне при помощи гидрата окиси металла. Полученные таким образом из красителя и гидрата окиси металла прочно связанные с волокном соединения называются *лаками*. В разбираемом классе красителей образование лака также происходит только в том случае, когда группа ОН находится по соседству с хиноидной карбонильной группой. Металл (Fe, Sn, Al, Cr) гидрата окиси, как и при обыкновенном образовании соли фенола, замещает водород ОН-группы, но

одновременно появляется также координационная связь (побочная валентность) с кислородом хиноидной группы. Таким образом, по А. Вернеру и П. Пфейферу, красильный лак можно примерно представить в следующем виде:



(аналогично для гидратов окисей Al, Fe и Cr). В соответствии с этим красильный лак можно считать внутренней комплексной солью.

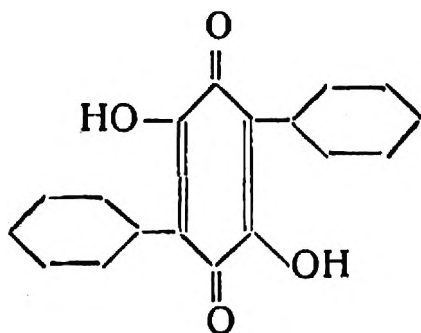
В дальнейшем хиноидные красители будут классифицированы с химической точки зрения. Их разбор должен начинаться с одноядерных соединений, т. е. производных бензохинона, затем уже должно переходить к многоядерным соединениям, именно сначала к производным нафтохинона. К последним близко примыкает важнейший ряд антрахинона, из которого сперва должны быть рассмотрены простые представители. В заключение следует рассмотреть такие красители, которые содержат большее число колец, чем сам антрахинон.

1. Бензохиноны

Из красителей, производных бензохинона, прежде всего должны быть названы красители грибов, глубоко изученные за последние 10 лет.

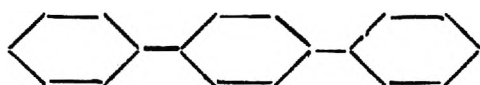
Они не имеют никакого технического значения, однако выяснение их строения проливает свет на некоторые биологические вопросы, особенно относительно обмена веществ в незеленых растениях.

Простейшим представителем этой группы красителей является *полипоровая кислота*, имеющая строение 3,6-диокси-2,5-дифенил-1,4-бензохинона:



Этот краситель находится в грибах вида *Polypore* (трутовик) и отличается тем, что в разбавленном аммиаке растворяется с фиолетовой окраской. Из ацетона он кристаллизуется в виде блестящих, коричнево-фиолетовых листочков. Его диацетильное производное имеет т. пл. 209°, а диметиловый эфир т. пл. 192°. Полипоровая кислота была первоначально открыта Штальшмидтом в 1877—1879 гг., которым и было предложено для нее указанное выше название.

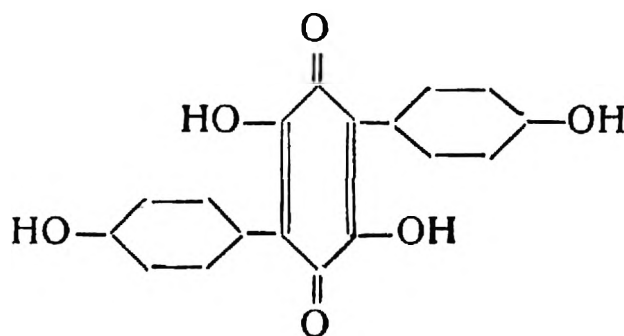
Полное разъяснение строения было дано Кёглем (1926—1928), применившим метод перегонки с цинковой пылью. Здесь, как и при других красителях грибов, Кёгль обнаружил систему из трех фенильных ядер (терфенил):



Кроме того, должно быть упомянуто, что исследования Кёгля и его сотрудников указывают на особенно мастерское владение аналитическими и препаративными микрометодами. Соединение, которое Кёгль нашел идентичным красителю, было уже ранее синтезировано Фихтером (1908).

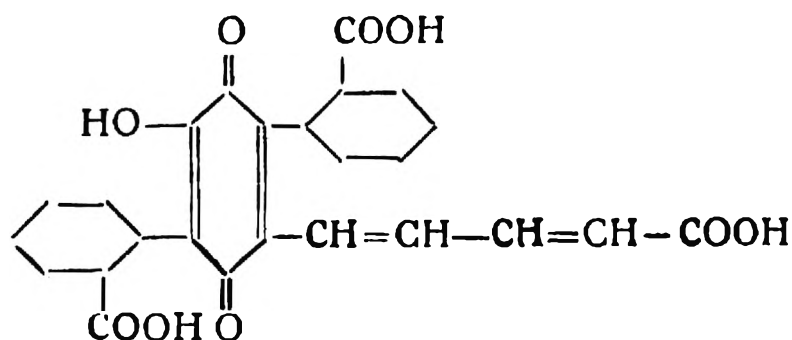
В качестве следующего представителя красящего вещества грибов должно быть названо простое производное полипоровой кислоты, так называемый *атроментин*, строение которого также было выяснено работами Кёгля (1924—1928).

Он представляет собою *n',n'*-диоксиполипоровую кислоту:



и встречается в пеньке гриба *Paxillus Atrotomentosus* Batsch. Он кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты в блестящих бронзирующих листочках и образует желтого цвета тетраацетильное производное с т. пл. 245°, бесцветное гексаацетильное производное с т. пл. 236° и красновато-коричневый тетраметиловый эфир с т. пл. 199°. Первоначально он был получен Тернером (1878—1879), однако его получение из грибов было значительно улучшено Кёглем. Последний осуществил также его синтез, исходя из метилового эфира *n*-метоксифенилуксусной кислоты.

В заключение можно привести третий пример — оранжево-красный краситель мухомора *мускаруфин*. Он имеет формулу:



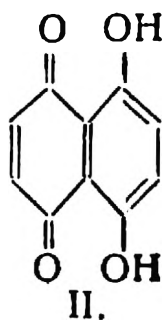
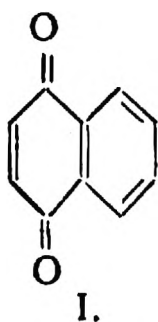
и представляя, таким образом, окситрикарбоновую кислоту с ненасыщенной боковой цепью, дает при перегонке с цинковой пылью также терфенил.

Мускаруфин образует ромбические кристаллы с т. пл. 275,5°, оранжево-желтое моноацетильное производное с т. пл. 197° и, после восстановления, бесцветное триацетильное производное с т. пл. 184°. В грибах мукаруфин, по всей вероятности, находится в виде глюкозида. Впервые он был описан Гриффитсом (1896—1900) и затем Целнером (1906), но строение его было выяснено также Кёглем (1930).

Изученные в недавнее время красители грибов стоят ближе к ализарину, почему они и должны быть изучены вместе с последним.

2. Н а ф т о х и н о н ы

Некоторые красители являются производными нафтохинона (I). Они были открыты в 1890 г. Боном и могут применяться для крашения шерсти по хромовой протраве и для печати по хлопку с ацетатом хрома. Важнейшим красителем этой группы является *нафтазарин*, известный в продаже под названием *ализаринового черного* (также *ализаринового синего-черного* или *ализаринового хромового черного*). Он представляет собою диокси- α -нафтохинон, и его формула (II) была доказана несколько лет назад Димротом (1926—1927):

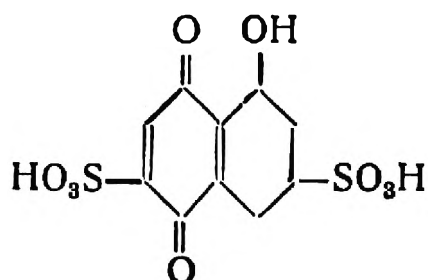


Марка ВР имеет коричнево-черный цвет; в воде растворяется трудно, в спирте легче с красной окраской. Получается

нагреванием сырого динитронафталина, представляющего смесь из 1,5- и 1,8-динитронафталинов, с серой и дымящейся серной кислотой (Ш. № 1130). Впервые нафтазарин был получен в 1861 г. Руссеном, а на возможность применения его бисульфитного соединения для печати по хлопку указал Бон в 1887 г.

Производные нафтазарина, которые время от времени применялись в качестве красителей, больше не имеют никакого технического значения; мало употребляется также и сам ализариновый черный после того, как в продажу были введены более ценные черные красители, производные азотолов.

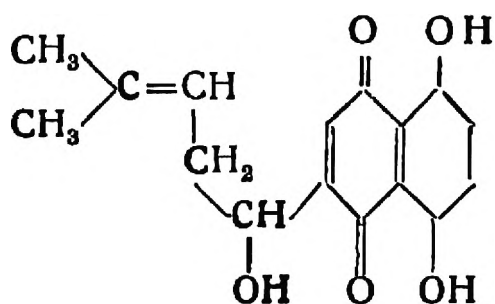
Должно быть еще упомянуто, что прочный коричневый краситель, получаемый окислением на волокне при помощи бихромата хромотроповой кислоты, обладает согласно данным К. Альбрехта (1928) следующим строением:



В качестве хромирующегося красителя, хромотроповая кислота в продаже известна под названием *хромоген I* и имеет вид серовато-белого порошка, легко растворимого в воде с слабой коричневой окраской [Ш. № 1136; Kuzel (1890); способ производства красителя был указан Veske (1891)].

Кроме крашения шерсти он применяется также в микроскопии.

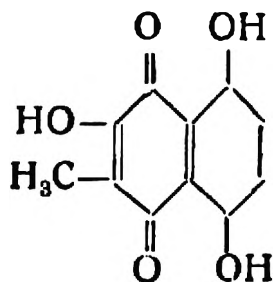
В последнее время на одном из простых производных диоксинафтохинона было сделано интересное наблюдение. Именно, было доказано, что оба оптических антипода одного вещества встречаются в природе. Красный краситель корня алканна *алканнин*, формулы $C_{16}H_{16}O_5$, был определен как вещество, имеющее строение:



Он имеет т. пл. 149° и является оптически активным; плоскость поляризации вращает влево: $[\alpha]_{Cd}^{20} = 170^\circ$ (бензол). Его оптический антипод, встречающийся в корне японской хиконы, называется *хиконином* и имеет т. пл. 147° . (Н. Brockmann и

Н. Roth, 1935; ранее: R. Maulma и С. Kuroda, 1922). Оба красителя дают одинаковые, оптически неактивные, метокси-соединения $C_{17}H_{18}O_5$ с т. пл. 105° , которые сперва считались красителями корня алканны (Н. Raudnitz и Е. Stein, 1934).

В другом природном красителе из Adelaida Hills и широко распространенном *Drosera Whittakeri* также было установлено присутствие скелета оксинафтохинона. Синтезированный Винцом (1935) *красный оксидрозерон* имеет строение 2,5,8-триокси-3-метил-1,4-нафтохинона:



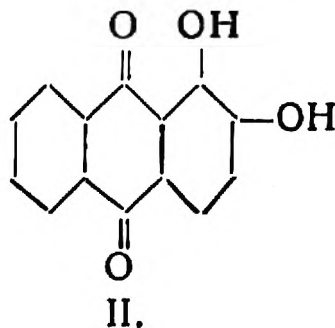
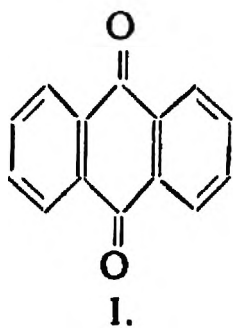
Его т. пл. 193° ; триацетата: т. пл. 153° . Строение *желтого дрозерона* до сих пор в точности еще не установлено.

Однако значительно более распространена среди природных красителей циклическая система типа антрахинона. В последнее время вновь найдено большое количество красящих веществ этого класса (см. ниже и А. Treibs, 1933).

3. ПРОСТЫЕ АНТРАХИНОНЫ

а) Ализарин и его простые производные

Важнейшей хромофорной группировкой в области хинонов является группировка антрахинона (I):



Простые красители этого ряда содержат в качестве ауксохромов, как и большинство хиноидных красителей, группы —ОН. Изучение красителей этой группы началось с выяснения Либерманом и Гребе (1868) строения природного красителя корня крапла. Им удалось синтетически получить ализарин и показать, что он является 1,2-диоксиантрахиноном (II) с т. пл. 289° . В краппе ализарин был найден еще в 1826 г. Колином и Робике; ализарин в краппе находится в виде глюкозида, и в та-

ком виде он был известен под названием рубиэритриновой кислоты. Последняя вероятно представляет собой пентозидо- β -глюкозид ализарина.

Между этим научным открытием первой величины и техническим получением ализарина красного лежит промежуток только в два года. Синтетический продукт вскоре почти полностью вытеснил природное вещество и культивирование краппа быстро пошло на убыль. В настоящее время эта культура не играет более никакой роли.

Ежегодный вывоз этого красителя из Германии составлял сумму в несколько миллионов марок, но в настоящее время он значительно уменьшился. В 1901 г. ализарина красного было вывезено на сумму 16 миллионов марок, а в 1933 г. только на 1,6 миллионов марок. Это падение экспорта объясняется тем, что метод крашения ализарином как протравным красителем, с помощью ализаринового масла, является довольно затруднительным¹.

Его очень красивый, светопрочный и стойкий к поту глиноземный лак получается лишь на тщательно подготовленной хлопчатобумажной ткани. Несмотря на эту трудность, древний Восток имел хорошо разработанные методы крашения краппом, не изменившиеся и до настоящего времени.

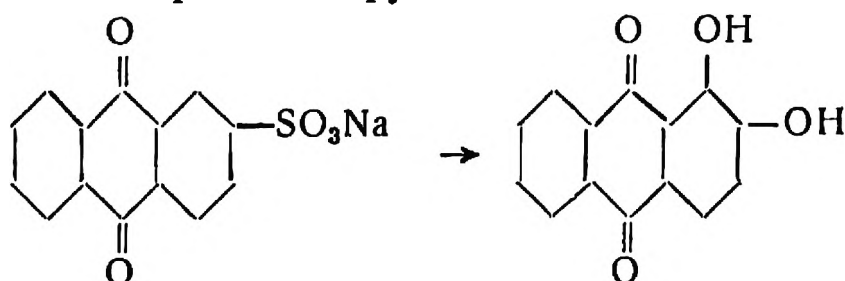
По ранее применявшемуся, так называемому старому, способу ализаринового крашения хлопчатобумажная ткань перед крашением обрабатывалась прогорклым оливковым маслом (турнантовым маслом), которое эмульгировали в растворе поташа. В настоящее время, при новом способе ализаринового крашения, употребляют так называемое ализариновое масло, получаемое обработкой касторового масла концентрированной серной кислотой и последующей нейтрализацией. Частично ализариновое масло заменяется и другими оксисульфокислотами.

Хлопчатобумажная ткань сперва пропитывается ализариновым маслом, затем высушивается и после этого вносится в протравную ванну, содержащую сернокислый или уксуснокислый алюминий. При этом глинозем образует с ализариновым маслом солеобразное соединение. Чтобы сделать эту соль полностью нерастворимой в воде, товар проводят еще через ванны, содержащие суспендированный мел. В заключение красят ализарином с добавкой небольшого количества таннина. Кроме красного глиноземного лака получают также фиолетовый железный лак и хромовый лак, от коричнево-фиолетового до синего цвета. В последнее время ализарин, так же как и дру-

¹ Автор совершенно не учитывает тех изменений, которые произошли в германском экспорте под влиянием мировой войны и капиталистического кризиса 1929 г. *Прим. ред.*

гие аналогичные красители этого класса, вытесняется яркими и очень прочными нерастворимыми азокрасителями.

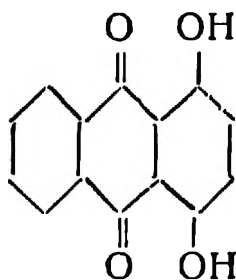
Техническое получение ализарина осуществляется сплавлением, при хорошем размешивании, 2-антрахиносulьфоkислоты с едким натром при добавке окислителя, чаще всего калийной селитры или хлората калия, при 180—200°. При этом одновременно с заменой сульфогруппы на гидроксил вводится еще в положение 1 вторая оксигруппа ¹:



Для смесей ализарина с аналогичными красителями, особенно с триоксиантрахинонами, как *антрапурпурин* (1,2,7-триоксиантрахинон), существуют марки: *ализарин № 2*, *№ 3*, *№ 4*.

Из простых продуктов замещения ализарина, употребляемых в качестве красителей, должны быть упомянуты: *ализариновый оранжевый* (с различными буквенными обозначениями) и *ализариновый красный С* или *СВ*. Первый представляет собой 3-нитроализарин и получается прямым нитрованием ализарина. Последний получается при сульфировании ализарина дымящейся серной кислотой, причем сульфогруппа входит также в положение 3 (продажный краситель представляет собой натриевую соль). Он может служить и протравным красителем для шерсти как по способу хромировочного крашения, так и из кислой ванны, с предварительной обработкой ткани квасцами (Ш. № 1143 и 1145).

Изомерный ализарину краситель — *хинизарин* (1,4-диоксиантрахинон) употребляется как протравной краситель, но чаще



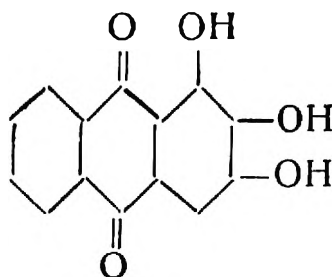
в виде лейкосоединения, применяется в качестве промежуточного продукта для синтеза некоторых ализариновых цветных красителей.

Хинизарин может быть получен при действии на антрахинон серной кислоты в присутствии борной кислоты, смеси азот-

¹ Академиком М. А. Ильинским и А. И. Перельман разработан технический способ получения ализарина непосредственно из антрахинона, минуя стадию сульфирования. *Прим. ред.*

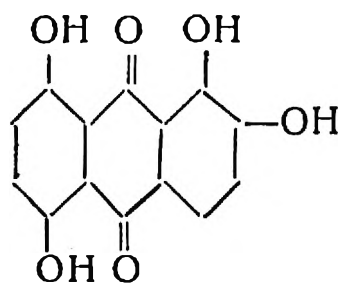
ной кислоты с борной или же ртути. Он может быть также получен действием тех же реагентов на оксиантрахинон или же конденсацией фталевого ангидрида с *n*-хлорфенолом (в присутствии серной и борной кислот) или с гидрохиноном.

Из краппа может быть получен также *пурпурин* (1,2,4-триоксиантрахинон), но важнейшим представителем группы триокс антрахинонов является *антраценовый коричневый*, называемый также *ализариновым коричневым*, являющийся 1,2,3-триоксиантрахиноном (антрагаллол) и имеющий формулу



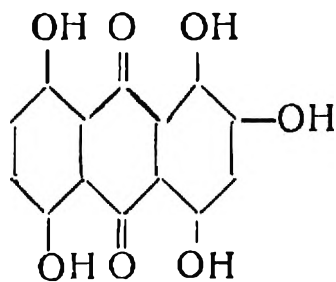
Его т. пл. 310°; возгоняется в виде иголок. Наиболее употребительный способ его получения состоит в совместном нагревании бензойной и галловой кислот в присутствии серной кислоты до 118°. При этом образуется также 1,2,3,5,6, 7-гексаоксиантрахинон (руфигаллол), загрязняющий технический продукт [Ш. № 1156; R. Bohm, 1886; Senberllch, 1877]. Кроме крашения шерсти он применяется и для крашения кожи. Применение этого красителя также сократилось вследствие большого успеха, достигнутого в других классах красителей в области прочности и упрощенного способа крашения. Исчезает постепенно пристрастие и к следующим протравным красителям:

Ализариновый бордо (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон)



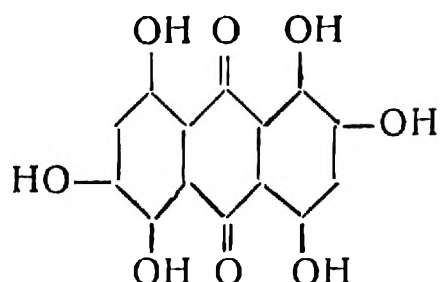
получается окислением ализарина большим избытком крепкого олеума с последующим омылением первоначально образующегося сернокислого эфира [Ш. № 1168; R. E. Schmidt (1890)].

Ализариновый цианин (1,2,4,5,8-пентаоксиантрахинон)



получается окислением ализаринового бордо при помощи перекиси марганца, с последующим восстановлением сернистой кислотой образующегося промежуточного антрадихинона (см. ниже) [Ш. № 1172; R. E. Schmltdt (1890)].

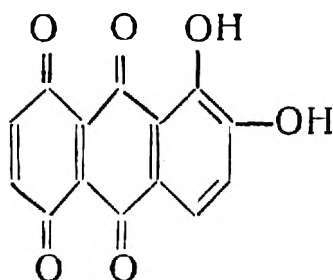
Антраценовый синий (1,2,4,5,6, 8-гексаоксиантрахинон)



получается из 1,5-динитроантрахинона или других производных антрахинона путем обработки высокопроцентной дымящей серной кислотой [Ш. № 1173; R. Bohn 1891)].

Вышеизложенное справедливо также и для многих других производных ализарина.

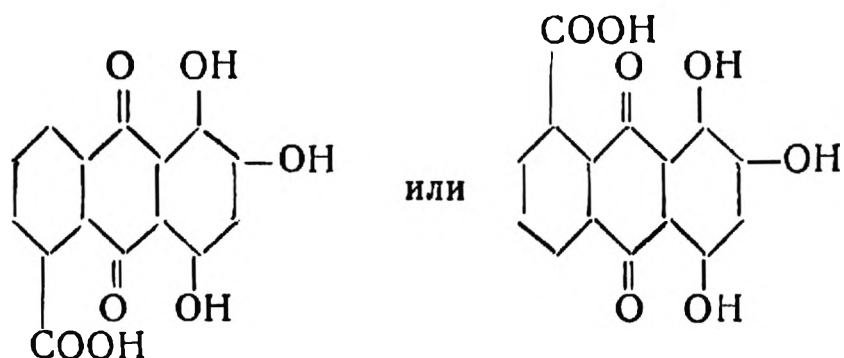
Должно быть также упомянуто, что метод введения OH-группы в производные антрахинона при помощи окисления их дымящей серной кислотой носит название реакции Бона-Шмилта. Особенно характерным для этого способа является добавка борной кислоты, что мы и видели на примере хинизарина. Благодаря образованию борнокислого эфира оксиантрахинона молекула защищена от дальнейшего окисления и вследствие этого является возможность работать при повышенной температуре. Добавка окислителя, как, например, двуокиси марганца, к дымящей серной кислоте ведет к образованию промежуточного продукта, имеющего, повидимому, строение антрадихинона:



б) Другие природные красители антрахинонового ряда

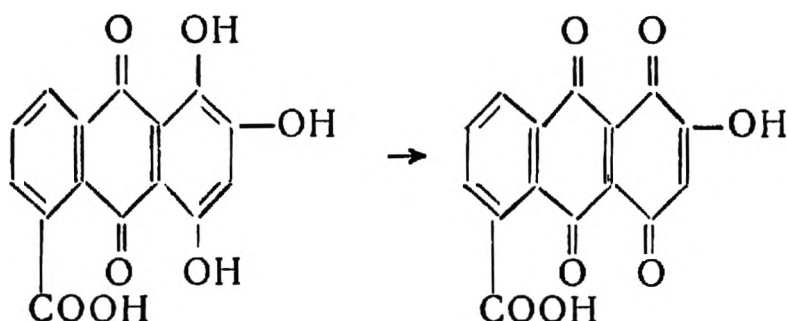
В этом разделе могут быть упомянуты некоторые природные красители, принадлежащие к ряду антрахинона. В последнее время (1934) Р. Кёгль нашел при исследовании грибов из рода *Boletus* желтый краситель, имеющий формулу

триоксиантрахинонкарбоновой кислоты (пурпуринкарбоновой кислоты), который был назван *болетолом*:

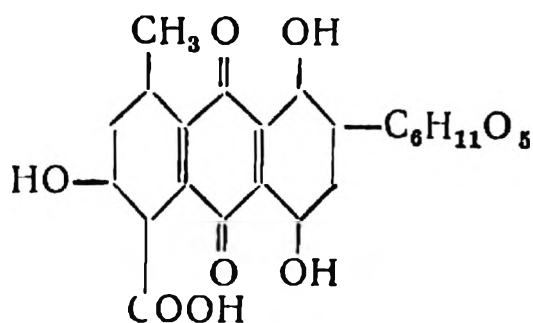


Он был изолирован из грибов *Boletus Satanas* и синтезирован. Представляет собой красные иглы с темп. разложения 275 — 280°. Дает желтого цвета триацетат с т. пл. 300° и при ацетилировании, после восстановления, пентаацетат с т. пл. 246°.

Желтая мясистая часть этого гриба обладает особенностью давать при разрезе или разломе синюю побезалость. Повидимому, в этом случае имеет место пример действия энзима оксидазы, что с химической точки зрения Кёглем объясняется образованием дихинона:

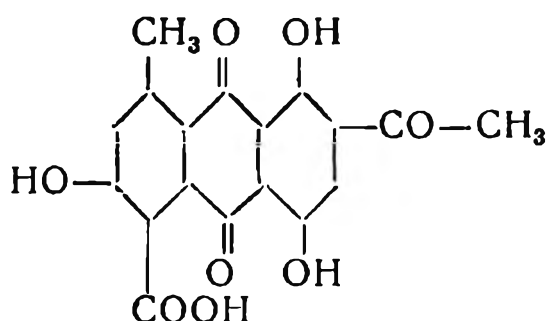


Давно известный и ранее технически применяемый краситель *кошениль* является также карбоновой кислотой полиоксиантрахинона. Он находится в щитовидной тле *Coccus cacti*, которая разводится на кактусовых плантациях Средней Америки и содержит красный краситель, так называемую *карминовую кислоту*. 140 000 насекомых, умерщвленных водяным паром и высушенных, дают 1 кг размолотой кошенили, содержащей 10% красителя. Этот краситель исследовался многими, особенно Либерманом, но строение его было выяснено только в 1920 г. Димротом, который нашел для красителя формулу:



Боковая цепь с 6 С-атомами, обладая 4 способными к ацетилированию ОН-группами и асимметрическим С-атомом (карминовая кислота вращает вправо: $[\alpha]_D = 51,6$), похожа на остаток сахара, но не показывает присутствия глюкозидной связи. Кошениль особенно применялась для крашения по оловянной протраве шерсти и шелка, но теперь вытеснена дешевыми красными азокрасителями (Ш. № 1381).

Другой краситель, выделяемый из насекомых — *кермес*, получаемый из щитовидной тли, живущей на дубах, также не играет более никакого технического значения, после того как его вытеснила еще ранее кошениль. Чистый краситель был назван Димротом *кермесовой кислотой* и по его данным (1910 — 1913) он является ацетильным производным, имеющим следующее строение:

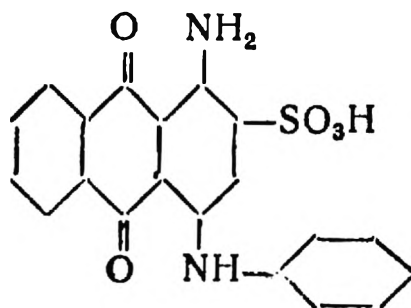


Похожим на кермес является краситель, называемый *лак-дей*, строение которого полностью также пока еще не выяснено. Он тоже происходит от одного из видов щитовидных тлей, при укусе которых деревья выделяют смолистый сок; после освобождения последнего от красного красителя получают ценный шеллак.

в) Аминоантрахиноны

Большая область антрахиноновых красителей наряду с чистыми оксисоединениями содержит также и такие, в которых роль ауксохрома принадлежит аминогруппе. К этой группе принадлежат первые кислые антрахиноновые красители для шерсти, как, например, ализариновый сафироль (см. ниже) (R. E. Schmidt, 1894). В качестве простейшего представителя должен быть прежде всего назван:

Ализариновый сафироль А (ализариновый непосредственно синий А):

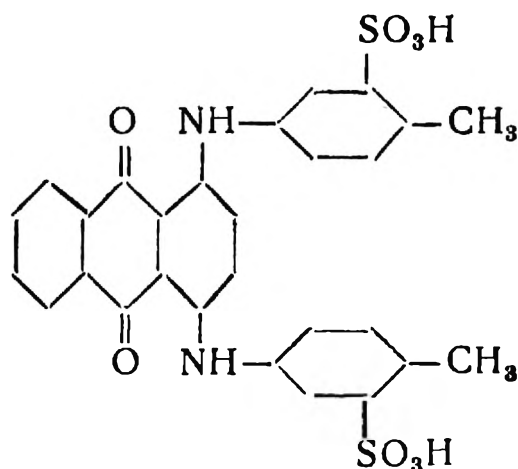


Наряду с этим существуют и другие аналогичные красители, но с иными буквенными обозначениями. Эти красители служат для крашения шерсти и шелка, а также употребляются для крашения ацетатного шелка, мебельных и драпировочных материй и ковровой пряжи (Ш., ч. II, стр. 9 [М], 1924—1925).

В последнее время ализариновый сафироль А был дополнен рядом новых очень чистого оттенка красителей, отличающихся прочностью к щелочам и поту, частично хорошей эгализирующей способностью, прочностью к мытью и морской воде.

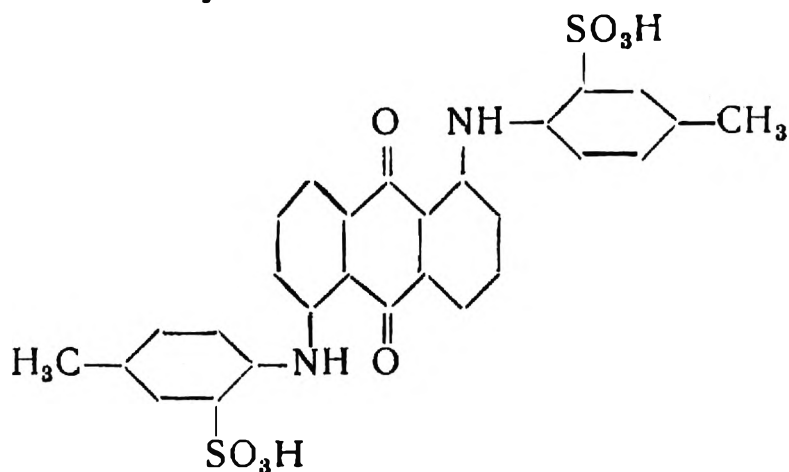
Аналогичное строение имеет большое количество красителей, как, например:

Ализариновый непосредственный зеленый Ж:



получается при взаимодействии *n*-толуидинсульфокислоты и лейкохинизарина в присутствии борной кислоты или из 1,4-диаминоантрахинона (Ш. № 1202 [М], 1909). Он красит шерсть из уксуснокислой ванны в зеленый цвет и способен к последующему хромированию.

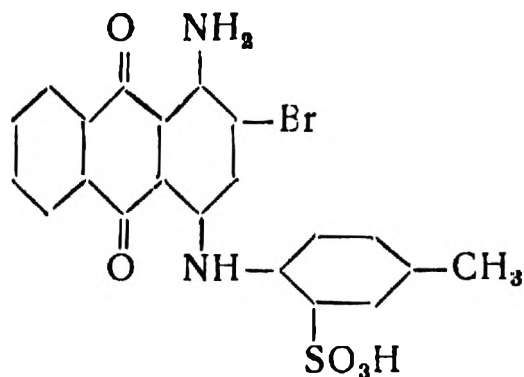
Антрахиноновый фиолетовый:



Для его получения 1,5-динитро- или 1,5-дихлорантрахинон конденсируется с *n*-толуидином, а затем продукт конденсации подвергается сульфированию [Ш. № 1208; O. Bally (1898)].

Представляет собой кислотный хромирующий краситель с очень хорошими прочностями ко всем видам испытаний.

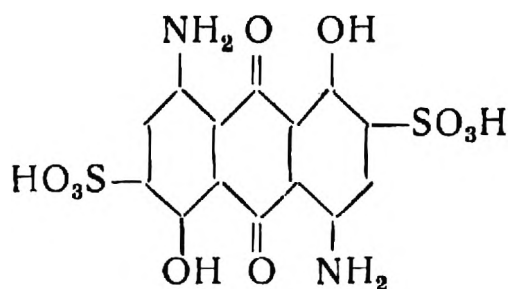
Просто построенные аминокантрахиноны в настоящее время не имеют большого значения, как, например, *ализариновый чисто голубой*:



Этот краситель получается по тому же способу, как и предыдущий, из 1-амино-2,4-дибромантрахинона [Ш. № 1199; Unger (1899)].

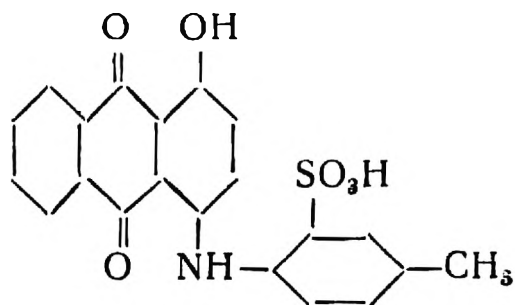
Кроме вышеупомянутых первых красителей этого ряда, в настоящее время большую роль играют красители, которые кроме аминокантрахинона содержат также еще и оксигруппу.

Ализариновый сафироль В:



Этот и аналогичные ему красители получают из диоксиантрахинона, через последовательные реакции сульфирования, нитрования и восстановления [Ш. № 1187; R. E. Schmidt (1897)].

Ализариновый иризол Д или Р:



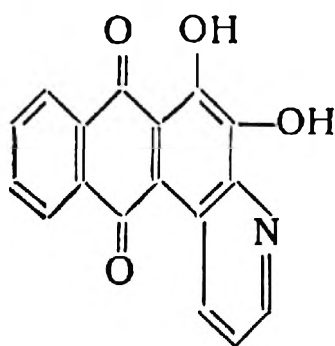
Получение этого красителя осуществляется, аналогично антрахиноновому фиолетовому, из хинизарина, лейкохинизарина или 1-окси-4-галогенантрахинона [Ш. № 1196; R. E. Schmidt (1894)].

Выкраски по шерсти или шелку из кислой или нейтральной ванны имеют живой синевато-фиолетовый цвет; после хромирования — зеленовато-синий.

4. Многоядерные антрахиноны

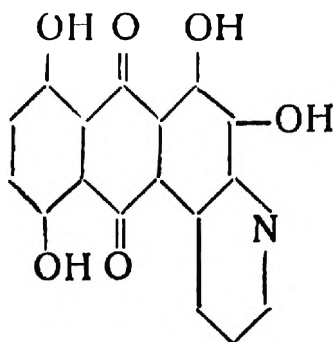
В то время как названные выше аминоантрахиноновые красители содержат атом азота в виде аминогруппы или в виде ациламиногруппы в α -положении ароматического ядра, в других красителях, также производных аминоантрахинона, атом азота стоит в β -положении, входя в состав гетероцикла. Важнейшими представителями этих многоядерных антрахинонов являются индантрен и флавантрен, разбираемые в отделе кубовых красителей (гл. 14). Но сюда же относятся старые красители, которые получают из аминоализарина при помощи хинолинового синтеза Скраупа.

Ализариновый синий (ализарин- β -хинолин):



служит для прочного крашения шерсти и для крашения хлопка по хромовой протраве [Ш. № 1178; Prud'homme (1877); Brunk (1878)]. В виде бисульфитного соединения (марка С) с двумя молями NaHSO_3 применяется для печати по хлопку, причем бисульфит отщепляется водяным паром (стр. 7).

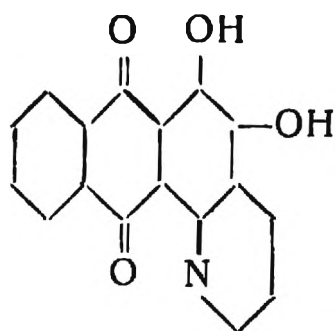
Ализариновый зеленый X, BX:



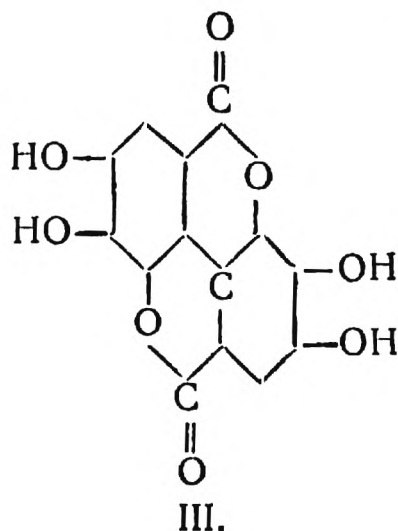
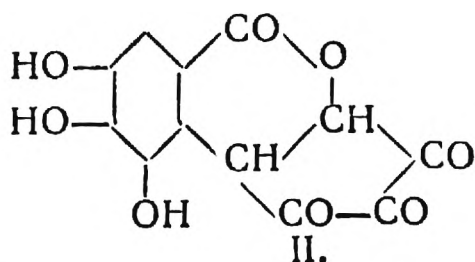
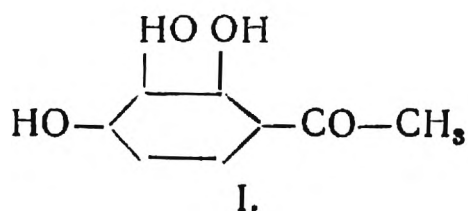
получается из предыдущего путем окисления дымящей серной кислотой и обработкой полученного продукта окисления, так называемого ализаринового сине-зеленого серной кислотой при 120° [Ш. № 1184; К. Bohn (1888)].

Выкраски на шерсти по хромовой протраве имеют синевато-зеленый цвет. Кроме крашения шерсти, хлопка, шелка и печати по хлопку он служит для получения лаков.

Существует также *ализариновый зеленый С* изомерный марке Х, являющийся производным α -аминоантрахинона:



Оксикетонные красители. Простые ализариновые красители, характеризующиеся по своему поведению как протравные красители, в красильном отношении стоят близко к некоторым оксикетонам, упоминаемым здесь кратко, хотя они и теперь имеют еще небольшое практическое значение. Интересно отметить, что уже простое сочетание карбонила и ароматического оксисоединения, как это имеет место, например, в хинонах, достаточно для образования вещества с характером красителей. С другой стороны, ясно, что современные требования к прочности вряд ли могут быть удовлетворены такими красителями, как *ализариновый желтый С* [I] (триоксиацетофенон) или *ализариновый желтый А* (триоксибензофенон). (Ш. № 1126/27). Получаемый из галловой кислоты оксилактоновый краситель *галлофлавин В* (II) уже не применяется (Ш. № 1128):



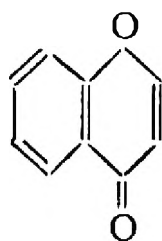
Наконец, сюда же относится один природный краситель, который может быть получен кислотным гидролизом эллаговой

кислоты, которая, в свою очередь, получается из растительных дубильных веществ, как диви-диви, Мугобалан и др. Эллаговая кислота (III), которая в виде желтого красителя для шерсти называется также *ализариновым желтым*, является дилактоном гексаоксидифенилкарбоновой кислоты и получается, как и предыдущий краситель, из галловой кислоты путем окисления персульфатом калия. Ее формула очень сходна с формулой галлофлавина. Они оба имеют строение, стоящее в известной связи к группе красителей — природных хромонов, которые будут разбираться в следующей главе.

ГЛАВА 5

ЕСТЕСТВЕННЫЕ КРАСИТЕЛИ (ПРОИЗВОДНЫЕ ХРОМОНА)

Большое количество естественных красителей производится от хромона (бензо-γ-пирона):



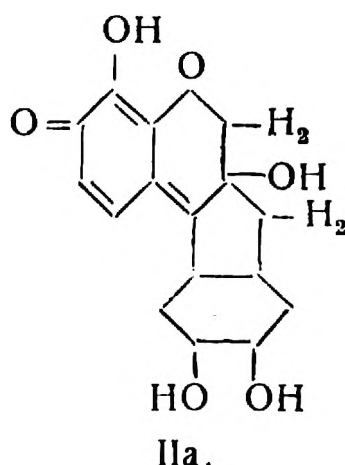
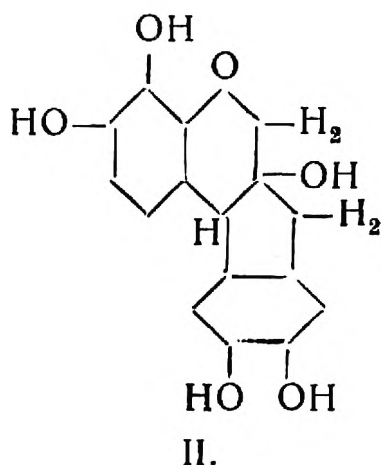
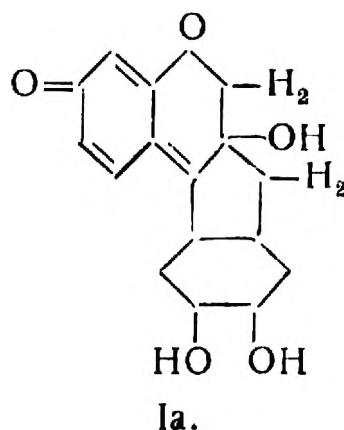
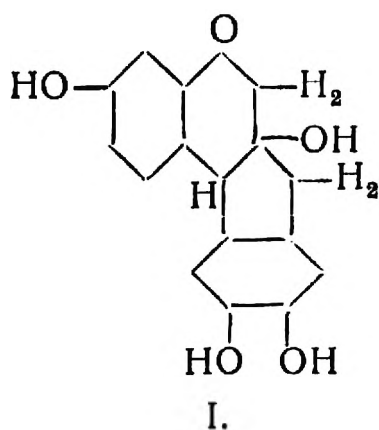
или его окси- и фенильных производных. Применяемые красители синего и красного дерева, флаванолы, которые встречаются либо в свободном виде, либо в форме глюкозидов, могут рассматриваться как производные хромона. К ним близко стоят красители цветов (антоцианы), представляющие собой глюкозиды пирилиевых соединений.

1. КРАСИТЕЛИ КРАСНОГО И КАМПЕШЕВОГО ДЕРЕВА

Экстракт красного дерева (красный сандал) различных американских пород (из Пернамбуки, Бразилии, Лимы и др.) в настоящее время применяется в ситцепечатании лишь в небольшом количестве. Сравнительно более распространен экстракт синего сандала или кампеша (*Haematoxylon campechianum*) в качестве протравного красителя. По хромовой протраве он дает оттенки от сине-черного до черного, по железной протраве — черные, по оловянной — красно-фиолетовые и по глинозему — серо-фиолетовые.

Указанные выше деревья содержат в себе краситель в форме бесцветного лейкосоединения. Красное дерево содержит *бразилин* (I), кампеш — *гематоксилин* (II); оба эти красителя при окислении кислородом воздуха переходят в красные красители, более бедные водородом (на 2 атома): *бразилин* (Ia) и *гематеин* (IIa).

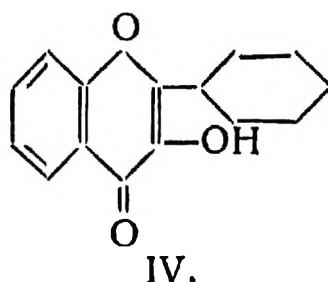
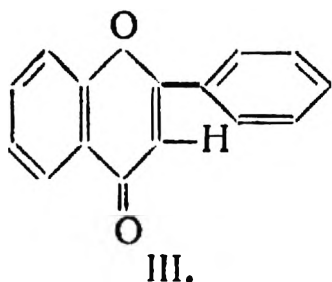
Строение этих соединений широко освещено исследованиями Пфейфера (1904 и 1928—1934) и Перкина (примерно с 1904 по 1908 г.), которые производились после работ Либермана и Бурга (1876), установивших эмпирическую формулу для этих веществ. Как видно из следующей формулы Пфейфера, соединения II и IIa содержат по сравнению с I и Ia на одну группу OH больше. Красители являются хинонами фенольных лейко-соединений:



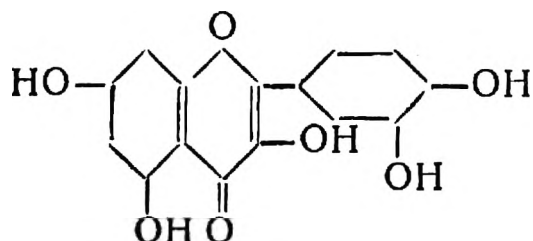
Краситель (I) кристаллизуется с $1\frac{1}{2}$ молекулами кристаллизационной воды, окрашивается на воздухе в красный цвет и имеет горьковато-сладкий вкус. Краситель (Ia) серебристо-серого цвета, в проходящем свете красновато-коричневый. Краситель (II) кристаллизуется с 3 молекулами кристаллизационной воды, плавится между 100 и 120° и имеет сладкий вкус. Краситель (IIa) образует красновато-коричневые микроскопические кристаллы с зеленовато-желтым металлическим блеском.

2. ФЛАВОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В качестве флавонов принято называть 2-фенилхромоны (III), от которых производятся флавоноло-3-окси-2-фенилхромоны (IV):

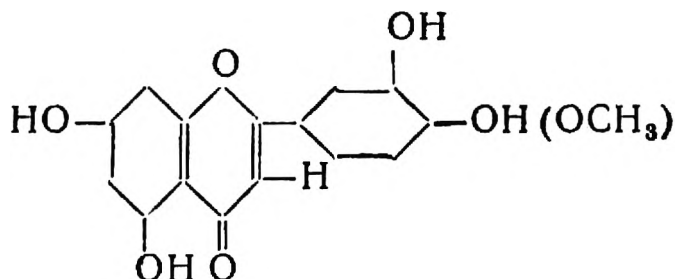


Выяснению их строения мы обязаны прежде всего работам Костанецкого и А. Перкина, которые их получили сравнительно несложным путем. Важнейший естественный флавоноловый краситель *кверцетин* встречается в виде глюкозида в коре американского дуба:



Он образует желтые кристаллы с т. пл. 317° и широко распространен в природе. Например, он встречается в цветах, особенно в лакфиоли и анютиных глазках, в виноградных листьях, хмеле и чае. Размолотая дубовая кора применяется еще и в настоящее время для крашения шелка и шерсти.

Соответствующий флавонол *лутеолин*, из цветов резеды, применялся еще в древние времена как оранжевый краситель по глиноземной протраве:



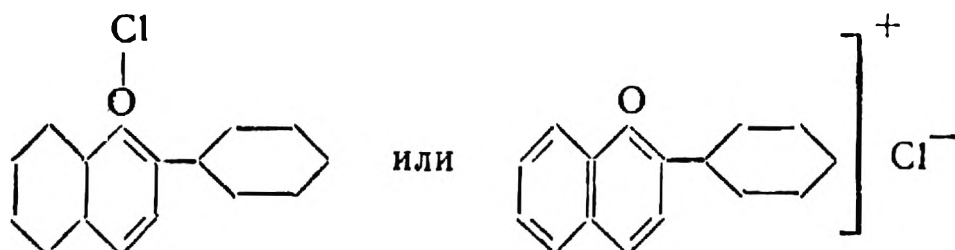
Он имеет т. пл. 330° . Встречается также в наперстянке и красильном дроке и в виде 4-метилового эфира в петрушке. Изомерным кверцетину является *морин*, краситель желтого дерева, с т. пл. 290° .

От изофлавонона также производятся некоторые естественные красители, от рассмотрения которых за неимением места мы должны отказаться.

3. Обзор глюкозидных красителей цветов (Антоцианы)

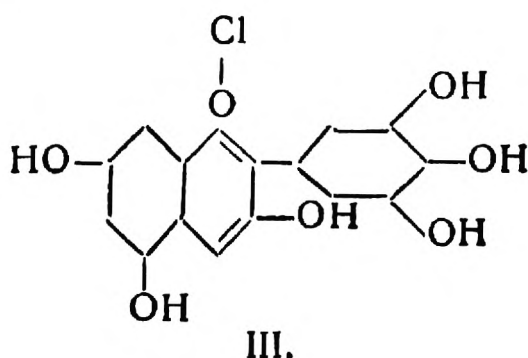
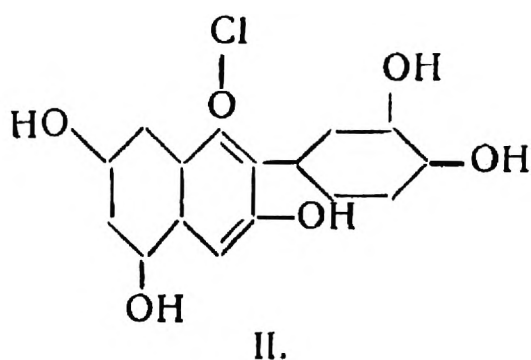
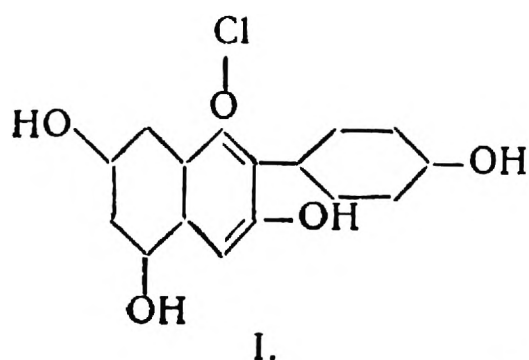
Названные желтые красители стоят близко к большинству синих и красных красителей цветов и ягод, которые были исследованы Вильштеттером (1905—1914), Робинзоном и Кар-
рером.

Антоцианы являются глюкозидами, связанными большей частью с глюкозой в качестве остатка сахара; кипячением с кислотами, при действии фермента, например агликона, дают соединения, носящие общее название *антоцианидинов*. Получаемые из них при помощи соляной кислоты цианидинхлориды представляют собой соли пирилия, т. е. соединения типа



В основе этого 2-фенилфенопирилиевого катиона лежит координационно ненасыщенный (трехвалентный) атом кислорода (в оксониевой форме), входящий в состав цикла. Теоретические обоснования оксониевых соединений созданы, главным образом, работами Байера, Декера, Кермана и Арндта.

Антоцианы большей частью производятся от одного из следующих трех цианидинов, которые в положении 3, 5 и 7 имеют фенильные остатки с оксигруппами: *пеларгонидинхлорид* (4'-окси) (I), *цианидинхлорид* (3',4'-диокси) (II) и *дельфинидинхлорид* (3',4',5'-триокси) (III):



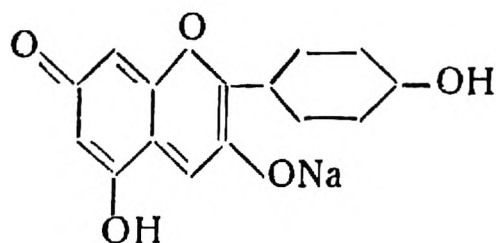
При щелочном сплавлении они распадаются и образуют одно вещество с фенольным характером и другое — кислотного характера. Так, например, (I) дает флороглюцин и *п*-оксибензойную кислоту, (III) дает галловую кислоту. Они могут быть синтезированы различными способами, например при взаимодействии гриньяровских соединений ароматического ряда с метоксилированными кумаринами, а также путем конденсации *о*-оксибензальдегида с производными ацетофенона.

В последнее время были еще констатированы другие антоцианидины, как *сирингидин* (деметиловый эфир дельфинидина-3,5), *хирсутидин* (сирингидин-7-метиловый эфир), также *геснеридин* (в котором отсутствует 3-оксигруппа пеларгонидина) и некоторые другие, например *бетанин* (с аминогруппой).

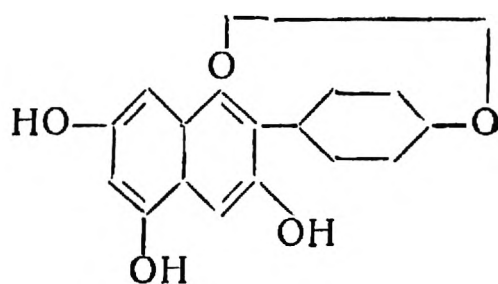
Эти антоцианидины, с одной стороны, могут быть получены из флавонолов (например цианидинхлорид из кверцетина), с другой стороны, они могут быть переведены в дубильные вещества, например цианидинхлорид в эпикатехин. Таким образом, три важные группы растительных веществ химически связаны друг с другом.

Особенно интересно, что окраска антоцианов, которая зависит также от числа и положения оксигрупп, определяется кислотностью или щелочностью клеточного сока. В природе часто находят одинаковые антоцианы, но с различной окраской: красной, фиолетовой или синей.

Красные формы вероятно являются оксониевыми солями, синие — щелочными, фиолетовые — „внутренними оксониевыми солями“ или ангидрооснованиями, примерно отвечающими формулам (I), (Ia) и (Iб) для пеларгонидина. К этому надо еще заметить, что подобное преобразование формулы может быть произведено также и за счет других имеющихся в красителе оксигрупп (например 4' вместо 7).



Ia.
синий



Iб.
фиолетовый

Другие изменения окраски могут произойти благодаря смешению различных антоцианов и их соединению с дубильными веществами.

О нахождении некоторых антоцианов в природе можно указать следующие данные:

3-моноголюкозид соединения (I) находится в однолетних астрах, 3-галактозид является красителем лесных ягод, диглюкозид найден в пеларгонии и оранжевой далии. Красителем красной розы и синих васильков является 3,5-диглюкозид соединения (II); он же встречается в красных маках и кактусовой далии. От соединения (II) производится также хризантемин, находящийся в многолетних астрах, представляющий собой 3-глюкозид, а также галактозид, содержащийся в бруснике, глюкогогалактозид черных вишен и глюкорамнозид, находящийся в сливах. Наконец, глюкозиды (III) встречаются, например, в анютиных глазках и вике, а мальвин, находящийся в мальве, является синрингидиндиглюкозидом.

Последние работы Робинсона посвящены, главным образом, выяснению положения сахарных остатков. В крашении антоцианы не играют никакой роли. Как протравные красители, аналогичные простым хинонам, они относятся к предыдущему разделу.

ГЛАВА 6

ХИНОННЫЙ ПРИНЦИП И КООРДИНАЦИОННО НЕНАСЫЩЕННАЯ ИОНОИДНАЯ ГРУППИРОВКА

Цветность исключительно важной группы азокрасителей, а также красителей, являющихся производными хинона (гл. 3—5), достаточно хорошо объясняется представлениями Витта, согласно которым свойства красителя связаны с наличием в молекуле хромофора и одновременного присутствия ауксохромных групп. Однако для лучшего понимания строения только что разобранных хромоновых красителей уже недостаточно одного только классического учения о структуре химических соединений.

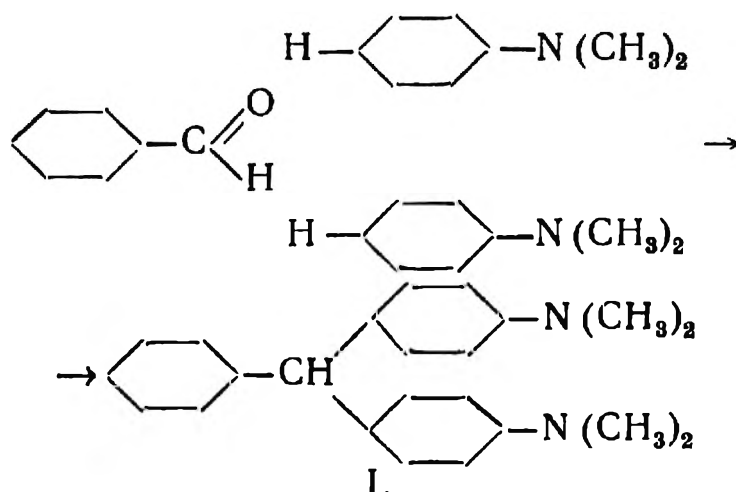
В дальнейшем нами будут разобраны еще некоторые группы красителей, в строении которых нелегко разобраться, если придерживаться только хромофорно-ауксохромной теории Витта. Однако если выйти за пределы теории Витта, то удастся все группы красителей, изучаемых в гл. 7—12, подвести под один общий принцип строения. Последний может быть понят на примере простых трифенилметановых красителей (гл. 7). Полученные в этом случае представления смогут быть применены и для других классов красителей.

ГЛАВА 7

ПРОСТЫЕ ДИ- И ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ¹

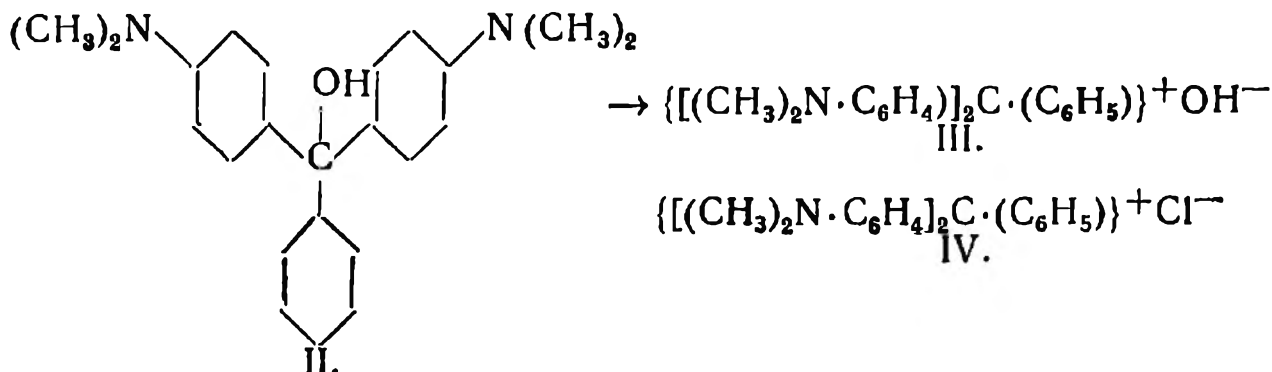
Связь между свойствами красителя и строением его молекулы наиболее ясна тогда, когда представляешь себе пути, ведущие к образованию триарилметановых красителей. Для примера рассмотрим образование малахитового зеленого.

При взаимодействии бензальдегида с диметиланилином в присутствии водуотнимающих веществ (лучше всего для этой цели брать хлористый цинк ²) происходит конденсация одного моля альдегида с двумя молями амина, приводящая к образованию бесцветного лейкосоединения малахитового зеленого (I):



Это лейкосоединение исключительно легко окисляется (во влажном состоянии уже кислородом воздуха) и особенно легко в присутствии кислот.

В окислительном процессе принимает участие метановый углерод, что приводит к образованию соответствующего карбинола (II), который обнаруживает свойства сильного основания. Это заставляет признать образовавшуюся в результате окисления OH-группу в качестве ионогенно отщепленного аниона. Соединение III, которое можно считать основанием красителя, с кислотами образует краситель (IV); при этом происходит замена OH-иона на любой анион, например:



¹ Они часто называются также ди- и трифенилметановые.

² В технике конденсацию ведут в присутствии соляной или серной кислоты. *Прим. ред.*

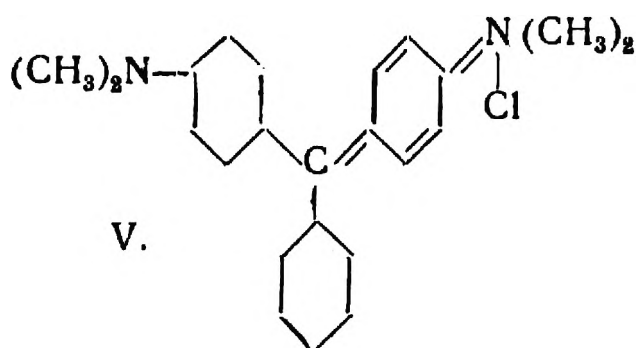
Подтверждение тому, что при окислении трифенилметанового производного образуется не только бесцветный карбинол II, но наступает также и ионизация, мы находим в факте, что гексафенилэтан также не является устойчивым и распадается на радикалы трифенилметила:



Этот распад сопровождается также появлением цвета, но образовавшиеся радикалы создают значительно более слабую и менее глубокую окраску, чем образование красителя, сопровождающееся ионизацией I \rightarrow IV.

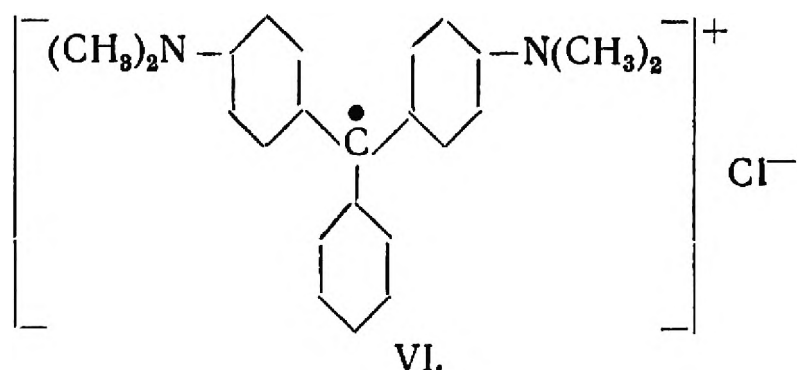
Независимо от того, рассматривают ли в качестве причины ионизации особое расположение молекулы в пространстве или же сильно отрицательный характер фенильного ядра или, наконец, особое распределение электронов, в каждом случае необходимо определить, как следует изображать катион трифенилметанового красителя.

★ С одной стороны, не потеряла своего значения при изучении строения красителя прежняя хиноидная теория, согласно которой причина окраски заключается в распределении валентности в одном из ядер по типу хинона (см. формулу V):



С другой стороны, благодаря работам Байера, Декера, Вернера, Пфейфера, Кермана, Измаильского, Дильтея, Вицингера удалось прийти к ряду других формул, в большей степени отражающих свойства красителей изучаемых групп, нежели старая хиноидная теория. Например, согласно хромофорной теории Дильтея цветность зависит от того, что углерод, обладающий координационным числом 4, проявляет лишь 3 координационных валентности, откуда следует, что в этом классе красителей он координационно не насыщен. В качестве второй причины, ведущей к усилению цветности, является ионоидное состояние, в отсутствии которого понятие о координационно ненасыщенных атомах потеряло бы свое значение. Хотя способ выражения (VI), предложенный Дильтеем, который отмечает точкой координационно ненасыщенный атом, не получил

общего признания, но зато он дает отчетливое представление о состоянии катиона, являющегося причиной цветности.

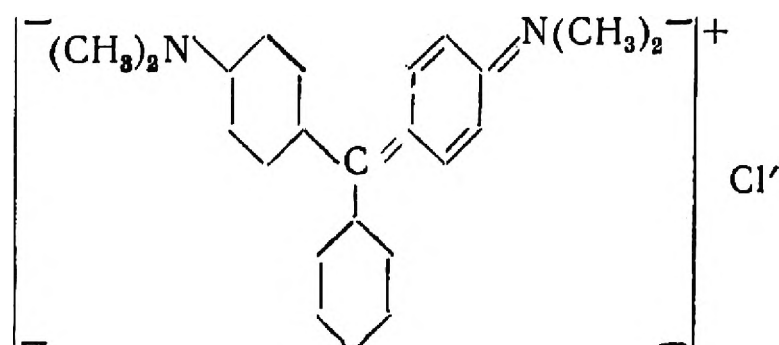


Существуют ли в отдельных случаях чистые карбониевые соли (как необходимо называть эти соли красителей по Байеру; Гантш, Дильгей, Вицингер называют эти соли карбониевыми, В. А. Измаильский — хромониевыми) или же атом азота находится в аммониевой форме, до сих пор не удалось окончательно выяснить. Поэтому в дальнейшем солям этих красителей будет приписываться преимущественно хиноидная формула (формула V), а в редких случаях — формула строения с координационно ненасыщенным центральным атомом (формула VI)¹. ★

Щелочной обработкой соли красителя можно получить карбонильное основание, которое является бесцветным, как этого требует формула (II) на стр. 80.

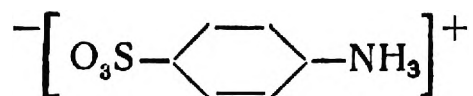
Когда основные красители, примером которых является малахитовый зеленый, переводятся сульфированием в кислотные красители, годные для крашения шерсти, то сульфогруппы могут быть нейтрализованы щелочами, чаще всего щелочными или щелочноземельными металлами, а у красителей типа патентованного голубого — кальцием. Нейтрализация может наступить также и за счет образования „внутренней соли“ (между катио-

¹ Шиман придерживается несколько иного способа изображения формулы красителей: он пытается совместить в одной и той же формуле и свойства комплексной соли по Вернеру. Таким образом, малахитовый зеленый изображается формулой:



Прим. ред.

ном красителя и содержащейся в нем сульфогруппой), как, например, в формуле сульфаниловой кислоты:



или для бетаина (по Пфейферу). При этом должно быть еще установлено, происходит ли эта нейтрализация внутри самой молекулы или же между двумя соседними молекулами. При этом уместно название „двуполярный ион“ или „диполь“.

После этих предварительных замечаний нижеприводимые формулы должны быть понятны. В большинстве случаев они дают ясное и полное представление о поведении соединения.

Трифенилметановые красители являются старейшей группой искусственных красителей. Так, сюда относится старейший и поныне применяемый краситель фуксин, открытый в 1858 г. Вергэном, принадлежащий к классу основных трифенилметановых красителей. Последние образуют исключительно яркие и чистые оттенки, почему они и сохранили в общем свое значение до сих пор, хотя и причисляются к несветопрочным продуктам среди синтетических красителей. Их яркие оттенки только в последнее время достигнуты более прочными красителями других классов; однако получение основных красителей во многих случаях обходится дешевле.

Как следует из дальнейшей химической классификации, триарилметановые красители содержат как NH_2 -группы, так и разнообразные вторичные и третичные аминогруппы: NHR и NRR , так и оксигруппы. Простые дифенилметановые красители известны лишь с аминогруппами. Другие встречающиеся заместители были упомянуты ранее при азокрасителях, именно COOH и SO_3H ; как и там, они производят здесь такое же действие: сообщают растворимость и кислотный или протравный характер (последний в случае соседства группы COOH с группой $-\text{OH}$). Необходимо упомянуть, что группа SO_3H , стоящая в *o*-положении к метановому углероду, как правило, повышает прочность к щелочам.

С колористической точки зрения к главной группе *основных красителей* (к которой принадлежат также немногие представители дифенилметанового ряда) причисляются спирторастворимые красители, которые частично представляют не растворимые в воде основания красителей, соли которых растворимы. Последние играют значительную роль для окраски масел, жиров и лаков.

Хотя основные красители непосредственно извлекаются из растворов шерстью и шелком, но тем не менее они не имеют

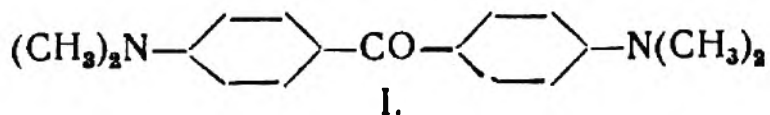
никакого значения в качестве красителей для шерсти. Хлопок окрашивается ими по танниновой или катаноловой протраве. Кислотные красители получают путем введения в молекулу основного красителя сульфогрупп. Сюда относятся, например, красители, известные под названиями кислотных фиолетовых, синих для шерсти, патентованных голубых, а также и нафталиновый зеленый; они могут применяться для шерсти, как и кислотные азокрасители, и дополняют их в оттенках, долгое время отсутствующих в области азокрасителей. В то время как дифенилметановые основные красители дают желтые выкраски, у триарилметановых типичными цветами являются красный, фиолетовый, синий, зеленый.

Насчитываемые у триарилметановых красителей многообразные соединения, которые объединяют обычно под названием ксантеновые красители, будут разобраны в заключение на примере простых окситрифенилметанов. Их изучение облегчает понимание акридиновых красителей, которые приводят в свою очередь к различным азинам.

Ниже дана наглядная картина связи между строением и окраской для простых ди- и трифенилметановых красителей и дана химическая классификация обширного класса ди- и триарилметановых красителей.

а) Дифенилметановые красители, аурямины

Они, как было уже упомянуто, имеют желтый цвет и могут быть получены взаимодействием *n, n'*-тетраметилдиаминобензофенона (кетона Михлера) с хлористым аммонием и хлористым цинком. Кетон Михлера (I)



кристаллизующийся в виде желтых листочков с т. пл. 174°, является одним из важных исходных материалов для красителей этого класса. Он получается действием фосгена на диметиланилин с последующим нагреванием при 110° в автоклаве, во время которого образующийся в качестве промежуточного продукта *n*-диметиламинобензоилхлорид конденсируется со второй молекулой диметиланилина. Соответствующий кетону Михлера тиокетон, который может быть получен нагреванием *n, n'*-тетраметилдиаминодифенилметана с серой действием сухого газообразного аммиака, под давлением $\frac{1}{4}$ атмосферы, также может быть превращен в аурамин.

Строение и цвет простых основных ди- и трифенилметанов

Аурамин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}_2\text{Cl} \end{array}$	желтый
Фуксин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	красно-фиолетовый
Метиловый фиолетовый	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	синевато-красно-фиоле- товый
Кристаллический фиоле- товый	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	сине-фиолетовый
Метиловый фиоле- товый 6Б	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	синевато-фиолетовый
Анилиновый-синий	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	синий
Малахитовый зеленый	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	зеленый
Основной ярко зеленый	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{SO}_4\text{H} \end{array}$	синевато-зеленый
Основной бирюзовый	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	сине-зеленый

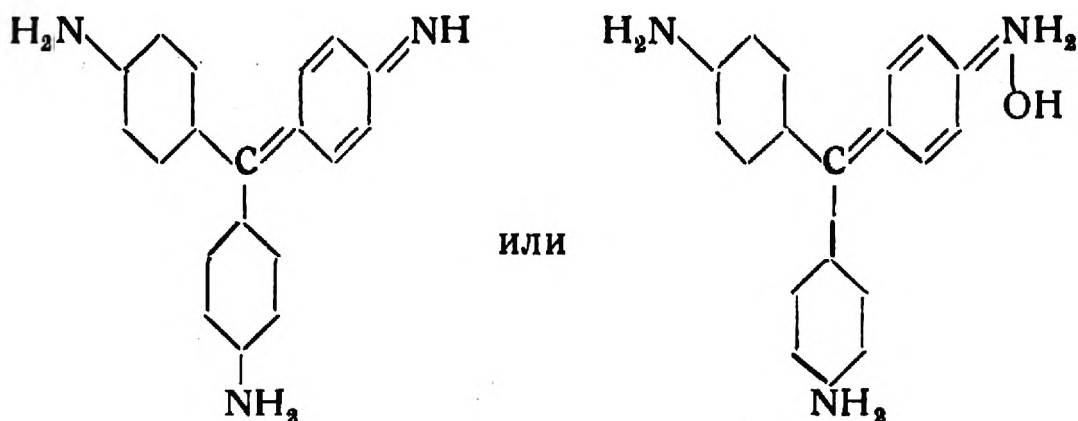
б) Диаминотриарилметаны

К ним принадлежат: упомянутый выше малахитовый зеленый и другие *зеленые* и *синие* красители. В большинстве случаев

их получают конденсацией бензальдегида или продуктов его замещения с диалкил- или аралкиланилинами (например с бензиланилином).

в) Триаминотриарилметаны

Их получают окислением смеси анилинов с толуидинами при помощи так называемой фуксиновой плавки. Они производятся от основания парафуксина, которое называют розанилином:



Обе эти формулы находятся друг к другу в таком же отношении, как ангидрооснование (слева) к гидрату основания, т. е. как NH_3 относится к NH_4OH или CaO к $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Когда аминогруппы (в *п*-положении) являются незамещенными, то мы имеем красные красители, когда же они алкилированы, то окраска переходит в *фиолетовую*; при фенилированных аминогруппах окраска *синяя* (см. таблицу на стр. 85).

г) Аминоокситриарилметаны

В них два арильных остатка имеют по аминогруппе, а третий группу OH . Их получают конденсацией кетона Михлера с фенолом или нафтолом, или же конденсацией оксибензальдегида с вторичными алкиланилинами. Они обладают *фиолетовым* или *синим* цветом.

д) Окситриарилметаны

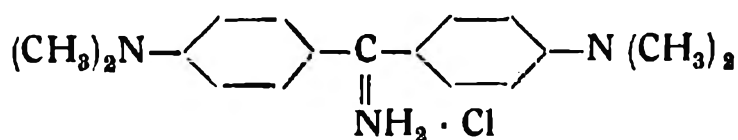
В них два или все три арильных ядра имеют OH -группы и одно из них обладает хиноидной формулой. Представляя собой настоящие хиноны, они являются светлыми красителями от *желтого* до *желто-коричневого* цвета. К щелочам в качестве фенолов они относятся как кислоты и появляющиеся в таком случае ди- или триарилметановые анионы обуславливают цвет от *красного* до *сине-красного*.

Кроме нагревания фенолов с щавелевой и серной кислотами их можно также получить конденсацией бензальдегида с фенолами (соответственно б) или формальдегида с фенолами, например, с салициловой кислотой и, наконец, путем диазотирования и кипячения диазораствора соответствующего аминоктриарилметана.

Сюда же принадлежат простые фталеины, продукты конденсации фталевой кислоты или ее ангидрида с фенолами. Они будут разобраны в главе о ксантеновых красителях.

В качестве примеров этих групп приведем:

1. Аурамин



желтый порошок цвета серы, трудно растворимый в холодной воде, но легко в теплой или подкисленной воде с светложелтой окраской; водой, нагретой выше 60°, разлагается с образованием начального кетона Михлера. О получении см. выше [Ш. № 752; Caro и Kern (1833); Walter (1887); Sandmeyer (1889)].

Кроме получения смесовых красителей — зеленого и красного цвета для таннированного хлопка — он в больших количествах употребляется для крашения бумаги, кожи, полущелка, джута, кокосовых волокон, а также для искусственного шелка, для получения лаковых красителей, для фотографических желтых стекол и, в виде основания, для окраски жиров и масел. В ситцепечатании не применяется.

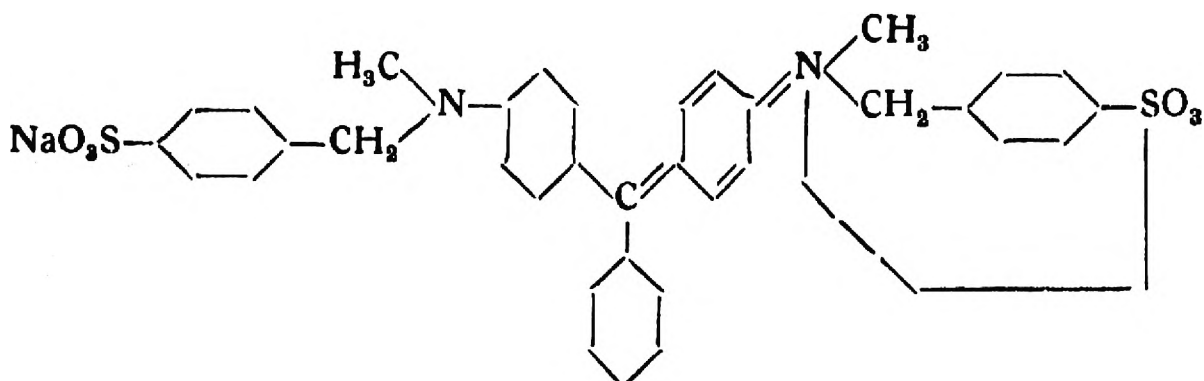
Аурамин Ж получают соответственно из N-метил-о-толуидина. Он содержит по одной метильной группе в о-положении к NHCH_3 [Ш. № 753].

2. Малахитовый зеленый (и многие другие обозначения, например марка Б), представляет собой двойную соль с хлористым цинком. Ново-зеленый викторий является оксалатом (формулу см. на стр. 83). Представляет собой листочки с металлическим блеском [Ш. № 754; O. Fischer (1877); O. Döbner (1878)]. Служит для крашения и печатания таннированного хлопка и шелка, а также для крашения джута, льна, кокоса, бумаги, моха, соломы, дерева и искусственного шелка, в частности, ацетатного шелка и, наконец, применяется для производства чернил и лаковых красителей. Светопрочность и прочность к хлору и щелочам — плохая.

Основной бирюзовый содержит в фенильном ядре одну метильную и одну нитрогруппу [Ш. № 757; Runkel (1891)].

Основной ярко зеленый является соответствующим малахитовому зеленому—тетраэтилсульфатом [Ш. № 760; Blindschelder и Busch (1879)].

Гвинейский зеленый (внутренняя сернокислая соль):



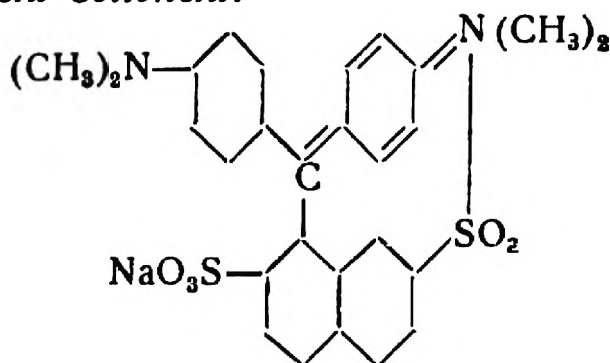
Синтез протекает аналогично образованию малахитового зеленого, т. е. окислением двуокисью свинца лейкосоединения, получаемого конденсацией бензальдегида с этилбензиланилин-сульфокислотой [Ш. № 763; G. Schulz и E. Streng (1883)].

Красит шерсть и шелк в кислой ванне, хорошо эгализирует. Применяется также для полушерсти и полушелка, для джута и окраски кинофильм.

Кислотный зеленый СФ. В нем вместо двух метильных групп находятся две этильных группы и вместо двух сульфогрупп три сульфогруппы [Ш. № 765; Köhler (1879)].

Патентованный зеленый В. Незамещенное фенильное ядро (бензальдегидное) имеет в *o*-положении к центральному углероду атом хлора [Ш. № 767. [tM] (1889)].

Нафталиновый зеленый:

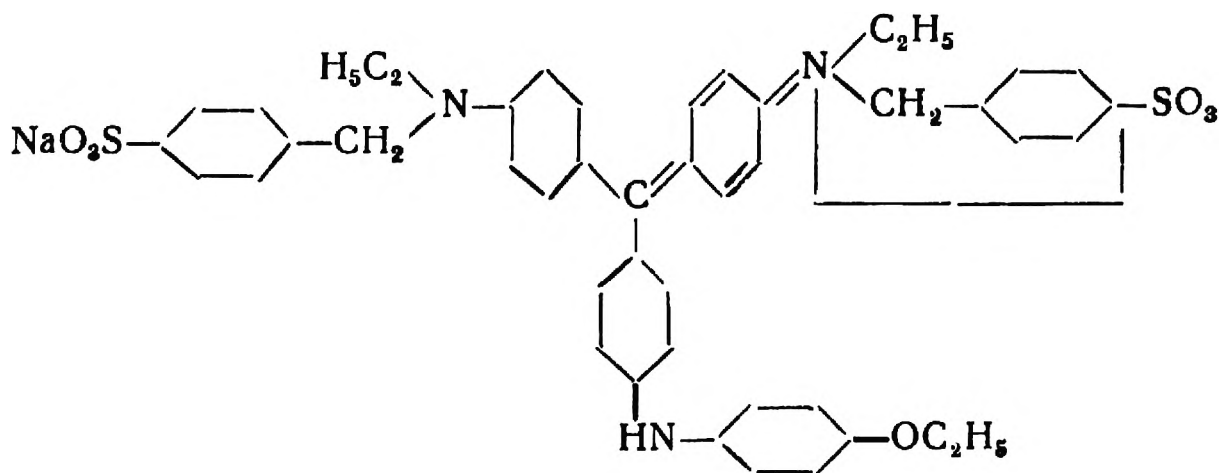


представляет собой коричневый порошок, растворимый в воде с сине-зеленой окраской. Получение может быть осуществлено трояким способом. По первому способу соответствующий кетону Михлера тетраметилдиаминобензгидрол конденсируется с нафталином, хлорнафталином и затем сульфируется, окисляется и переводится в натриевую соль. По второму способу конденсация проводится с нафталиндисульфокислотой; по третьему, *n*-диметиламинобензальдегид конденсируется с диметиланилином и нафталином, затем сульфируется и окисляется [Ш. № 777; A. Hermann (1899)]. Другие марки нафталинового зеленого

также содержат иные алкильные группы и изомерные сульфокислоты. Этилированные соединения по сравнению с метильными производными обладают более выраженным желтым цветом. Они служат для окраски пряжи, штучного товара, шляп, а также для искусственной шерсти и кожи. Их бариевые соли употребляются в качестве типографских и литографских красок. Прочности умеренные; светопрочность же оставляет желать и здесь лучшего. В настоящее время в полиграфии они вытесняются фаналевыми лаками (стр. 98).

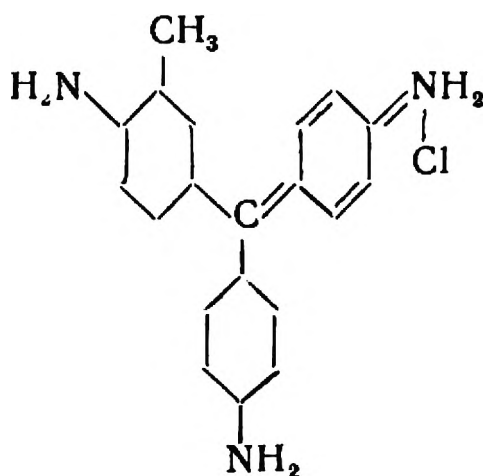
Особого успеха в светопрочности можно достичь введением в такой зеленый кислотный краситель группы алкоксидифениламина. Например, от кислотного зеленого СФ производится:

Яркий индоцианин 6Б:



получается конденсацией 4-(4'-этоксанилино)-бензальдегида с этилбензиланилином; продукт конденсации сульфируется и после этого окисляется [Ш. доп. т. 1, № 775а [By], 1914, 1916 (1927)]. Замечательна его высокая прочность к действию морской воды; крашение им производят в уксуснокислой или нейтральной ванне, а также при добавке хромовых солей.

3. *Фуксин:*



большой частью представляет собой неиндивидуальное вещество и содержит, например, парафуксин (см. ниже). Получение

его путем „фуксиновой плавки“ может быть осуществлено двумя способами:

1. По *нитробензольному способу* смесь анилина, *о*- и *п*-толуидинов, а равно их солянокислых солей нагревается при 160—180° в присутствии хлористого цинка и небольшого количества железа с нитробензолом или смесью нитробензола с нитротолуолом.

2. По *мышьяковому способу* нагревают смесь анилина и обоих вышеназванных толуидинов с мышьяковой кислотой (в качестве окислителя) до 180—190° (Ш. № 780).

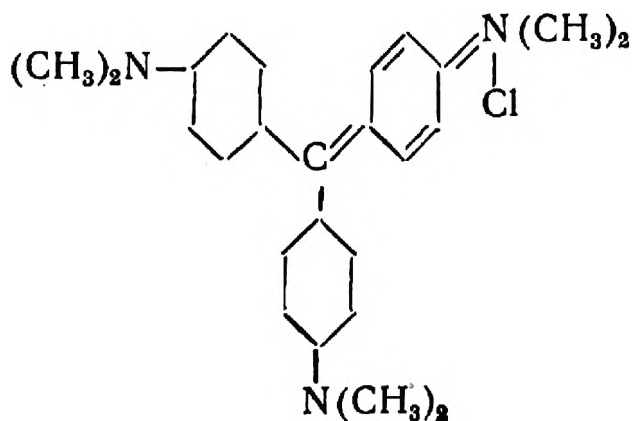
Впервые он был получен в 1856 г. Натансоном. Из анилина и четыреххлористого углерода его получил А. В. Гофман (1858). Мышьяковый способ был предложен в 1860 г. Медлок и Никольсоном (1860), а нитробензольный — Лораном (1861) и Купье (1869).

Парафуксин, представляющий собой вещество основного характера, не обладающее метильной группой, был исключительно тщательно обследован. В настоящее время он служит лишь промежуточным продуктом, особенно для получения анилинового синего. При действии сернистой кислоты парафуксин образует бесцветную легко растворимую фуксинсернистую кислоту, приобретающую при действии альдегидов красную окраску.

Новый фуксин — в каждом фенильном ядре имеет по метильной группе (Ш. № 782).

Фуксин С — в каждом ядре фуксина обладает сульфогруппой, расположенной в *о*-положении к аминогруппе. В то время как две из сульфогрупп находятся в форме натриевой соли, третья служит анионом к фуксиновому катиону (Ш. № 800); сравни при этом, например, нафталиновый зеленый (см. выше и стр. 88).

Кристаллический фиолетовый:



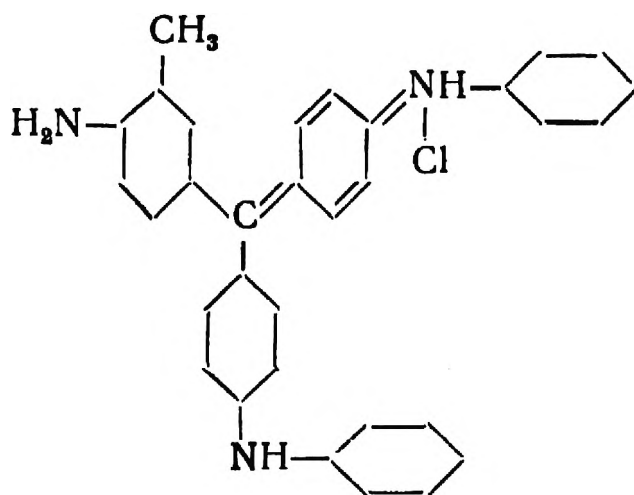
Кроме конденсации кетона Михлера с диметиланилином краситель может быть также получен конденсацией последнего с соответствующим бензгидролом с последующим окислением

полученного продукта конденсации. К этому же приводит действие фосгена на диметиланилин в присутствии хлористого цинка или хлорпикрина на диметиланилин. Наконец, его можно получить также из сульфата диметиланилина при помощи высококипящего муравьинокислого эфира многоатомного спирта, например формиата глицерина [Ш. № 785; Керн и Каро (1883)].

Он служит для крашения и печатания таннированного хлопка, а также для крашения искусственного шелка, соломы, кожи и т. д. Употребляется для производства чернил, чернильных карандашей и штемпельных подушек.

Метилловый фиолетовый содержит на одну метильную группу меньше (Ш. № 783). В остальном очень похож на предыдущий краситель и имеет такое же применение. Из него готовят также *фаналевые лаки* (стр. 98).

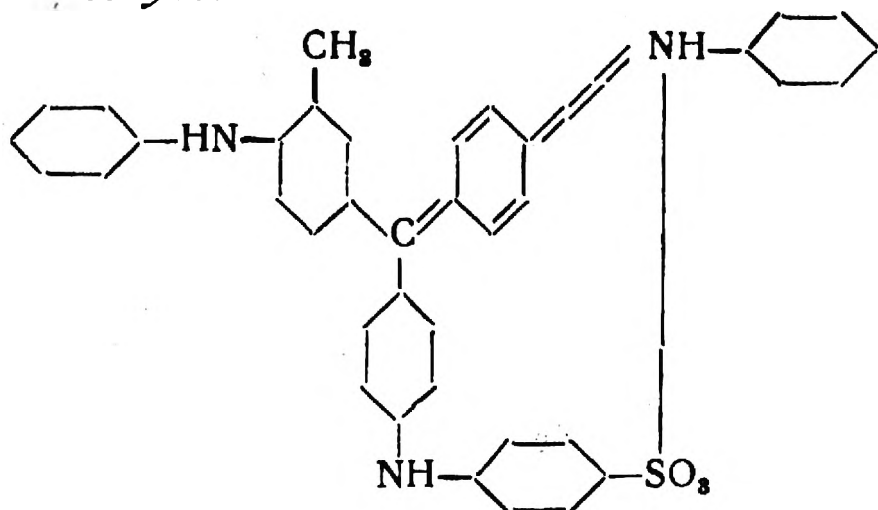
Анилиновый синий [спиртовой голубой Б (синий) и Р (красноватый)]:



Находящийся в продаже краситель большей частью представляет смесь хлоридов фенилированного фуксина или розанилина. Представляет собой кристаллический серо-зеленый порошок, не растворимый в воде. Красноватые марки частично являются ацетатами или сульфатами. Фенилирование осуществляется нагреванием фуксина или основания розанилина с анилином и бензойной кислотой примерно при 180°. Степень фенилирования определяет окраску. Красноватые марки представляют собой монофенилированный фуксин, а синеватые — трифенилрозанилин [Ш. № 792; Girard и de Laire (1861); A. W. Hofmann (1862); Nicholson (1862)].

Анилиновый синий служит для окраски спиртовых лаков, а в виде сульфата — для крашения бумажной массы и для набивки хлопка. Главным же образом применяется для получения *флотского голубого* (см. ниже).

Щелочной голубой:

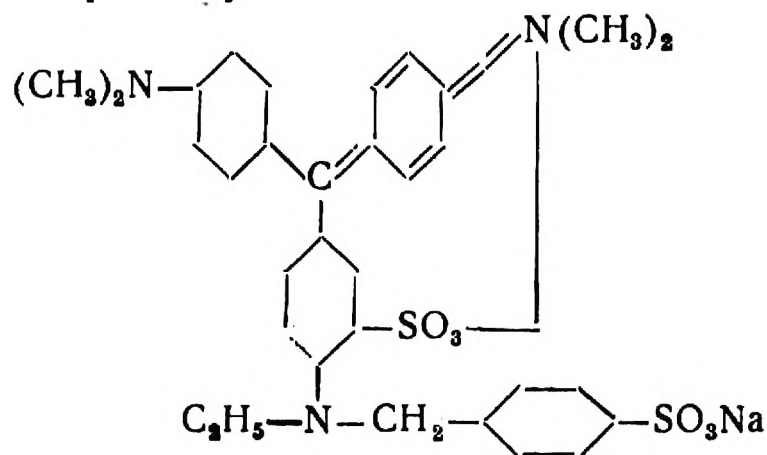


получается в виде синего порошка, растворимого в воде ¹, при сульфировании монофенилированного фуксина [Ш. № 813; Nicholson, Gibbs (1862)]. Лишь в небольших количествах применяется для крашения шерсти и шелко-шерсти в щелочной ванне с последующим подкислением. Употребляется также для получения лаков, масляных и печатных красок, а в виде баритового или алюминиевого лака заменяет красивый ультрамарин. В *флотском голубом* все три атома азота парафуксина замещены радикалами *p*-сульфопенила (Ш. № 816).

Голубой викторий, ночной голубой и прочно кислотный голубой имеют по одному нафталиновому ядру (Ш. № 821—825). *Изамин голубой*, который в настоящее время исследуется в качестве лечебного средства против рака, имеет даже два нафталиновых остатка (Ш. № 817).

Среди таких кислотных трифенилметановых красителей встречаются кроме производных с арильными остатками также и продукты, содержащие бензильный радикал. Для иллюстрации могут быть названы следующие красители:

Кислотный прочно фиолетовый 10Б



краситель, растворимый в воде с красно-фиолетовой окраской. Получается конденсацией тетраметилдиаминобензгидрола с ди-

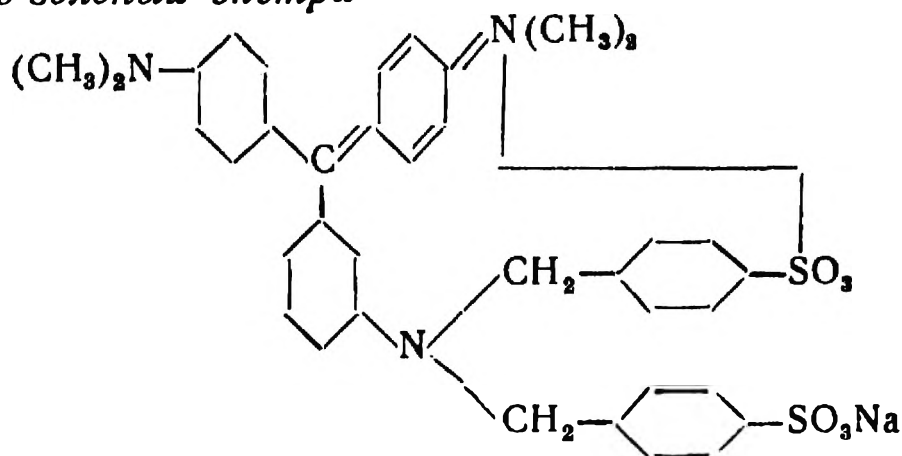
¹ Растворима его натриевая соль слабо голубого цвета. *Прим. ред*

сульфокислотой этилбензиланилина, после чего проводится окисление [Ш. № 804; Hassenkamp (1892)].

Также построено большое число *кислотных фиолетовых* красителей, которые образуют внутренние соли с сульфогруппой, заменяющей внешний анион.

При наличии у одного атома азота большого числа бензильных групп получают зеленые красители. Например:

Прочно зеленый экстра

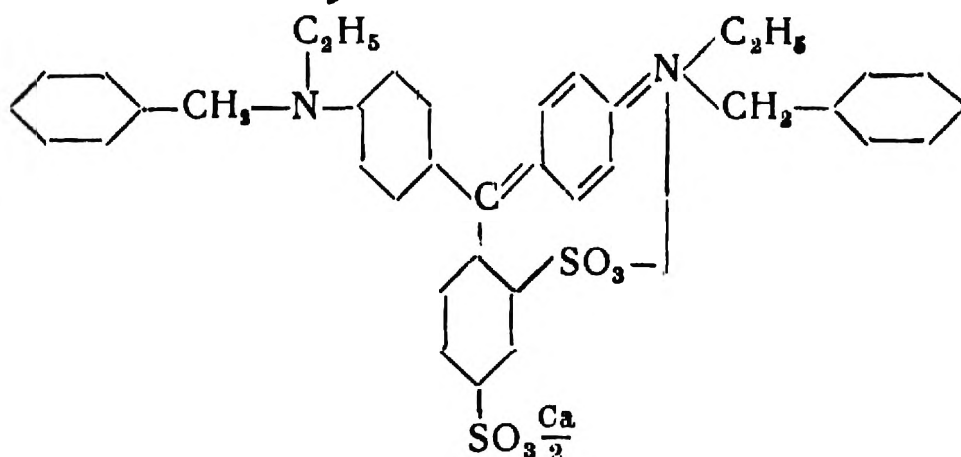


получается конденсацией *м*-нитробензальдегида с диметиланилином, после чего продукт конденсации восстанавливается, бензилируется, сульфируется и, наконец, окисляется в краситель [Ш. № 797; Hassenkamp (1885)].

Служит для крашения шерсти, шелка, полушерсти и полушелка. Достаточно прочен.

4. Важнейшими производными аминокситрифенилметана являются патентованные голубые. В качестве примеров приведем:

Патентованный голубой А



Эта кальциевая соль образует медно-красный порошок, легко растворимый в воде с синей окраской. Краситель получается также из *м*-нитробензальдегида ¹, который конденсируется с этилбензиланилином; после восстановления продукта конденсации он диазотируется и кипятится с водой, затем сульфи-

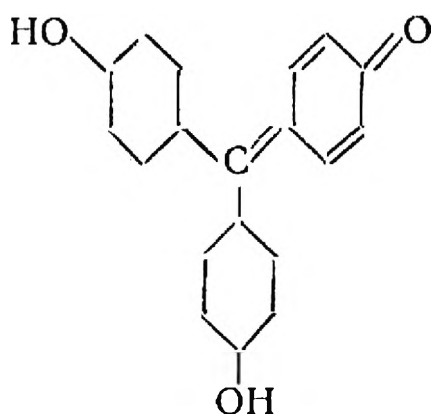
¹ В этом случае получается сходный краситель, который в отличие от патентованного голубого А содержит в бензальдегидном ядре оксигруппу. *Прим. ред.*

руется, переводится в кальциевую соль и окисляется в краситель [Ш. № 827; Hermann (1888)].

Кроме крашения шерсти он употребляется также для крашения искусственной шерсти, полушерсти, шелка и полушелка, а также для получения фаналевых лаков (стр. 98).

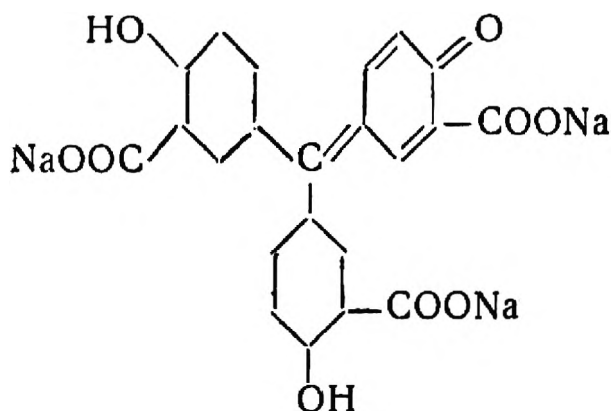
Соответствующий краситель из диэтиланилина носит название *патентованного голубого V*. Окислением, например, хромовой кислотой, из него получают *цианин B*, причем этильные группы, вероятно, отщепляются (Ш. № 826 и 829). Патентованные голубые употребляются также под различными названиями в виде смесей с фиолетовыми кислотными трифенилметановыми красителями или азокрасителями.

5. Аурин



Свободная кислота желто-коричневого цвета, в воде не растворима и ядовита; ее натриевая соль носит название *коралина* или *растворимого аурина*. Он может быть получен из: 1) фенола и щавелевой или муравьиной кислоты в присутствии хлористого цинка; 2) из фенола и четыреххлористого углерода в присутствии хлористого цинка или хлористого алюминия и наконец, 3) из розанилина путем diaзотирования его и кипячения диазораствора (Ш. № 843). Впервые это соединение было получено Рунге в 1834 г. из сырой карболовой кислоты. Персоц в 1859 г. указал способ его получения при помощи щавелевой кислоты.

Применяется в фотографии, в микроскопии и как индикатор.
Хромовый фиолетовый ЦЖ:



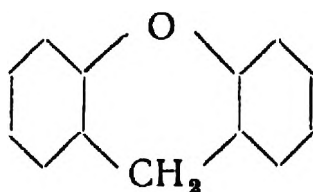
Получается при действии на салициловую кислоту (в присутствии концентрированной серной кислоты) нитрита натрия и формальдегида [Ш. № 846; Sandmeyer (1889)]. Применяется с хромацетатом для печати по хлопку.

Тот же самый принцип построения, который мы видели у красителей этого раздела, применим и при рассмотрении дальнейшего материала. Разобранные выше соединения находятся в особенно близкой связи с главной группой ксантеновых красителей, а именно фтаleineами.

ГЛАВА 8

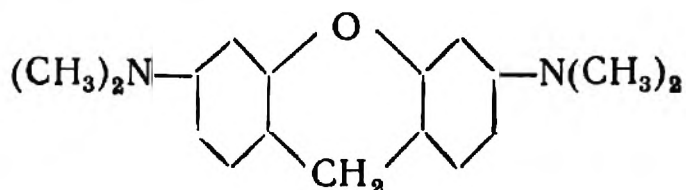
КСАНТЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Другие красители ди- и трифенилметанового ряда отличаются тем, что они содержат еще одно кольцо в своей молекуле и могут быть произведены от ксантена:



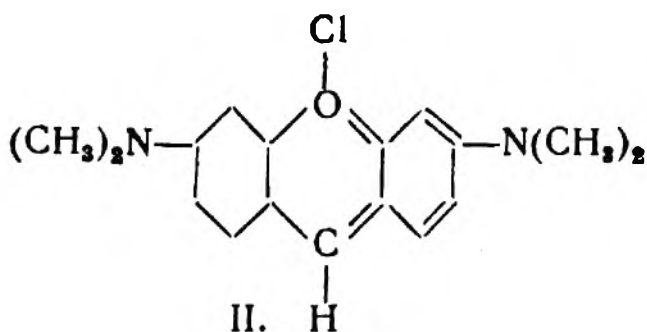
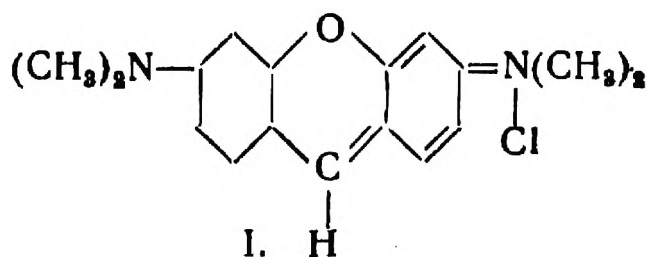
Ввиду этого они объединяются под общим названием *ксантеновых красителей*.

Кислородный мостик между двумя арильными ядрами образуется в большинстве случаев ангидризацией двух гидроксильных групп, стоящих в *о*-положении к метановому углероду. В области ксантенов красители образуются также путем окисления лейкосоединений, как это мы видели при малахитовом зеленом. Для их формулировки применяют те же положения, которые были разъяснены ранее. Например, лейкосоединение пиронина:

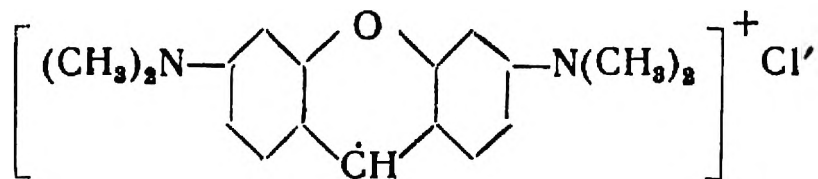


получаемое конденсацией двух молей *м*-диметиламинофенола с формальдегидом с отщеплением воды, переходит при окислении в присутствии кислоты в краситель; ему на основании правил, установленных при малахитовом зеленом, можно при-

писать формулу I. Однако для катиона здесь появляются две других возможности. Формула I предусматривает *п*-хиноидную структуру, а II—*о*-хиноидную структуру:



Наряду с этим красители этого типа могут быть выражены формулами на основе хромофорной теории Дильтея-Вицингера с координационно ненасыщенным центральным атомом углерода



Малахитовый зеленый и другие ранее названные трифенилметановые красители могут быть переведены обработкой щелочью в бесцветные карбинолы, в то время как при обработке щелочью соли ксантенового красителя цвет красителя сохраняется. Эта прочность к действию щелочей лучше согласуется с оксониевой, чем с аммониевой формулой.

Ксантеновые красители, как и другие трифенилметановые красители, обладают чистыми и яркими оттенками, однако их прочности значительно лучше, а у части из них даже очень хорошие. Особенно характерным является сильная флуоресценция их растворов, а часто даже и их выкрасок, вследствие чего они получили название флуоримов и флуоронов. Наподобие простых ди- и триарилметановых красителей эти красители красят хлопок по таниновой протраве. Необходимо отметить, что относящиеся к этому же классу эозины (см. ниже) могут красить шерсть и шелк из слабо кислой ванны, что, конечно, объясняется их фенольным характером.

Отдельные группы ксантеновых красителей получают по особым методам. После разбора пиронинов остальные группы

объединяются под общим названием „фталейны“. Все они производятся от фталевой кислоты или ее ангидрида.

I. Пиронины

(первая группа аминифлуоримов)

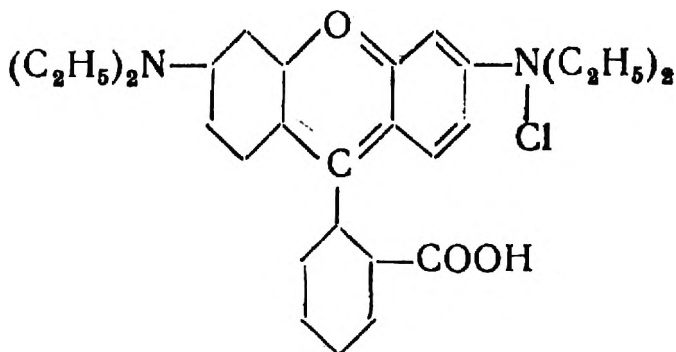
Их получают окислением тетраметилдиаминоксантенов. Выше указанный краситель этой группы называется *пиронин Ж* (см. формулы на стр. 96). Он образует блестящие зеленые кристаллы, растворы которых в воде обладают красной окраской и желтой флуоресценцией. Окисление замещенного ксантена проводят при помощи нитрита натрия в солянокислом растворе, после чего краситель высаливают [Ш. № 853; Bender (1889)].

Обладая умеренной светопрочностью и хорошей прочностью к мытью, он употребляется для печати таннированного хлопка, для крашения из нейтральной мыльной ванны шелка и полушелка; находит себе применение также и в микроскопии.

2. Фталейны

а) Конденсируя *м*-аминофенол с фталевым ангидридом, получают простые родамины (вторая группа аминифлуоримов), например:

Родамин Б

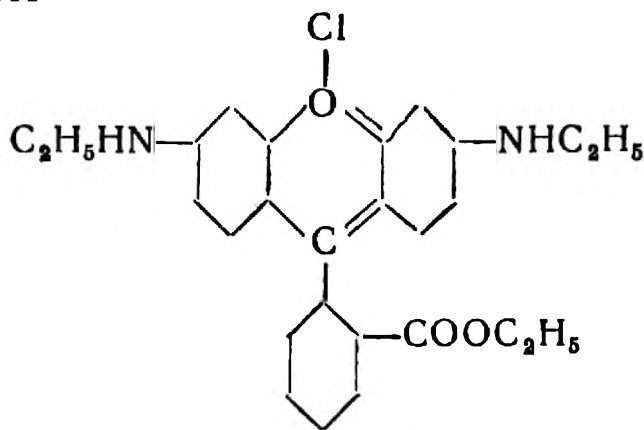


Родамин Б получается при многочасовом нагревании аминифенола с фталевым ангидридом примерно при 170° (пока сплав не затвердеет от образовавшегося в кристаллическом виде фталата). Основание красителя извлекают из сплава при помощи аммиака, затем растворяют в бензоле и обработкой бензольного раствора газообразным хлористым водородом переводят в растворимую в воде соль красителя. По данным Гомолка и Бедкера (1888), родамин можно получить также взаимодействием диэтиламина и (ниже разбираемого) хлористого флуоресцеина

[Ш. № 964; Ceresole (1887)]. Родамин Б красит шерсть и шелк из нейтральной ванны в синевато-красный цвет, обладающий сильной флуоресценцией. Таннированный хлопок окрашивается в фиолетово-красный цвет без флуоресценции, а замасленный хлопок, напротив, с появлением флуоресценции. Кроме крашения и печатания вышеуказанного товара он применяется для крашения соломы, джута, кокоса, бумаги, а также для приготовления чернил и лаков.

Получены также и другие родамины, содержащие при азоте меньшее число этильных групп (*родамин Ж*). Особенно интересно, что при образовании эфира за счет карбоксильной группы повышается растворимость и сродство к волокну (прежде всего к хлопку).

Родамин 6 Ж



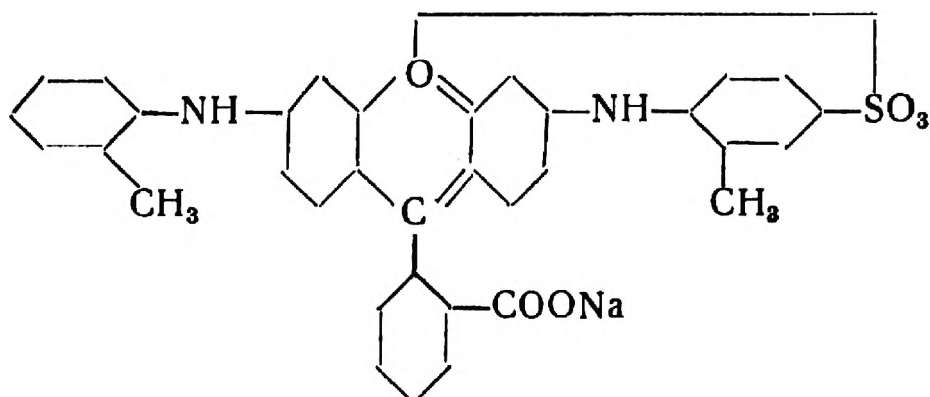
получается из соответствующего симметричного диэтилродамина, карбоксильная группа которого этерифицируется. Особенно широко применяется в ситцепечатании, а также в крашении ацетатного шелка и микроскопии [Ш. № 866; Bernthsen, J. Schmidt и Rey (1892)].

Из основных родаминов, а также из других основных ди- и трифенилметановых красителей получают комплексные соединения с фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислотами, которые введены в употребление под названием *фаналевых лаков*. От исходных красителей они, не теряя яркости, отличаются большей светопрочностью. Они применяются для изготовления масляных, клеевых и типографских красок, для крашения бумаги, обоев и сургуча. Другие красильные лаки также готовят из родаминов, например, с таннином, катанолом, различными смолами и окисью хрома. Они находят себе приблизительно то же применение, но их прочности частично не удовлетворительны. Вследствие этого в практике лаки из родаминов употребляются в качестве дешевых театральных, декорационных и плакатных красок.

Как и при других основных трифенилметановых красителях, которые введением сульфогруппы превращаются в кислотные

красители для шерсти типа патентованного голубого, так и родамины при введении в их ядра сульфогруппы дают такие же кислотные красители. Большей частью они имеют сульфогруппы в арильных ядрах, которые замещают водород атомов азота. В качестве примера служит:

Виолгамин Р (кислотный прочно фиолетовый А 2Р)



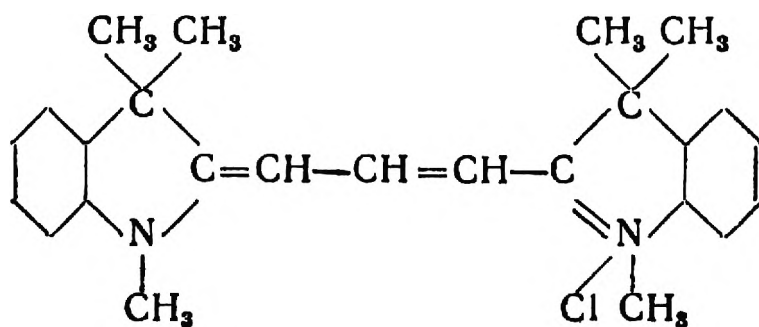
его можно получить сульфированием продукта реакции *о*-толуидина с хлористым флуоресцеином или же сульфированием продукта конденсации фталевой кислоты с продуктом взаимодействия *о*-толуидина с резорцином [Ш. № 871; Boedecker (1888)].

В качестве кислотного красителя он служит для крашения свободной шерсти, чесаной шерсти, штучного товара, а также шляп и шелкошерсти. Красильные лаки с баритовыми солями на субстратах благодаря их большой кроющей силе применяют для масляных красок и обоев. В настоящее время они вытеснены фаналевыми лаками.

б) Родамины, в которых одна аминогруппа заменена оксигруппой или алкоксигруппой (*оксифлуоримы*), также были получены и введены в употребление, но они не имеют большого значения.

В заключение отдела родаминов должно быть упомянуто, что В. Кениг в 1924 г. при своих работах над полиметиновыми красителями нашел исключительно ярко красный основной краситель, который по красоте оттенка превосходит родамины.

Астрафлорсин ФФ экстра



получается обработкой 1,3,3-триметил-2-метилениндолина ортомуравьиным эфиром $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в кислой среде, причем две молекулы первого соединения связываются группой OH [Ш. № 930; König (1924)].

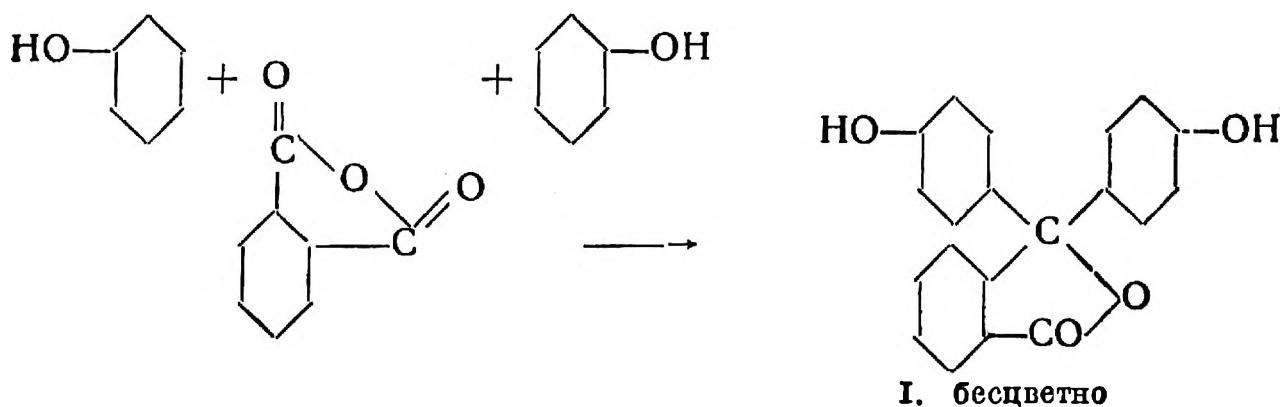
Применяется, как и родамин, в качестве основного красителя и, как другие полиметиновые красители, в качестве хорошо действующего фотографического сенсibilизатора (стр. 107). Производные его в продаже известны под названием астрафиолетовых.

в) Фталеины, не содержащие азота, получаемые конденсацией фталевого ангидрида с фенолами, особенно с резорцином, следует рассмотреть в первую очередь, тем более, что они появились ранее родаминов и были подробно исследованы в классических работах А. Байера.

На примере фталеинов видно, что могут дать выбранные для них формулы строения. К этой группе красителей относится *фенолфталеин*.

Благодаря своему химическому родству с резорцифталейнами (*оксифлуоронами*), он должен быть разобран здесь, хотя и не является ксантеновым красителем, а типичным трифенилметановым красителем без среднего кислородсодержащего кольца¹.

Фенолфталеин образуется при нагревании фенола (в присутствии водуотнимающих веществ) с фталевым ангидридом в виде бесцветного соединения (I) с т. пл. 253—255°.

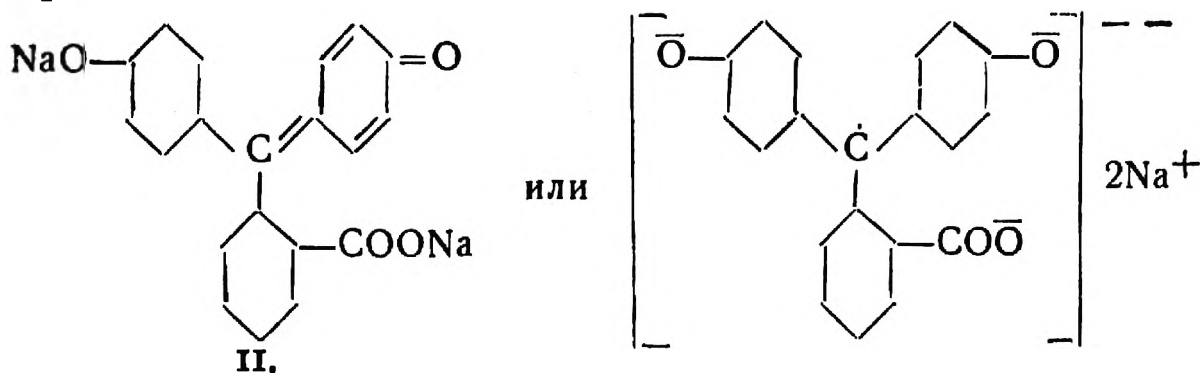


В присутствии щелочи появляется фуксиново-красная окраска. В соответствии с этим необходимо принять, что появление цветности связано с особым строением органической части молекулы.

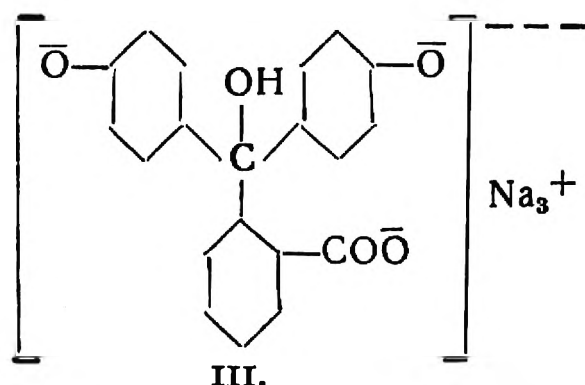
Как и в формуле малахитового зеленого, здесь также необходимо подчеркнуть, что характер красителя не может быть объяснен одним появлением „хиноидных связей“. Здесь тоже имеет значение координационно ненасыщенный метановый

¹ Следовательно, он не может сохранять своего цвета при обработке его щелочами. *Прим. ред.*

углерод и ионоидное состояние:

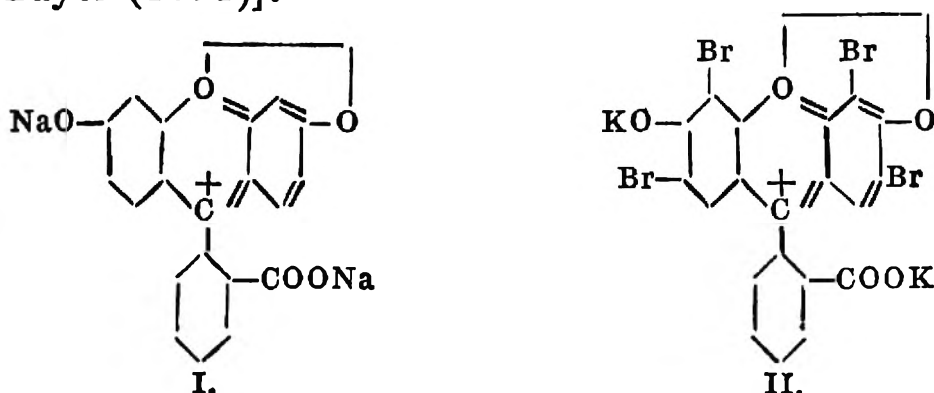


При обработке красного раствора фенолфталеина очень концентрированной щелочью наступает обесцвечивание, что становится ясным при рассмотрении формулы III, в которой анион построен соответственно бесцветному карбинольному основанию малахитового зеленого



Фенолфталеин служит в качестве индикатора, в пределах pH от 7,8 до 8,5, при нейтрализации сильными основаниями. Щелочные растворы красного цвета обесцвечиваются уже угольной кислотой ($\text{II} \rightarrow \text{I}$). Фенолфталеин применяется также в качестве слабительного средства (Ш. № 879).

Технически применяемые красители производятся от резорцинфталейна или, иначе, *флуоресцеина*. Его желтая натриевая соль носит название *уранина* и обладает формулой I [Ш. № 880; Bayer (1871)].



Лишь в небольших количествах он служит для печати по шерсти; главным же образом является исходным материалом для синтеза эозинов.

Эозин (часто с различными буквенными обозначениями) (II) образует сине-блестящие кристаллики или коричневатокрасный

порошок; при растворении в воде образует синевато-красный раствор, показывающий при достаточном разбавлении зеленую флуоресценцию. Получается бромированием флуоресцеина [Ш. № 881; Ваеуег, а также Саго (1874)].

Эозин служит для дешевого крашения шерсти и шелка, для крашения и набивки полушелка, а также для джута, кокоса, бумаги, соломы и особенно для приготовления красных чернил. Применяется также в гистологии, микроскопии и в фотографии (для изготовления ортохроматических пластинок).

Эозин С является эфиром эозина, от которого он производится так же, как родамин 6 Ж от родамина Ж (стр. 98). Аналогично производятся от флуоресцеина и другие эозины, например:

Эозин алый: дибромдинитрофлуоресцеин.

Эритрозин желтоватый: диодфлуоресцеин.

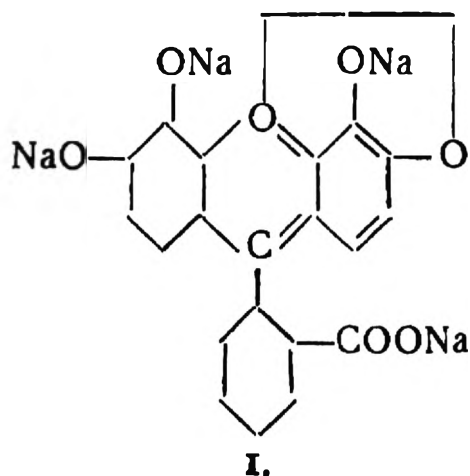
Эритрозин экстра синеватый: тетраодфлуоресцеин.

Бенгальский розовый: тетраоддихлорфлуоресцеин или тетраидотетрахлорфлуоресцеин, в которых атомы хлора находятся в том же ядре, что и карбоксильная группа.

В заключение должны быть упомянуты еще два красителя, открытые в 1871 г. Байером, которые, являясь протравными красителями, близко стоят к красящим веществам ряда антрахинона. Как ясно видно из формулы второго из них (II), здесь дело идет о переходе от фталеиновых красителей к антрахиноновым. Так, церулеин может быть обозначен как *антраокси-фталеин*. Кроме антрахинона он содержит в своей молекуле простой кислородный мостик между бензольным и хиноидным ядром.

В настоящее время их вытеснили протравные азокрасители, почему они имеют лишь исторический интерес.

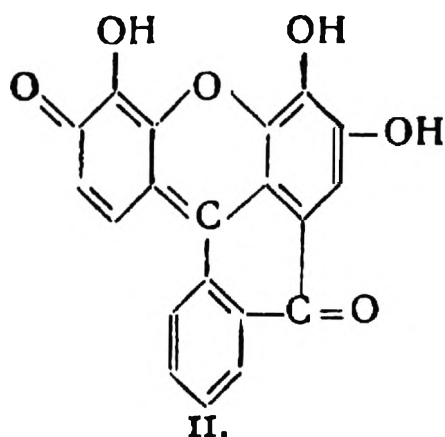
Галлеин



получается нагреванием галловой кислоты с фталевым ангидридом [Ш. (1884)]. Хромированную шерсть или шелк галлеин

красит в фиолетовый цвет и может применяться также в ситцепечатании (Ш. № 897).

Церулеин



получается нагреванием галлеина с концентрированной серной кислотой при 200°; его бисульфитное соединение под маркой С находит применение в ситцепечатании для получения зеленых тонов при помощи ацетата хрома. Церулеин применяется также для изготовления печатных красок и лаков, которые идут на изготовление обоев [Ш. № 899; Bayer, 1871; Prud'homme (1879)].

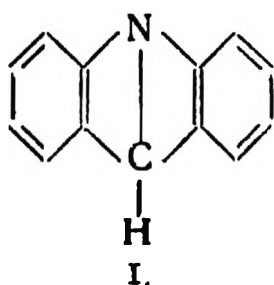
Обработкой серной кислотой флуоресцеина получают *церулеин Б*, который содержит двумя оксигруппами менее, чем предыдущий.

Ксантоновым красителям с кислородным мостиком соответствуют акридиновые красители, в которых среднее кольцо содержит атом азота. Они будут рассмотрены в следующей главе.

ГЛАВА 9

АКРИДИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

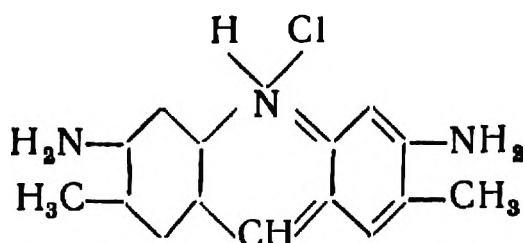
Ксантоновые красители, обладающие кислородным мостиком между двумя арилами (кислород является координационно ненасыщенным центральным атомом в органическом ионе красителя), могли быть представлены в качестве ди- и трифенилметановых красителей. Некоторые другие основные красители содержат в своем составе азотный мостик между двумя арилами ди- или трифенилметана. Они, по имени своего родоначальника акридина (I), называются *акридиновыми красителями*:



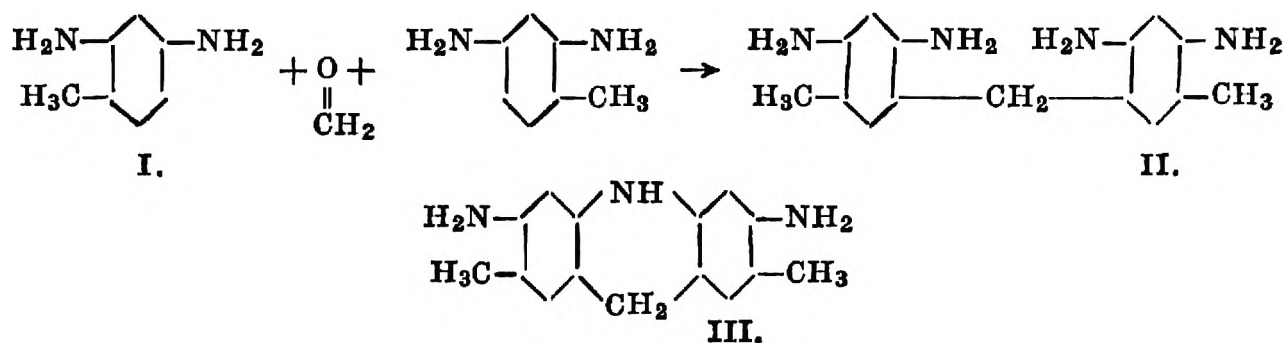
В продаже они встречаются, как и предыдущие ди- и триарилметановые, в виде минеральнокислых солей. В крашении и печатании хлопка (как и других растительных волокон) употребляются, по танинной протраве, в качестве основных красителей желтого, оранжевого, красного и коричневого цвета. Они служат также для крашения шелка и кожи.

Эти красители получают окислением соответствующих гидроакридинов; последние получают отщеплением аммиака от продуктов конденсации *м*-фенилендиаминсв с формальдегидом или бензальдегидом. Подробнее об этом будет сказано при акридиновом желтом.

Для формулировки их в качестве акридиновых соединений руководствуемся правилами, которые были разъяснены при ксантеновых красителях. В соответствии с этим, например, *акридиновый желтый Ж*, обладает следующей формулой:



Краситель представляет собой желтый порошок; его водные и спиртовые растворы обладают желтым цветом и зеленой флуоресценцией. Получают его при внесении смеси *м*-толуиленадиамина (I) и формальдегида в раствор серной кислоты, с последующим выделением из получаемого при этом сульфата свободного основания:

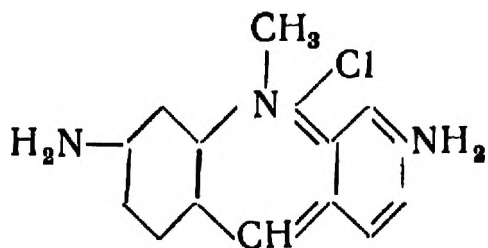


Солянокислая соль (II) нагревается затем под давлением с соляной кислотой; при этом отщепляется аммиак и выделяется красный гидроакридин (III), который хлорным железом окисляется в краситель [Ш. № 901; Bender (1889)].

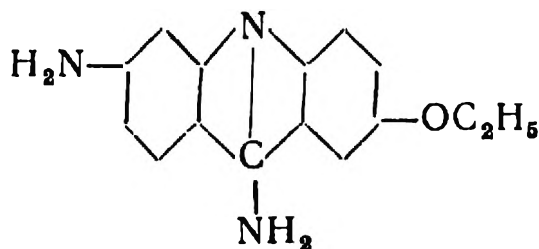
Кроме применения в крашении (он красит также лен и джут), акридиновый желтый в виде нитрата вместе с азотно-кислым серебром применяется в качестве антисептика для ран, а под названием *септакрола* употребляется для впрыскивания при инфлуэнце.

Исключительно важным в качестве общего антисептика, осо-

бенно энергично действующим в кровяной сыворотке, является *трипафлавин*, который в виде пилуль известен под названием *панфлавина* и в качестве свободного основания под названием *эуфлавина*:

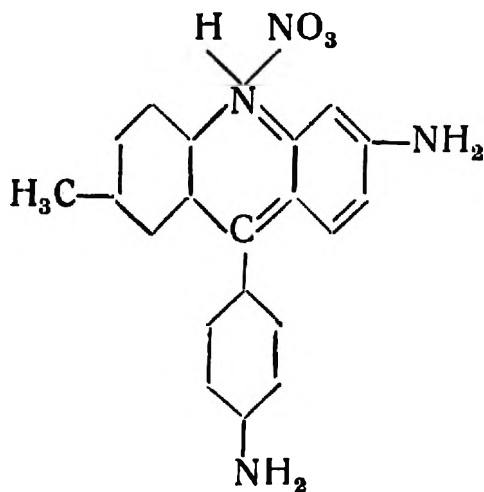


К акридиновым красителям, применяемым в качестве лечебных веществ, причисляются также: риваноль, антисептик и препарат против стрептококков и атебрин — антималярийный препарат, представляющий собой активное дополнение к *плазмохину*. Основание риваноля имеет, например, формулу:



Фенилированные и потому являющиеся производными трифенилметана акридиновые красители известны под названием *фосфинов*. Часть их образуется при фуксиновом плаве, и они могут быть получены из отбросов этого производства. На возможность применения бензальдегида вместо формальдегида при получении акридиновых красителей было уже указано ранее. В качестве примеров служат:

Флавофосфин ЖО



может быть получен способом, аналогичным фуксиновому плаву, а именно действием *м*-нитроанилина на смесь *п*-толуидина с его солянокислой солью в присутствии хлорного железа, являющегося окислителем (Ш. № 912). Служит для крашения и пе-

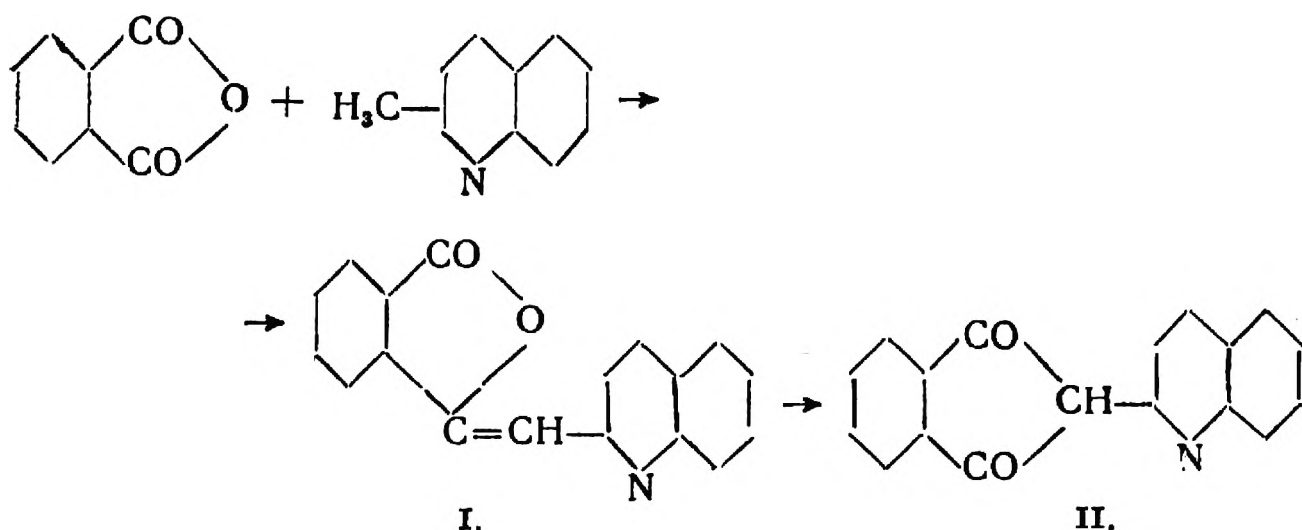
чатания танированного хлопка, а также искусственного шелка и кожи; светопрочность, как при большинстве основных красителей, оставляет желать лучшего.

По причине формального сходства акридина с хинолином здесь же в виде дополнения даны некоторые указания о хинолиновом желтом, единственном хинолиновом красителе, имеющем значение в крашении.

Хинолиновые красители

Хинолиновый желтый, кислотный краситель для шерсти, представляет собой натриевую соль моно- и дисульфокислоты изохинофталона, который сам известен под названием *спирторастворимого хинолинового желтого*. Он получается действием фталевого ангидрида на хинальдин (α -метилхинолин).

По Эйбнеру, первоначально образующийся продукт конденсации — хинофталон (I), претерпевает превращение:



Так как изохинофталон (II) бесцветен, то образующуюся на самом деле желтую окраску проще всего объяснить тем, что в хинолиновом желтом находится диполь. Точно так же, как и при названных выше акридиновых красителях, атом азота в присутствии такого же ненасыщенного метанового углерода является центральным атомом катиона, на основании чего ему дается установленная Вицингером (1929) и доказанная Куном (1932/1935) формула



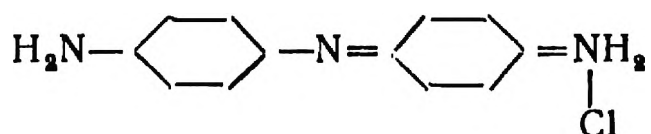
Согласно этому понятно, что в метилированном продукте не может быть доказано присутствие метоксильных групп [Ш. № 917/918; E. Jacobsen (1882)]; применение этого красителя соответствует применению других кислотных красителей, его красивые зеленовато-желтые выкраски по шерсти не обладают высокой светопрочностью. Более светопрочным является кислотный желтый хинолиновый (*хинолиновый желтый КТ*), получаемый из 6-хлорхинальдина.

Многие полиметиновые красители в последнее время получили крупное значение в качестве фотографических сенсibilизаторов; они имеют в своем составе также хинолиновый цикл. В изучение этих так называемых *хиноцианинов* углубляться, однако, не будем, хотя они и представляют большой интерес, как можно было заметить на примере астрафлоксина стр. 99.

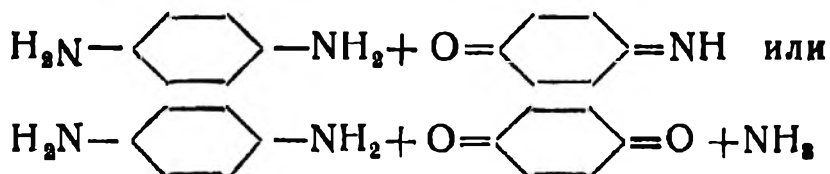
ГЛАВА 10

ДИФЕНИЛАМИНЫ И АЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Простейшими производными дифениламина с амино-или фенильными группами являются *индамины* и *индофенолы*. Благодаря чувствительности к кислотам они как красители не применяются, но играют большую роль в качестве промежуточных продуктов для получения азиновых, оксазиновых и особенно сернистых красителей тиазинового ряда. Простейший индамин, называемый также *фениленовым синим*, получается, например, при окислении *n, n'*-диаминодифениламина бихроматом:

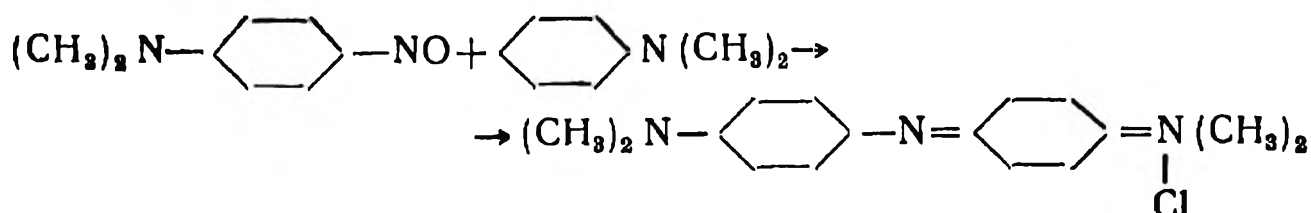


Если на него перенести соответственные рассуждения, разобранные нами при дифенилметановых или акридиновых красителях, то его формула станет вполне понятна. Также совершенно очевидна его способность подвергаться кислотному расщеплению на амин, с одной стороны, и хинонимин или соответственно хинон, с другой стороны:

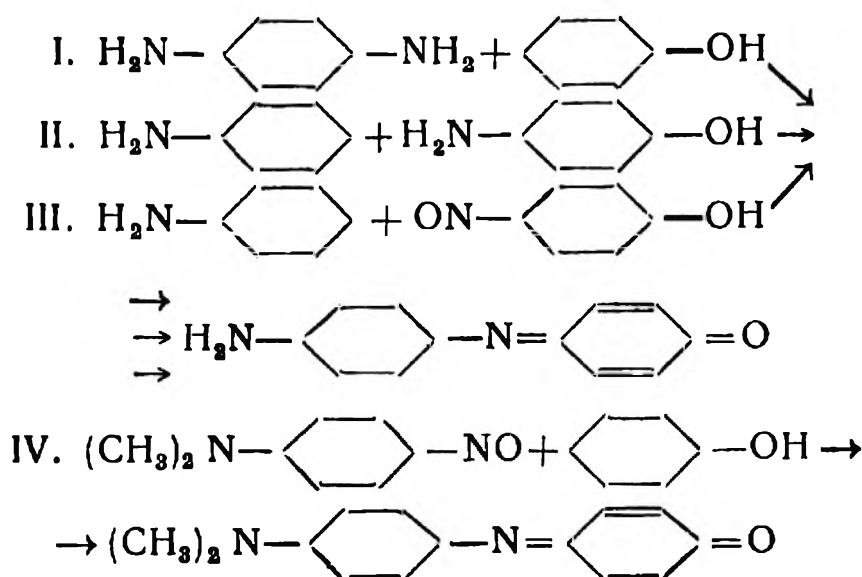


Второй способ получения заключается в том, что фенилендиамин, одна аминогруппа которого для защиты от окисления ацетируется, окисляется совместно с анилином.

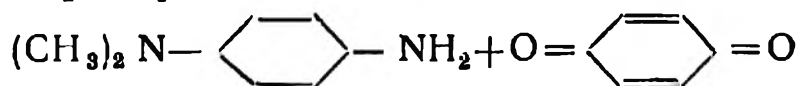
Для *N*-метилированных индаминов особенно важным является их получение конденсацией *p*-нитрозодиметиланилина с диметиланилином:



Совершенно аналогичными путями можно получить и индофенолы, т. е. окислением смеси *p*-фенилендиамина и фенола (I) конденсацией *p*-аминофенола с анилином (II), конденсацией *p*-нитрозофенола с анилином (III) и, наконец, конденсацией *p*-нитрозодиметиланилина с фенолом (IV) ¹:



В кислой среде также может протекать процесс гидролитического расщепления с образованием соответствующего анилина и хинона. Например:

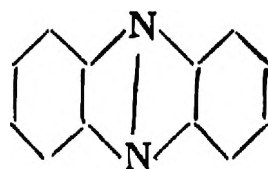
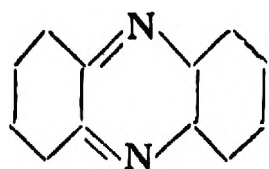


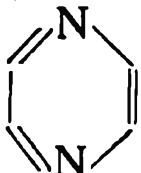
Индофенол из *p*-нитрозодиметиланилина и α -нафтола находился даже некоторое время в продаже в качестве кубового красителя. Восстанавливается он легко.

Легкой способностью к восстановлению с образованием чаще всего бесцветного лейкосоединения и имино-мостика —NH— характеризуются также и *азины*. Такой же чувствительностью к восстановителям обладают тиазины и другие сернистые красители. Восстановленные соединения, большей частью растворимые в щелочи, под действием кислорода воздуха вновь переходят в красители. Это свойство позволяет отнести высокомолекулярные азины к кубовым красителям (см. гл. 113).

¹ Такие соединения правильнее называть индоанилинами. *Прим. ред.*

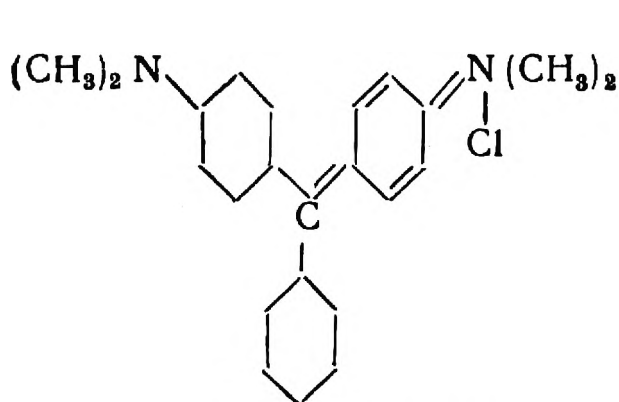
Простые азиновые красители тесно связаны с индами, так как они могут быть легко получены из последних. Азиновыми красителями обозначают те, которые производятся от феназина:



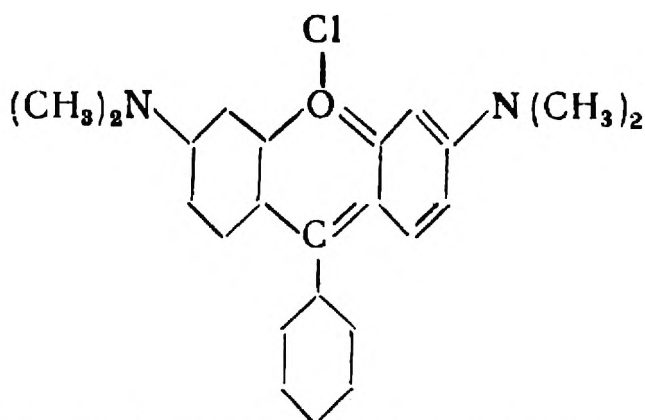
Это вещество, заключая конденсированную кольчатую систему пиразина , имеет формальное сходство с антраце-

ном, а особенно с акридином и обладает, как и последний, основным характером (от акридина, как было показано в предыдущем разделе, могут производиться красители).

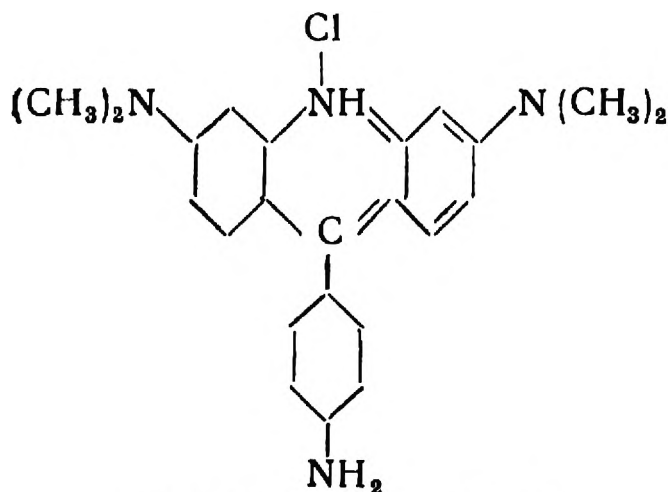
Принципы строения азиновых красителей в основном будут такие же, как и у акридиновых красителей. Таким образом строение азиновых красителей напоминает строение, которое было установлено для ди- и триарилметановых красителей. Параллель, проведенная между нижеследующими формулами соединений, основана на фактическом сходстве следующего ряда красителей: малахитовый зеленый, родамин, фосфин и сафранин:



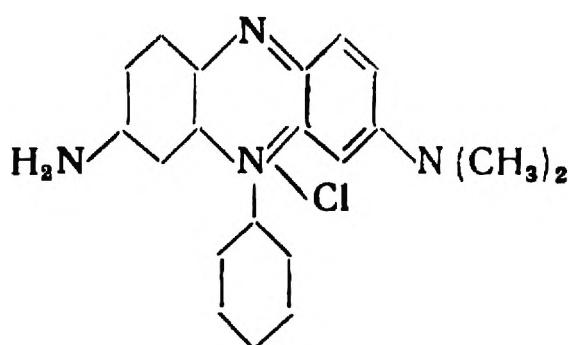
малахитовый зеленый



родамин (в продаже более не находится)



акридиновый оранжевый P

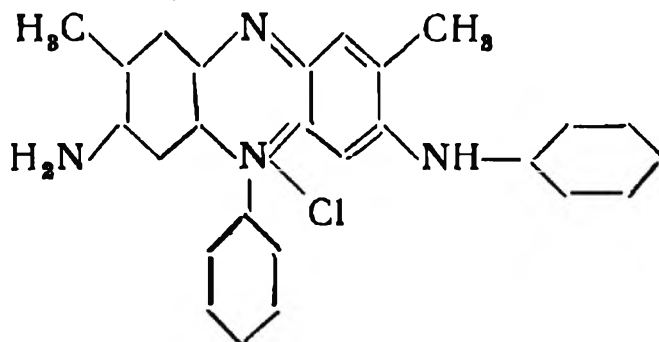


сафранин экстра синеватый

В области азинов, так же как при ксантеновых и акридиновых красителях, известны соединения, называемые *эуродинами*, у которых атом азота азинового цикла не замещен фенильным остатком; последние никакого значения в настоящее время не имеют.

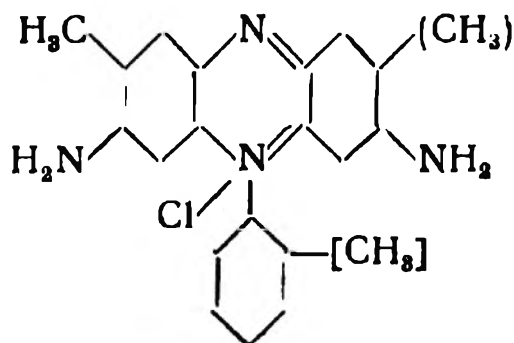
Из основных азиновых красителей, дополняющих трифенилметановые, должны быть названы *сафранины* и *индулины*, применяемые как таковые в печати хлопка; спиртовые растворы их оснований идут на приготовление спиртовых лаков. Далее следуют нигрозины, применяемые для изготовления крема для обуви, чернил и красок для машин. Некоторые из сафранинов и индулинов, особенно в комбинации с другими красителями, например с метиленовым голубым (стр. 118), обладают достаточно хорошими показателями прочности. Этим основным красителям подобны некоторые кислотные красители, которые, как, например, *патентованный голубой*, содержат в своем составе сульфогруппы. Сюда же относится *кислотный темноголубой* (*шерстопрочно синий*), являющийся сульфированным нафтофеназином (см. ниже).

Азиновые красители можно получать также окислением гомологов анилина. Так, например, и был получен первый „анилиновый краситель“ *мовеин* В. Перкина (1856) (окислением толуидинсодержащего анилина). В главной массе он отвечает формуле:

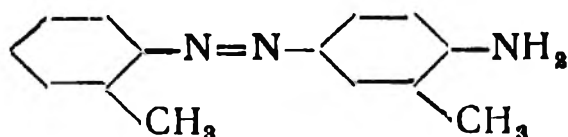


К высокомолекулярным азином принадлежит получаемый из анилина путем окисления в различных условиях *анилиновый черный*, строение которого в точности не известно, но главная составная часть которого, как показали исследования Вильштеттера, имеет формулу азинового красителя. Здесь мы имеем дело с типичным красителем, получаемым путем окисления, который в качестве нерастворимого пигмента получают сразу на окрашиваемом материале.

В качестве примера первой группы простых азинов служит *сафранин*



Эта формула показывает, что продажный сафранин большей частью представляет смесь трех веществ. Главная часть—это соединение с двумя метильными группами (см. формулу: группа CH_3 без скобок и группа CH_3 в простых скобках), второе вещество также обладает двумя группами CH_3 (см. формулу: группа CH_3 без скобок и группа CH_3 в квадратных скобках) и, наконец, третье содержит все три метильные группы. Он получается путем конденсации соответствующего индамина (из *n*-толуилендиаминa и *o*-толуидина) с анилином и *o*-толуидином. Для получения индамина употребляется смесь оснований, получаемая в качестве дестиллята при фуксиновом плаве. Из этой смеси после diaзотирования получают аминоксaтолуол:



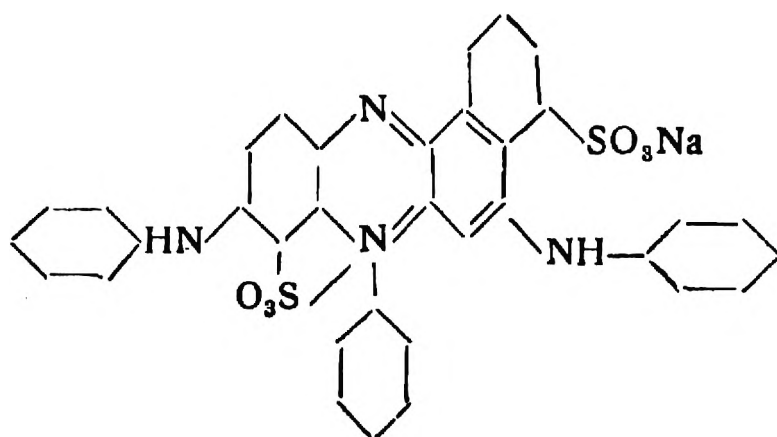
который после восстановления дает вышеуказанную смесь оснований [Ш. № 967; Grewille, Williams (1859)].

Область его применения соответствует другим основным красителям. Сафранин ядовит.

Подтверждением для приведенной *o*-хиноидной формулировки является способность обеих аминоксaтолуола к diaзотированию. Путем сочетания с β -нафтолом получают основной синий краситель, так называемый 'янусовый синий, красящий субстантивно хлопок и приближающийся по оттенку и прочности к индиго (Ш. № 286).

Другие сафранины, как, например, *метиленовый фиолетовый*, *родулин красный* или *фиолетовый* и др., получают главным образом из *n*-нитрозодиметиланилина и его индамина. Из кислотных красителей этого ряда особенно хорошей прочностью отличается упомянутый уже выше

кислотный темноголубой (шерстопрочно синий БЛ)

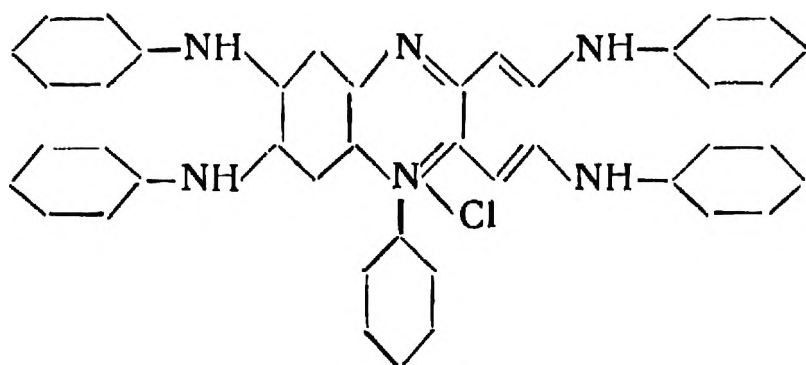


Краситель растворим в воде с синевато-фиолетовой окраской. Получается при окислении воздухом в присутствии $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$

смеси из: N, N-дифенил-1,3-нафтилендиамин-8-сульфо кислоты и *p*-аминодифениламин-*o*-сульфо кислоты [Ш. № 974; Ott (1907)].

Сходные с ним другие шерстопрочные красители имеют еще ряд заместителей. Например, шерстопрочно синий ЖЛ имеет одну метоксильную группу.

Индулинами называют красители, получаемые при индулиновой плавке из азобензола или азотолуола и анилина. Например, индулин 6Б [Ш. № 982; N. Caro (1863)] ¹



Кроме изготовления спиртового лака он в растворе ацетина (продукте ацетилирования глицерина) находит применение в качестве краски при печати хлопка по танниновой протраве, а также в качестве добавки к индиго.

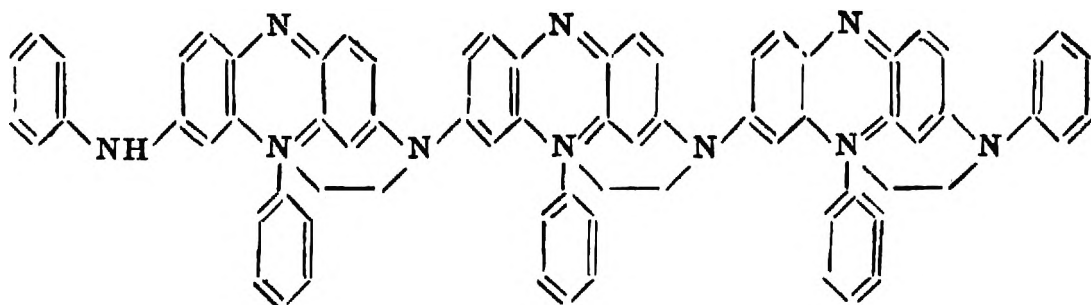
Нигрозины, серо-черные продукты, образуются при такой же плавке, как и индулины из анилина и нитробензола или нитрофенола, в присутствии соляной кислоты и хлористого железа. В крашении растительных волокон они не находят применения, но путем сульфирования они могут быть превращены в шерстяные красители.

Эти соединения стоят близко к продуктам, называемым черным анилиновым. Последний, в виде нерастворимого черного пигмента, образуется на волокне, главным образом хлопковом, при окислении анилина различными окислителями. В качестве таковых чаще всего употребляют хлорат или бихромат в присутствии катализаторов — солей тяжелых металлов: меди, железа и ванадия.

Течение реакции зависит от условий ее проведения. В качестве первого продукта, вероятно, образуется *p*-аминодифениламин, как таковой употребляемый под названием *дифенилового черного*. Конечным продуктом является смесь веществ, откуда следует, что правильнее говорить не об одном красителе, но о группе красителей ряда анилинового черного (Ш. № 1361).

¹ Практически индулин представляет смесь нескольких красителей; индулин 6Б является только одним из продуктов этой смеси.
Прим. ред.

На основании весьма многочисленных исследований его строения можно считать, что в основном анилиновый черный соответствует азиновому красителю с 11 анилиновыми остатками следующего вида:



который называется „незеленеющим черным анилиновым“ (или „хлоратным черным“). Это соединение, вероятно, образуется вслед за индаминным соединением из 8 анилиновых остатков, известных под названием *эмеральдина*, *нигранилина* и т. д. Образование этой зеленой соли и объясняется позеленение черного анилина при действии света и восстановителей.

Анилиновый черный как таковой или в смеси с сажей служит в качестве черной краски, но главным образом он употребляется в больших количествах при печати по хлопку для получения однообразного, глубоко черного цвета, с хорошими показателями прочностей и прежде всего для цветных вытравок и резервов. Как раз в последние годы начали встречаться на рынке бесчисленные примеры таких черно-анилиновых товаров, особенно с применением азотолов и индигозолей, пользующихся большой популярностью.

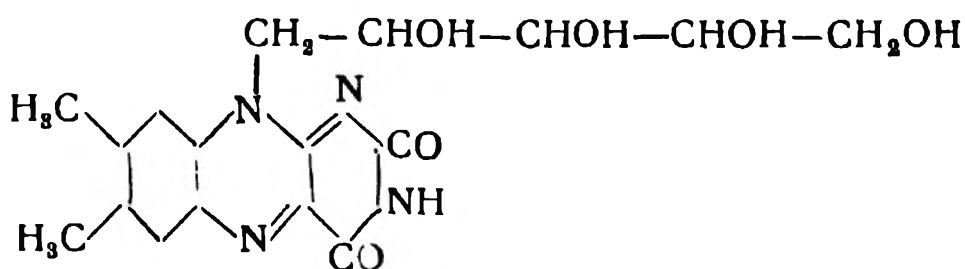
Как было упомянуто, другие красители, формулы которых содержат азиновую составную часть, будут разбираться в отделе кубовых красителей. Здесь же должны быть упомянуты в виде добавления к исследовательским достижениям лишь те красители, открытые в последнее время, которые приводят к познанию биологически весьма важных желтых природных красителей.

Ф л а в и н ы

Они широко распространены в растительном и животном царстве природы, но чаще всего встречаются в некоторых бактериях, особенно же в развивающихся в анаэробных условиях, в дрожжах, а также в печени, почках и сердце млекопитающих; они найдены также в сетчатой оболочке глаз многих рыб. Главный представитель *лактофлавина*, выделенный из молочной сыворотки и сырого белка в кристаллическом виде, находится в ближайшем родстве с так называемым „дыхательным ферментом“ Варбурга и, весьма вероятно, идентичен с витамином В₂.

Флавиновые препараты различного происхождения могут вызывать рост крыс при отсутствии витамина В₂. Это важное биологическое открытие главным образом и дало толчок к плодотворному изучению флавинов вообще, а лактофлавина — в частности. Работами П. Каррера и Р. Куна с их сотрудниками строение лактофлавина было точно установлено, после чего удалось осуществить и его синтез.

Лактофлавин, общей формулы C₁₇H₂₀O₆N₄, является 6,7-диметил-9 (1-арабо)-флавином [9-(1-арабо)-6,7-диметилаллоксазином]:



Он имеет т. пл. 278° (при разложении), растворим в воде, мало в спирте и нерастворим в других органических растворителях. Его зелено-желтый нейтральный водный раствор обладает интенсивной желтовато-зеленой флуоресценцией, которая исчезает при добавке кислот или щелочей; его тетраацетат с т. пл. 242—243° растворим в хлороформе.

Синтез флавинов основан на конденсации в кислой среде замещенных в ядре *o*-диаминов с аллоксаном. Выходы могут быть значительно улучшены при добавке борной кислоты; это особенно относится к монозамещенным диаминам, имеющим при атоме азота остаток пентита; таким образом вышеизложенное справедливо и для самого лактофлавина (Кун, 1935).

При действии света лактофлавин переходит в *лумифлавин*, не обладающий уже витаминным действием. Флавины, как и выше описанные простые технические азиновые красители, восстановителями чрезвычайно легко переводятся в бесцветные лейкосоединения, которые при действии кислорода воздуха вновь легко превращаются в первоначальные флуоресцирующие флавины. Таким образом красители являются весьма слабыми окислителями, а их лейкосоединения сильными восстановителями. На этом основано биологическое действие лактофлавина как переносчика водорода. Флавины встречаются как в свободном, так и в связанном состоянии, например, в яичном белке они находятся в виде флавопротеинов.

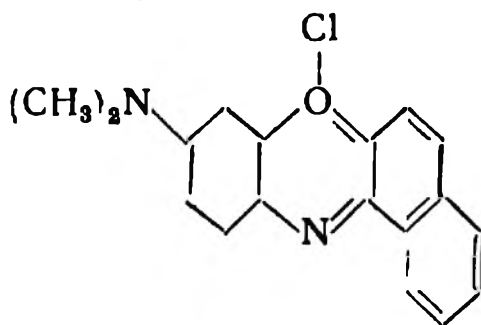
Согласно этим исследованиям встречающиеся в природе желтые лиохромы химически существенно отличаются от красных и красножелтых каротиноидов (гл. 1).

ОКСАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

При индаминах было уже упомянуто, что они находят себе применение не только для получения азинов, но также и оксазинов. Кольчатая система азинов определяется двумя мостиками из атомов азота, находящихся в *о*-положении друг к другу и соединяющих два арильных ядра. Система же оксазинов определяется одним азотным мостиком и мостиком кислородным.

Таким образом оксазиновая система так же напоминает акридин, как ксантеновые красители — антрацен. Формулы строения красителей этой группы основаны на тех же принципах, что и формулы азиновых, акридиновых и ксантеновых красителей или формулы ди- и трифенилметановых, как, например, малахитового зеленого.

В органическом катионе красителя находятся координационно ненасыщенные атомы азота и кислорода. Эти красители можно называть также оксаммониевыми или, что, пожалуй, лучше, аммонооксониевыми солями; наиболее употребительным является наименование феназония. Оксазины при восстановлении также переводятся в бесцветные лейкосоединения, которые кислородом воздуха окисляются в первоначальный краситель. В качестве основных красителей в этой группе имеют значение лишь те, которые являются производными нафталина. Особенно широко применяется получаемый из *п*-нитрозодиметиланилина и β -нафтола *новый голубой Р* (голубой мельдола) большей частью в виде двойной соли с хлористым цинком:



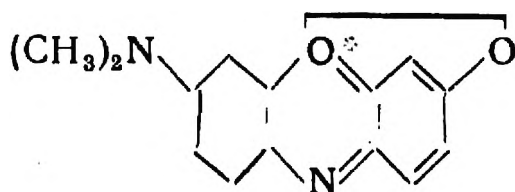
Этот краситель, сильно разъедающий слизистые оболочки, получается при взаимодействии спиртового раствора β -нафтола с суспензией *п*-нитрозодиметиланилина (в спирте) [Ш. № 1025; Meldola (1879)].

Новый голубой Р находит применение для крашения хлопка, особенно для вытравок по таннину, искусственного шелка, кожи и в микроскопии. Выкраски тупого, синевато-серого цвета очень прочны.

Другие аналогично построенные красители в продаже известны как различные марки нового голубого, например *нильский голубой* и т. д.

От резорцина, употребляемого в качестве азосоставляющей, производится краситель с интересным применением. Именно было найдено, что этот краситель закрепляется на волокне в том случае, если для печати применять смесь солянокислого нитрозодиметиланилина и резорцина вместе с таннином и щавелевой кислотой и после этого ткань подвергнуть запариванию.

Полученный таким образом на волокне краситель называется *нитрозоголубой МР*:



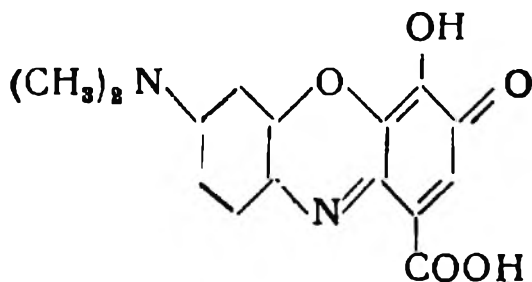
Он образует внутреннюю соль. Смесь из резорцина и таннина, служащая для его получения, в продаже известна под названием *танноксифенола* [Ш. № 1023; E. Ulrich и V. Fussgänger (1898)].

Выкраски по цвету и прочности аналогичны индиго.

Оксазиновые красители, производящиеся от галловой кислоты, относятся уже к другому классу (по способу крашения).

Так как уже сама галловая кислота извлекается из водных растворов протравленной тканью, то само собой понятно, что красители, синтезированные с участием галловой кислоты, также являются протравными красителями. В качестве важнейшего примера должен быть назван:

галлоцианин, имеющий также различные буквенные обозначения



Внутренняя соль, в известной степени сходная с внутреннею солью нитрозо-голубого, обозначается как „свободное основание“. Краситель применяется в виде натриевой или аммониевой соли, а также в виде бисульфитного соединения, т. е. в лейкоформе. Реакция с галловой кислотой проводится в спиртовом растворе (лучше всего в растворе метилового спирта) [Ш. № 988; Köchlin (1881)]. Краситель употребляется главным образом для печати по хлопку и шерсти по хромовой, железной или алюминиевой протраве; с таннином в смеси с кампешем (см. гл. 5 стр. 74). Применяется для получения дешевого, мало

светопрочного оттенка, сходного с флотским синим. Красильные лаки очень светопрочны, хотя и умеренной кроющей силы.

К галлоцианину стоят близко еще некоторые другие красители, как, например, *галламиновый синий*, имеющий амидированную карбоксильную группу, и *галлофенин Д*, в состав которого входит остаток сульфаниловой кислоты.

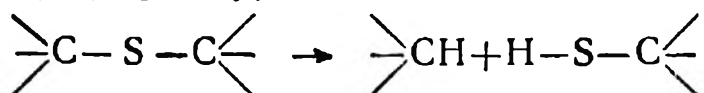
Последней группой красителей, построенных по тому же типу, что и красители, разобранные в главах 6—11, являются так называемые *тиазины*. Так как эти соединения являются лишь подгруппой в весьма обширной области серусодержащих красителей, то их изучение более рационально связать с разбором сернистых красителей, что и будет сделано в следующей главе.

ГЛАВА 12

ТИАЗИНЫ И ДРУГИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ КРАСИТЕЛИ

Серусодержащие красители, совместно разбираемые в этой главе, с точки зрения красильщика являются лишь отчасти сернистыми красителями. Сюда принадлежит ряд основных красителей, некоторые кислотные и пигментные красители, а также другие, являющиеся кубовыми красителями. Как и эти последние, сернистые красители отличаются способностью к легкому восстановлению.

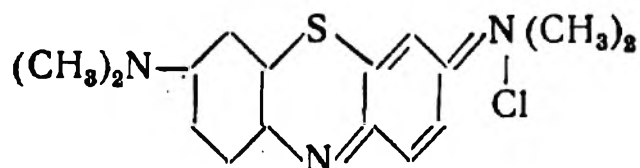
Восстановление сульфидом натрия приводит к соединениям, которые в противоположность красителям растворимы в слабых водных растворах сернистого натрия с более светлой окраской (во многих случаях растворы бесцветны) и которые заслуживают название лейкосоединения. Этой способности к восстановлению часто отвечает переход серусодержащей связи в тиоловую (меркаптанную) форму, что может быть выражено схемой:



1. ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Эти красители заключают в своей молекуле два арильных ядра, соединенных друг с другом мостиком из атома азота и ортостоящим к нему мостиком из атома серы. Таким образом они являются серусодержащими аналогами оксазинов и их формула может быть, составлена как для красителей, которые были разобраны в предыдущем разделе. Так, например, *метиленовый голубой Б* соответствует ксантеновому красителю *пиронину Ж*.

В то время как для пиронина и других ксантеновых красителей, а также и для акридиновых, азиновых и оксазиновых красителей предпочитается *o*-хиноидная формулировка, здесь для соли красителя, повидимому, имеет место *n*-хиноидная формула:



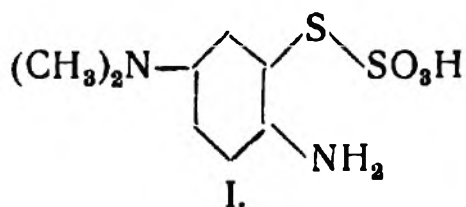
Согласно Вицингеру красильный характер тиазина определяется существованием аммониевого катиона с двумя координационно ненасыщенными атомами азота.

Изучение спектров поглощения соли этого красителя не подтвердило, что *n*-хиноидной формуле отвечает и *o*-хиноидная форма, которую особенно предпочитает Керман.

Кроме того, эта двойственность не так хороша для выражения строения: сульфидная сера имеет явно меньшее стремление к переходу в тиониевую форму, т. е. к образованию координационного центра в органическом катионе, чем мостиковый кислород. Эту разницу можно заметить, например, при сравнении простого эфира и тиоэфира, а также различных кольчатых систем с O- и S-атомами. В пользу сказанного говорит и тот факт, что сероводород, в противоположность воде, является кислотой. С другой стороны, сходство между красителями тиазинового ряда, которые (например метиленовый голубой) производятся как от индаминов, так и от индофенолов (см. ниже), становится более понятным, если принять в основание их строения *n*-хиноидную формулу. Более понятной становится и их связь с соответствующими красителями тиазолового ряда. Мостик из атома серы устойчив против щелочей в такой же степени, как кислородный мостик в ксантеновых и оксазиновых красителях.

Метиленовый голубой (формулу см. выше) весьма подробно исследован как с целью его получения, так и для определения его строения. В первую очередь здесь необходимо назвать работы А. Бернтсена (1887).

По „тиосульфатному методу“ получения красителя смесь диметиланилина и тиосульфокислоты (I) окисляется бихроматом



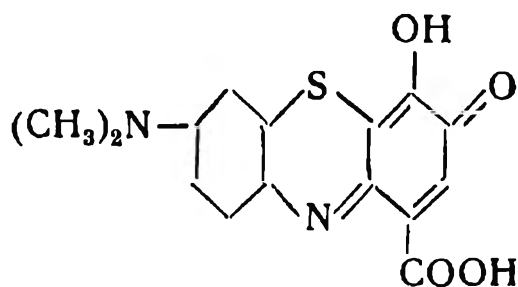
в тиосульфокислоту соответствующего индамина (см. стр. 107), которая при кипячении с раствором хлористого цинка и окислении образовавшегося лейкосоединения образует метиленовый

голубой. Соединение (I) получается при окислении смеси из диметил-*n*-фенилендиамина, сульфата алюминия и тиосульфата натрия при помощи бихромата [Ш. № 1038; N. Caro (1876)].

Порошкообразные красители (марка 2Б) являются двойными цинковыми солями и предназначены для крашения; марки Д представляют собой хлориды и предназначаются для печати. В качестве основного красителя метиленовый голубой служит для крашения танированного хлопка, а также применяется для печати по хлопку; в качестве особенно чистого красителя синего цвета употребляется для приготовления смесовых красителей. Кроме того, он служит для подцветки индиго и других синих красителей, так же как для крашения джута, кокоса, соломы, искусственных цветов, кожи, чернил и лаков. В заключение необходимо упомянуть о его применении в медицине, бактериологии и для аналитических целей.

Получены также и другие основные красители этого типа. Например, *метиленовый зеленый* представляет собой нитрат с одной нитрогруппой в катионе метиленового голубого [Ш. № 1040, Ullrich (1886)]. Отвечающее метиленовому голубому неметилованное соединение, получаемое из *n*-фенилендиамина, было открыто в 1876 г. Lauth и известно под названием *фиолетового Лаута*, или *тионина*.

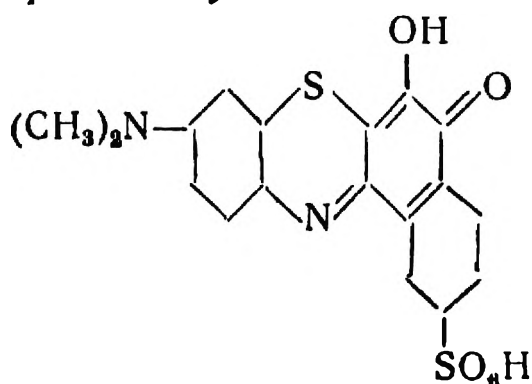
Галлоцианину оксазинового ряда в тиазиновом ряду отвечает в качестве протравного красителя галлотионин:



Он образуется при окислении меркаптана из диметилфенилендиамина и галловой кислоты (Ш. № 1045).

Красит протравленную шерсть от фиолетового до синего цвета. Соответствующим хромирующимся красителем с хорошими показателями прочности является:

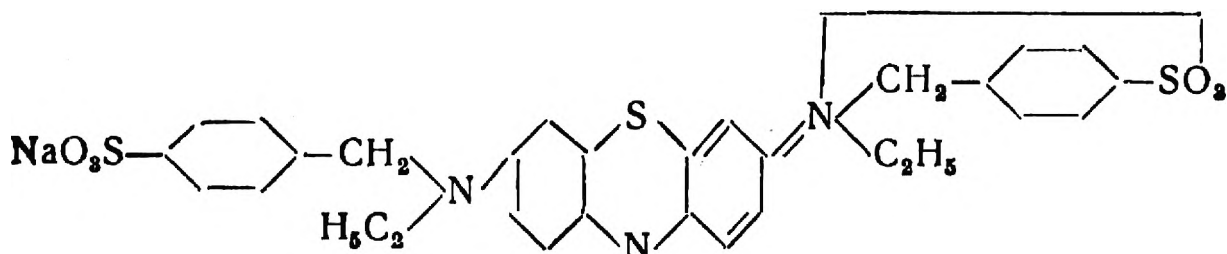
Ализариновый яркий голубой Ж



получаемый из тиосульфокислоты (I) и α -нафтохинонсульфокислоты [Ш. № 1048; В. Neumann (1892)].

Другие замещенные *n*-фенилендиамина и α -нафтохинонсульфокислоты приводят к получению иных марок ализаринового яркого голубого.

В то время как в области оксазинов кислотные красители совершенно отсутствуют, здесь есть один, но правда, менее светопрочный, чем патентованный голубой; это краситель синего цвета, известный под названием *тиокармин Р*:



Получение его из асимм. этилбензил-*n*-фенилендиаминсульфокислоты и этилбензиланилинсульфокислоты соответствует синтезу метиленового голубого [Ш. № 1044; А. V. Weinberg (1890)]. Применяется для крашения вязальной пряжи и легкого товара для валки.

Для понимания дальнейших тиазиновых соединений необходимо сообщить общие сведения о сернистой плавке и получающихся при этом сернистых красителях.

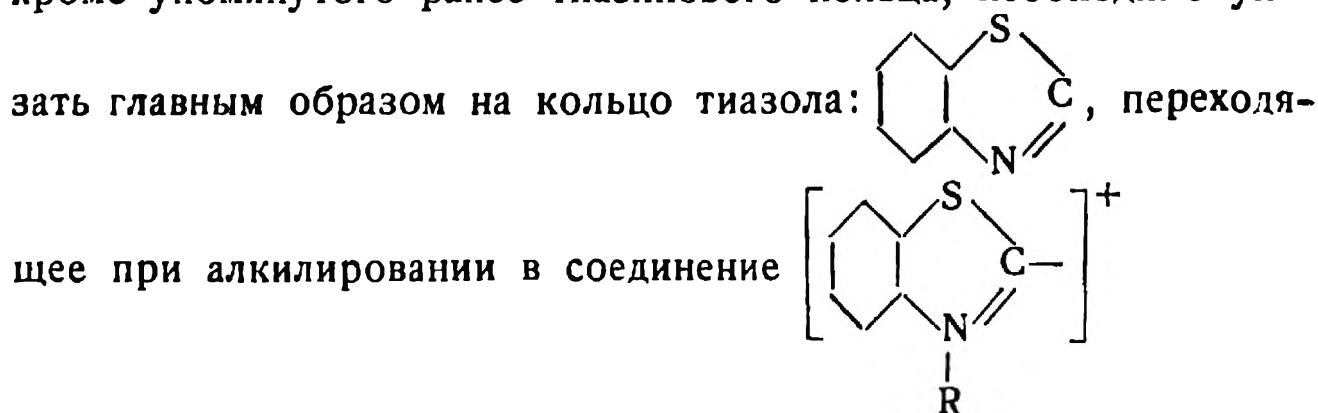
Многие органические вещества при сплавлении с серой дают окрашенные продукты. Так, например, при сплавлении сахара или других углеводов, как целлюлоза, бумага, опилки, а также рога, резины, и других органических веществ с серой и сульфидом натрия при 100—350° получается неединобразный по составу, зеленовато-коричневый, сернистый краситель.

Смесью таких продуктов с различной степенью осернения являлось полученное в 1873 г. Круассан и Бретонье кашу Лаваля — первый технический сернистый краситель, применяемый еще в настоящее время вследствие своей низкой цены.

Позднее, при научном исследовании образовавшихся продуктов, было найдено, что для получения сернистых красителей в качестве пригодного исходного материала могут служить производные дифениламина, а именно главным образом индофенолы (стр. 107), также индамины или их лейкосоединения. Кроме этого оказываются пригодными также простые азотсодержащие соединения, как, например, динитрохлорбензол.

В процессе плавки сера, очевидно, вступает прежде всего в виде меркаптанной группы —SH в *o*-положение к амино- или оксигруппе, ранее имевшимся или образовавшимся вследствие восстановительного действия плавки. Группа SH обуславливает также и растворимость органической молекулы в щелочах.

В процессе плавки нередко замещаются и реакционноспособные атомы галоидов. Когда имеется возможность замыкания кольца, то образуются серусодержащие кольца, из которых, кроме упомянутого ранее тиазинового кольца, необходимо указать главным образом на кольцо тиазола:



Этот переход соответствует превращению аммиака в алкил-аммониевую соль или пиридина в соль алкилпиридина: азот переходит в аммониевую форму, что не вызывает никакого изменения цвета.

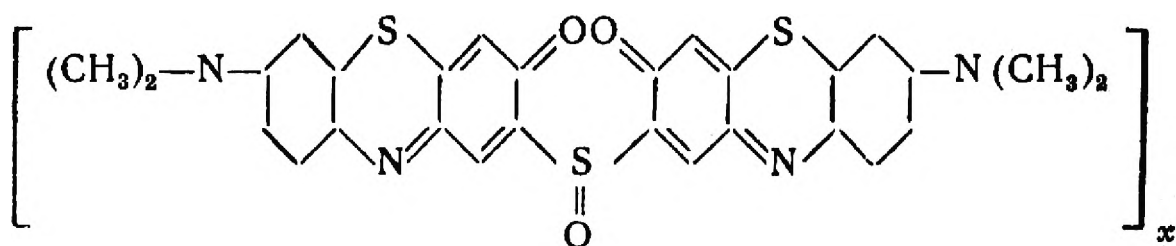
Могут образовываться также и другие серусодержащие мостики: >C-S-C< , >C-S-S-C< . Например, при действии сульфида натрия на флуоресцеин образуется *сульфородамин Б* с простым дисульфидным мостиком. Частично образуются весьма большие молекулы, хотя, конечно, при дальнейшей плавке длинные сульфидные цепочки распадаются вновь. В последнее время в некоторых сернистых красителях как

будто найден сульфоксидный мостик: >C-S(=O)-C< , но его существование не вполне еще доказано. Наконец, сера может находиться в форме тиокетона: >C=S ; в последнее время принимают, что тиокетонная группа образуется наряду с тиофеновым кольцом и в кубовых красителях, получаемых при помощи сернистой плавки.

При получении сернистых красителей в технике сплавление с серой прекращается тогда, когда образовавшийся продукт обладает желаемыми качествами; таким образом краситель можно рассматривать как определенную фазу в протекающем процессе осернения. При более раннем прекращении плавки или при дальнейшем нагревании образуются другие продукты с менее интересными свойствами.

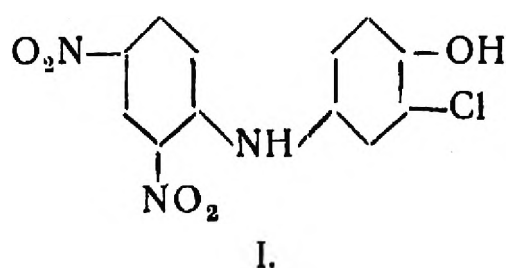
Хотя большинство сернистых красителей не являются единообразными химическими соединениями и их главная составная часть еще не вполне выяснена, все же относительно строения некоторых синих марок и производных тиазола удалось получить более определенные представления.

При крашении сернистыми красителями хлопок нагревается некоторое время в содовом растворе красителя в присутствии сернистого натрия (при темных оттенках почти кипятится) и после этого окислением на воздухе или обработкой растворами солей металлов вызывается настоящая окраска. Этот способ крашения применяется также при кубовых красителях, почему неудивительно, что некоторые сернистые красители определяются как кубовые. Важнейшим сернистым красителем, в молекуле которого установлено наличие тиазинового цикла, является *иммедиаль чисто голубой*:



порошок с медным блеском, частично растворимый в воде с синей окраской. „Полисульфидной плавке“, проводимой с добавкой воды, при 110—115°, подвергается 4-диметиламино-4'-оксидифениламин (см. индофенол на стр. 108, уравнение 4) в присутствии серы и сернистого натрия (Na_2S_8). Образовавшийся продукт очищается обработкой с бисульфитом [Ш. № 1099 и след.); А. V. Weinberg и R. Herz (1900); формула установлена Fierz-David и Keller в 1933 г.].

Некоторые другие синие сернистые красители обладают аналогичными формулами. Например, *сернистый синий Л экстра*, получаемый из хлординитроксидифенила (I) (Ш. № 1102):



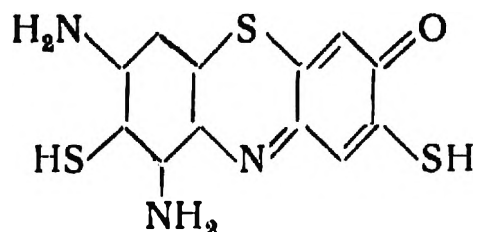
также *криогеновый синий*, содержащий нафталиновое ядро (Ш. № 105), наконец, *криогеновый чисто синий Р* (Ш. № 1106), получаемый из сафранина экстра синеватого (стр. 109) и также *пирогениндиго* [Ш. № 1110; R. Herz (1902); формула установлена в 1932 г. Fierz-David].

Из тех же исходных продуктов, которые употребляются для получения иммедиаля чисто голубого, при обработке сульфидом натрия и серой в спиртовом растворе под давлением получается *пирогеновый синий Б*, а при других условиях — *пирогеновый серый Б* и т. д.

Близко к вышеописанным стоят черные сернистые красители, которые, возможно, имеют также тиазиновую структуру. Примерами могут служить старейший краситель — *черный Видаля* из *п*-амидофенола (Ш. № 1072) и получаемый из динитрохлорбензола *сернистый черный* (Ш. № 1077).

Этот сернистый черный, получаемый за последнее десятилетие в больших количествах, принадлежит к числу красителей, имеющих чрезвычайно большое значение.

Красителю *иммедиаль черный В экстра* отвечает формула:



или же аналогичная, но более высокомолекулярная. Здесь осернение проходит дальше, нежели при синих красителях. Интересно, что при окислении *иммедиаль черного*, которое можно производить на волокне, например, при помощи перекиси водорода, получается синий краситель — *иммедиаль синий С*, который, повидимому, не обладает меркапто-группой, но имеет серусодержащие мостики, как и *иммедиаль чисто голубой* (Ш. № 1078).

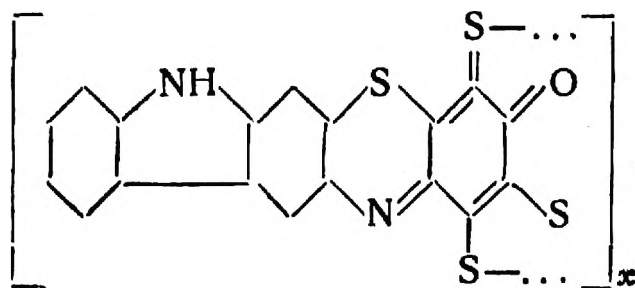
Чистые красные оттенки в области сернистых красителей отсутствуют. Коричневато-красный краситель, получаемый из сходных с сафранолом начальных продуктов, — *иммедиаль бордо Ж*, должен также содержать тиазиновое кольцо [Ш. № 1120; Weinberg (1900)].

Если в процессе плавки, проводимой примерно в условиях получения синих сернистых красителей, добавляется медная соль, то получаются часто зеленые красители; примером может служить *катигеновый зеленый* (Ш. № 1117).

Продукт, известный под названием сернистый ярко зеленый (*пирогеновый зеленый*), в последнее время исследован Фирц-Давидом, который на основании его синтеза нашел, что он является медным комплексным соединением, близко стоящим к гидроновому синему.

Гидроновый синий характеризует последнюю группу тиазиновых красителей и занимает промежуточное положение между группами сернистых и кубовых красителей. В химическом отношении к нему стоят близко *индокарбоны*, имеющие типичные свойства кубовых красителей. Химия гидронового синего открылась благодаря работам А. Вейнберга и Р. Герца, особенно благодаря методу получения меркаптосоединений действием хлористой серы и последующего взаимодействия получен-

ных продуктов с хлоранилом. Найденная таким образом и с точностью подтвержденная синтезом формула гидронового синего имеет строение:



Для его получения лейкосоединение индофенола из карбазола и нитрозофенола (стр. 108, ур-ние 3) нагревается с обратным холодильником с полисульфидом натрия и спиртом [Ш. № 1111 посл.; Haas и Herz (1908)]. Как и индиго, он служит для крашения и печати хлопка; к гидросульфитному кубу может быть прибавлен сульфид натрия. Субстантивность этого красителя вследствие наличия мостиков из атомов серы лучше, чем у лейкоиндиго, благодаря чему крашение можно проводить в проходном аппарате.

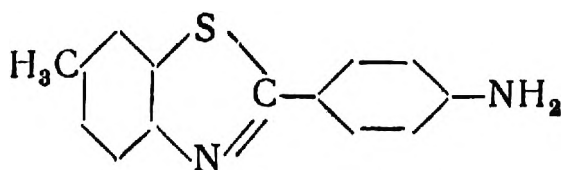
Другие марки гидронового синего, например, с хлором в ядре карбазола (для повышения прочности к хлору), и N-этилированный гидроновый синий Ж, точно так же как и смеси с тиоиндиго (*альголевый фиолетовый Р*) или другими кубовыми красителями, могут быть лишь кратко упомянуты. Наконец, другие серусодержащие кубовые красители будут названы в главе 13 и в конце следующего раздела б).

2. ТИАЗОЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

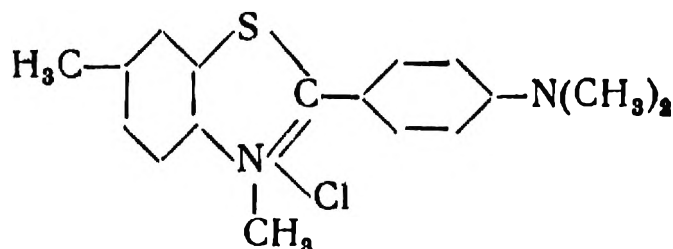
Второй важной циклической системой, находящейся в некоторых серусодержащих красителях, должна быть названа система тиазола. Нижеследующие группы красителей связаны своими способами получения и формулами строения с настоящими сернистыми красителями, ввиду чего они и должны быть рассмотрены здесь, хотя и принадлежат к другим группам.

а) Тиазоловые красители с простым тиазоловым кольцом (производные дегидротиотолуидина)

Если *п*-толуидин подвергать сернистой плавке при температуре около 175°, то 2 остатка толуидина соединяются друг с другом в простой дегидротиотолуидин:

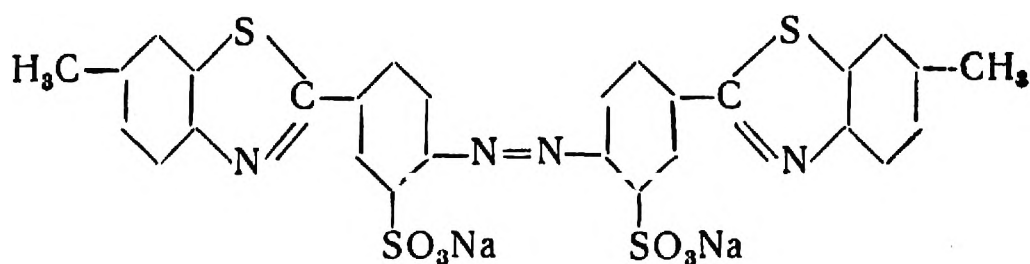


От него двумя простыми путями можно получить красители:
 а) метилированием получают основной краситель *тисфлавин Т*, называемый также *метиленовым желтым* или *родулиновым желтым*:



Метилирование проводится в автоклаве при 160—170° при помощи соляной кислоты и метилового спирта. Он служит для крашения и печатания хлопка и искусственного шелка, а также употребляется в качестве лакового красителя с таннином, окисью хрома и т. п. Применяется и для изготовления жидкой туши, известковых, клеевых, книжных и литографских красок [Ш. № 934; Rosenheck, а также Green и Sawson (1883)].

б) *Азокрасители* можно получить или путем непосредственного окисления сульфированного дегидротитотолуидина или же путем его диазотирования и сочетания; краситель *хлораминовый желтый*:



получается окислением дегидротолуидинсульфокислоты при помощи гипохлорита натрия¹. Аналогичное строение красителя получают и при непосредственном окислении примулина (см. ниже) на волокне [Ш. № 935; Green (1887); Pfitzinger (1891)].

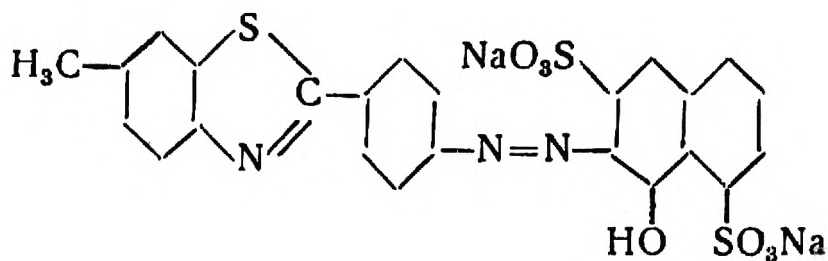
Хлораминовый желтый проявляет свойства субстантивного красителя и применяется для крашения хлопка, шелка, шерсти и полушелка, а особенно для получения нежных кремовых тонов и смесовых красителей. Обладает хорошей прочностью к свету, мытью и хлору.

Соответственное диазоаминосоединение, называемое *тиазоловым желтым*, получается диазотированием дегидротитотолуидинсульфокислоты и обработкой полученного диазосоедине-

¹ В последнее время найдено, что при сульфировании дегидротито-*n*-толуидина сульфогруппа располагается в *o*-положении к метильной группе. *Прим. ред.*

ния с недиазотирванной дегидротиотолуидинсульфокислотой в уксуснокислом растворе. Для крашения, ввиду своей малой прочности, он не применяется и служит в качестве индикатора на свободную щелочь, в присутствии которой он приобретает красный цвет.

Сочетанием диазотированного дегидротиотолуидина или его сульфокислоты с часто применяемыми азосоставляющими нафталинового ряда получается большое количество субстантивных азокрасителей, которые в качестве кислотных красителей для шерсти отличаются хорошей эгализирующей способностью и имеют оттенки красные, розовые и коричнево-красные. Например, *прямой розовый Ж* (эрика 2ЖН): дегидротиотолуидин \rightarrow 1-нафтол-3,8-дисульфокислота [Ш. № 261; G. Schulz (1888)]

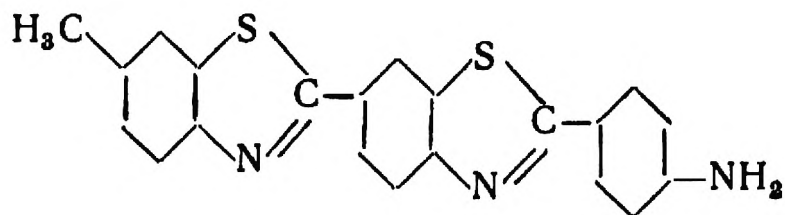


а также похожий *тиазиновый красный ЖН*: дегидротиотолуидин \rightarrow кислота Шеффера (Ш. № 278).

Прямой розовый недостаточно легко вытравляется; светопрочность выкрасок может быть повышена последующей обработкой солями меди.

б) Красители со многими тиазольными группировками (примулины)

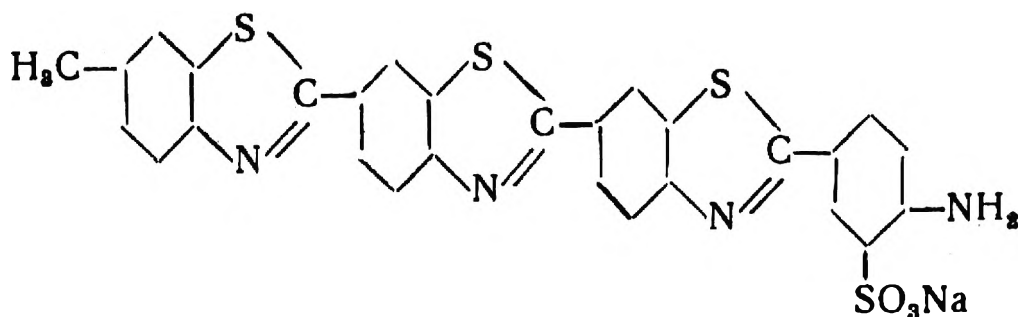
Если сернистую плавку *n*-толуидина проводить с избыточным количеством серы при температуре выше 175° , то образующиеся соединения имеют большую молекулу, чем дегидротиотолуидин, примерно:



или этот же скелет, повторенный два или более раз.

Сульфированием такого продукта получают, например, желтый краситель *примулин*. Он представляет смесь натриевых солей дегидротиотолуидинсульфокислоты (половина структурной формулы вышеприведенного хлораминового желтого), с суль-

фокислотой указанного вещества и с соединением следующего строения:



Эта смесь веществ способна диазотироваться на волокне. При помощи так называемых „проявителей“, т. е. азосоставляющих, образуются азокрасители, которые, правда, мало светопрочны, но зато обладают хорошей стойкостью к мытью. Эти примулины были старейшими красителями с проявлением, диазотирующимися на волокне и, следовательно, предшественниками красителей, образуемых с помощью азотолов (стр. 40). Эти красители были открыты А. Грином в 1887 г. (Ш. № 932).

В настоящее время применяется лишь краситель красного цвета (проявление диазотированного примулина β -нафтолом) и краситель цвета бордо (проявление с помощью этил- β -нафтиламина). Чувствительность диазониевых солей примулина к свету делает их пригодными для получения светокопий.

К сернистым красителям с кольцом тиазола принадлежит, вероятно, большинство *желтых, оранжевых и коричневых* марок. Они имеют строение дегидротиотолуидина или примулина. Разобранные синие и черные красители отличаются при своем получении не только температурой и прочими условиями плавки, но также и исходными материалами. Для желтых и оранжевых — исходными продуктами служат особенно часто *n*-толуидин (I) с получаемым из него дегидротиотолуидином (Ia) и *m*-толуилендиамин (II). Хороший коричневый сернистый краситель получается, например, после восстановления из 1,8-динитронафталина (III). Иллюстрацией к вышеизложенному являются следующие красители:

Иммедиаль желтый Д получается сплавлением (II) с серой при 190°. Соответственный *тионовый желтый Ж* получают из дитиомочевины и (I) нагреванием с серой и сульфидом натрия сперва до 160° и в заключение до 230° [Ш. № 1064; A. V. Weinberg и O. Lange (1902)].

В аналогичных условиях образуется также *криогеновый желтый Р* (Ш. № 1065).

Иммедиаль желтый 2Ж получается из (Ia) и бензидина при нагревании их с серой сперва до 210°, а затем с сульфидом натрия при 120—125° [Ш. № 1068; A. Schmidt (1906)].

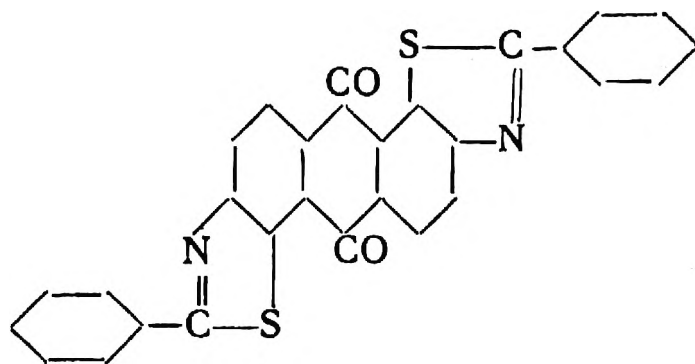
Иммедиадь оранжевый С образуется при сернистой плавке продукта II при 250° и последующей обработке сульфидом натрия [Ш. № 1063; А. V. Weinberg и О. Lange (1902)].

Сернистый коричневый (*криогеновый коричневый А*) получается из III¹, восстановленного в щелочной среде бисульфитом путем сплавления с серой и сульфидом натрия [Ш. № 1058, М. Н. Isler (1897/1901)].

Все сернистые красители представляют собой коллоидные вещества, не растворимые в воде и мало прочные к хлору. Однако их применение так дешево, что они употребляются в большом масштабе. Они нужны для гладкого крашения хлопчатобумажного товара.

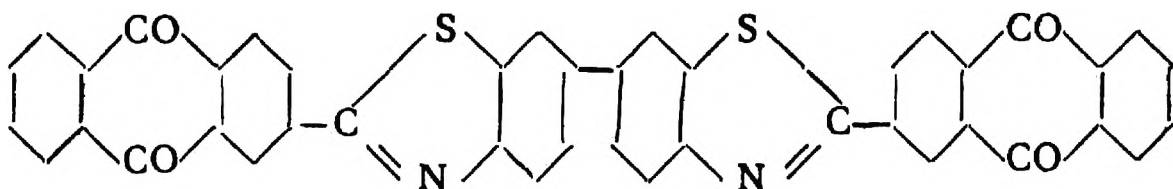
Как и в области тиазиновых производных, некоторые красители, получаемые при сернистой плавке и содержащие кольцо тиазола, представляют собой кубовые красители. В качестве примера должны быть названы:

Алголевый желтый 2Ж



получаемый при сплавлении с серой 2,6-дibenзоилдиамино-антрахинона. Он применяется в смеси с кубовым синим. Смесь этих красителей дает исключительно хороший по светопрочности зеленый цвет, который вытеснил антрафлавон (стр. 154) [Ш. дополн. т. I, № 1274a; Isler и Каčer (1912); формула установлена в 1932 г. Fierz-David].

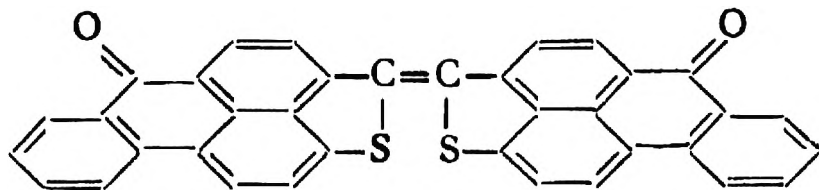
Индантреновый желтый ЖФ



образуется при сплавлении с серой β-метилантрахинона и бензидина. Синтезирован Fierz-David и Koch (Ш., дополн. т. I, № 1286a).

¹ На практике применяют смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов.

Для индантренового сине-зеленого Б, цибанона синего ЗЖ, получаемых методом сернистой плавки при 200—240° из 2-метилбензантрона, в последнее время была установлена следующая тиофеновая формула (Fierz-David, 1932):



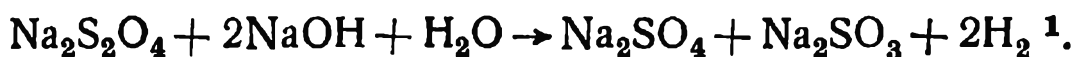
Последние красители (алголевые, индантреновые, цибаноны) принадлежат уже к кубовым красителям, которые будут подробнее разобраны в следующей главе.

ГЛАВА 13

КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Кубовые красители обладают исключительной стойкостью к воде и мытью. Непосредственно из ванны они не извлекаются, почему при крашении они должны быть обязательно переведены в растворимую, восстановленную форму, называемую кубом.

Восстановление проводится почти исключительно при помощи гидросульфита натрия, реагирующего по уравнению:



Ввиду того, что указанное восстановление протекает в щелочной среде, естественно, что хлопок является главной областью применения кубовых красителей. Все же при некоторых, особенно индигоидных красителях, для крашения животных волокон возможно применять такие количества щелочи, что последние почти или вовсе не разрушаются. Такие красители применяются для шерсти; некоторые из них находятся в продаже в форме лейкосоединения, вследствие чего при растворении могут образовать почти нейтральный раствор (см. гелиновые красители, стр. 140).

Все нерастворимые кубовые красители для восстановления должны употребляться в форме возможно тонкого раздробления. Для достижения этого порошки должны быть очень тонко растерты. Несколько лет тому назад красильщики были осво-

¹ Идет на восстановление красителя.

бождены от этой работы. Красители выпускаются в значительном количестве в виде пасты, в которой они тщательно смешаны с эмульгирующими веществами, а для повышения прочности к трению с некоторым количеством клея; в среднем паста содержит 20—25% красителя.

Пропитанный кубовым раствором товар при развешивании на воздухе подвергается окислению кислородом воздуха, благодаря чему восстановленный продукт, находящийся внутри волокон ткани, вновь превращается в краситель.

В практике краситель восстанавливается в достаточно концентрированном „маточном кубе“, который для крашения разбавляют водой, с предварительно растворенными химическими веществами, добавляемыми обычно к кубу. К таким веществам главным образом принадлежит гидросульфит, предназначенный для связывания содержащегося в воде кислорода. Кубовое крашение требует известного опыта. Товар пропитывают кубом лишь тогда, когда добавленное количество красителя действительно полностью восстановилось. Это состояние большей частью узнают по цвету куба.

В течение долгого времени имел значение один кубовый краситель, а именно *индиго*. К нему теперь прибавилось большое число соединений, которые либо являются аналогичными индигоидными веществами, либо же *производными антрахинона*, к которым можно также причислить высокомолекулярные *бензантроны* и *пирантроны*.

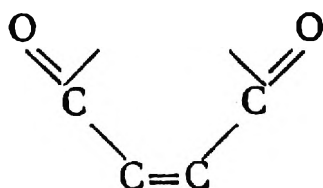
Дать общее правило, по которому можно было бы причислить тот или иной краситель к числу кубовых, в настоящее время еще нельзя¹. Можно лишь указать, что все кубовые красители заключают в молекуле группу >C=O . Восстановление в куб основано на переходе $\text{>C=O} \rightarrow \text{>C—OH}$. Вследствие этого делается понятным также растворимость этой формы в щелочах.

Лишь после того как в индиговой молекуле не останется больше невосстановленной карбонильной группы, куб приобретает светлую, слабо зеленовато-желтую окраску, что оправдывает название „лейкосоединения“. Это название применяется и для продуктов восстановления антрахиноновых красителей, несмотря на то что их кубы часто окрашены в более глубокий цвет, чем сами красители.

Хромофорно-ауксохромная теория Витта с трудом приме-

¹ Такие правила были установлены несколько лет тому назад А. М. Лукиным. *Прим. ред.*

нима к кубовым красителям. Все же должно быть упомянуто, что составная часть формулы:



индиго включает в себя сходную с хиноном хромофорную группу, а имеющуюся в формуле группу —NH можно рассматривать в качестве аукохрома (Фридлендер).

Нечто аналогичное можно найти также в формулах строения многих производных аминокантрахинона. Однако на основании этого нельзя сделать почти никакого вывода, и большое количество „высокомолекулярных кубовых красителей“, по этой схеме, не может быть разбито на группы. Точно так же классификация кубовых красителей в группы, согласно Дильтею и Вицингеру, на основании „интрамолекулярно-ионоидного состояния между С и О“ может быть сделана только с большой натяжкой.

Для понимания распространенных названий и торговых обозначений должно быть упомянуто, что первоначально употребляемое название индантрен (для химического наименования молекул определенного строения) в настоящее время утверждено в Германии в качестве заявленной торговой марки.

Эти марки присваиваются всем красителям, выкраски которых отличаются высокой прочностью, особенно к свету и стирке. В соответствии с этим, с торговой точки зрения, в настоящее время в качестве *индантrenoвых прочных* или *индантrenoвых красителей* обозначают не только известные кубовые красители, но также и некоторые красители других групп ¹. С другой стороны, менее прочные кубовые красители объединяются под названием *алголей*, которое первоначально также давалось лишь веществам определенного строения. Кубовые красители, применяемые для шерсти, выпускаются теперь в продажу под названием *гелиндоновых* красителей ².

Способы крашения, инструктирующие красильщика при употреблении выпускаемых в продажу красителей, дают иногда

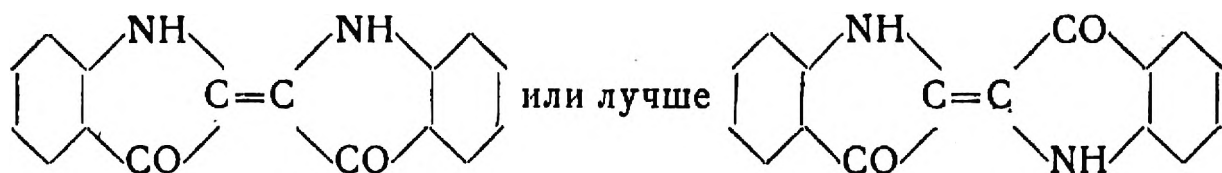
¹ Например, полученные с участием азотолов.

² В СССР все красители, применяемые как кубовые (кроме индиго), обозначаются словом кубовые, например, кубовый синий, кубовый красный и т. д. Буква X при названии кубового красителя указывает, что краситель способен красить шерсть из холодного куба. *Прим. ред.*

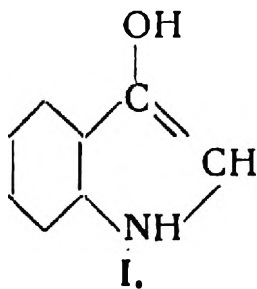
возможность сделать некоторые заключения о возможном характере строения красителя. Исходя из количеств необходимых для куба реагентов, особенно щелочи, а также и благоприятной температуры, I. G. выработал способы крашения: способ —IN (нормальный для индантронов), способ IK (холодный, т. е. требующий менее высокой температуры), способ IW (теплый) и особый способ для некоторых чувствительных красителей, особенно же черных.

Обзор отдельных кубовых красителей мы начнем с индиго, которое широко применяется для крашения шерсти и хлопка.

1. Индиго



оно встречается в растении *Indigofera tinctoria* (индигоноска), распространенном в Индии и Китае (особенно же в Ост-Индии). В Европе, начиная с XVIII столетия, возделывалась вайда, содержащая в себе *индикан* или глюкозид индоксила (I). Чистое индиго, называемое также *индиготином*



имеет темносиний цвет и при нагревании возгоняется в виде красных паров.

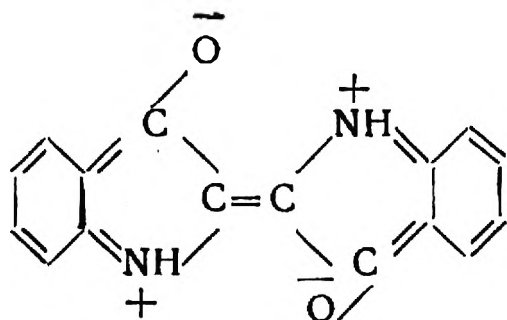
Среди многочисленных синтезов индиго технически важными являются два:

1. *Способ Байера из фенилглицин-о-карбоновой кислоты* (введен в технику в 1897 г.). Антраниловая кислота, получаемая из нафталина через фталевую кислоту и ее имид, конденсируется с хлоруксусной кислотой, формальдегидом и синильной кислотой или глицерином и т. д., затем переводится в калиевую соль фенилглицин-2-карбоновой кислоты, после чего следует сплавление с едким кали в отсутствии воздуха или нагревание с уксусным ангидридом. Получаемый в этих условиях индоксил или его производные легко переходят в индиго (соотв. его производные) при окислении кислородом воздуха.

2. *Способ Геймана (также Ледерера) из фенилглицина* (1890 [М] 1902): фенилглицин получается из анилина и хлоруксусной кислоты; калиевая соль фенилглицина подвергается в присутствии натрийаида так называемой индоксильной плавке (Ш. № 1301).

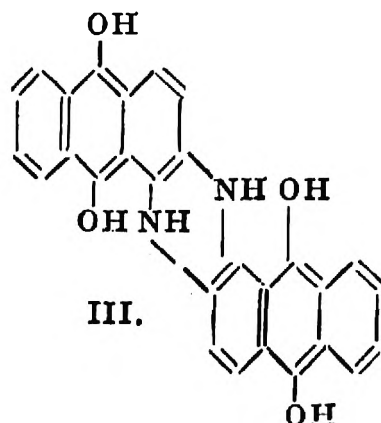
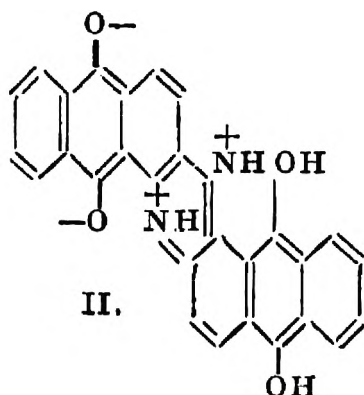
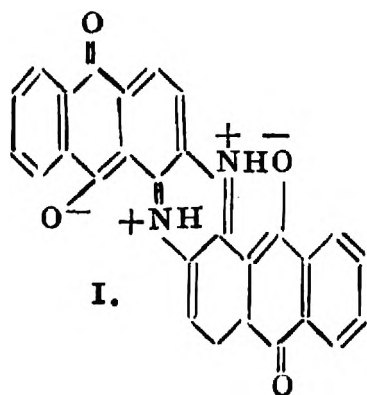
Кроме указанных существует еще около 30 других методов синтеза индиго. Старые способы, которыми А. Байер увенчал свои удивительные работы по исследованию индиго, требуют в качестве исходных соединений слишком дорогих для техники продуктов. Для несимметричных индигоидных красителей должны быть упомянуты *изатиновые способы синтеза*.

В последнее время формула строения индиго — этого „царя красителей“ подверглась некоторым изменениям. По взглядам Куна (1932), индиго по строению представляет квадруполь, что хорошо объясняет его глубоко синюю окраску и амфотерное поведение. Одновременно в этой *о*-хиноидной формуле проявляется непрерывная система сопряженных двойных связей:



В пользу этой формулировки говорит тот факт, что до сих пор известно лишь одно индиго, хотя старая формула индиго содержит возможность для цис- и транс-изомерии. Шоль и Маделунг, а также Познер указывали, что вполне вероятной является транс-форма.

Также можно формулировать и кубовый синий (*индантрен синий РС*) (I), в основании синего куба которого можно принять формулу II; получаемая же при сильном восстановлении коричневая форма, так же как и куб индиго, не является более квадруполем и обладает формулой III:

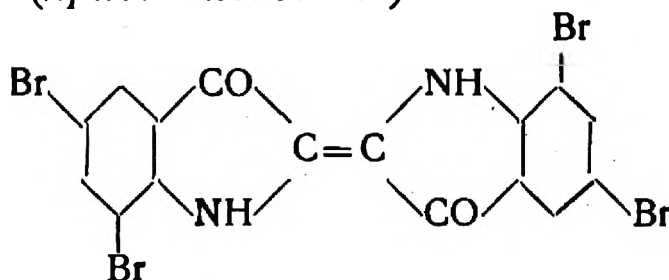


Также подходит такого рода толкование для объяснения окраски флавантрена и его куба (стр. 152). Но пока квадрупольные формулы не будут экспериментально более отчетливо обоснованы, могут быть сохранены старые структурные формулы.

2. Другие индигоидные кубовые красители

В качестве главнейших галоидопроизводных индигоидных красителей должны быть названы следующие:

Броминдиго (яркое индиго 4Б)

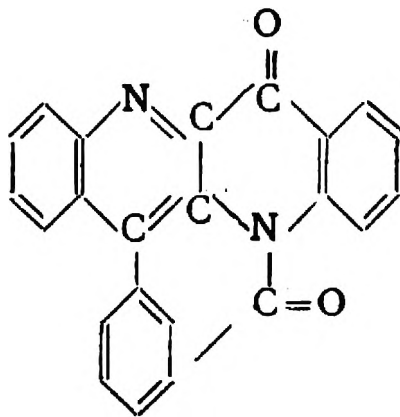


Это краситель получается бромированием индиго в нитробензоле или в присутствии серной кислоты, хлорсульфоновой или же в присутствии хлористого сульфурила. Красит в более чистые оттенки, чем индиго, и отличается лучшими прочностями. Очевидно, что при бромировании атомы брома занимают предпочтительно *о*- и *п*-места к иминогруппе [Ш. № 1314; G. Engl [Ciba] (1907)].

Диброминдиго представляет собой „пурпур древних“ (*античный пурпур*); *индиго 5Б* [MLB] является пентаброминдиго (Ш. № 1313), оно синтезировано А. Шмидтом и Х. Тиссом в 1908 г.; *яркое индиго 4Ж* [BASF] содержит кроме двух атомов брома в симметричном положении также 2 атома хлора [Ш. № 1319; Juluis, Villiger, Nawiaski (1909)]. Эти и многие другие галоидопроизводные индиго служат для получения упоминаемых ниже индигозольей, а также лаковых красителей.

Из других продуктов замещения индиго должны быть еще упомянуты продукты бензоилирования индиго:

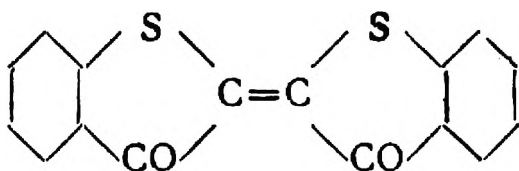
Циба желтый 3Ж (индиго желтый 3Ж) [Ciba].



Реакция протекает в нитробензоле при 150—160° в присутствии порошка меди [Ш. № 1322; Engi и Tröhlich (1910)]. Формула предложена Норе и Richter в 1910 г.].

Значительным успехом в области индигоидных кубовых красителей было открытие П. Фридлендером красного кубового красителя — кубовый красный *тиоиндиго*.

В Германии он выпускается в продажу под названием *алголевый красный 5В*:



рассматривать его как квадруполь не представляется необходимым, тем более, что его окраску легко объяснить хиноно-подобной структурой и наличием мостиков серы.

Кубовый красный представляет собой бордово-красный порошок, который возгоняется в виде синевато-красных паров; по отношению к сильным окислителям он более устойчив, чем индиго. Благодаря этому его присутствие в смеси можно определить путем обработки смеси бихроматом, расщепляющим индиго, но не изменяющим кубового красного.

Тиоиндиго получается различными способами из тиосалициловой кислоты. Например, конденсацией с дихлорацетиленом при помощи хлорсульфоновой кислоты или же конденсацией с хлоруксусной кислотой, что приводит к тиоиндоксилкарбоновой кислоте, легко превращаемой в тиоиндоксил (окситионафтен) [Ш. № 1344; Friedländer (1905), Münch (1907)].

Из замещенных тиоиндиго также находятся в продаже:

Алголевый рубиновый Б (5,5'-дихлортиоиндиго). Представляет собой синевато-красный порошок; дает куб оливкового цвета и выкраски красного тона. Получается конденсацией *n*-хлорфенилтиогликолевой кислоты в присутствии хлорсульфоновой кислоты или же введением серы при помощи S_2Cl_2 . Краситель применим в аппаратном крашении [Ш. № 1343; A. Schmidt, E. Bryk и E. Hoffa (1906)].

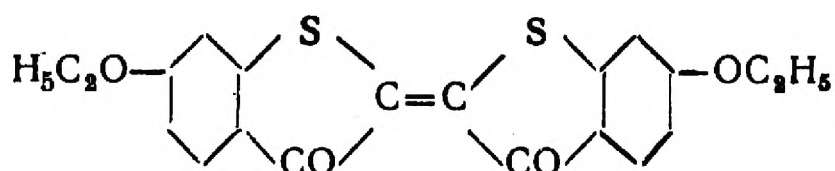
Соответствующее бромпроизводное носит название *циба бордо Б*; дихлортиоиндиго называется *индантреновым ярко розовым Р¹*.

Здесь должны быть также названы метилзамещенные продукты: *кубовый фиолетовый Р*, *индантреновый фиолетовый РХ* и *алголевый розовый БЖ*.

¹ Под этим названием, а также под названием кубового розового известно дихлордиметильное производное тиоиндиго. Прим. ред.

Интересно отметить, что в молекулу тиюиндиго введены также алкоксигруппы:

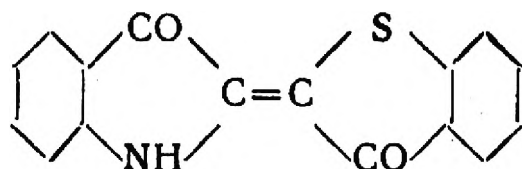
Гелиндоновый оранжевый Р (алголевый оранжевый РФ)



получается окислением этокситионафтена или этоксиацетотиофенола. Образует куб оливкового цвета и является также исходным продуктом для получения кубозоля (см. ниже). [Ш. № 1349; Schirmacher, Deicke (1907)].

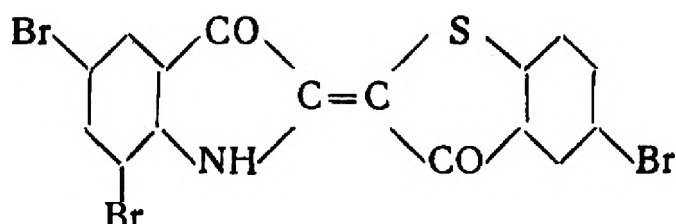
Кроме этого получены: тиюиндиго, имеющее в своем составе группу $S-C_2H_5$, а также бромпроизводное гелиндонового оранжевого Р, называемое *алголевым алым ЖЖР*. *Гелиндоновый фиолетовый С* (алголевый фиолетовый 2Б) содержит кроме метильных групп также метоксигруппы и хлор.

К этим симметрично замещенным индиго примыкает большое количество несимметрично построенных индигоидных кубовых красителей. Весьма интересным веществом является соединение формулы:



включившее в себя составные части индиго и тиюиндиго. Оно получается конденсацией α -изатинанилида с окситионафтенном. От этого 2-индол-2'-тионафтена производятся различные индол-индиго. Например:

Циба фиолетовый Б



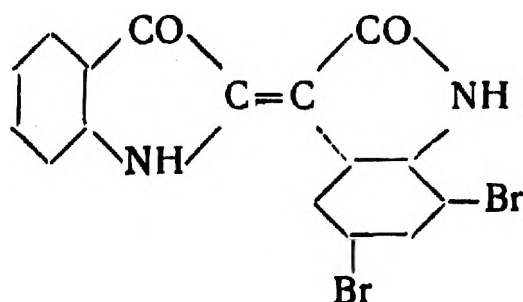
Здесь, как и в других примерах, бромирование проводится в присутствии серной или хлорсульфоновой кислоты [Ш. № 1337; G. Eigi (1906)].

Краситель *алголевый коричневый ЗР* вместо трех атомов брома содержит одну аминогруппу.

От 2,3'-бисиндолиндиго, получаемого, например, конденсацией изатина с индоксилем или индоксильной кислотой в

щелочной среде, производится светопрочный фиолетовый краситель:

Циба гелиотроповый Б¹

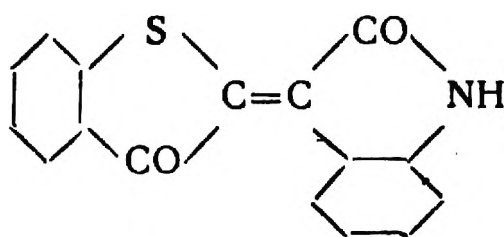


Бромирование проводят либо в среде нитробензола, либо же конденсируют уже бромированные исходные вещества [Ш. № 1328; G. Eigi (1907)].

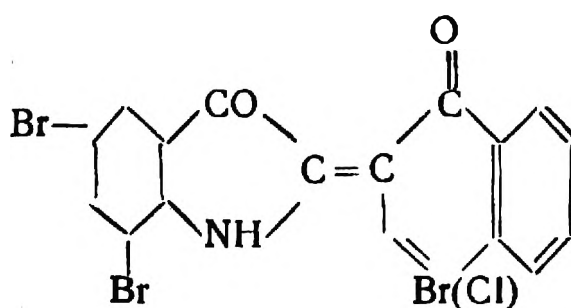
Показатели прочности его очень хорошие, и благодаря этому циба гелиотроп вытеснил в печати хлопка старый способ получения лиловых оттенков с помощью железной протравы.

Среди тиоиндигоидных красителей необходимо упомянуть

Тиоиндиго алое Р [Ш. № 1334; Albrecht (1905)].



Алголевый голубой 4D



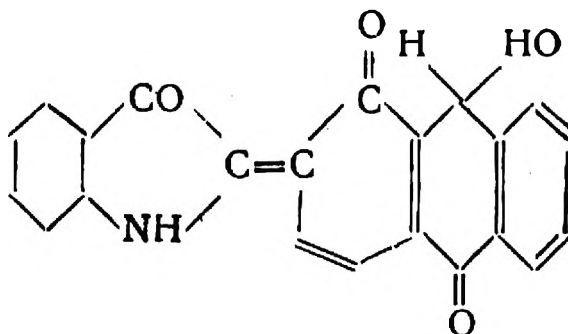
является производным нафталина: для его получения дибром- α -изатинхлорид либо конденсируется с бромнафтолом (хлорнафтолом), либо же с α -нафтолом, после чего следует бромирование [Ш. 1330; Bauer и Herre (1908)].

Известны также аналогичные соединения, содержащие антраценовое кольцо. Так, например, *алголевый голубой Ж* (Ш. № 1332) получается из того же дибромизатинхлорида и α -ант-

¹ По всем данным он представляет тетрабромпроизводное. *Прим. ред.*

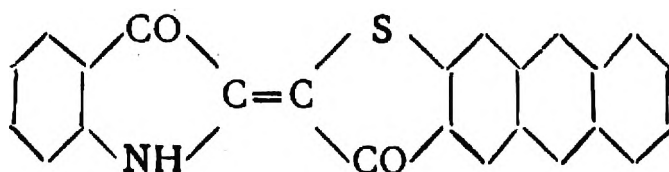
рола, который служит также для получения индигозоля (АЦЖ, см. ниже) или для получения двух следующих красителей:

Алголевый голубой ЗЖН



его получают конденсацией α -изатинанилида с 1-оксиантранолом в растворе уксусного ангидрида [Ш. № 1331; R. Welde и В. Номолка (1910)]. Несмотря на недостаточную светопрочность, он все же применяется для крашения и печати.

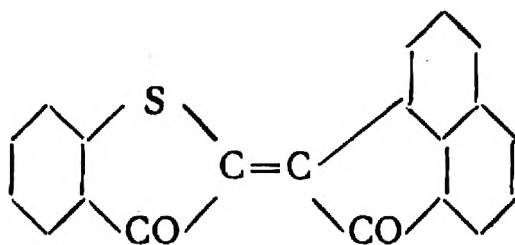
Цибанон зеленый ЖЦ



Получение его осуществляется следующим способом: тиогликолевая кислота конденсируется с 2,3-хлорантрахинонкарбоновой кислотой. Продукт конденсации затем восстанавливают и, отщепляя углекислоту, переводят в антрацен-2-окси-3-тио-нафтен. Последний конденсируется с изатинанилидом [Ш. № 1342; В. Мауер и J. Würzler (1924)]. Этот яркий зеленый краситель обладает средней светопрочностью, но превосходными прочностями к другим видам испытаний. Кроме хлопка может красить из аммиачного гидросульфитного куба также и шерсть.

В заключение в качестве последнего несимметричного кубового красителя этого ряда должен быть назван:

Кубовый (алголевый) алый 2Ж:



Он получается конденсацией аценафтенхинона или его продукта восстановления с окситионафтенном или окситионафтенкарбоновой кислотой. [Ш. № 1356; Grob (1907); Elbel (1909)]. Служит для крашения из темнофиолетового куба хлопка,

шерсти, шелка и искусственного шелка; может, как и сернистый краситель, красить из ванны, содержащей сернистый натрий.

Продукт бромирования этого красителя в продаже известен под названием *циба красный Р*.

3. Кубозоли

Так как получение хороших выкрасок при кубовом крашении является делом очень сложным, то неудивительно, что были сделаны попытки найти для кубовых красителей, отличающихся хорошей прочностью, более удобный способ крашения. Удачное разрешение этой проблемы мы находим в кубозолях, впервые появившихся в продаже в 1921 г. Они представляют собой кислые сернокислые эфиры лейкосоединений индиго и других кубовых красителей. Кубозоли индиго называются индигозолями.

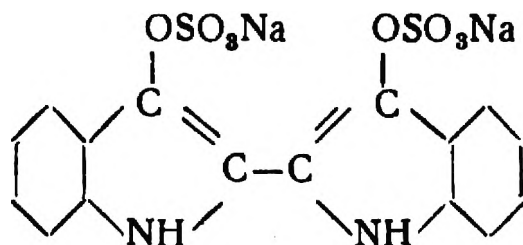
Общий способ получения кубозолей основан на обработке лейкосоединения в присутствии третичного основания хлорсульфоновой кислотой. В присутствии металлов можно проводить процесс восстановления красителя и образования эфира в одном аппарате без выделения лейкосоединения. Образование эфира наступает в группе >C—OH , в результате чего образуется соединение, имеющее составной частью группу $\text{>C—O—SO}_3\text{Na}$.

Такого рода продукты восстановления являются устойчивыми в щелочных и нейтральных растворах и позволяют окрашивать собой любое волокно. При помощи же кислотного гидролиза и окисления они могут быть вновь превращены в первоначальный краситель. Естественно также, что кубозоли пригодны для печати животных и растительных волокон, на которых затем они могут быть проявлены. Как раз здесь они вводятся в качестве цветных резервов под азотолы, рапидогеновые и кубовые красители. Особенно же широко они применяются вместе с черным анилином. Они нужны и для новейшего прочноцветного крашения, тем более что они хорошо эгализируют и могут красить смешанные волокна. Особенно выгодно их применение с азокрасителями, получаемыми проявлением, ввиду того что и диазотирование и проявление кубозоля производятся при помощи кислоты и нитрита натрия, играющего роль окислителя. Кроме нитритного способа применяют также бихроматный метод и окисление окисными солями железа. Для печати употребляют также хлоратный

метод запаривания. Кубозоли оказывают услугу прежде всего при низкопроцентном крашении и при получении нежных оттенков. К сожалению, кубозоли пока дешевыми считаться не могут.

Некоторые кубозоли производятся от кубовых красителей, которые разбираются только в следующем разделе; многие из них являются производными индигоидных красителей. От самого индиго производится:

Индигозоль О



Натриевая соль кристаллизуется с 10 молекулами воды в виде кристаллов зеленоватого цвета, растворимых в воде с образованием бесцветного раствора. Получается при внесении сухого лейкоиндиго в холодную смесь хлорсульфоновой кислоты и пиридина, которая затем, при хорошем перемешивании, нагревается до 50—60°. Эфир пиридиниевой соли выделяется при разбавлении водой и затем, помощью едкого натра, переводится в натриевую соль [Ш. № 1303; М. Bader, Chr. Sünder и [D. Н.] (1921)].

Выкраски им по внешнему виду и прочности, естественно, равноценны самому индиго.

Яркими синими оттенками обладают: *броминдигозоль* (*индигозоль О4Б*) из броминдиго (стр. 134) и *индигозоль ОбБ*, соответствующий высокобромированному индиго 6Б; из индиго Р получают менее бромированный *индигозоль Р*. *Индигозоль оранжевый ХР* отвечает алголевому оранжевому РФ (стр. 136), а *индигозоль АЦР* алголевому синему (стр. 137). Другие, особенно красные индигозоли производятся уже от антрахиноновых кубовых красителей, о чем, однако, до сих пор никаких подробностей опубликовано не было. Должен быть еще упомянут *индигозоль желтый ГЦЖ* из гелиндонового желтого ЦЖ, который будет описан в следующем разделе.

4. Гелиндоновые красители

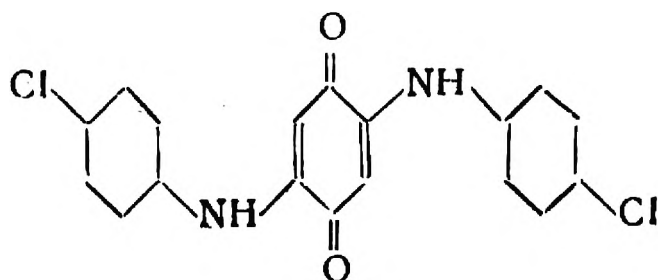
Все кубовые красители, служащие для крашения шерсти, обозначаются в Германии как гелиндоновые. Они характеризуются умеренным потреблением щелочи для своего куба, благодаря чему животные волокна остаются неповрежденными.

В продажу они выпускаются в виде лейкосоединений кубовых красителей, которые красят из почти нейтральной ванны при 50°. Они обладают высокой прочностью к свету и мытью. Некоторые гелиндоны являются индигоидными красителями, о чем ранее уже было упомянуто.

К ним принадлежат, например, *гелиндоновый зеленый Б*, *гелиндоновый хаки Ц* и *ЦР*, а также тиюиндигоидные: *гелиндоновый красный ЦР* и *БХ* и *гелиндоновый фиолетовый БХ*. Другие гелиндовые красители принадлежат уже к антрахиновым кубовым красителям; пожалуй, к ним относятся также: *гелиндоновый желтый Р*, *гелиндоновый розовый В* и *Б* и др.

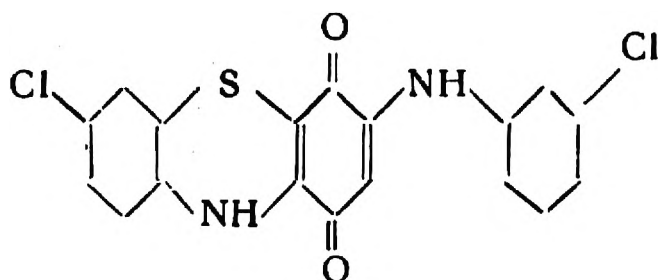
Особенно интересными в этой группе являются желтые и коричневые гелиндоновые красители, являющиеся N-арилпроизводными диаминохинонов или моноаминонафтохинонов или же их серусодержащими производными:

Гелиндоновый желтый ЦМ



При присоединении к бензохинону *p*-хлоранилина образуется соответствующее производное гидрохинона, которое при окислении кислородом воздуха переходит в хинон. Восстановление последнего дает гидрохиноновый куб [Ш. № 1284; неточные данные, Sesser (1910)].

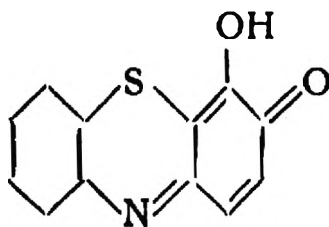
Гелиндоновый коричневый ЦМ и ЦР



получается обработкой предыдущего в присутствии растворителей, например, спирта, сульфидом натрия [Ш. № 1284; A. Schmidt и K. Thiess (1912)]. Выяснение строения этого тиазинового красителя было произведено В. Герцом тем же путем, что и гидронового синего (стр. 123).

Другую группу шерстяных кубовых красителей получают, когда 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоту совместно с ароматиче-

ским основанием и серуотдающим веществом превращают в тиазиновое производное, что происходит, очевидно, с замыканием кольца. В подобных красителях в основании лежит кольчатая система:



Из куба они красят шерсть в красно-фиолетовый цвет; при хромировании окраска переходит в яркую зеленую. По такой схеме построен, например, краситель, известный под названием *гелиндоновый хромовый зеленый Ж*.

5. АНТРАХИНОНОВЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Разработка кубовых красителей антрахинонового ряда имеет своим началом открытие Р. Бона, который, желая превратить β -антрахинонилглицин в антрацениндиго, получил вместо него индантрен и флавантрен. В течение почти 35 лет, которые прошли с тех пор, эта большая область высокопрочных кубовых красителей была исследована во многих направлениях, и в настоящее время, когда собран исключительно богатый фактический материал, она стала трудной даже для обозрения. При этом должно быть упомянуто, что немногие области красителей продолжают в настоящее время так интенсивно развиваться.

1. Производные α - и β -аминоантрахинона

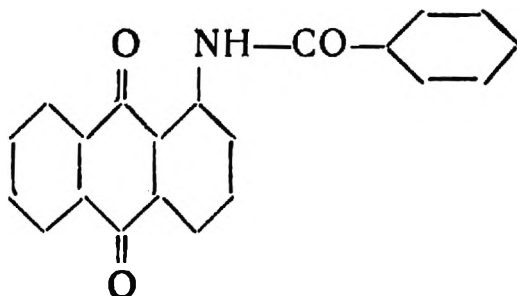
1. Ациламиноантрахиноны

К этой группе относятся простейшие антрахиноновые кубовые красители. Благодаря их не очень большой молекуле они не обладают высокими прочностями, как настоящие индантреновые, и поэтому их причисляют к группе алголевых красителей.

Производные аминоантрахинона чувствительны к теплым растворам щелочей и кипячению, поэтому ими красят по способу IK; они относятся к кубовым красителям, разбираются в этой главе в разделах 1, 2а.

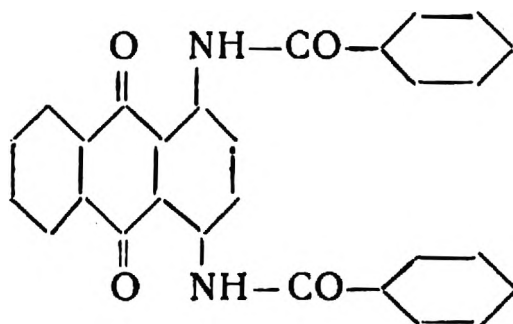
Ацилируется (чаще бензоилируется) главным образом амино-группа, стоящая в α -положении. По сравнению с незамещенными аминоантрахинонами куб ацилированных производных обладает субстантивным характером, что, пожалуй, основано на том, что в них присутствует та же группа $\text{NH}-\text{CO}$, что и у красителей, производных азотола (стр. 40).

Простейшим представителем является α -бензоиламиноантрахинон, называемый *алголевым желтым ВЖ*:



Для его получения α -аминоантрахинон можно обработать в кипящем нитробензоле хлористым бензоилом или же нагревать в течение некоторого времени бензоат α -аминоантрахинона [Ш. № 1212; Т. Deinet (1909)]. Применяется в печатании хлопка и для крашения искусственного шелка. Красителями, имеющими в своем составе оксигруппы, являются: *алголевый розовый Р* (4-окси-), *алголевый фиолетовый Б* (4,5,8-триокси-), ацилированный салициловой кислотой *гелио прочно желтый 6 ЖЛ*, который вследствие этого применяется (особенно по глинозему) в качестве лакового красителя. Алголевый алый Ж, являясь 4-метокси-1-бензоиламиноантрахиноном, также относится к этой группе. Повидимому, сюда же относится *алголевый синий ЗР*, представляющий собой 4-метиламино-1-бензоиламиноантрахинон. Наличие в ядре одновременно двух бензоиламиногрупп в большинстве случаев повышает прочности красителей.

Индантреновый красный 5ЖК:

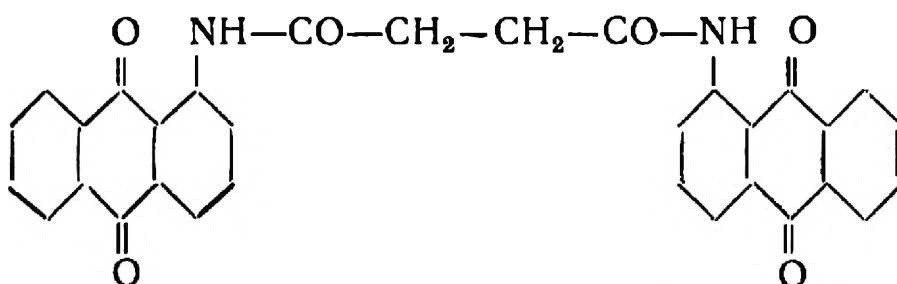


Выкраски этим красителем, получаемые таким же путем, как и предыдущие, имеют желтовато-розовый оттенок. Куб имеет фиолетовый цвет [Ш. № 1218; Т. Deinet (1909)].

Изомерным с ним является *индантреновый желтый ЖК* (1,8). *Гелио прочно желтый ГЛ* представляет собой смесь изомеров (1,5- и вероятно 1,8-) и обладает красновато-желтым оттенком. Продуктами замещения, например, являются: *алголевый красный БК* (8-окси-1,5-дибензиламино-), *индантреновый яркий фиолетовый ББК* (4,8-диокси-1,5-дibenзоламино-) и БК (4,8-диокси-1,5-ди-*p*-метоксибензоиламино), а также, наконец, *индантреновый коричневый Ж* (1,4-ди-*p*-аминобензоиламино-антрахинон).

В качестве примеров аминокантрахинонов с другими кислотными остатками должны быть названы:

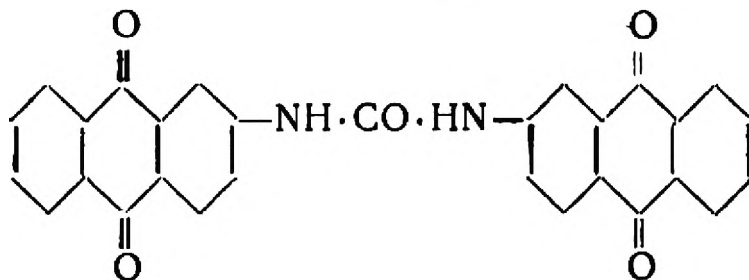
Алголевый желтый ЗЖК:



Он получается при взаимодействии аминокантрахинона с янтарной кислотой в кипящем нитробензоле. Выкраски обладают ярким желтым цветом, куб — желто-красный [Ш. № 1217; P. Fischer (1908)]. Светопрочность оставляет желать лучшего.

От описанного красителя легко перейти к диамидам простейшей двухосновной кислоты, т. е. угольной. Такие диамиды получают взаимодействием аминокантрахинона с фосгеном и могут рассматриваться как производные мочевины:

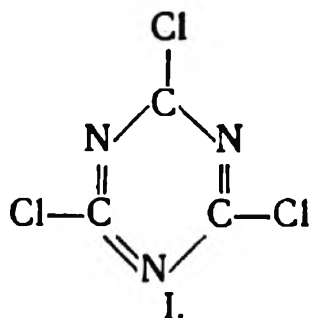
Гелиндоновый желтый 4ЖК (алголевый желтый 4ЖК)



Может быть получен как по вышеуказанному способу с фосгеном, так и взаимодействием β -аминокантрахинона в кипящем нитробензоле с мочевиной. Его куб обладает оранжево-коричневым цветом [Ш. № 1250; A. Schmidt и G. Kranzlein (1909)]. Кроме аппаратного крашения хлопка применяется также и для крашения искусственного шелка.

Конденсация его с ацетатом натрия приводит к новому красителю, известному под названием *гелиндонового оранжевого ЖРН*, который может быть также получен и другими путями, но строение которого пока еще не выяснено.

Применяя в конденсации с аминоантрахиноном вместо фосгена хлористый цианур (I), получаем так называемые *циа-нуровые красители*



обладающие оттенками от оранжевого до красного и известные в продаже в качестве очень прочных кубовых красителей. К ним принадлежит, например, *цибанон оранжевый 6Р* (Ш., ч. II, стр. 62/63). Более важным, чем ациламиноантрахиноны, являются красители следующего раздела.

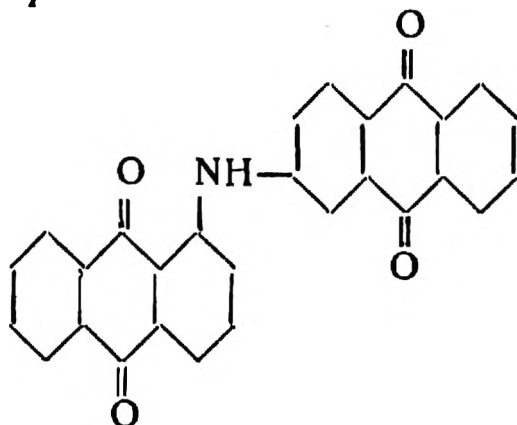
2. Антримиды

а) Моно-, ди-, три- и полиантримиды

Взаимодействием аминоантрахинонов с галоидоантрахинонами получают два антрахиноновых остатка, связанных между собой группой NH. Применяя в конденсацию ди- или полигалоидоантрахиноны, или ди- и полиаминоантрахиноны, получают ди-, три- или полиантримиды.

В качестве кубовых красителей могут быть непосредственно употребляемы лишь те соединения, в которых по крайней мере один атом азота находится в β -положении. Антримиды обладают прочностью индантrenoвых красителей и красят большей частью в оранжевые и красные цвета, которые при введении в краситель некоторых заместителей могут быть сдвинуты в сторону коричнево-красного (коринф). Это видно отчетливо на следующих примерах:

Индантреновый оранжевый 6РТК

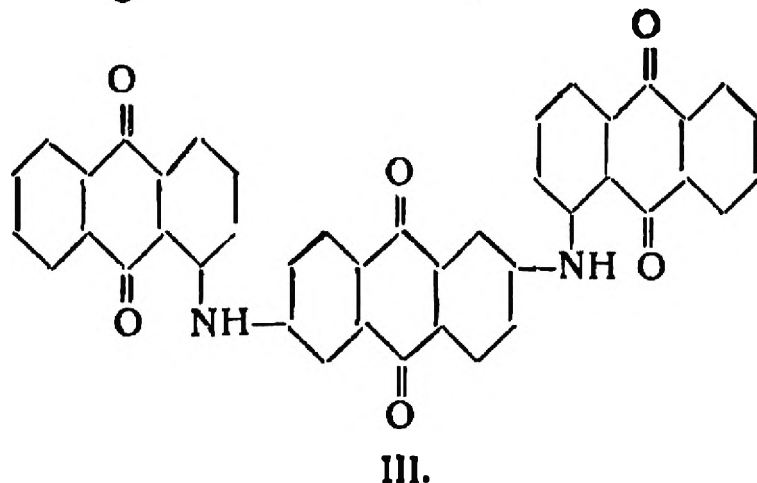
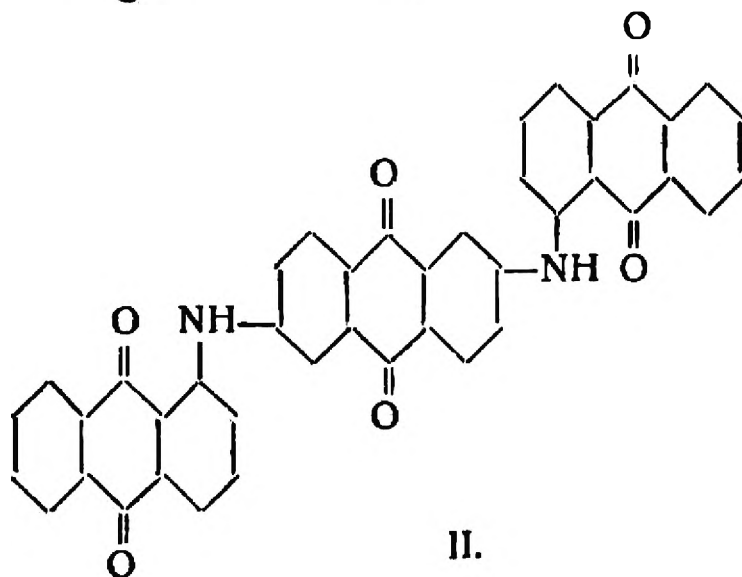
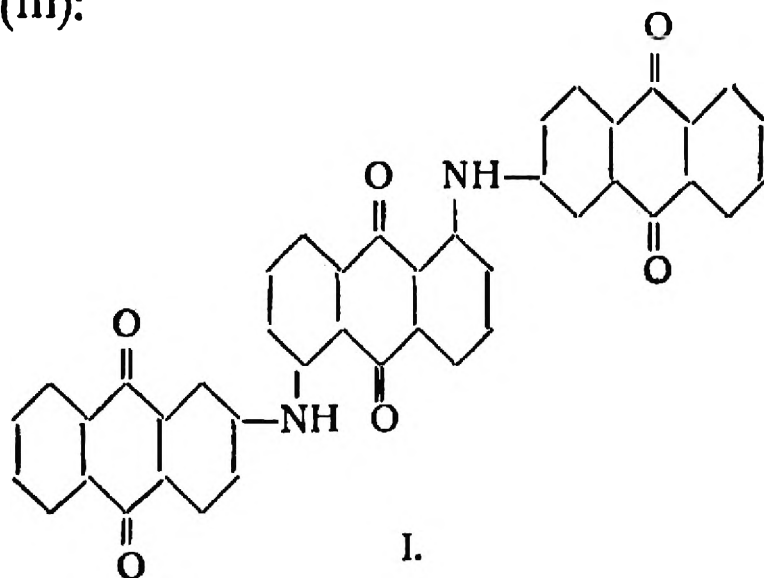


он получается как конденсацией 2-хлорантрахинона с 1-аминоантрахиноном в присутствии хлористой меди, так и взаимодействием 1-нитроантрахинона или α -антрахиносulfокислоты с

2-аминоантрахиноном; цвет куба и выкрасок оранжево-красный [Ш. № 1247; М. Н. Isler (1905)]. Вместе с ниже разбираемым *алголевым красным БТК* (стр. 150) он, как и другие, служит для замены ализарина.

В качестве примеров диантримидов могут быть приведены три изомера:

Антра бордо Б (I), *индантреновый красный Ж* (II), *антра красный РТ* (III):



Из (II) производится *алголевый бордо ЗБ* (2 метоксильные группы в положении „4“ внешних антрахиноновых ядер).

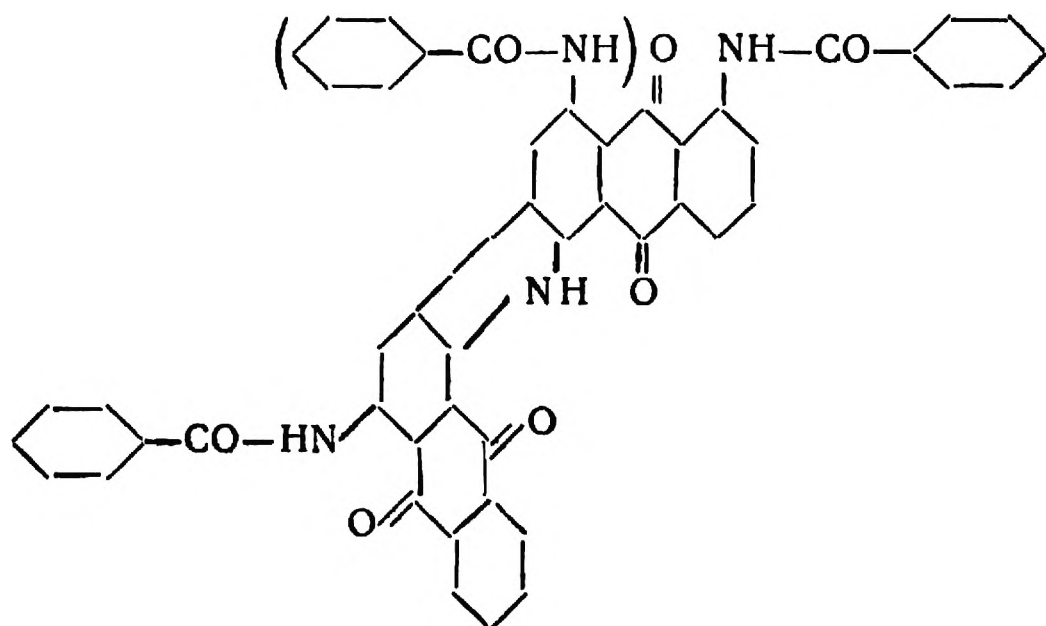
От (III) производится *алголевый бордо РТ* (2 атома хлора в положении „6“ внешних ядер антрахинона). Сюда же, по всей вероятности, принадлежат и некоторые продукты замещения I, II и III, строение которых еще не выяснено.

б) Производные карбазола

Не пригодные в качестве красителей α , α' -ди-, три- и полиантримиды являются важными в качестве промежуточных продуктов. В присутствии конденсирующих веществ, как серная кислота, едкое кали и особенно треххлористый алюминий, они переходят в полноценные красители. Конденсация проходит в *о*-положение к имидному мостику. В условиях описанной выше конденсации образуется большое количество очень прочных индантреновых красителей, содержащих в своем составе кольцо карбазола и обладающих различными оттенками.

Следующие красители должны иметь указанные для них формулы, хотя точных доказательств в пользу их строения не опубликовано¹ и по этому вопросу могут быть также и другие мнения.

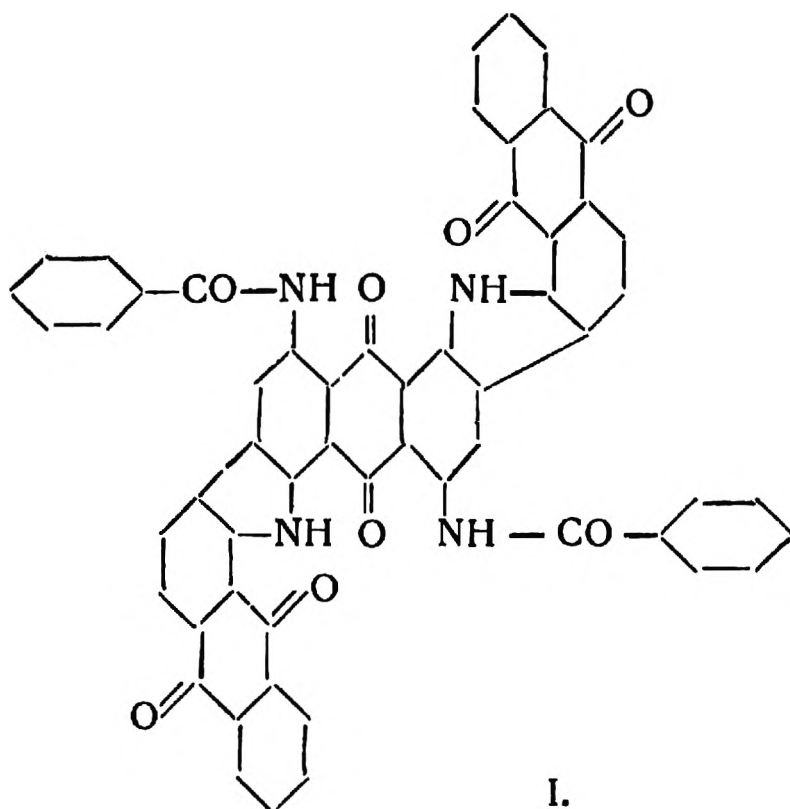
Кубовый коричневый X (индантрен коричневый Р)



Если обе бензоиламиногруппы находятся не в положении 4 и 8', а в положении 4 и 4' (карбазол N : 1), как это показано группой, заключенной в скобки, то мы приходим к формуле *индантренового оливкового Р* [Ш. № 1227 и 1224; W. Mieg (1910)]. При этом надо еще принять во внимание, что треххлористый алюминий одновременно с замыканием кольца может отщепить также и бензоильные группы.

¹ См., например, И. М. Коган, Химия красителей (синтетических), ОНТИ 1938 г., стр. 649—650. *Прим. ред.*

Индантреновый коринф РК (I) [Ш. № 1226; [By] (1909)].



I.

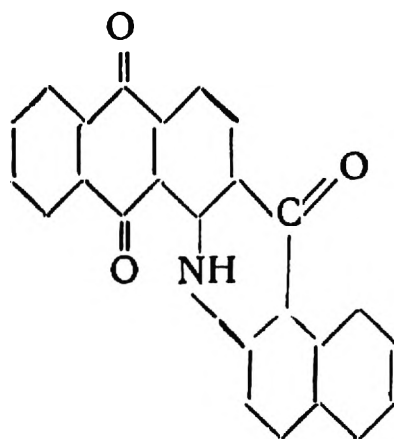
Индантреновый коричневый ЖР [Ш. № 1294; Uhlenhut (1908)] и индантреновый серый К [Ш. № 1292; Mieg (1908)] содержат, повидимому, кольцо карбазола, а последний краситель, кроме того, и свободную аминогруппу.

в) Антрахинонакридоны

Особенные свойства имеют также весьма многочисленные антрахиноновые красители, в которых находится другое кольцо, получаемое конденсацией, аналогичной образованию антримида. Эти красители, называемые антрахинонакридонами, были открыты одновременно Люtringаузом, Герцбергом и Бруком.

В качестве примеров могут быть названы:

Кубовый красный КХ (индантреновый красный РК)

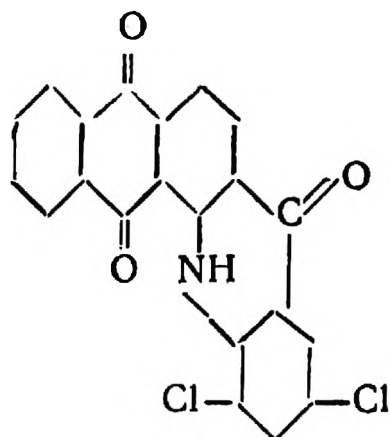


его получают конденсацией β -нафтиламина с 1-хлорантрахинон-2-карбоновой кислотой, с последующим отщеплением хло-

ристого водорода при помощи хлористого алюминия ¹. Синевато-красный куб дает высокопрочные красные выкраски, которые особенно желательны для светлых тонов [Ш. № 1258; A. Lüttringhaus (1910)].

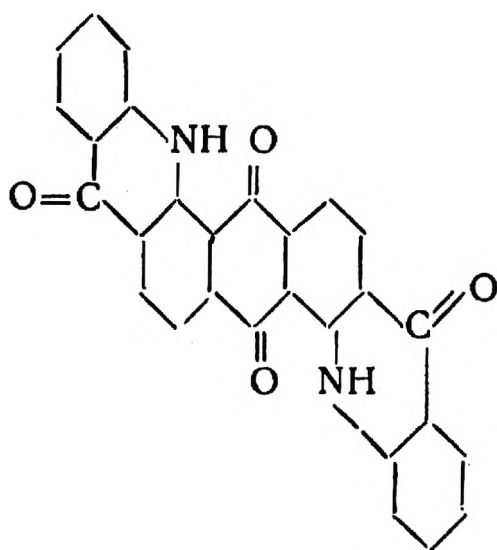
Из антраниловой кислоты и 1-хлорантрахинона можно получить антрахинонакридон, продуктом хлорирования которого является:

Индантреновый красно-фиолетовый РРК



Он дает красно-фиолетовые оттенки, особенно пригодные для получения розового тона (Ш. № 1260).

Аналогичным путем из 1,5-дихлорантрахинона можно получить не содержащий хлора *индантреновый фиолетовый БН*:



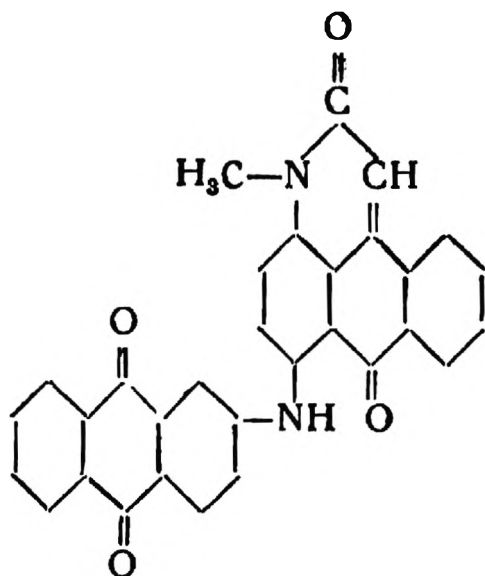
его куб и выкраски имеют темнофиолетовый цвет [Ш. № 1259; Ullmann (1909)].

Как при разборе акридиновых красителей (гл. 9) были сделаны замечания о хинолиновых красителях, так и здесь

¹ Н. Н. Ворожцовым был найден более удобный метод замыкания акридинового кольца с помощью фосгена. *Прим. ред.*

должно быть упомянуто об одном антрахиноловом красителе, известном как:

алголевый красный БТК

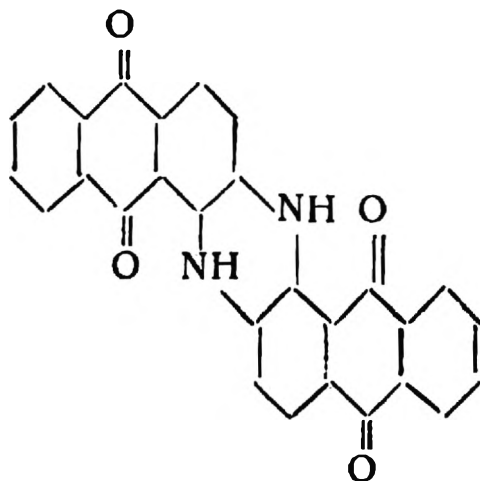


Лежащий в его основании N-метилантрапиридон, продукт бромирования которого конденсируется с β -аминоантрахиноном, получают отщеплением воды из N-ацетил-N-метиламиноантрахинона. Последний же получается путем ацетилирования продукта взаимодействия 1-хлорантрахинона с метиламином. Цвет куба — желто-красный, выкраски — розовые [Ш. № 1261; Thomaschewski (1907)].

г) Группа кубового синего (индантренового синего РС)

(Антрахинондигидразины, настоящие „индантрены“)

Индантрен, называемый в настоящее время в продаже *кубовым синим* (индантреном синим РС), уже открывшим его Р. Боном (1901) был определен как N-дигидро-1,2,1',2'-диантрахиноназин. Его формула была подтверждена научными работами Р. Шолля и его сотрудников. Согласно этому индантрен является двойным антримидом:

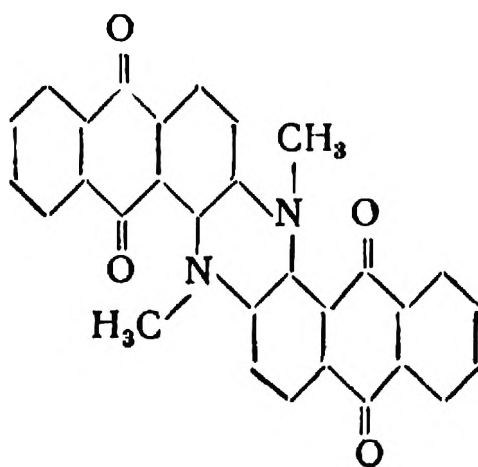


он представляет собой черновато-синий порошок; в продажу поступает в виде темносиней пасты. О новейших взглядах на

его формулу было уже несколько сообщено ранее (стр. 133) и там же было дано объяснение темносиней окраске его куба. Выкраски индантrenom имеют яркий синий цвет. Для получения красителя β -аминоантрахинон сплавляется в течение 30 мин. при 150° со щелочью, с добавкой калийной селитры¹. В качестве побочного продукта образуется ализарин (стр. 65), который отделяется при образовании куба и последующем окислении. В качестве других добавок к плаву могут быть рекомендованы: хлорат калия, глюкоза, соли муравьиной и уксусной кислоты. Получение индантрена запатентовано также из хлор-, бром- или меркаптоаминоантрахинона [Ш. № 1228; R. Bohn (1901)].

Кроме крашения всех видов хлопка, льна, искусственного шелка и шелка он применяется также для изготовления лаковых красителей (марки РЛ), для чего он размалывается вместе с субстратами. Образуемые им прочные покровные, масляные, художественные и печатные краски не отличаются большой кроющей силой.

Моносulьфоkислоты, получаемые сульфированием индантрена, известны под названием *индантрена синего ВВ*. Они красят шерсть из кислой ванны; выкраски прочны к свету и валке, но весьма чувствительны к извести. Чистый индантрен, стойкость к хлору у которого повышена освобождением его от чувствительных к хлору примесей, в продаже известен под названием *индантрена яркого синего Р* [Ш. № 1240 (1229)]. Из других замещенных индантрена кроме галоидопроизводных, из которых в качестве сине-зеленого красителя должен быть назван дихлор- (или дибром) диаминоантрахинон, *индантрен зеленый ВВ*, должны быть упомянуты оксисоединения, к которым принадлежит *индантрен синий 5Ж*, также марки 3Ж и 2ЖС. Так же, как и 5Ж, получается N, N'-диметилиндантрен, известный под названием *индантрена синего РК*:

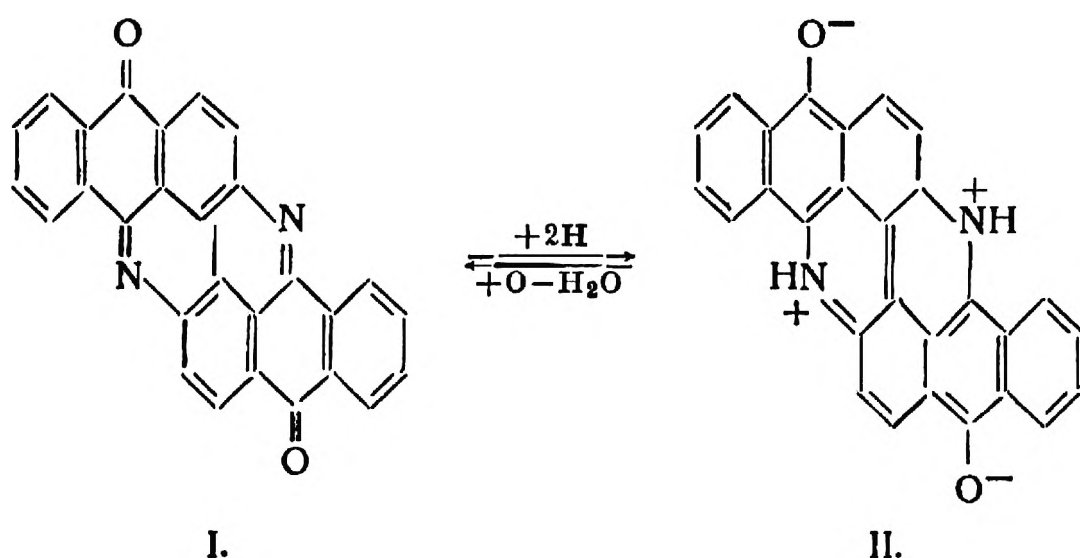


¹ Работами советских химиков установлено, что добавка селитры не является обязательной. Прим. ред.

для его получения 2 молекулы 1-метиламино-2-бромантрахинона конденсируются в нитробензоле в присутствии ацетата натрия и хлористой меди [Ш. № 1231; Kuzel (1903)].

д) Группа флавантрена

При сплавлении β -аминоантрахинона с едким кали (см. выше) при более высокой температуре, т. е. при 330—350°, происходит иное соединение двух молекул аминоантрахинона, приводящее к образованию флавантрена (I), известного в продаже под названием кубового желтого Ж (индантреновый желтый Ж):



Образовавшаяся кольчатая система содержит в себе два *о*-хиноидных кольца пиридина, и мы можем говорить как бы о конденсированном акридоне. Квадрупольное строение к этой формуле не может быть приложимо, в согласии с чем находится и светложелтая окраска выкраски. Напротив, темнофиолетовый цвет куба хорошо объясняется квадрупольной формулой (II); восстановление в куб, вероятно, основано на переходе в истинную пиридиновую систему через отнятие двух атомов водорода.

Краситель в пасте имеет коричневый цвет, а в виде порошка — темножелтый.

Этот краситель получается при конденсации β -аминоантрахинона в присутствии пятихлористой сурьмы или, что еще лучше, хлористого алюминия, причем наступает и одновременное дегидрирование [Ш. № 1241; R. Bohm (1901)].

Применение флавантрена таково же, как и применение кубового синего (индантрена синего РС). Лаковые красители

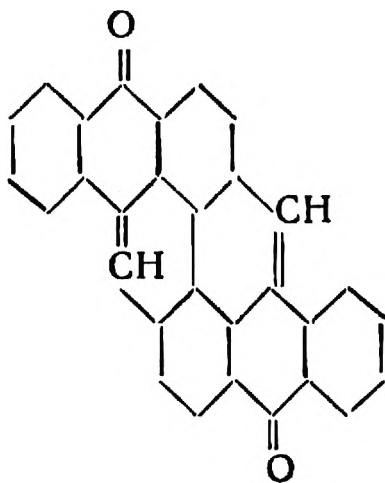
обладают хорошей кроющей силой. Изменение желтого цвета в синий при действии восстановителей (особенно гидросульфита) обеспечивает ему применение для реактивной бумаги, при помощи которой можно установить в кубе незначительные количества гидросульфита.

В виде примера продукта замещения можно назвать *индантреновый желтый Р*, который получается из 2-амино-3-бромантрахинона и содержит в своей молекуле два атома брома.

II. Высококонденсированные кольчатые системы, не содержащие азота

1. ПИРАНТРОНЫ

Исследование флавантрена дало толчок к синтезу соединения, в котором вместо мостиков из атомов азота содержались бы углеродные мостики. Пирантрон нижеуказанного строения, синтезированный Р. Шоллем (1906), в качестве красителя известен под названием *кубового золотисто-оранжевого* (индантренового золотисто-оранжевого Ж):



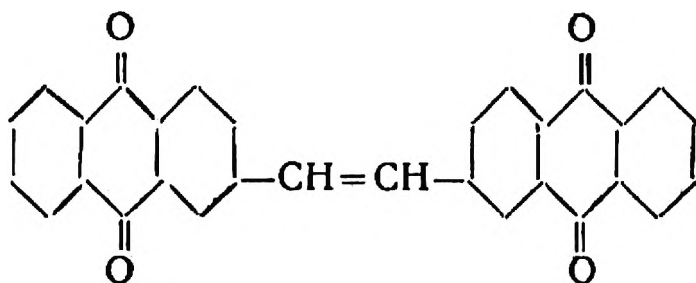
Получение его осуществляется путем щелочной конденсации 2,2'-диметил-1,1'-диантрахинонила; последний получается из 1-галоид-2-метилантрахинона в присутствии порошка меди.

Цвет куба на холоду вишнево-красный, при нагревании — фуксиново-красный; выкраски — ярко оранжевые (Ш. № 1245).

Галоидированные пирантроны в употреблении известны под названиями *индантренового золотисто-оранжевого Р* и *индантренового оранжевого 4Р* [Ш. № 1244, 1246; Isler (1909)].

2. ДИФТАЛОИЛСТИЛЬБЕН (АНТРАФЛАВОН)

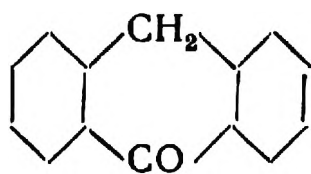
Здесь должно быть упомянуто, что Излер (1905), исходя из ω -галоидоантрахинона и применяя описанный ранее способ, добился соединения друг с другом двух ядер антрахинона. Полученный таким образом *алголевый желтый ЖЦ* имеющий формулу:



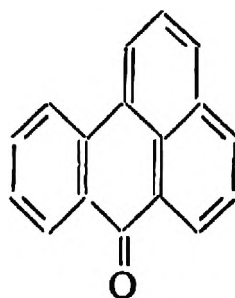
обладает, правда, недостаточной светопрочностью, но дает, однако, в комбинации с кубовым синим очень хорошие зеленые тона. В настоящее время он вытеснен, главным образом, серусодержащим *алговым желтым 2Ж* (см. стр. 128) (Ш. № 1249).

3. ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗАНТРОНА

В 1904 г. О. Белли нашел, что, конденсируя антрахинон или антрон (I) с глицерином или образующимся из него акролеином в условиях, аналогичных синтезу хинолина по Скраупу, можно получить бензантрон (II):



I.



II.

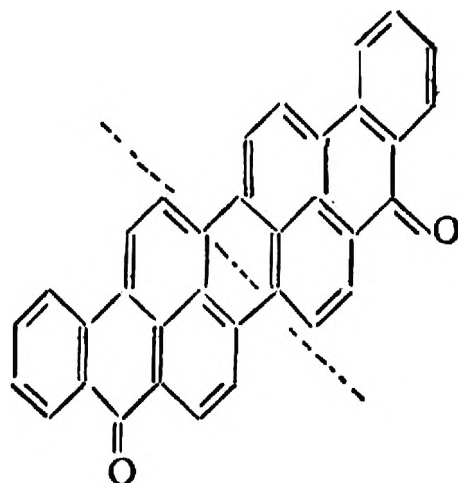
При щелочном сплавлении из него получают два разных вещества, образованные путем различного соединения молекул бензантрона друг с другом. Первое называют *дибензантрон* или *виолантрон*, а второе — *изодибензантрон* или *изовиолантрон*.

На обеих следующих формулах вышеизложенное показано пунктирной линией.

а) Группа кубового темносинего (индантренового темносинего)

(Дегидродибензантрон)

Кубовый темносиний (индантреновый темносиний БО)

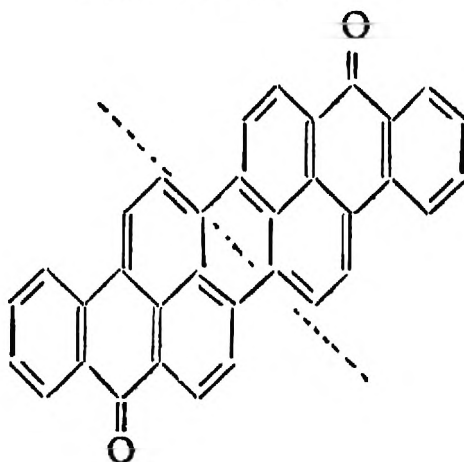


представляет собой порошок фиолетово-черного цвета. При его получении температура калиевого плава поднимается от 180 до 240°. Красно-фиолетовый куб обладает коричневой флуоресценцией, а выкраски имеют красивый темносиний цвет [Ш. № 1262; O. Bally (1905)].

Продукт его хлорирования известен под названием *индантренового фиолетового РТ*. Кубовый ярко зеленый С (индантреновый ярко зеленый Б) имеет в своей структуре метоксильные группы и получается либо сплавлением с едким кали метоксибензантрона, либо же метилированием окисленного дибензантрона¹. Важным является также новый серусодержащий краситель, полученный М. Кунцем при действии гидроксиламина. Особенно важное значение имеет нитропроизводное, находящееся в продаже под названием *антра зеленого Б*, которое при окислении переводится в прочнейший *индантреновый черный Б* или *2Б*.

б) Группа изодибензантрона

Индантреновый фиолетовый Р:



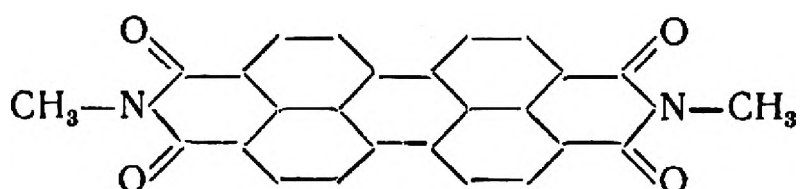
¹ Чрезвычайно сложный химизм образования кубового зеленого раскрыт в работах А. М. Лукина. Прим. ред.

получается из хлорбензантрацена при действии безводного спиртового раствора едкого кали при 140—150°. Его куб фиолетового цвета также обладает коричнево-красной флуоресценцией [Ш. № 1264; О. Bally и Wolff (1906)].

Галоидопроизводными этого же ряда являются красители: *кубовый ярко фиолетовый* (индантреновый ярко фиолетовый РР) и *индантреновый фиолетовый Б*.

в) Другие периленовые производные

Со средней частью молекул, изображенных в разделах „а“ и „б“, сходны по строению красные кубовые красители, являющиеся диимидами перилентетракарбоновой кислоты, например:



[W. Schmidt и W. Neugebauer (1922)].

Рассмотренные в предыдущем разделе наиболее важные в настоящее время кубовые красители, значение которых из года в год растет, принадлежат к главнейшим техническим красителям. Теперь остается лишь еще ознакомиться с весьма интересными химическими и биологическими результатами, которые были получены при изучении красящего вещества крови — гемина и красителя листьев — хлорофилла. Конечно, указанные вопросы могут быть разобраны лишь вкратце.

ГЛАВА 14

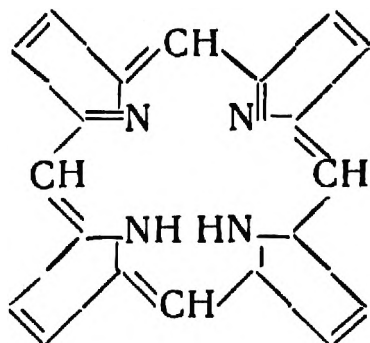
РЕЗУЛЬТАТ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕМИНА И ХЛОРОФИЛЛА

Биологически важнейшими природными красителями, которые в исключительно больших количествах образуются в животных и растительных организмах, являются: краситель красных кровяных шариков — *гемин* и краситель зеленых листьев — *хлорофилл*. В химическом отношении к ним стоят близко выделенные из желчи красители — *билирубин* и *биливердин*, а также некоторое количество других природных красящих веществ, как, например, *хромопротеины* красных водорослей.

Химические работы по определению этих соединений отличаются своим количеством, объемом и трудностью. В данных здесь узких рамках можно привести лишь конечные результаты,

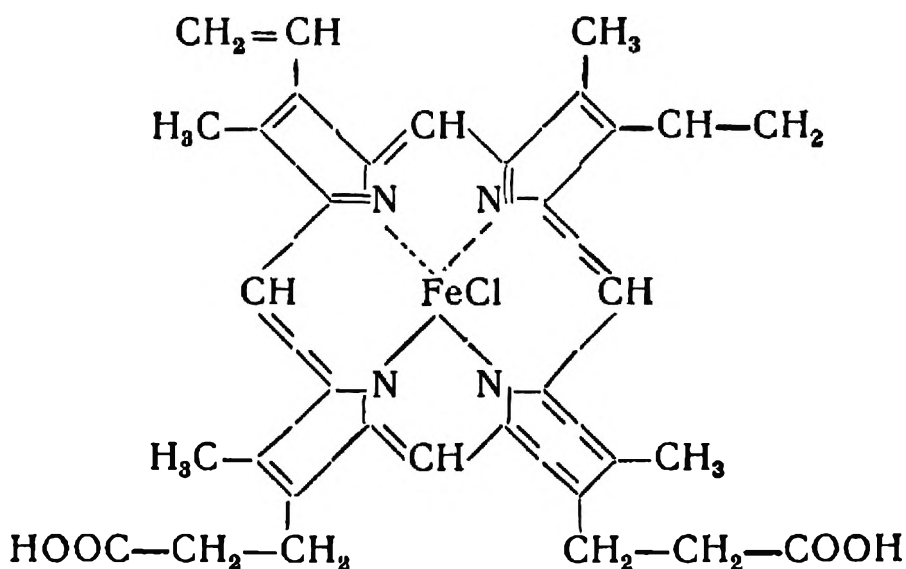
в то время как для более подробного ознакомления необходимо отослать к новейшим учебным пособиям, а также к оригинальной литературе.

Названные выше красители являются производными пиррола; их молекула содержит скелет порфина, образованный из четырех ядер пиррола, связанных между собой метиновыми мостиками:



Вероятно, пиррол составляет лишь одно из четырех колец, два других имеют форму пирроленина, а последнее является кольцом малеинимида. В приведенной формуле отчетливо видно существование непрерывной системы сопряженных двойных связей. Если β -места замещены алкилами или поочередно алкилами и остатками пропионовой или метилмалоновой кислот, то мы приходим к *порфиринам*, которые могут быть получены синтетически.

Введением в эти соединения железа образуются гемины, а при введении магния — *филлины*. Обычному гемину из крови отвечает следующая формула:



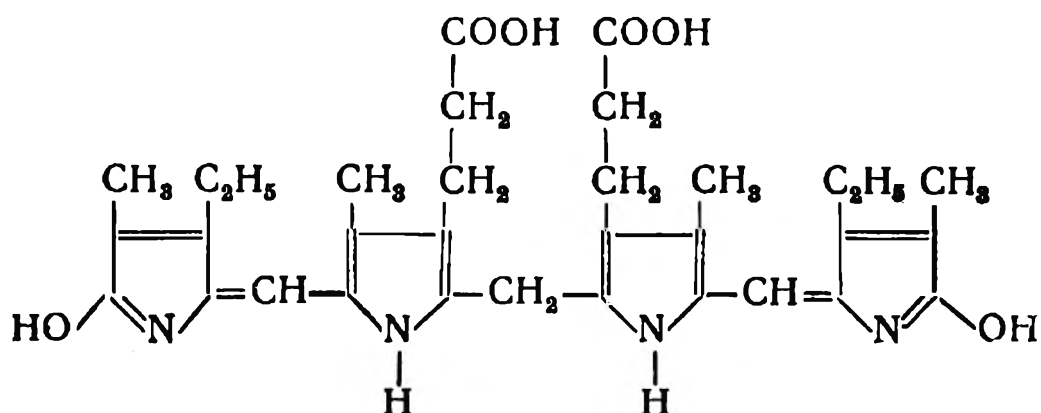
Строение его в общих чертах было выяснено работами Кюстера (1912). Г. Фишер установил последовательность заместителей и завершил свои работы полным синтезом гемина (1929). Необходимое введение винильных групп производилось путем диацетилирования дейтеропорфирина и восстановлением с целью получения двух групп — CH(OH)—CH, входящих в состав *гема*-

топорфрина. Нагреванием последнего, сопровождающимся отщеплением воды, образуется *протопорфирин*, соответствующий гемину. При этом принимались во внимание также и многочисленные возможности изомерии. Удаление железа для получения порфирина осуществлялось при помощи мягкого восстановления, например, при помощи раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте.

Гемин $C_{34}H_{30}O_4N_4FeCl$ должен рассматриваться как настоящий гематинхлорид, так как он при действии щелочи дает гематин $C_{34}H_{30}O_4N_4FeOH$.

Для определения крови служат кристаллы Тейхмана, т. е. кристаллический гемин, получаемый из высушенной крови при помощи ледяной уксусной кислоты и небольшого количества поваренной соли.

В крови гемин находится в связанном состоянии с белком и известен тогда под названием *гемоглобина*, который содержит 40% гемина и способствует переносу кислорода в артериальной крови (оксигемоглобин). В печени краситель крови превращается в краситель желчи билирубин $C_{33}H_{36}O_6N_4$, который при каталитическом восстановлении дает *мезобилирубин*. Его формула была установлена при помощи синтеза:



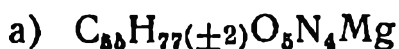
Он может быть также получен из красителей красных водорослей: *фикоэритробилина* и *фикоцианобилина*, которые, таким образом, являются родственными с гемином.

Последовательный порядок заместителей в порфиринах, являющихся производными хлорофилла, был, как и в гемине, установлен синтезом.

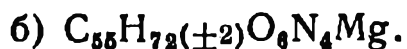
В *пирропорфирине* за одним незамещенным β -углеродом следуют: остаток пропионовой кислоты, метил, метил, этил, метил, этил и метил; та же картина наблюдается и в *родопорфирине*, но в нем первый углеродный атом имеет, кроме того, еще карбоксильную группу.

Хлорофилл не является однообразным продуктом и в большинстве случаев состоит из: 3 ч. хлорофилла *a* и 1 ч. хлоро-

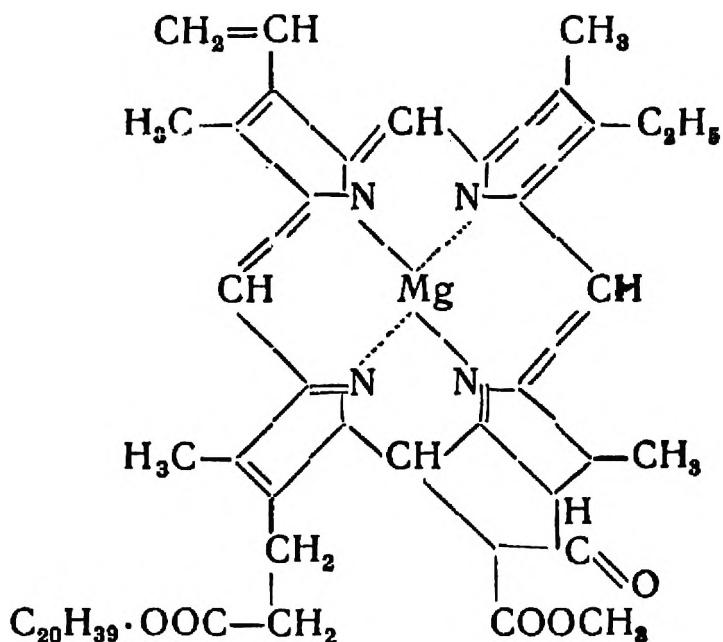
фила b , которые находятся в весьма близком родстве друг с другом; их суммарные формулы должны иметь вид:



H



При действии кислот из их молекул удаляется магний и образуется *феофитин*. Хлорофилл *а* содержит две группы сложного эфира, из которых одна образована метиловым спиртом, а другая — одноатомным ненасыщенным спиртом — фитолом ($C_{20}H_{39}OH$). Последний, по химическим свойствам, находится в близкой связи с каротинами и вследствие этого он был уже упомянут в гл. I (стр. 17). Окончательно формула строения молекулы хлорофилла еще не выведена, но на основании результатов исследования Вильштеттера, Штолла и прежде всего Г. Фишера, произведенных в последнее время, для хлорофилла *а* может считаться установленной (1935) следующая формула:



которая является системой дегидропорфина, к которому присоединен остаток цикlopentanона. Положение магния аналогично такому же для железа в гемине. Вследствие наличия асимметрического углеродного атома хлорофилл *a* оптически активен: $[\alpha]_{270}^{25} = -260^{\circ} (\pm 25^{\circ})$, но быстро рацемизируется. Исследование хлорофилла особенно затрудняется тем, что он, так же как и его продукты расщепления, свободные от магния, необычайно легко изменяется.

Хлорофилл находится в хлорофилловых зернах, так называемых *хлоропластах* зеленых частей растений, прежде всего в листьях, и является катализатором ассимиляции (процесса образования крахмала из воды и углекислоты воздуха), реакции, которая приводит к производству растениями органических соединений. Течение этого процесса еще полностью не выяснено.

Так как ксантофиллы, спутники хлорофилла, были уже ранее разобраны в гл. I, то обзор настоящего раздела на этом можно закончить.

В качестве дополнения должно быть упомянуто, что в последнее время Р. Линстед (1934) получил синтетические продукты — фталоцианины, которые обнаруживают известное сходство с порфиринами. Они также дают металлические соединения, например, с магнием, и могут быть получены из фталонитрила (*o*-цианбензамида)¹.

Гетероциклическая система *пуриновых соединений*, которая особенно важна по своему физиологическому значению, лежит в основании многих природных красителей, названных *Шёпфиптеринами*. Например, краситель из эпидермиса крыльев бабочки-лимонницы, который также был найден и в других насекомых, так называемый *ксантоптерин* возможной формулы $C_{19}H_{19}O_7N_{15}$, схож с ксантином. Однако в ближайшее рассмотрение этого вопроса мы входить не можем.

В заключение хочется отметить, что химия органических красителей особенно отчетливо показывает, как любознательный химик выведывает у природы ее тайны, как его плодотворные идеи открывают новые возможности и как они приводят к новым достижениям во всех областях народного хозяйства.

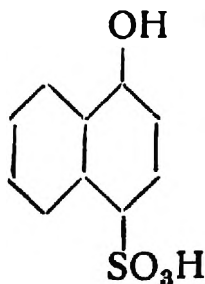
¹ С медью они образуют исключительно прочный и красивый голубой краситель для лаков — *монастраль голубой*. Прим. ред.

ПРИЛОЖЕНИЕ

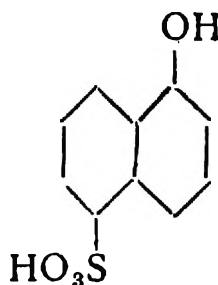
НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБИТЕЛЬНЫЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ НАФТИЛАМИНОВ И НАФТОЛОВ

α -Нафтол:

1,4-нафтолсульфокислота, или кислота Невиль-Винтера (N. W.)

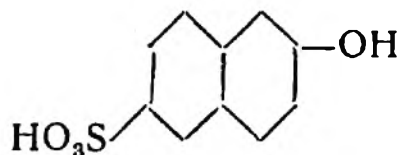


1,5-нафтолсульфокислота, или азуриновая кислота

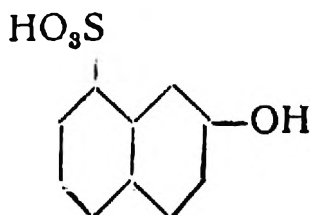


β -Нафтол:

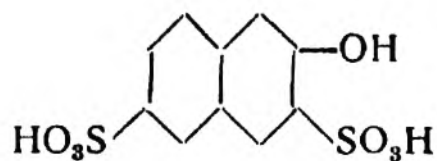
2,6-нафтолсульфокислота, или кислота Шеффера



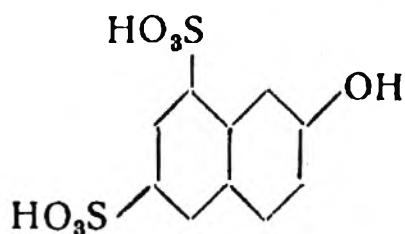
2,8-нафтолсульфокислота, или кроцеиновая кислота (также кислота Байера)



2,3,6-нафтолдисульфокислота, или Р-кислота

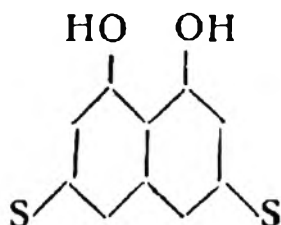


2,6,8-нафтолдисульфокислота, или Ж-кислота



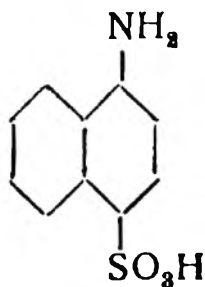
Диоксинафталин:

1,8-диоксинафталин 3,6-дисульфокислота, или хромотроповая кислота

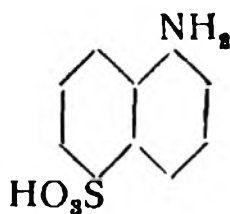


α -Нафтиламин:

1,4-нафтиламинсульфокислота, или нафтионовая кислота

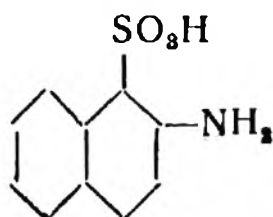


1,5-нафтиламинсульфокислота, или кислота Лорана

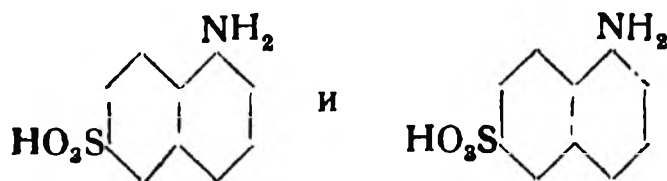


β -Нафтиламин:

2,1-нафтиламинсульфокислота, или кислота Тобиаса



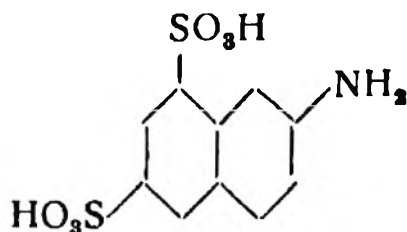
1,6 и 1,7-нафтиламинсульфокислоты или Клеве кислоты



2,3,6-нафтиламиндисульфокислота, или амино-Р-кислота

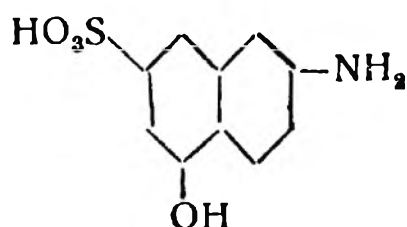


2,6,8-нафтиламиндисульфокислота, или амино-Ж-кислота

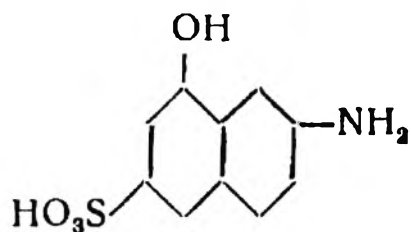


Аминонафтолсульфокислоты:

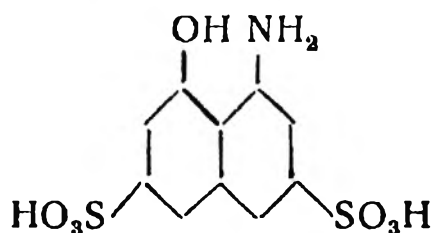
2,5,7-аминонафтолсульфокислота, или И-кислота



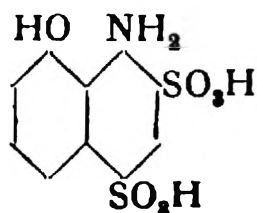
2,8,6-аминонафтолсульфокислота, или γ-кислота



1,8,3,6-аминонафтолдисульфокислота или, Н (аш) кислота



1,8,2,4-аминонафтолдисульфокислота, или Чикаго СС кислота



ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азиновые красители 107
 Азины 108
 Азобензол 23
 Азокрасители 22
 Азокрасители хромирующиеся 27
 Азотол А, ОТ, ПА, НА, О, АНФ, БНФ 40, 41
 Азофор красный РН 42
 Акридиновые красители 103
 Акридиновый желтый Ж 104
 Акридиновый оранжевый Р 109
 Алголевый алый ЖЖР 136
 Алголевый бордо ЗБ 147
 — — РГ 147
 Алголевый голубой Ж 137
 — — ЗЖН 138
 Алголевый голубой 4Р 137
 Алголевый желтый ВЖ 143
 — — ЖЦ 154
 — — 2Ж 128, 154
 — — 3ЖК 144
 Алголевый коричневый ЗР 136
 Алголевый красный 144
 — — БТК 150
 Алголевый красный 5В, см. Тио-индиго
 Алголевый оранжевый РФ 136
 Алголевый розовый БЖ 135
 — — Р 143
 Алголевый рубиновый Б 135
 Алголевый синий ЗР 143
 Алголевый фиолетовый Б 143
 — — Р 124
 Ализарин 63
 Ализариновый бордо 66, 67
 Ализариновый желтый 74
 — — 2Ж (протравной жел-тый) 36
 — — Р (или РВ) 35
 Ализариновый зеленый С 73
 Ализариновый зеленый Х, ВХ 72
 Ализариновый иризол Д или Р 71
 Ализариновый коричневый 66
 Ализариновый красный 65
 Ализариновый непосредственно-зеленый Ж 70
 Ализариновый оранжевый 65
 Ализариновый сафироль А 69
 — — Б 71
 Ализариновый синий 72
 Ализариновый цианин 66
 Ализариновый черный, см. Наф-тазарин
 Ализариновый чисто голубой 71
 Ализариновый яркий голубой Ж 119
- Алканнин 62
 Алый для валки Б, 6Б 46, 47
 Амидо-желтый Е 56
 Аминоазобензол, см. Анилиновый желтый
 Аминоантрахиноны 69
 Аминоокситриарилметаны 86
 Анилиновые красители 7
 Анилиновый желтый 29
 Анилиновый синий 85, 91
 Анилиновый черный 110
 Античный пурпур 135
 Антоцианидины 77
 Антоцианы 77, 78, 79
 Антра зеленый Б 155
 Антраоксифталеин 102
 Антрапурпурин 65
 Антрафлавон 154
 Антрахинонакридоны 148
 Антрахиноновый фиолетовый 70
 Антрахиноны многоядерные 72
 Антрахиноны простые 63
 Антраценовый коричневый 66
 Антраценовый синий 67
 Антримиды 145
 Астацин 19
 Астрафлорсин ФФ-Экстра 99
 Атромантин 60
 Афридоль фиолетовый 50
 Ауксохром 8, 9
 Ауксохромные группы 23
 Аурамин 87
 Аурамин Ж 87
 Аурамыны 84
 Ауранция 55
 Аурин 94
 Ациламиноантрахиноны 142
- Батохромное действие 10
 Бенгальский розоватый 102
 Бензантрон производные 154
 Бензо коричневый Ж 53
 Бензопрочно алый 50
 Бензопрочно розовый 2БЛ 49
 Бензопурпурин 4Б, 10Б, 45
 Бензохиноны 59
 Бензояркий эозиновый, см. Яркий бензопрочно фиолетовый
 — — 4БЛ, 5РН
 Бетанин 78
 Биксин 20
 Биливердин 156
 Билирубин 156
 Болетол 68
 Бордо Б 31

- Бразилин 75
 Броминдиго 134
 Вариаминовый синий 43
 Везувин Б (основной коричневый) 44
 Виолаксантин 19
 Виолантрон 154
 Виолгамин Р 99
 Виридон 56
 Витамин А 21
 Вторичные дисазокрасители 50, 51
 Галламиновый синий 117
 Галлеин 102
 Галлофенин Д 117
 Галлофлавин В(II) 73
 Галлоцианин 116
 Ганза желтый Ж 34
 Гвинейский зеленый 88
 Гелениен 19
 Гелиндоновые красители 131, 141
 Гелиндоновый желтый 4ЖК 144
 — — Р 141
 — — ЦМ 141
 Гелиндоновый зеленый Б 141
 Гелиндоновый красный БХ и ЦР 141
 Гелиндоновый оранжевый ЖРН 144
 — — Р 136
 Гелиндоновый розовый Б и В 141
 Гелиндоновый фиолетовый ВХ 141
 — — Ц 136
 Гелиндоновый хаки Ц и ЦР 141
 Гелиндоновый хромовый зеленый Ж 142
 Гелио прочно желтый ЖЛ 144
 — — — 6ЖЛ 143
 Гематеин 75
 Гематоксилин 75
 Гематопорфирин 158
 Гемин 156
 Гемоглобин 158
 Германин 50
 Геснеридин 78
 Гессенский пурпуровый Н экстра 48
 Гидроновый синий 123
 Гипсохромное действие 10
 Голубая виктория 92
 Диазоаминосоединения 25
 Диазосоединения, получение 23
 Диазотирование 24
 Диамантовый черный Б 51
 Диаминовый черный 51
 — — РО 45
 Диаминотриарилметановые красители 85
 Дианиловый черный ЕС 45
 Диарилметановые красители 80
 Диброминдиго, см. античный пурпур
 Дисазокрасители 24, 49
 Дисазокрасители первичные, вторичные 29
 Дифениламины 107
 Дифенилметановые красители 84
 Дифениловый черный 112
 Естественные красители 7, 74
 Желтый дрозерон 63
 Желтый Марциуса 56
 Изамин голубой 92
 Изовиолантрон 154
 Изодибензантрон 155
 Изопрен 16
 Иммедиаль бордо Ж 123
 Иммедиаль желтый Д 127
 — — 2Ж 127
 Иммедиаль оранжевый С 128
 Иммедиаль черный В экстра 123
 Иммедиаль чисто голубой 122, 123
 Индамин 107
 Индантреновые красители 131
 Индантреновый желтый Р 153
 Индантреновый зеленый ББ 151
 Индантреновый золотисто-оранжевый Ж 153
 Индантреновый красный РК 148
 Индантреновый красно-фиолетовый РРК 149
 Индантреновый желтый ЖК 144
 — — ЖФ 128
 Индантреновый коринф РК 148
 Индантреновый коричневый Ж 144
 — — Р 147
 Индантреновый красный 5ЖК 143
 Индантреновый оливковый Р 147
 Индантреновый золотисто-оранжевый Р 153
 Индантреновый оранжевый 4Р 153
 — — 6РТК 145
 Индантреновый темносиний БО 155
 Индантреновый серый К 148
 Индантреновый синий ВБ 151
 — — 5Ж 151
 — — РК 151
 — — РС 133, 150
 Индантреновый фиолетовый Б 156
 — — БН 149
 — — Р 155
 — — РТ 155
 — — РХ 155
 Индантреновый ярко зеленый Б 155

Индантреновый ярко розовый Р 135
 Индантреновый ярко синий Р 151
 Индантреновый ярко фиолетовый
 ББК и БК 144
 — — — РР 156
 Индантреновый черный Б или 2Б 155
 Индиго 130, 132
 — 5Б 134
 Индигозоль желтый ГЦЖ 140
 Индигозоль О 140
 — О4Б 140
 — О6Б 140
 — Р 140
 Индигозоль оранжевый ХР 140
 Индигоидные красители 134
 Индиготин 132
 Индикан 132
 Индокарбоны 123
 Индофенол 107
 Индулин 110
 Индулины 31, 112

 Кампеш 74
 Капсантин 21
 Карбазол производные 147
 Карикаксантин 19
 Каротин 16
 Каротиноиды 16
 Карминовая кислота 68
 Катиген зеленый 123
 Кверцетин 76
 Кермес 69
 Кермесовая кислота 69
 Кетон Михлера 84
 Кислота Невиль-Вингера 161
 Кислота Шеффера 161
 Кислотные красители 11, 26
 Кислотный антраценовый красный
 Ж 46
 Кислотный зеленый СФ 88
 Кислотный красный С 31
 Кислотный оранжевый (оранжевый
 IV) 32
 — — (оранжевый 2Б) 32
 Кислотный оранжевый светопро-
 чный 31
 Кислотный синий для шерсти 84
 Кислотный темноголубой 110, 111
 Кислотный фиолетовый 93
 Кислотный фиолетовый для шерсти
 84
 Кислотный хромовый желтый 36
 Кислотный черный С 51
 Классификация красителей 11
 Конго красный 44
 Коралин 94
 Коричневый Бисмарка 43

Кошениль 68, 69
 Красители с проявлением (ледя-
 ные) 11
 Красный для сукна 31
 — — Б 50
 Красный для сукна ЖА 51
 Красный оксидрозерон 63
 Криогеновый коричневый А 128
 Криогеновый желтый Р 127
 Криогеновый синий 122
 Криогеновый чисто синий Р 122
 Криптоксантин 18, 21
 Кристаллический фиолетовый 85, 90
 Кроцетин 21
 Ксантеновые красители 95
 Ксантофиллы 18
 Кубовые красители 11, 129
 Кубовый алый 2Ж
 Кубовый желтый Ж 152
 Кубовый фиолетовый Р 136
 Кубовый ярко зеленый С, см.
 Индантреновый ярко зеленый Б
 Кубовый ярко фиолетовый, см.
 Индантрен ярко фиолетовый РР
 Кубозоли 139
 Куркумин 22

 Лаки протравных красителей 58
 Лактофлавин 113, 114
 Ланазолевые красители 38
 Ледяные красители 24, 28
 Ликопин 17, 18
 Литолевый красный Р 33
 Лутеин 18
 Лутеолин 76
 Малахитовый зеленый 82, 85, 87, 109
 Малахитовый зеленый лейкосое-
 единение 80
 Манчестерский коричневый, см.
 Коричневый Бисмарка
 Метакромоновый бордо Б или Р 38
 Метиленовый голубой 118, 119
 Метиленовый голубой Б 117
 Метиленовый желтый 125
 Метиленовый зеленый 119
 Метиленовый фиолетовый 111
 Метилловый фиолетовый 85
 — — 6Б 85
 Микадо оранжевый Ж 48
 Мовеин 110
 Монастраль голубой 160
 Моноазокрасители 29
 Морин 76
 Мускаруфин 61
 Нафтазарин 61, 62
 Нафталиновый зеленый 84, 88
 Нафталинсульфокислоты 162

афтиламинсульфоокислоты 162
 Нафтол 161
 афтол АС, см. Азотол А
 афтоловый зеленый Б 56
 Нафтоловый желтый С 56
 Нафтоловый сине-черный 10Б 46
 Нафтолсульфоокислоты 161
 Нафтохиноны 61
 Неолановые красители 38
 Неолановый синий 38
 Непосредственный глубокий чер-
 ный, см. прямой черный 3
 Неролы 51
 Нильский голубой 115
 Нитрозаминовый красный 42
 Нитрозоголубой МР 116
 Нитрозокрасители 53
 Нитрокрасители 53
 Ночной голубой 92
 Новый голубой Р 115
 Новый фуксин 90
 Оксазиновые красители 112
 Оксикетонные красители 73
 Окситриарилметаны 86
 Оксифлуороны 100
 Оранжевый Ж 33
 — П 32
 Основной бирюзовый 85
 Основной ярко зеленый 85, 88
 Основные красители 11, 25

 Палатиновые прочные красители 38
 Палатиновый прочносиний 39
 Палатиновый хромовый зеленый Ж,
 ЖХ 36
 Панфлавин 105
 Паракрасный 39
 Парафуксин 90
 Патентованный голубой 84
 — — А 93
 — — У 94
 Патентованный зеленый В 88
 Пеларгонидин хлорид 77
 Первичные дисазокрасители 43
 Периленовые производные 156
 Пигментные красители 28
 Пикриновая кислота 55
 Пиразолон 35
 Пиразолон технический 34
 Пиразолоновые красители 34, 35
 Пирантрон 153
 Пироген зеленый 123
 Пирогениндиго 122
 Пирогеновый синий Б 122
 Пиронин Ж 97, 117
 Пиронины 97,
 Полиазокрасители 52, 53

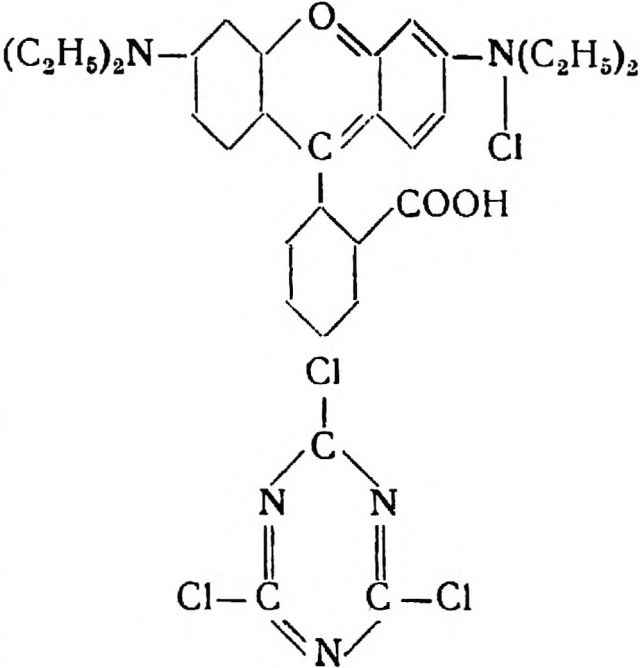
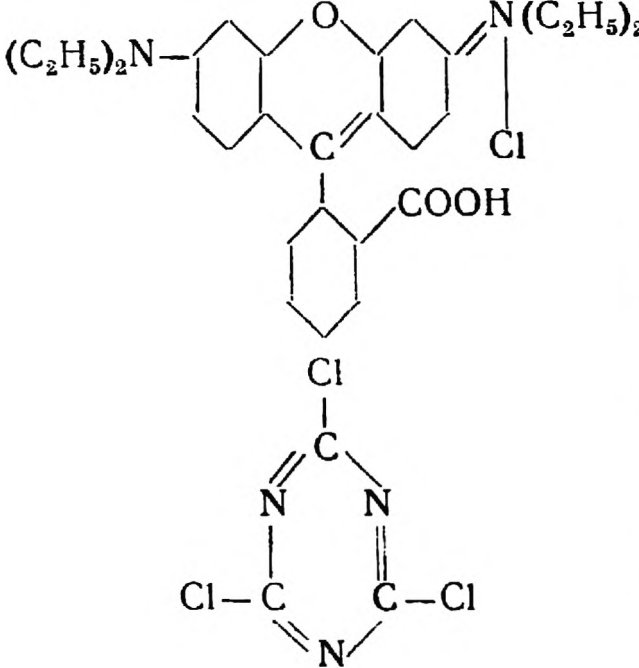
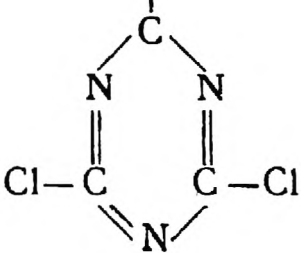
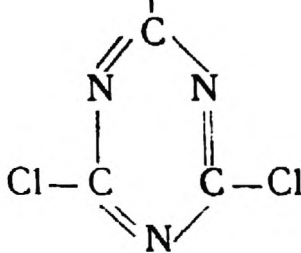
Полиеновые красители 15
 Полиповровая кислота 59
 Полярные красители 47
 Полярный желто-коричневый 57
 Полярный оранжевый Р 47
 Примулин 126
 Пронтозил С 50
 Протопорфирин 158
 Протравные красители 11, 28
 Прочно алый 2Ж, ТР 42
 Прочно гранатовый Б 42
 Прочно зеленый О, см. Резорцино-
 вый зеленый
 Прочно зеленый экстра 93
 Прочно кислотный голубой 92
 Прочно красная соль 2Ж 42
 Прочно оранжевый ЖР 42
 Прочно черный ЛБ 42
 Прочный кислотный фуксиновый 53
 Прямой зеленый Ж 52
 Прямой розовый Ж 126
 Прямой черный 3 53
 Птерин 160
 Пунцовый Ж, ЖР 31
 — 2Ж 33
 — Р 31
 — 2Р 30
 Пурпурин 66

 Рапидогеновые красители 43
 Рапиды прочные 43
 Резорциновый зеленый 55
 Риваноль 105
 Родамин 109
 — Б 97, 98
 — Ж 98
 Родоксантин 19
 Родулиновый желтый 125
 Родулиновый красный 111
 Розанилин 86
 Рубиксантин 19

 Сафранин 110
 Сафранин экстра синеватый 109
 Светопроочный желтый ЖЛ 34
 Септакрол 104
 Сернистые красители 11
 Сернистый желтый С 56
 Сернистый синий Л экстра 122
 Сернистый черный 123
 Сернистый желтый С 56
 Серусодержащие красители 117
 Сигнальный красный 33
 Сирингидин 78
 Сириус красители 39
 Смоляные красители 7
 Сочетание 24
 Стельбеновые красители 48

- Субстантивные красители 11, 27
 Сульфоназурии Д 47
 Сульфонцианин черный 2Б, см.
 Кислотный черный С
 Сульфородамин Б 121
 Судан IV 51
 Танноксифенол 116
 Тараксантин 19
 Тартразин 34, 35
 Теория Витта 8
 — Дильтея и Вицингера 9
 Тиазиновые красители 117
 Тиазиновый красный ЖН 126
 Тиазины 117
 Тиазоловые красители 124
 Тиазоловый желтый 125
 Тιοиндиго 135
 Тιοиндиго алое Р 137
 Тιοкармин Р 120
 Тионин 119
 Тионовый желтый Ж 127
 Тιοфлавин Т 125
 Триазокрасители 52
 Триаминотриарилметаны 86
 Триарилметановые красители 80
 Трипафлавин 105
 Трис-азокрасители 52
 Уранин 101
 Фаналевые лаки 91, 98
 Фениленовый синий 107
 Фенолфталеин 100
 Феофитин 159
 Физалиен 19
 Фикоцианобилин 158
 Фикоэритробилин 158
 Филлины 157
 Филоксантины 18
 Фитол 17
 Флавазин 34
 Флавазин Л 34
 — С 35
 Флавантрен 152
 Флавины 113
 Флавоксантин 19
 Флавоны 76
 Флавоновые красители 76
 Флотский голубой 92
 Флуоресцеин 101
 Фосфины 105
 Фталеины 97
 Фукоксантин 19
 Фуксин 83, 85, 89
 — С 90
 Хиконин 62
 Хинизарин 65
 Хиолиновые красители 106
 Хиолиновый желтый 106
 Хиолиновый желтый КТ 107
 Хиноны 57
 Хиоцианины 107
 Хирсутидин 78
 Хлораминовый желтый 125
 Хлорантиновые светопрочные красители 39
 Хлорин, см. Резорциновый зеленый
 Хлорофилл 156, 159
 Хризоидин 30
 Хромовый фиолетовый ЦЖ 94
 Хромоген 8, 23
 Хромоген 162
 Хромона производные 74
 Хромопротеины 156
 Хроматографический адсорбционный метод анализа 21
 Хромотроповый 2Б, 6Б, 10Б 37
 — 2Р 33, 37
 — ФБ 37
 — ФУБ 37
 Хромофорная группировка 8
 Цветность 8
 Церулеин Б, 103
 Цианидин хлорид 77
 Цианин Б 94
 Циануровые красители 145
 Циба бордо Б 135
 Циба гелиотроп Б 137
 Циба желтый ЗЖ 134
 Циба красный 139
 Циба нафтол РП 42
 Циба фиолетовый Б 136
 Цибанон зеленый ЖЦ 138
 Цибанон оранжевый 6Р 145
 Черный Видаля 123
 Шерстопрочно синий 110
 Щелочной голубой 92
 Эгализирующие красители 26
 Эозин 101, 102
 Эозин С 102
 Эрганоновые красители 38
 Эриохромовый сине-черный Р 38
 Эриохромфлавин 36
 Эритрозин желтоватый 102
 Эритрозин экстра синеватый 102
 Эуфлавин 105
 Яркий бензопрочно фиолетовый 4БЛ 49
 — — — 5ПН 49
 Яркий индоцианин 6Б 89
 Яркий оранжевый Ж 33
 Яркий пунцовый Ж 31
 Яркое индиго 4Б, см. Броминдиго

Список опечаток по книге Г. Шиман „Химия естественных и искусственных красителей“

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По вине
31	8 снизу	соляной кислоты С.	соляной кислоты с 2 мол. <i>о</i> -толуидина.	Корр.
32	20 снизу	<i>оранжевый II:</i>	<i>оранжевый I:</i>	Ред.
49	верхняя формула	—H—	—NH—	Тип.
97	формула			Ред.
145	верхняя формула			Ред.

Цена 2 р. 75 к., пер. 75 к.