

Н. ДОНАЛДСОН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОЕДИНЕНИЙ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ПРОФ. А. И. КОРОЛЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА · 1963

THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF NAPHTHALENE COMPOUNDS

by

NORMAN DONALDSON

Chemist, Imperial Chemical Industries, Ltd.

LONDON

EDWARD ARNOLD (PUBLISHERS) LTD.

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

Н. В. ВАСИЛЕВСКОЙ, Е. В. МАСЛЕННИКОВОЙ

Книга посвящена химии и технологии соединений нафталинового ряда, являющихся промежуточными продуктами для синтеза органических красителей, лекарственных веществ, поверхностноактивных соединений и вспомогательных средств для промышленности полимерных материалов. В ней подробно рассмотрены свойства, строение и методы получения многочисленных производных нафталина. Широко охвачена научная и техническая литература по этим вопросам. Приведены сведения, полезные не только при проведении исследовательских работ, но и при осуществлении многих технологических процессов.

Книга предназначена для научных работников, инженеров и техников промышленности органического синтеза и смежных с ней областей. Она представляет интерес для химиков-органиков разных профилей и может быть использована студентами химических вузов.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	8
Предисловие автора	9
Глава I. Нафталин	11
Введение	11
Распределение связей	13
Физические свойства	26
Биологические свойства	27
Производство и экономика	28
Окисление	31
Другие реакции	39
Качественное и количественное определение	40
Общая литература	41
Литература к тексту	41
Глава II. Реакции нафталина и его производных	45
Реакция Бухерера	45
Щелочное плавление	53
Сульфирование	59
Нитрование	65
Общая литература	71
Литература к тексту	72
Глава III. Диазосоединения и азокрасители	74
Введение	74
Диазотирование	75
Получение и строение диазосоединений	85
Устойчивость диазосоединений	90
Реакции диазосоединений	93
Сочетание	107
Азонафталины	114
Азокрасители	115
Общая литература	120
Литература к тексту	120

Глава IV. Производные нафталина, содержащие серу	125
Введение	125
Сульфирование нафталина	126
Сульфирование нафталина до моносulьфокислот	129
Моносulьфокислоты нафталина	138
Сульфирование нафталина до дисulьфокислот	144
Дисulьфокислоты нафталина	148
Сульфирование нафталина до полиsulьфокислот	157
Полисulьфокислоты нафталина	159
Соединения различных классов, содержащие серу	161
Нафталинсульфиновые кислоты	162
Нафталинтиолы	164
Нафтилсульфиды	167
Нафтилдисульфиды	168
Нафтилсульфоны	169
Общая литература	170
Литература к тексту	
Глава V. Галонднафталины	174
Фторирование	174
Фторнафталины	175
Хлорирование	176
Хлорнафталины	178
Бромирование	183
Бромнафталины	185
Иодирование	187
Иоднафталины	187
Галонднафталинсульфокислоты	188
Общая литература	191
Литература к тексту	
Глава VI. Нитронафталины	195
Мононитронафталины	196
Динитронафталины	199
Тринитронафталины	205
Тетранитронафталины	206
Галонднитронафталины	206
Монохлормононитронафталины	209
Нитронафталинсульфокислоты	211
Литература к тексту	218

Глава VII. Нафтиламины	222
Методы аминирования	222
Нафтиламины	224
Галонднафтиламины	232
Нитронафтиламины	235
Полинитронафтиламины	244
Сульфирование нафтиламинов	244
Нафтиламинсульфокислоты	246
Общая литература	280
Литература к тексту	280
Глава VIII. Нафтилендиамины и полнаминонафталины	288
Нафтилендиаминсульфокислоты	294
Литература к тексту	299
Глава IX. Нафтолы	302
α - и β -Нафтолы	302
Галонднафтолы	310
Нитронафтолы	318
Сульфирование нафтолов	327
Нафтолсульфокислоты	329
Литература к тексту	357
Глава X. Ди- и полиоксинафталины	366
Диоксинафталины	366
Полиоксинафталины	377
Аминодиоксинафталины	380
Диаминодиоксинафталины	382
Ди- и триоксинафталинсульфокислоты, аминодиоксинафталинсульфокислоты	383
Литература к тексту	392
Глава XI. Аминонафтолы	397
Моноаминонафтолы	397
Ди- и триаминонафтолы	405
Аминонафтолмоносulьфокислоты	408
Аминонафтолдисulьфокислоты	427
Аминонафтолтрисulьфокислоты	435
Ди- и триаминонафтолсульфокислоты	436
Литература к тексту	438

Глава XII. Нафтохиноны	444
Окислительно-восстановительные потенциалы	444
Нафтохиноноксиды	447
Нафтодиоксины	454
Оксинафтохиноны	454
Ди- и полиоксинафтохиноны	457
Сульфокислоты 1,2-нафтохинона	462
Сульфокислоты 1,4-нафтохинона	464
Сульфокислоты оксинафтохинонов	465
Витамин К	465
Хлорнафтохиноны	469
Соединения, встречающиеся в природе	470
Общая литература	473
Литература к тексту	473
Глава XIII. Нафталинкарбоновые кислоты	478
Нафтойные кислоты	478
Нафталиндикарбоновые кислоты	483
Нафталинтрикарбоновые кислоты	490
Нафталинтетракарбоновые кислоты	491
Оксинафтойные кислоты	495
Аминафтойные кислоты	522
Общая литература	524
Литература к тексту	524
Глава XIV. Нафталъдегиды и нафтилкетоны	531
Нафталъдегиды	531
Оксинафталъдегиды	534
Ацилирование по Фриделю и Крафтсу	535
Нафтилкетоны	538
Общая литература	542
Литература к тексту	543
Глава XV. Арилнафталины и динафтилы	545
Фенилнафталины	545
Бензилнафталины	548
Динафтилы	550
Диоксидинафтилы	553

Диаминодинафтилы	554
Динафтилдикарбоновые кислоты	555
Динафтилдисульфокислоты	557
Госсиол	559
Стереизомерия фенилнафталинов и динафтилов	560
Общая литература	563
Литература к тексту	564
Глава XVI. Алкилнафталины	567
Метилнафталины	571
Этилнафталины	574
Нафтилуксусные кислоты	575
Общая литература	578
Литература к тексту	578
Глава XVII. Гидронафталины	582
Дигидронафталины	583
Тетрагидронафталины	585
Гекса- и октагидронафталины	595
Декагидронафталины	596
Общая литература	601
Литература к тексту	601
Указатель авторов	605
Предметный указатель	639

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Вниманию читателей предлагается монография по химии нафталина, в которой в сжатой форме, но исчерпывающе, обобщена оригинальная литература в этой области вплоть до октября 1956 г., включая материалы германской химической промышленности (отчеты BIOS, FIAT и микрофильмы PB, FDX и FD). Редактором перевода сделаны дополнения, охватывающие наиболее важные работы, опубликованные позднее, вплоть до конца 1961 г.

В первой главе монографии достаточно полно освещены представления о строении нафталина. Принятая автором не совсем удачная терминология при изложении квантово-механических представлений в русском переводе частично изменена в соответствии с принятой в нашей литературе. В последующих главах, содержащих обширный материал о методах получения, свойствах и превращениях многообразных производных нафталина, в основном сохранена номенклатура органических соединений, используемая автором.

Мы надеемся, что монография Н. Доналдсона будет служить полезным справочным пособием как для химиков-органиков, так и для инженерно-технических работников промышленности органического синтеза.

Главы I, II, IV, VI, VIII, IX, X, XIII—XVII переведены Н. В. Василевской, главы III, V, VII, XI, XII — Е. В. Масленниковой.

А. И. Королев

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В этой монографии по производным нафталина учтены интересы широкого круга читателей. Для химика-исследователя она будет полезна как справочник; для студентов представляют интерес вопросы строения нафталина, механизм реакции сульфирования и нитрования нафталина и т. д.

Литература просмотрена полностью до конца 1954 г. и частично до октября 1956 г. Широко использована информация, полученная от германской химической промышленности после второй мировой войны, доступная в виде отчетов BIOS и FIAT и микрофильмов. Я считаю, что в описаниях процессов производства в этих документах условия получения и выделения технически ценных соединений с максимальным выходом и наиболее дешевым путем даны значительно точнее, чем во многих описаниях лабораторных методов синтеза и в большинстве патентов. Описания процессов, которые могут быть воспроизведены в лаборатории, сделаны настолько подробно, что можно обойтись без обращения к подлинному документу, хотя последний часто дает ценную дополнительную информацию, например об установках.

Большая часть общей литературы, использованной при составлении монографии, указана в конце соответствующих глав, а перечисленные ниже справочники служили ценным руководством при работе над всей книгой.

Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry (vol. 12B, Naphthalene Compounds), охватывающая литературу до 1947 г. и частично более позднюю. К сожалению, при составлении энциклопедии не использована патентная литература. Том, содержащий разделы о сульфокислотах, вышел слишком поздно и не мог быть использован.

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie (4-е издание), с первым и вторым дополнениями, охватывает химическую литературу (включая патенты) до 1929 г.

Статья «Нафталин» в Dictionary of Applied Chemistry Thorpe (4-е издание, том VIII, Лондон, 1947) является лучшим обзором по этому вопросу. Написанная проф. В. П. Винном (1891 г.) статья просмотрена и дополнена Е. Х. Роддом, Е. К. Бэйнбриджем, В. Р. Х. Хартли и Х. Свэнном.

При освещении работ последних лет широко использовались рефераты из Chemical Abstracts.

Н. Доналдсон

Июнь 1957 г.

ГЛАВА I

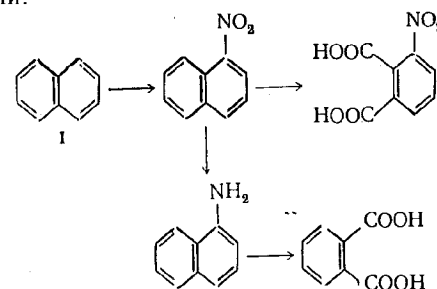
НАФТАЛИН

Введение

Нафталин был открыт в каменноугольной смоле Гарденом¹ в 1820 г., название его было предложено Дж. Киддом², изучившим в том же году его физические свойства. Нафталин представляет собой белое кристаллическое вещество, имеющее характерный запах даже в совершенно чистом состоянии.

В 1826 г. Фарадей³ установил эмпирическую формулу нафталина $C_{10}H_8$, а в 1866 г. Эрленмейер⁴, работавший в Гейдельберге, предложил для него структурную формулу из двух конденсированных бензольных колец. Формула Эрленмейера была подтверждена Греббе⁵, который впервые изобразил ее так, как это принято в настоящее время (I). Более полное доказательство такой структуры химическими методами было опубликовано в монографии Ревердина и Нёльтинга⁶ в 1888 г.

Молекула нафталина состоит из двух колец, причем при разрушении любого из этих колец второе превращается в бензольное. Такое строение нафталина доказывается следующим рядом реакций:



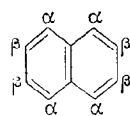
При окислении α -нитронафталина получается 3-нитрофталева кислота, т. е. сохраняется ядро с атомом азота, содержащимся в α -нитронафталеине. Восстановление же α -нитронафталина и последующее окисление α -нафтиламина приводит к образованию фталевой кислоты, т. е. в этом случае расщеп-

ляется другое кольцо, активированное содержащейся в нем аминогруппой. Вопрос о распределении связей в нафталине, значительно более сложный, рассматривается в следующем разделе данной главы.

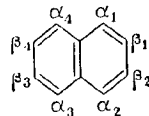
В свое время присутствие нафталина в светильном газе являлось причиной значительных затруднений при транспортировании газа, так как легко сублимирующийся нафталин забивал трубы (особенно в холодную погоду) и для его удаления приходилось промывать газ подходящим растворителем.

Впоследствии проведенные Руссеном⁷ подробные исследования свойств моно- и динитропроизводных нафталина, а также α -нафтиламина, приведшие к открытию в 1861 г. нафтазарина (5,8-диокси-1,4-нафтохинона, стр. 459), показали, что нафталин не является только отходом, а может служить важным промышленным сырьем. В конце XIX столетия, в результате синтеза и исследования производных нафталина, в частности соединений, представляющих интерес для получения азокрасителей, появилось большое количество литературы, главным образом германских патентов и статей, посвященных этому вопросу. До недавнего времени нафталин был единственным видом сырья, имеющим практическое значение для производства фталевой кислоты и фталевого ангидрида, потребность в которых в настоящее время очень велика (стр. 38). Значительные количества нафталина применяются и для других целей (см. стр. 30).

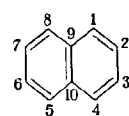
Номенклатура. Монозамещенные нафталины обозначаются как 1- и 2-, или α - и β -замещенные (II). Для ди- и полизамещенных нафталинов в более старой литературе был принят способ обозначения по схеме III (например, Аш-кислоту в Германии называли α_1, α_4 -аминонафтол- β_2, β_3 -дисульфокислотой). В настоящее время общепризнанным является способ нумерации атомов в ядре (IV), впервые предложенный Грсебе. Этот способ обозначения и принят в данной книге.



II



III



IV

Атомы углерода 9 и 10, не связанные с атомами водорода, указываются только при обсуждении строения ядра нафталина и производных гидрированного нафталина. Заместители в положении 1, 8 обозначаются приставкой *пери-* (по-гречески —

близко), а в положении 2, 6 — приставкой *амфи-* (по-гречески — с обеих сторон).

Изомерные производные. В молекуле нафталина все α -положения (1, 4, 5 и 8) равноценны, так же как и все β -положения (2, 3, 6 и 7)⁸. Поэтому возможно существование двух рядов монозамещенных, например α - и β -нафтол, α - и β -нафтиламин.

Расчет количества возможных изомеров различных производных полициклических углеводородов — задача чисто математическая — был выполнен совсем недавно Эвансом и Ле Квеен⁹. Для нафталина были получены следующие данные:

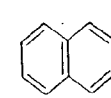
A_8	1	A_4B_2	10	$A_4B_2C_2$	114	A_6B_3	14
A_8B	2	A_6B_2C	42	$A_2B_3C_2D$	420	A_4B_3C	70
A_4BC	14	A_4B_2CD	210	$A_2B_3C_2DE$	1260	A_3B_3CD	280
A_6BCD	84	A_3B_3CDE	840	$A_2B_3C_2D_2$	648	$A_3B_3C_2$	140
A_4BCDE	420	A_2B_3CDEF	2520				
A_6BCDEF	1680						
$A_8BCDEFG$	5040						
$ABCDEF GH$	10080			A_4B_4	22		

Из приведенных данных видно, что могут существовать 2 мононитронафталина (A_7B), 10 диокси- или дихлорнафталинов (A_6B_2), 14 нафтолмоносульфокислот (A_6BC) и 84 аминокнафтолмоносульфокислоты (A_6BCD). Все названные соединения известны, за исключением ряда аминокнафтолсульфокислот, из которых описаны только около 50.

Распределение связей

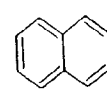
Распределение простых и двойных связей в молекуле нафталина являлось предметом дискуссии в течение не менее 60 лет. Оно доказывалось физическими и квантово-механическими методами, с одной стороны, и методами химическими, с другой. Проблемой сегодняшнего дня является вопрос о согласовании тех и других доказательств.

В разное время были предложены следующие структурные формулы нафталина:



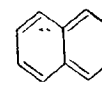
Зрленмейер

I

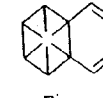


Эрдман

V



VI

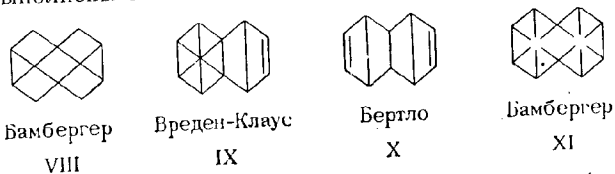


Гаррис

VII

Все они неудовлетворительны вследствие того, что стабильность молекулы значительно выше, чем можно было бы ожидать на основании этих формул, а также потому, что не все

предсказываемые в соответствии с ними изомеры могут образовываться в действительности. Решение этой проблемы и близкой к ней проблемы строения бензола пытались найти в концепции резонанса. Первые расчеты применительно к бензолу были выполнены Хюккелем¹⁰.

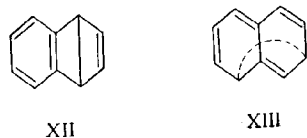


Метод расчета был упрощен Полингом¹¹, который благодаря этому смог рассчитать более сложную структуру нафталина.

При 10 электронах, способных в молекуле нафталина образовывать π -связи, число независимых, или предельных, структур равно:

$$\frac{n!}{\frac{n}{2} - 1 \left(\frac{n}{2} + 1 \right)!} = \frac{10!}{5! 6!} = 42$$

Таким образом, распределение электронной плотности в реальной молекуле нафталина может быть описано с помощью 42 предельных структур. Большим весом представлены структуры (I), (V) и (VI), в которых π -связи образованы соседними атомами углерода. Такие структуры были названы Полингом¹¹ невозбужденными. Удельный вес симметричной структуры Эрленмейера (I) в волновой функции на 50% больше, чем каждой из двух несимметричных структур (V) и (VI)¹².



Можно себе представить 16 однократно возбужденных* структур, в которых имеется одна связь между несмежными атомами углерода, как в структурах (XII) или (XIII). Постулируется также 19 дважды возбужденных структур, таких, как (X), 3 трижды возбужденных структуры. Структуры с перекрывающимися π -связями, например (VIII) и (IX), не являются

* Термин «возбужденные» структуры выбран неудачно, так как последние не идентичны реальным возбужденным состояниям молекул.—Прим. ред.

независимыми; они могут быть выражены как комбинация двух или более предельных форм. Структуры (VII) и (XI) не имеют смысла с точки зрения теории резонанса.

Молекула нафталина, стабильность которой обусловлена сопряжением связей, описывается по теории резонанса, суперпозицией 42 предельных структур. Доля участия трех невозбужденных структур составляет примерно 65%, однократно возбужденных — свыше 30%¹¹ и структур более высокой степени возбуждения — только 2—3%¹².

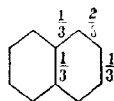
Сравнение расчетов для бензола и нафталина указывает на меньшее (около 20%) участие возбужденных структур в суперпозиции, соответствующей молекуле бензола. При определении энергии сопряжения в бензоле, как правило, получали величину 36 ккал/моль^{13, 14, 15}, хотя в одном из последних определений она была найдена равной 32 ккал/моль¹⁶. Значения энергии сопряжения для нафталина, определенные в последнее время, лежат между 61 и 62 ккал/моль^{14, 15, 16}.

Это не означает, что нафталин имеет более ароматический характер, чем бензол, так как в нафталине пять двойных связей, а в бензоле только три. Таким образом, можно, по-видимому, сказать, что для обоих этих углеводородов энергия сопряжения составляет около 12 ккал на одну двойную связь. Но в то время как бензольное кольцо устойчивее соответствующей несопряженной системы на 36 ккал, на каждое кольцо нафталина приходится в среднем лишь немногим более 30 ккал; это указывает на менее ароматический характер и большую реакционную способность нафталина. Дальнейшее уточнение теплот сгорания и гидрирования может внести поправку в эти заключения.

Согласно правилу Фриса¹⁷, наиболее стабильным состоянием полициклических углеводородов является такое, в котором все кольца обладают максимально ароматическим характером. Этому соответствует формула (I) при условии, что в молекуле имеет место сопряжение. Однако центральная связь 9—10 не может быть полностью сопряженной в двух направлениях и поэтому ни одно кольцо не имеет вполне бензольного характера. Этим может быть объяснена меньшая величина энергии сопряжения, приходящаяся на одно кольцо.

Благодаря эффекту сопряжения каждая связь в молекуле нафталина приобретает в известной мере характер двойной связи; поэтому вся молекула, подобно молекуле бензола, должна быть плоской, что и показали рентгенографические исследования Робертсона¹⁸; валентные углы составляют примерно 120°. В то время как в бензоле каждая C—C связь наполовину двойная, что описывается суперпозицией двух

равноценных структур Кекуле, в нафталине эти связи не равноценны. Хотя распределение частично двойных связей в обоих кольцах одинаково, отдельные связи в каждом кольце отличаются одна от другой. Если принять, что невозбужденные структуры (I), (V) и (VI) в наибольшей степени участвуют в суперпозиции, то доли двоевязанности отдельных связей будут такими, как показано в формуле (XIV):



XIV

Если принять во внимание, что удельный вес структуры (I) больше удельного веса других структур, то следует ожидать еще большей неравноценности связей. Рентгенографическое определение длин связей должно было бы показать, что связи 1—2, 3—4, 5—6 и 7—8 короче других. Однако точность измерений Робертсона не превышала 0,02 Å, что оказалось недостаточным для экспериментальной проверки этой гипотезы.

В течение ряда лет после опубликования Полингом квантово-механических расчетов считали, что существенной разницы в длинах связей нет и что длина всех связей равна примерно 1,4 Å.

Только последующие тщательные исследования Робертсона и др.¹⁹ дали экспериментальное подтверждение теоретически предсказанных данных. Ахмед и Крукшанк²⁰ сопоставили уточненные экспериментальные данные с данными Коулсона, рассчитанными по методу молекулярных орбит (табл. 1).

Таблица 1

Длины связей в нафталине

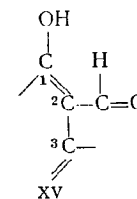
Связь C — C	Экспериментальные данные Å	Отклонение от среднего значения Å	Данные Коулсона Å
1—2 (α — β)	1,365	0,006	1,384
2—3 (β — β)	1,404	0,009	1,406
1—9	1,425	0,005	1,416
9—10	1,393	0,010	1,424

Данные указанных авторов для связей 1—2 и 9—10 все еще недостаточно хорошо совпадают количественно, но качественное

соответствие между рентгеноструктурными измерениями и расчетными данными теперь достигнуто. Рассмотренные данные не оставляют сомнения в том, что в молекуле нафталина в основном состоянии нет фиксированных двойных и ординарных связей, но по характеру связей между α- и β-углеродными атомами ближе к двойной, а связь между двумя β-углеродными атомами ближе к ординарной, чем любая связь в бензоле. Полинг²¹ подчеркивал, что с помощью дробных величин кратности связей, получающихся в результате усреднения трех главных структур, нельзя дать простую количественную оценку в терминах химической реакционной способности, но качественно они могут служить мерой относительной реакционной способности.

Изучение различных физических свойств производных нафталина не оказалось особо плодотворным для установления структуры нафталина. Кольрауш²² нашел, что инфракрасный спектр нафталина соответствует симметричной структуре (I), а не структурам (V) или (VI).

Более точный физический метод исследования был использован применительно к оксинафталяльдегидам²³. Кислый характер системы (XV)



усиливается в результате сопряжения карбонильной группы с атомом углерода, связанным с оксигруппой. Если концепция усреднения связей в результате сопряжения правильна, то 1,2- и 2,1-оксинафталяльдегиды должны обладать более сильными кислотными свойствами, чем α- и β-нафтолы, но если в суперпозиции валентных структур ядра нафталина участвуют предельные структуры не только типа (V), но и типа (VI), содержащие двойную связь в положении 2—3, то 3-окси-2-нафталяльдегид также должен обладать несколько повышенными кислотными свойствами. Эти предположения подтвердились. Константы ионизации $K \cdot 10^{10}$ для α- и β-нафтола равны 0,1; для 1-окси-2-нафталяльдегида 138; 2-окси-1-нафталяльдегида 53,7; 3-окси-2-нафталяльдегида 1,175. Таким образом, физические методы однозначно указывают на разную кратность связей и на отсутствие чистых двойных и ординарных связей в ядре нафталина.

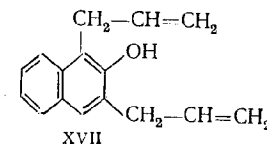
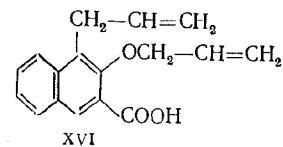
Однако, по химическим данным, связи в молекуле нафталина, по-видимому, фиксированы («заморожены») в положениях, показанных в симметричной формуле Эрленмейера (I). Этот вопрос подробно рассмотрен Физером (см. Общую литературу, с) в составленном им обзоре, где приведены многочисленные ссылки.

Изучая гидрирование нафталина, а также α - и β -нафтолов, Бамбергер²⁴ пришел к заключению о существенном различии нафталина и бензола и о необходимости для них структурных формул совершенно разного типа. Позднее была доказана неправомерность этой точки зрения, и Физер считает, что изучение гидрирования не внесло ничего существенного в решение проблемы. В пределах своей достоверности эти данные согласуются с симметричной формулой.

Большая часть доказательств, касающихся распределения связей в молекуле нафталина, сводится к сравнению реакционной способности положений 1 и 3 в β -замещенных нафталенах. Марквальд²⁵ впервые обратил внимание на резко выраженное различие реакционной способности в двух орто-положениях по отношению к гидроксилу в β -нафтоле и с тех пор данные о такого рода различии отмечались в многочисленных исследованиях. β -Нафтол сочетается неизменно в положении 1 (см. стр. 111). Если в этом положении имеется алкильная группа, сочетание не идет даже с очень активными диазосоединениями. Если положение 1 замещено такими группами, как карбоксил или галоид, последние вытесняются диазогруппой. В положение 3 β -нафтол совсем не замещается. Инертность положения 3 не может быть приписана меньшей реакционной способности β -положений, так как 4-метил-1-нафтол легко сочетается в положении 2. Это говорит в пользу фиксированной структуры (I), в которой все 4 α - β -связи двойные, а обе β - β -связи обычные. Тогда атом углерода в положении 1 является частью енольной системы, а в положении 3 нет; результатом этого является резко выраженное различие в реакционной способности.

Другие реакции подтверждают это заключение. Подобно тому как α -аллилфенолы могут быть получены из аллиловых эфиров фенолов перегруппировкой Клайзена, можно нагреванием β -нафтилаллилового эфира получить 1-аллил-2-нафтол, но не 3-аллил-2-нафтол²⁶. Известно, что эта реакция протекает при наличии енольной системы; в бензольном ряду присутствие карбоксильной группы в положении, в которое должен мигрировать аллильный остаток, облегчает перегруппировку, сопровождающуюся декарбоксилизацией. Однако Вистрах и Тарбелл²⁷ показали, что в нафталиновом ряду реакция не идет даже при наличии карбоксильной группы. Так, например,

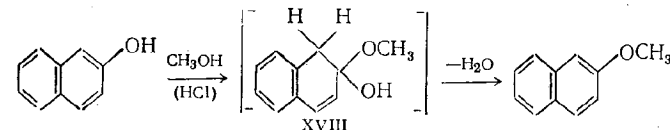
4-аллил-3-аллилокси-2-нафтойную кислоту (XVI) не удается превратить в 1,3-диаллил-2-нафтол (XVII). Из изложенного



следует, что в молекуле нафталина связь 1—2 ближе к двойной, чем связь 2—3, и обе они отличаются от любой из связей в бензоле.

Синтез хинолина из β -нафтиламина по Скраупу также подтверждает фиксацию двойной связи в положении 1—2. Образующееся при нагревании этого амина с глицерином, серной кислотой и окислителем гетероциклическое кольцо замыкается в положение 1, но не 3. Необходимость наличия двойной связи для данной реакции не вполне доказана. Тем не менее тот факт, что при наличии алкила в положении 1 реакция не идет, а при наличии в этом положении атома брома последний вытесняется, вновь показывает существенное различие в реакционной способности положений 1 и 3.

Имеются данные, что легко протекающая реакция этерификации α - и β -нафтолов спиртом в присутствии кислот катализаторов идет через промежуточное соединение типа (XVIII):

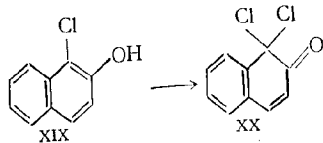


Хотя такое промежуточное соединение не было выделено, тем не менее известно, что любой заместитель в положении 1 блокирует реакцию, между тем как заместитель в положении 3 оказывает разное влияние в соответствии с его характером: такие электронодонорные группы, как алкил, облегчают этерификацию, электроноакцепторные (например, нитрогруппа, а также галоид) затрудняют ее. Аналогичное промежуточное соединение, образующееся при превращении по Бухереру нафтолов в нафтиламины и обратно, легко может быть выделено*.

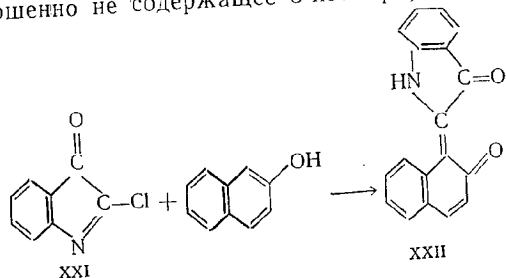
Инертность положения 3 демонстрируется также поведением β -нафтола при галогенировании. 1-Хлор-2-нафтол (XIX) обра-

* Утверждение автора не точно. О строении аддукта см. стр. 47—48.—Прим. ред.

зуется легко, однако в более жестких условиях не удается получить 1,3-дихлор-2-нафтол; вместо него образуется кетодихлорид (XX):



Были получены и другие кетосоединения. При взаимодействии изатинхлорида (XXI) с β -нафтолом в бензольном растворе в присутствии хлорокси фосфора реакция идет так, как будто β -нафтол является кетоном, а не енолом (образуется соединение XXII, совершенно не содержащее 3-изомера)²⁸:



По-видимому, кето-енольная таутомеризация 2-нафтолов происходит гораздо легче, чем у любых фенолов, но данных о такой таутомерии за счет связи 2—3 не имеется.

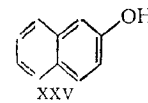
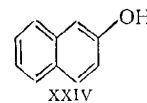
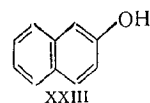
Изучалась сравнительная подвижность атомов брома в положениях 1 и 3 в β -замещенных нафталенах. Например, Сандин и Эванс²⁹ установили, что атом брома легко удаляется из 1,2-, 2,1- и 4,1-бромнафтиламинов, но даже в жестких условиях не удается удалить атом брома из 3-бром-2-нафтиламина. 1,3-Дибром-2-нафтиламин превращается в 3-бром-2-нафтиламин с выходом 95%. Удаление брома из изомерных бромнитронафтинов происходит аналогичным образом³⁰. Озонолиз нафталина и 2,3-диметилнафталина также подтверждает фиксацию двойной связи в положении 1—2³¹.

В заключение рассмотрим доказательства такого распределения двойных связей на примере нафтохинонов (см. стр. 444—447). 1,4-Нафтохинон — сравнительно стойкое соединение; 1,2-нафтохинон несколько менее стоек; 2,6-нафтохинон выделен, но он является сильным окислителем и быстро разлагается; 1,5-нафтохинон никогда не был получен, однако Физер³² убедительно показал путем сравнения потенциалов окисления 1,5-ди-

оксинафталина и аналогичных соединений, что хотя бы кратковременно он должен существовать. Совсем иначе дело обстоит в случае гипотетического 2,3-нафтохинона. Потенциал окисления 2,3-диоксинафталина очень близок к потенциалу, который должен иметь орто-замещенный β -нафтол, оксигруппа которого подвергается окислению в одновалентный свободный радикал. Очевидно, оксигруппы 2,3-диоксинафталина выступают как совершенно независимые в отличие от оксигрупп, которые находятся у углеродных атомов, соединенных двойной связью или системой сопряженных связей. 2,3-Нафтохинон не способен даже к самому непродолжительному существованию.

Таким образом, доказательства наличия двойной связи в положении 1,2 и ординарной в положении 2,3 нафталинового ядра, основанные на наблюдениях химических реакций, вполне убедительны. Из простых химических реакций, в которых участвует положение 3, можно назвать лишь следующие: а) образование 3-окси-2-нафтойной кислоты при действии CO_2 на β -нафтолята натрия при высоких температурах (реакция Кольбе—Шмита, стр. 496—504), б) бромирование в пиридине *n*-толил-сульфонилпроизводного 1-бром-2-нафтиламина с образованием 1,3-дибромпроизводного³³ и в) меркурирование 1-нитро-2-нафтиламина, приводящее к получению 3-ацетоксимеркури-1-нитро-2-нафтиламина³⁴. Эти немногочисленные реакции, протекающие по малонизученным механизмам, не могут опровергнуть гипотезы Физера о фиксации двойных связей.

Однако гипотеза Физера не решает полностью вопрос о распределении связей в нафталене. Химическое поведение β -нафтола согласуется не только с симметричной формулой (XXIII), но и с несимметричной формулой (XXIV), хотя в последнем случае необходимо объяснить невозможность существования валентного изомера (XXV):

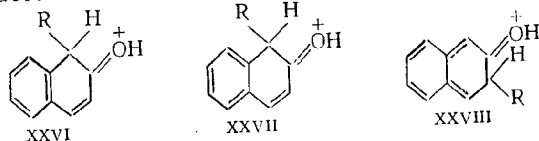


Вопрос был убедительно решен Физером и Лотропом³⁵, которые изучали реакцию сочетания гетеронуклеарных диоксинафталинов. Они установили, что 2,7-диоксинафталин сочетается только в положениях 1 и 8, а не в 1 и 6, как следовало бы при несимметричном распределении связей. Чтобы исключить предположение о миграции связей после вступления первой азогруппы в положение 1, изучалась способность к азосочетанию 1,8-диалкил-2,7-диоксинафталинов. Оказалось, что они не вступают в реак-

цию даже с весьма реакционноспособными диазосоединениями. 1,5-Диалкил-2,6-диоксинафталины также не удалось ввести в реакцию сочетания. Из этого можно заключить, что двойные связи в молекуле нафталина находятся в положениях 1,2- 3,4- 5,6- и 7,8- и что они не могут мигрировать в условиях реакции. Таким образом, в отношении химической реакционной способности производных нафталина только одна формула Эрленмейера (I) согласуется с экспериментальными результатами.

Остается согласовать между собой выводы, основанные на квантово-механических расчетах и на исследовании химических реакций.

Уэланд³⁶ исследовал относительную устойчивость активных комплексов, образующихся, как можно предполагать, в качестве промежуточных продуктов при замещении, например, при сочетании β -нафтола в положения 1 и 3. При сочетании в положении 1 возможны две структуры активных комплексов, а именно: (XXVI) и (XXVII). Суперпозиция этих двух структур соответствовала бы реальной структуре, в которой одно ядро стабилизировано благодаря сопряжению. При сочетании в положении 3 возможна только одна структура (XXVIII), которая к тому же отличается хиноидным строением обоих колец:



Полный квантово-механический расчет³⁶ дает весьма приближенный результат: сочетание в положение 1 должно идти в $3 \cdot 10^7$ раз быстрее, чем в положение 3.

Уотерс³⁷ принимает те же типы промежуточных комплексов и характеризует качественно их сравнительную устойчивость, исходя из окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих хинонов. Как указано выше, 1,2-нафтохинон, соответствующий структурам (XXVI) и (XXVII), сравнительно устойчивое соединение, в то время как 2,3-нафтохинон, соответствующий структуре (XXVIII), не способен существовать.

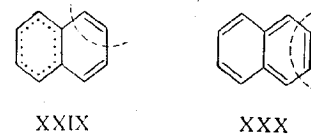
Кажущееся противоречие между результатами квантово-механических и физических исследований, с одной стороны, и чисто химическими данными, с другой, объясняется, по-видимому, следующим. Применение термина «валентные изомеры» может привести к путанице, если не помнить все время о правильном его значении. Для бензола имеются две эквивалентные формы (структуры Кекуле), которые вместе обеспечивают наибольшую стабилизацию молекулы за счет сопряжения. Это не

значит, что каждая молекула бензола половину времени находится в одной из этих форм и половину времени в другой; это не значит также, что одни молекулы все время остаются в одной форме, а другие в другой (так как в случае незамещенной молекулы бензола обе формы идентичны и такое утверждение означало бы, что молекулы находятся в очень ненасыщенном состоянии циклогексатриена при полном отсутствии сопряжения). Все предельные структуры описываются волновой функцией молекулы, причем все молекулы идентичны. Все шесть углерод-углеродных связей в бензоле имеют одинаковую длину, промежуточную между длинами ординарной и двойной связи.

Связи в нафталине, как мы уже видели, не одинаковой длины. Химики приходят к заключению, что связи α - β являются чистыми двойными, а связи β - β чистыми ординарными. Квантово-механические расчеты показывают, что все связи имеют промежуточный характер, но связи α - β по характеру должны быть значительно ближе к двойной, чем связи β - β .

Причиной расхождений является, по-видимому, различный подход к изучению природы молекулы нафталина специалистов по квантовой статистике и химиков-экспериментаторов. Первые рассматривают молекулу нафталина как резонирующую систему в основном состоянии, имеющем наименьшую энергию, вторые — в момент химической реакции, когда облака π -электронов вступающей в реакцию связи фиксированы под влиянием реагента так, что в этом положении образуется поляризованная двойная связь.

Койман и Кетелар³⁸ сумели простым способом найти величины «энергии локализации», необходимые для образования двойной связи в положениях 1—2 и 2—3 в молекуле нафталина. Можно предположить, что в обоих случаях оставшая часть молекулы будет стремиться к состоянию минимальной энергии, т. е., по возможности, к максимальному сопряжению. Если двойная связь в положении 1—2 локализована (фиксирована), в системе (XXIX) имеется сопряжение бензольного кольца с двойной связью 3—4. При локализации двойной связи 2—3, как в структуре (XXX), образуется система с четырьмя сопряженными двойными связями, но в ней нет ароматического кольца:

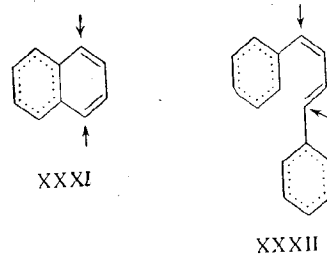


В последнем случае для локализации связи требуется гораздо большая энергия, чем в первом, так как система (XXX) обладает большей энергией. Койман и Кетелар нашли, что для образования структуры (XXIX) требуется 29 ккал/моль, а для образования структуры (XXX), по крайней мере, 55 ккал/моль. Значения энергий сопряжения в молекулах нафталина и бензола, применявшиеся в их расчетах, были позднее уточнены, но остается в силе вывод, что энергия необходимая для локализации двойной связи 2—3, настолько велика, что при нормальной химической реакции такая локализация невозможна, в то время как локализация (или фиксирование) связи 1—2 с образованием структуры, предложенной Физером и другими, должна происходить легче, чем локализация любой связи в молекуле бензола. Таким образом, подтверждаются выводы Физера: нафталин обычно реагирует так, как если бы двойная связь была фиксирована в α, β -положении (при условии, что атакуется одновременно только одна связь). Однако общее распределение связей в молекуле нафталина соответствует описанию Полинга и др. Тем не менее было бы хорошо избежать термина «подвижность двойных связей» в качестве синонима понятия сопряжения в молекуле нафталина. Когда связь близка к двойной, достаточно малого количества энергии, чтобы она стала чисто двойной; если же она ближе к ординарной, то для ее превращения в двойную требуется энергия, значительно превышающая барьер химических реакций.

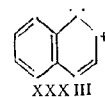
С проблемой строения нафталина связан вопрос об относительной реакционной способности α - и β -положений. При окислении нафталина получается 1,4-нафтохинон, при восстановлении образуется сначала 1,4-дигидронафталин, и реакции эти идут с большей легкостью, чем окисление и восстановление бензола. Фталевый ангидрид конденсируется с нафталином в α -положение, и если в качестве растворителя применяется бензол, то полученная нафтоилбензойная кислота не содержит заметных количеств бензоилбензойной кислоты. При проведении большинства реакций, включая нитрование и хлорирование, нафталин замещается преимущественно в α -положение*. Исключение составляют сульфирование при высоких температурах и ацилирование по Фриделю и Крафтсу при определенных условиях.

* А. Королев, А. Штенштейн, Е. Юрыгина, В. Калинин, П. Алиханов [ЖОХ, 26, 1666 (1956)] показали, что дейтерий в положении 1 нафталина обменивается на против жидкого бромистого водорода примерно в 40 раз быстрее, чем дейтерий в положении 2 нафталина.—Прим. ред.

Сравнительно большую реакционную способность α -положения можно объяснить по-разному. Физер (см. Общую литературу, с, d) считает, что на реакционную способность может оказывать влияние близость другого кольца. Он сравнивает гидрирование нафталина (XXXI) и 1,4-дифенилбутadiена (XXXII):



Относительная фиксация связей в нафтале делает эти системы в значительной степени похожими. В системе (XXXI) сопряженные двойные связи конъюгированы с одним ароматическим кольцом, в системе (XXXII) — с двумя кольцами. В обоих случаях атомы водорода присоединяются по концам сопряженной системы двойных связей, и, возможно, это обусловлено одинаковыми причинами*. Полинг (см. Общую литературу, а, с) подсчитал, в скольких стабильных ионных структурах типа (XXXIII)



α - или β -положения могут становиться реакционными центрами под влиянием атакующей группы. Для α -положения возможно 7 таких структур, а для β -положения только 6. Отсюда он делает вывод, что поляризация будет для α -положения больше и замещение будет происходить здесь, но такое ориентирующее влияние будет слабым.

* Джонс, Мангольд и Планингер показали, что нафталин при температуре 100 °C и высоком давлении, около 10 тыс. атм, реагирует с малеиновым ангидридом, как диен в реакции Дильса—Альдера, образуя 1,4-дигидронафталин-1,4-эндо (и экзо)- α, β -сукцинилангидрид (Tetrahedron, v. 18, 1962, p. 267). Ранее в обычных условиях диенового синтеза образование аддукта между 1,2,3,4-тетраметилнафталином и малеиновым ангидридом—1,2,3,4-тетраметил-1,4-дигидронафталин-1,4-эндо- α, β -сукцинилангидрид—наблюдал Клетцель и сотр. [J. Amer. Chem. Soc., 72, 273 (1950)].

Образование тех же аддуктов нафталина и малеинового ангидрида при температуре 97—100 °C без давления наблюдали японские химики К. Таксда с сотр. [Ber., 95, 2344 (1962)].—Прим. ред.

Сыркин и Дяткина³⁹ отмечают, что в однократно возбужденных предельных структурах нафталина (стр. 14) растянутые связи настолько слабы, что соединенные ими атомы углерода могут рассматриваться как почти трехвалентные; α -положение ненасыщено в шестнадцати случаях, а β -положение только в двенадцати. Более подробный расчет с учетом всех 42 предельных структур показывает, что «ненасыщенности» α - и β -атомов в нафталине относятся, как 2 : 1.

Физические свойства⁴⁰

Молекулярный вес нафталина 128,17, кристаллизуется из этилового спирта в виде бесцветных пластинок. Очищенный нафталин обычно представляет собой белые чешуйки или порошок с характерным запахом, плотность 1,145 г/см³ при 20°C; т. пл. 80,1°C, т. кип. 217,97°C (при 760 мм). Чистоту продукта чаще характеризуют температурой застывания; наиболее высокое из найденных значений равно 80,287 ± 0,002°C (этот образец был очищен в атмосфере азота обработкой NaNH₂ при 140°C, а затем при 180°C и сразу после этого двукратной фракционированной перегонкой с промежуточной перекристаллизацией из свежеперегнанного метилового спирта; после такой обработки он содержал менее 0,002% серы и 99,978% чистого вещества⁴¹). В качестве термометрического стандарта нафталин не рекомендуется. Нафталин заметно возгоняется при обычной температуре и легко летит с водяным паром. Скрытая теплота плавления 4,490 ккал/моль⁴²; внешняя теплота сублимации при 25°C составляет 15,9 ± 0,4 ккал/моль; теплота испарения при температуре кипения 10,45 ккал/моль; теплота сгорания при постоянном объеме 9,6061 ккал/г. Энтропия равна 39,89, а свободная энергия образования 48,5 ккал/моль при 298,16°K. Энергия решетки 17,3 ккал/моль⁴³. Удельная теплоемкость твердого нафталина при 30°C — 0,315, жидкого при 90°C — 0,424. Упругость пара кристаллов при 20°C равна 0,0648, при 30°C — 0,177 мм; упругость пара жидкого нафталина при 80°C — 9,6; при 90°C — 13,0 мм. Критическая температура⁴⁴ 468°C.

Плотность кристаллического нафталина не определена точно, максимальное из найденных значений равно 1,1789 г/см³ при 23,9°C. Молекулярный объем⁴⁵ при 20°K — 102,3 см³, в жидком состоянии при 25°C — 133,2 см³. Плотность жидкого нафталина 0,97691 г/см³ при 82°C; 0,96228 г/см³ при 100°C. Поверхностное натяжение 32,97 дин/см при 82°C; 31,09 дин/см при 100°C; парахор 312,5; криоскопическая постоянная 6,90°C; эбулиоскопическая постоянная 5,8°C (1 моль в 1000 г).

Растворимость нафталина⁴⁵ 0,0344 г в 1 л воды при 25°C; в жидком аммиаке 33 г в 1000 г при 0°C; растворим также в жидких иоде, сероводороде и сернистом ангидриде. Расплавленный нафталин поглощает воздух и растворяет иод, серу, белый фосфор и другие неорганические и органические вещества.

Нафталин легко растворяется в большинстве органических жидкостей: в 100 г метилового спирта при 19,5°C растворяется 8,1 г; в 100 г этилового спирта при 15°C — 5,29 г; растворимость нафталина (количество граммов в 100 г насыщенного раствора) при 20°C в гексане 14,1 г, в сероуглероде 36,3 г, в хлороформе 31,8 г. Нафталин очень хорошо растворим в ароматических и алициклических углеводородах: в 100 г насыщенного раствора в бензоле при 21°C содержится 37,19 г; в толуоле при 15,5°C — 28,70 г, в ксилоле при 13°C — 24,10 г; в тетралине при 23°C — 40 г; в декалине при 20°C — 20,3 г.

Биологические свойства^{40, 46}

Нафталин применялся в медицине в качестве антисептической присыпки при кожных заболеваниях, а также кишечного антисептика и противоглистного средства, особенно против остриц; доза для взрослого 0,1—0,5 г.

Токсичность нафталина при приеме внутрь обычно довольно мала вследствие нерастворимости его в водных средах; большая часть его выделяется неизмененным в экскрементах. Часть нафталина, которая всасывается через кишечник, выделяется из организма в виде нафтола, нафтохинона и пр. При этом возможно воспаление почек и мочевого пузыря и кровотечение, а также повреждение кроветворных органов и последующая анемия. Более сильное всасывание происходит при вдыхании паров нафталина или при приеме его в виде раствора в масле, 2 г оказались смертельной дозой для шестилетнего ребенка. В менее тяжелых случаях наблюдалась головная боль, тошнота, рвота, обильное выделение пота, гематурия, легкие отеки, воспаление глазного нерва и иногда повреждение роговой оболочки глаз, сетчатки и хрусталика. Нафталин может изменять содержание холестерина в тканях. Известно, что нафталин вызывает дерматит с шелушением, напоминающий грибковые заболевания, нервные расстройства и астму.

У кроликов, подвергавшихся воздействию нафталина, наблюдается помутнение хрусталика, сильное поражение сетчатки, а также симптомы общего отравления. Нафталин выделяется с мочой млекопитающих в виде производного глюко-

уроновой кислоты, а также в виде N-ацетил-β-(α-нафтилтио)-аланина, $C_{10}H_7-S-CH_2-CH(COOH)-NHCOCH_3$.

Нафталин применялся в больших количествах для борьбы с молью, но затем он уступил место более эффективным инсектицидам. Он не дает удовлетворительных результатов при борьбе с комнатной мухой и другими домашними паразитами, но все еще применяется в садоводстве, например для борьбы с проволочным червем.

Производство и экономика

Нафталин не встречается в природе в свободном состоянии, но был выделен из ряда эфирных масел. Он может быть получен дегидрированием соответствующих гидропроизводных, восстановлением галоидпроизводных, а также соответствующими реакциями из других производных. Он образуется в различных количествах при пропускании алканов, алкенов и соединений бензольного ряда через нагретую трубку над катализатором: в качестве катализатора обычно применяют двуокись кремния или окись алюминия⁴⁰.

Нафталин содержится в продуктах пиролиза различных органических веществ. Этим путем он был получен из отходов пробкового (бархатного) дерева, нефти, лигнина, сосновой древесины, а также из водяного газа. Весь товарный нафталин получают деструктивной перегонкой каменного угля. В последние годы потребность в нафталеине все возрастает, в связи с чем усиленно разрабатываются другие способы его получения и появляется большое количество патентов, в частности на получение нафталина из нефти. Например, в процессе «Катароль» нефтяные дистилляты пропускают над медным или медно-железным катализатором при 630—680°C при атмосферном давлении; при этом нафталин и другие высокомолекулярные ароматические соединения получают в значительных количествах и высокой чистоты⁴⁷. Сырая нефть с о. Борнео содержит 25—40% ароматических соединений, из которых 6—7% принадлежит к нафталиновому ряду. Однако, пока в производственную практику не были введены каталитические методы нефтепереработки, нефть не могла конкурировать с каменноугольной смолой в качестве источника нафталина⁴⁷.

Со времени второй мировой войны стал ощущаться недостаток в нафталеине, главным образом вследствие возросшего спроса на фталевый ангидрид, применяемый для производства синтетических смол и пластификаторов. Уже в то время стало

ясно, что основным источником нафталина должна стать не каменноугольная смола, а нефть. Возможно, для получения нафталина будет использоваться также процесс деструктивной гидрогенизации угля⁴⁸.

Производство^{49, 50, 51}. Из соединений, содержащихся в каменноугольной смоле, нафталин занимает первое место. Из тонны угля при коксовании получают около 5 кг нафталина, что составляет около 10% от веса смолы. В коксовых печах получают около 2,7 кг нафталина на тонну угля, в вертикальных ретортах — только около 0,9 кг. Большая часть нафталина получается на очистных установках смолотергических заводов. При разгонке смолы на фракции остается 50—60% пека, являющегося отходом. Нафталин содержится во фракции, кипящей в интервале 200—250°C. В США эта фракция называется «средним маслом», в Великобритании — «креозотовым» или «карболовым маслом» (температуры отбора фракций могут быть различными).

На заводах Rütgerswerke A.-G. фракции называют по их главным составным частям и собирают две нафталиновые фракции. Первая нафталиновая фракция (т. кип. 210—225°C, выход 7%, температура кристаллизации 74°C) содержит 65% сырого нафталина, остальные 35% — масло, состоящее на 50% из фенолов. Вторая нафталиновая фракция (т. кип. 225—240°C, выход 6%, температура кристаллизации 15°C) содержит 40% сырого нафталина и 60% масла (с содержанием 13—15% фенолов). Кроме того, может быть собрано небольшое количество фракции (т. кип. 240—260°C, выход 3%), содержащей метилнафталин.

Нафталиновые фракции, содержащие также большие количества фенолов или смоляных кислот, оставляют кристаллизаться в неглубоких кристаллизаторах, после чего масло сливают, а кристаллическую массу измельчают, центрифугируют и промывают горячей водой; полученный продукт может применяться для производства фталевого ангидрида. Качество продукта характеризуют по температуре плавления, например 74°C, 76°C, 78°C.

Для получения производных нафталина необходим очищенный продукт. Поэтому сырой нафталин промывают в расплавленном состоянии раствором едкого натра, затем концентрированной серной кислотой и водой, после чего перегоняют в колонне с насадкой из колец. Иногда перегонку производят два раза — до и после промывки. Очищенный нафталин обычно плавится при температуре не ниже 79,6°C.

Запатентованы разные методы очистки нафталина, например обработка сырого продукта (даже низкачественного)

метиловым спиртом, хорошо растворяющим примеси и плохо растворяющим сам нафталин⁵², экстракция сольвент-нафтой⁵³ или аммиаком (жидким или раствором)⁵⁴, конденсация примесей с изобутеном или трет-бутанолом в присутствии серной кислоты с последующей сублимацией нафталина¹¹⁰. Для предотвращения коричневатого окрашивания, появляющегося после обработки нафталина серной кислотой, нафталин пропускают при температуре около 100 °С через силикагель или гель окиси железа⁵⁵. Удаление следов антрацена из очищенного нафталина достигается зонной плавкой^{113*}.

Размеры производства и потребления. В 1951 г. производство нафталина в Великобритании⁶⁶ составляло: 12 000 т сырого продукта, 15 400 т продукта горячего прессования и 13 200 т чистого нафталина**.

Размеры производства нафталина в США*** за 1955 г.:

т. пл. ниже 74 °С — 36 696 т, в том числе 27 715 т с коксовых печей.

т. пл. 74—76 °С — 9707 т.

т. пл. 76—79 °С (наиболее важный промышленный сорт, идет для производства фталевого ангидрида) — 200 763 т (увеличение против предыдущего года на 51%).

т. пл. выше 79 °С (очищенный нафталин) — 43 410 т (увеличение против предыдущего года на 35%). Кроме того, США импортировали в 1955 г. 54 613 т¹⁰⁶.

Потребление нафталина в США в 1954 г. составляло 173 000 т, в том числе для производства фталевого ангидрида 138 800 т, для инсектицидов и т. п. 9072 т и для получения производных нафталина, в частности β-нафта, 25 129 т (очищенного нафталина)¹⁰⁶.

В Германии в 1943 г. потребление нафталина⁵⁷ составило 74 000 т. Из них 30 000 т использовано фирмой «И. Г. Фар-

* Вопросы зонной плавки подробно освещены в монографии В. Дж. Пфани «Зонная плавка», Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960 г., см. также статью о разделении органических смешанных кристаллов посредством зонной плавки: Schildknecht H., Vetter H., *Angew. Chem.*, **71**, 723—726 (1959). Здесь дано описание новой 20-ступенчатой аппаратуры микрозонной плавки. — *Прим. ред.*

** По данным статистического сборника НИИТЭХИМ (1960 г.), производство нафталина в Великобритании за 1957 г. составило: сырого 21 000 т, горячего прессования — 19 900 т и чистого — 8800 т. — *Прим. ред.*

*** По данным *Chem. Eng. News* (сентябрь 1960 г.), в США произведено в 1959 г. сырого нафталина 226 800 т. По данным *Chem. Week* (10 декабря 1960 г.), три нефтеперерабатывающих компании намереваются строительство предприятий по производству нафталина из нефти. Проектируемая мощность этих предприятий составит до 160 000 т нафталина в год.

Мощности по производству о-ксилола, служащего также для получения фталевого ангидрида (находящиеся на уровне около 43 000 т), намечаются в течение 1961 г. увеличить приблизительно в 6 раз, что связано с поставками о-ксилола производителям фталевого ангидрида вне США. — *Прим. ред.*

бендиндурии для производства β-нафтола, фталевого ангидрида и других промежуточных продуктов, пластификаторов, дубителей, противостарителей, смачивающих веществ и эмульгатора для каучука Буна; 4073 т закуплено другими фирмами; 15 600 т для производства сажи газовой и 2400 т для ламповой; 4600 т для инсектицидов, 2300 т для противостарителей, 1700 т для смазочных веществ и 400 т для других целей (пестициды, изоляционные материалы, дизельное топливо)*.

Окисление

Нафталин окисляется и восстанавливается значительно легче, чем бензол. Обе эти реакции имеют большое промышленное значение, особенно окисление нафталина с расщеплением одного кольца и образованием фталевого ангидрида.

Окисление без расщепления кольца. Нафталин можно окислить непосредственно в α-нафтол и в 1,4-нафтохинон, которые, однако, получаются с небольшими выходами.

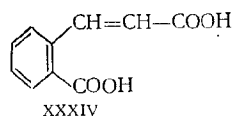
α-Нафтол можно получить в виде его ацилпроизводного (2,9 г из 20 г нафталина) нагреванием углеводорода с тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте⁵⁸. При окислении нафталина β-нафтол обычно не образуется. Однако следы его были обнаружены после экспозиции углеводорода на солнечном свете в присутствии нитробензола в атмосфере азота в течение шести месяцев⁵⁹. Кроме того, он был получен с очень малым выходом окислением нафталина под большим давлением кислорода над окисью железа (в качестве катализатора) в присутствии фтористого водорода⁶⁰.

1,4-Нафтохинон обычно присутствует в продуктах окисления нафталина; как правило, он получается в смеси с другими продуктами. При производстве фталевого ангидрида 1,4-нафтохинон получается в качестве примеси, особенно при пониженных температурах и недостаточном избытке воздуха. Так, если пропускать пары нафталина над катализатором (пятиокись ванадия+сульфат калия) при 430 °С и соотношении воздух:нафталин=40:1, то выход 1,4-нафтохинона при продолжительности контактирования 0,4 сек⁶² составляет 15%. Выход 1,4-нафтохинона достигает 25% при пропускании паров нафталина над пятиокисью ванадия (10%-ной) на пемзе при

* По данным статистического сборника НИИТЭХИМ (1960 г.), в ФРГ в 1957 г. произведено нафталина: сырого 110 000 т, горячего прессования — 87 700 т, чистого — 11 500 т. — *Прим. ред.*

418°C (внешняя температура) при продолжительности контактирования 0,13 сек и 6,5-кратном количестве воздуха против необходимого для полного окисления нафталина⁶³. 1,4-Нафтохинон можно получить окислением нафталина хромовым ангидридом в подогретой ледяной уксусной кислоте (выход неочищенного продукта 43%)⁶¹, перекисью водорода в уксусной кислоте (выход 20%)⁶⁴ или электролитическим методом, применяя 1%-ную серную кислоту в качестве электролита и смесь нафталина и угля в платиновой сетке в качестве анода (выход 30,4%)⁶⁵. О методе «И. Г. Фарбениндустри» с применением бихромата и кислоты см. стр. 451. Запатентован специальный метод окисления β-метилнафталина в 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин К₃, стр. 467—468)⁶⁶, по которому β-метилнафталин, растворенный в четыреххлористом углероде, окисляют водным раствором K₂Cr₂O₇.

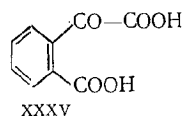
Окисление с расщеплением кольца. При более глубоком окислении нафталина разрывается одно кольцо. Оставшееся бензольное кольцо сравнительно устойчиво к действию окислителей, так что при соответствующем выборе условий можно получить с высоким выходом фталевый ангидрид или фталевую кислоту. Производство этих соединений из нафталина имеет огромное техническое значение и подробно рассматривается ниже. Получены также соединения, соответствующие промежуточным ступеням окисления. В о-карбоксиаллокоричной кислоте



сохраняются все десять углеродных атомов нафталинового ядра. Она получена следующим образом⁶⁷:

Нафталин (10 г) смешивают с надуксусной кислотой (89 г 26%-ной кислоты). По мере протекания реакции углеводород переходит в раствор. Через 17 дней отфильтровывают о-карбоксиаллокоричную кислоту. Выход 5 г, т. пл. 203°C.

Фталоновая кислота, содержащая 9 углеродных атомов



образуется как результат следующей стадии окисления⁶⁸.

Нафталин (12 кг) нагревают с KMnO₄ (75 кг) в воде (750 л) с обратным холодильником или под давлением до исчезновения окраски. Выход фталоновой кислоты хороший.

Производство фталевой кислоты и фталевого ангидрида. Нафталин был всегда основным исходным материалом для производства фталевой кислоты и фталевого ангидрида, хотя в последнее время, особенно в связи с применением терефталатов в производстве полимеров, возрастает значение трех изомерных ксилолов в качестве сырья для получения фталевой, изофталевой и терефталевой кислот. Тенденция к замене нафталина ксилолом будет усиливаться, так как цена чистых ксилолов снижается, а цена нафталина растет. Однако до сих пор 90% товарного фталевого ангидрида вырабатывается из нафталина.

Сначала фталевую кислоту получали окислением нафталина хромовой или азотной кислотой, но в конце XIX столетия повышение спроса на фталевый ангидрид для производства красителей послужило стимулом к разработке более дешевого способа его получения. В 1896 г. фирма BASF запатентовала способ, по которому нафталин окисляют 100%-ной серной кислотой (15 ч.) в присутствии HgSO₄ (0,5 ч.) при 250—300°C; процесс сопровождается выделением сернистого ангидрида и углекислоты⁶⁹. Промышленное освоение этого более дешевого способа способствовало быстрому развитию производства синтетических индигоидов (через фталимид и антралиловую кислоту). Во время мировой войны германские поставки в Америку и Великобританию были прекращены. Попытки химиков США освоить описанный в литературе жидкофазный способ получения фталевого ангидрида оказались неудачными: средний выход составлял только⁷⁰ 25%. В 1917 г. департамент сельского хозяйства США объявил о разработке в лаборатории каталитического парофазного метода. Позднее этот метод был принят для организации многотоннажных производств несколькими фирмами, получившими соответствующие патенты⁷¹. Много позже правильность выдачи этих патентов оспаривалась Волеом («И. Г. Фарбениндустри»), разработавшим почти идентичный способ в то же самое время. В результате был подтвержден приоритет его патентов⁷², так как в Германии способ был осуществлен практически несколькими днями раньше, чем в США. В 1922 г. Коновер и Гиббс⁷⁰ (США) сообщили в печати о разработке ими способа, по которому пары нафталина и четырехкратный избыток воздуха пропускают над катализатором при 350—500°C; в качестве катализатора применяется окись молибдена или пятиокись ванадия. Кроме того, испытано большое число других катализаторов с меньшим успехом.

указания, что сульфат калия, содержащийся в этих катализаторах, не только промотирует реакцию, но и препятствует образованию малеинового ангидрида. По данным патента⁷⁸, введение сернистого газа в нафталино-воздушную смесь обеспечивает более равномерный температурный режим в зоне катализатора и увеличение выхода.

Кривая зависимости выхода от температуры при любых условиях работы имеет резко выраженный максимум⁷⁷. При более низких температурах превращение неполное и в продукте реакции имеется нафтохинон, при более высоких — образуется малеиновый ангидрид. Такая же картина наблюдается при изменении времени контактирования при данной температуре и при изменении соотношения воздух:нафталин. Последнее должно значительно превышать теоретическую величину, чтобы достичь высокой степени превращения и поддерживать концентрацию нафталина меньше нижнего предела взрываемости. Небольшое повышение температуры дает возможность значительно увеличить объемную скорость. Так, при изменении оптимальной температуры с 445 до 460 °C наблюдается увеличение объемной скорости с 3000 до 21 000 и выхода с 82 до 87%. Однако дальнейшее повышение скорости приводит к понижению степени превращения⁷⁶.

Окисление нафталина во фталевый ангидрид — очень экзотермическая реакция. Теплота реакции составляет 3994 ккал/кг фталевого ангидрида или 3444 ккал/кг нафталина. Это составляет около 36% теплоты сгорания нафталина (9444 ккал)⁷⁷. Это тепло эффективно отводится с помощью бани из кипящей ртути, которая имеет сравнительно высокую теплоту испарения (65 ккал на 1 кг) и применяется в широких температурных пределах. Температуру можно точно регулировать путем изменения давления. Недостатки этого способа — большие капитальные затраты и высокая токсичность паров ртути. Нитрит-нитратная баня, снабженная мешалкой или насосом для перемешивания, стоит значительно дешевле; единственной опасностью является возможность взрыва в результате просачивания паров нафталина.

Другой метод каталитического окисления нафталина, интерес к которому возрастает, характеризуется применением псевдоожиженного пылевидного катализатора. Такая установка введена в эксплуатацию в Чикаго в 1944 г.; описание ее опубликовано⁷⁹. Жидкий нафталин подается инжектором непосредственно в псевдоожиженный слой катализатора снизу, где он тотчас же испаряется. Отмечают, что этот способ обеспечивает получение очень чистого фталевого ангидрида и что он менее взрывоопасен, что дает возможность работать с меньшим из-

бытком воздуха. Выходящие из реактора газы должны быть очищены от пыли катализатора, после чего они обрабатываются обычным способом. Запатентован тонко измельченный прочный на истирание катализатор¹¹² для этого процесса, содержащий пентаокись ванадия*.

Изучению кинетики парофазного окисления нафталина уделялось мало внимания. Кальдербанк⁸⁰ исследовал эту реакцию при низких степенях превращения нафталина (до 10%), применяя катализатор «И. Г.», при невысоких температурах (310—360 °C). Он установил, что в этих условиях 1,4-нафтохинон образуется быстрее, чем фталевый ангидрид, и что энергия активации обеих реакций одинакова (26 ккал), и пришел к выводу, что стадия, определяющая скорость этих реакций, одна и та же; вероятно, это — хемосорбция кислорода катализатором. Таким образом, нафтохинон не является промежуточным продуктом окисления нафталина во фталевый ангидрид в указанных условиях, которые, конечно, совершенно отличны от применяемых в технике.

Понграц⁸¹ приводит доказательства того, что одной из стадий процесса является восстановление V_2O_5 в более низкую степень окисления.

* По данным Chem. Eng., 66, № 25, 78 (1959), метод производства фталевого ангидрида в кипящем слое стал по-настоящему промышленным методом спустя лишь 20 лет после начала работы в этом направлении.

К концу 1960 г. в США находились в стадии строительства три цеха фталевого ангидрида. Среди них цех фирмы Reichhold мощностью 13,5 тыс. т с кипящим слоем катализатора. Планируемый выход порядка 95%. Предусмотрено увеличение мощности до 22,5 тыс. т/год.

Фирма American Cyanamid Company разработала свою технологию получения фталевого ангидрида в кипящем слое. Освоение метода заняло около 8 лет. В конце 1959 г. проектная мощность превышена вдвое и составляет около 18 тыс. т. Эта фирма, имеющая установки и со стационарным катализатором, решительно отдает предпочтение методу получения фталевого ангидрида в кипящем слое. К преимуществам этого метода относят следующие:

- 1) конвертор не требует применения расплава солей;
- 2) не нужен испаритель нафталина, так как расплавленный нафталин вытесняется непосредственно в конвертор;
- 3) возможность работы с меньшими количествами воздуха;
- 4) возможность быстрой замены катализатора и
- 5) большая безопасность работы.

Параллельно с освоением технологии получения фталевого ангидрида в кипящем слое, продолжают работы в направлении совершенствования катализатора и более эффективного отвода тепла при работе с неподвижным катализатором. По сообщению Chemical Trade Journal, 148, № 3853, 750 (1961), фирма Scientific Design разработала катализатор, позволяющий работать как на нафталине, так и на ксилоле или их смеси. Фирма проектирует реактор производительностью не менее 9 тыс. т в год фталевого ангидрида с неподвижным катализатором и выходом на 5% выше выхода, полученного в реакторе с флюидным катализатором. — Прим. ред.

Масштаб производства фталевого ангидрида в США за 1955 г. составил 158 624 т. Работали 12 установок, принадлежащих 9 фирмам*. В качестве исходного продукта применялся нафталин**, за исключением одной установки, работавшей на о-ксилоле. Выход фталевого ангидрида из нафталина колебался в пределах 77—87% от теоретического; в среднем выход составлял¹⁰⁷ 79%.

Опубликовано сообщение¹⁰⁸, что Западная Германия в 1956 г. имела 9 установок, производивших 35 000 т фталевого ангидрида; кроме того, осуществлялось строительство и проектирование новых мощностей на 13 000—17 800 т. В Великобритании имелось 5 установок мощностью 33 000 т*.

Фталевый ангидрид применяется в производстве алкидных смол, пластификаторов и красителей. Спрос на фталевый ангидрид, вероятно, превысит возможности производства его из нафталина. Из-за дефицита последнего, по-видимому, в качестве исходного сырья⁸⁹ приобретет большое значение о-ксилол.

В продуктах окисления нафталина воздухом найдено много различных соединений, преимущественно в очень небольших количествах. Кроме фталевого ангидрида, 1,4-нафтохинона и малеинового ангидрида, которые могут получаться в значительных количествах в разных условиях работы, в продуктах реакции имеются не вошедший в реакцию нафталин, нафтол, акриловая кислота, бензойная кислота, этилен, уголекислота, окись углерода и вода. Окрашенное вещество, содержащееся в техническом продукте, идентифицировано как 6,11-диокси-нафтаценхинон⁸⁸.

Способ жидкофазного окисления нафталина не находит больше применения в производстве фталевой кислоты и ангидрида, но он интересен для получения этих веществ в небольших количествах. Нафталин окисляется до фталевой кислоты перманганатом калия в кипящей воде⁸², серной кислотой в присутствии редких земель⁸³, электролитическим способом в присутствии солей церия⁸⁴, четырехокисью осмия в растворе хло-

* В 1959 г., по данным U. S. Tariff Commission, производство составило 161 042 т. Производственные мощности, по данным Chem. Week за 10 декабря 1960 г., составляли около 231 тыс. т, к 1963 г. намечается поднять их до 344 тыс. т. Тот же источник оценивает мощность Великобритании по производству фталевого ангидрида в 54,8 тыс. т.—Прим. ред.

** Для производства фталевого ангидрида, как указано выше, применяются технические сорта нафталина с примесью гомологов. Нортон (Bull. Chem. Soc. Japan, 34, № 10, 1545, 1961), считает, что при окислении метилнафталинов в газовой фазе на ванадиевом катализаторе во фталевый ангидрид промежуточным продуктом является нафталин, который был им обнаружен в продуктах реакции.—Прим. ред.

рата щелочного металла⁸⁵ или ацетоне⁸⁶, а также раствором гипохлорита натрия с добавлением небольшого количества перманганата (или MnO_2) в щелочном растворе⁸⁷.

Другие реакции

Несмотря на то, что нафталин обладает большей реакционной способностью, чем бензол, он является типичным ароматическим соединением и вступает в соответствующие реакции. По реакционной способности он близок к толуолу, от которого отличается большей легкостью гидрирования. Каталитическое гидрирование в технически важные тетралин и декалин описано в главе XVII. Сульфирование и нитрование в общих чертах рассматриваются в главе II. К другим реакциям, описанным в соответствующих главах, относятся галогенирование, алкилирование, ацилирование и хлорметилирование.

Нафталин вступает в реакции с различными неорганическими реагентами⁹⁰. Металлирование калием, натрием или литием приводит к соединениям, из которых могут быть получены гидрированные нафталины или нафтольные кислоты. При пропускании паров нафталина через расплавленную серу при 380°C получается кирпично-красный сернистый краситель; при нагревании нафталина с серой до темно-красного цвета образуются соединения состава $C_{10}H_6S$ и $C_{20}H_{12}S^*$. Нагревание нафталина с натрийамидом и фенолом при 220°C приводит к получению α -нафтиламина, 1,5-нафтилендиамин и бензола. С уксуснокислой ртутью (II) при 120°C образуется α -ацетоксимеркуринафталин и другие соединения. Нафталин образует характерные продукты присоединения с хлористыми и бромистыми соединениями мышьяка, сурьмы и тантала и с большим числом ди- и тринитро-, а также галондпроизводных бензольного ряда. В большинстве этих аддуктов нафталин и соединения с электроотрицательным заместителем находятся в эквимолекулярном соотношении. Это относится к важному пикрату нафталина $C_{16}H_{11}O_7N_3$ с т. пл. 151°C (желтые призмы) и к стифнату $C_{16}H_{11}O_8N_3$, который плавится при 168—169°C (зеленовато-желтые иглы).

Нафталин образует диозонид $C_{10}H_8O_6$ при обработке озонированным кислородом в хлороформе. Это взрывчатое веще-

* При пропускании паров нафталина и серы через раскаленную железную трубку наряду с другими веществами образуется 1,8-нафтилендисульфид, а не тиенотонафтен, как считал Ланфри [Н. Н. Ворожцов мл., В. Я. Родионов, ДАН, 134, 1085 (1960), ср. с М. М. Lanfry, C. R., 152, 1254 (1911)].—Прим. ред.

ство, разлагающееся в присутствии воды с образованием фталевого альдегида, фталевой кислоты и *о*-карбоксибензальдегида.

Соединение $C_{10}D_8$ синтезировано Клемо⁹¹ из дидейтероацетилен. Оно плавится при 80—81 °С и образует пикрат с т. пл. 147 °С (не дает депрессии с пикратом нафталина).

Качественное и количественное определение

Нафталин можно обнаружить по образованию характерного соединения с пикриновой кислотой (см. ниже) и по поглощению в ультрафиолетовой части спектра. С безводным хлористым алюминием в хлороформе он окрашивается в зеленовато-синий цвет, который затем переходит в коричневый; это чувствительная реакция⁹². При обработке нафталина серной кислотой и формальдегидом в хлороформе образуется синее окрашивание⁹³; с серной кислотой и *о*-бензоил-бензойной кислотой он окрашивается в зеленый цвет⁹⁴.

Нафталин может быть идентифицирован нагреванием с 1 ч. фталевого ангидрида и 2 ч. хлористого алюминия в сероуглероде по образованию *о*-(α -нафтоил)-бензойной кислоты⁹⁵ с т. пл. 172—173 °С.

Важнейшие методы определения основаны на образовании молекулярного соединения — пикрата⁹⁶ $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, т. пл. 151 °С, почти нерастворимого в разбавленной пикриновой кислоте. Например, в светильном газе нафталин определяют пропусканием газа сначала через водный раствор щавелевой кислоты при 80 °С для отделения аммиака и соединений основного характера, а затем через насыщенный (приблизительно 0,05 н.) водный раствор пикриновой кислоты. Образуется осадок пикрата с примесью свободного нафталина. Для превращения последнего в пикрат из колбы эвакуируют светильный газ, после чего ее нагревают до растворения осадка. По охлаждении фильтруют и определяют в фильтрате избыток пикриновой кислоты титрованием разбавленным раствором едкого натра или осадок пикрата высушивают в вакууме и взвешивают. Нагревания можно избежать, если поглощать нафталин уксусной кислотой⁹⁷ или этиловым спиртом, а затем осаждать его, прибавляя пикриновую кислоту в избытке.

Приведенная ниже пропись иллюстрирует применение метода с пикриновой кислотой для анализа каменноугольной смолы⁹⁸:

Сырую смолу (250 г) перегоняют до 140 °С. Отделяют воду, а маслянистый слой дистиллята высушивают хлористым кальцием и прибавляют к остатку смолы. Из полученной смеси отбирают 100 г и подвергают ректификации в колонне Видмера (колонна со спиральной насадкой) до 215 °С. Отбирают

0,2 г дистиллята, растворяют в ацетоне (3 мл) и прибавляют к насыщенному раствору пикриновой кислоты (150 мл). Через 2 ч фильтруют через тигель Гуча. Осадок пикрата промывают раствором пикриновой кислоты (0,1%; 5 мл). Осадок и бумажный фильтр смывают в стакан водой (100 мл) и кипятят до тех пор, пока не улетучится весь нафталин (около 10 мин). Горячий раствор титруют 0,1 н. раствором едкого натра; 1 мл NaOH равен 0,0128 г нафталина. Необходимо также оттитровать 100 мл воды («холостой» опыт).

Из других соединений, которые могут присутствовать в каменноугольной смоле и светильном газе, аналогичные соединения с пикриновой кислотой образуют инден⁹⁹, метилнафталины^{100, 109} и, возможно, кумарон⁹⁹.

Нафталин можно определять также полярографическим восстановлением в 1,4-дигидронафталин на ртутном электроде¹⁰¹; осаждением из раствора в этиловом спирте или ацетоне¹⁰² или в уксусной кислоте¹⁰³ водой или просто взвешиванием сублимата из смеси технического продукта и раствора едкого натра, связывающего фенолы. В моторном топливе нафталин определяли по поглощению в ультрафиолетовой части спектра^{104, 109}. По другому способу примеси в светильном газе поглощают бензолом, а затем определяют показатель преломления. Содержание нафталина в весовых процентах x вычисляется по формуле

$$n_D = (N_D + 0,00118x) + 0,0001$$

где N_D — показатель преломления чистого бензола при той же температуре¹⁰⁵.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
2. L. Pauling, The Significance of Resonance to the Nature of the Chemical Bond and the Structures of Molecules, in H. Gilman (Ed.), Organic Chemistry, 2nd ed., New York (1943), Vol. II.
3. L. F. Fieser, Theory of the Structure and Reactions of Aromatic Compounds, in H. Gilman (Ed.), Organic Chemistry, 2nd ed., New York (1943), Vol I, pp. 145—160.
4. Л. Физер и М. Физер, Органическая химия, Издательство, 1949, стр. 668—675.
5. Л. Ф. Марек, Д. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, ОНТИ, 1936, стр. 488—520.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. G. A. R. Garden, Annals of Philosophy, 1820, 15, 74; cf. Brande, Quart. J. Science, 1820, 8, 287.
2. K. I. d. d., Phil. Trans. Royal Soc. London, 1821, 209, 214.
3. F. A. r. a. d. a. y., Phil. Trans. Royal Soc. London, 1826, II, 140.
4. E. r. l. e. n. m. e. y. e. r., Ann., 1866, 137, 346 (footnote).
5. G. r. a. e. b. e., Ann., 1869, 149, 20.

6. Reverdin, Noetting, Sur la constitution de la naphthaline et de ses dérivés, Mulhouse, 1888.
7. Roussin, Compt. rend., 1861, 52, 1033, 1177; J. pr. Chem., 1861, 84, 181; cf. Brightman, J. Soc. Dyers & Colourists, 1953, 69, 115.
8. Atterberg, Ber., 1876, 9, 1734; 1877, 10, 547.
9. Evans, LeQuesne, J. Org. Chem., 1950, 15, 19.
10. Hückel, Z. für Physik, 1930, 70, 204; 1931, 72, 310; 1932, 76, 628.
11. Pauling, Wheland, J. Chem. Physics, 1933, 1, 362.
12. Sherman, J. Chem. Physics, 1934, 2, 488.
13. Pauling, см. ссылку b, стр. 1967—1968.
14. Klages, Ber., 1949, 82, 358.
15. Grasshof, Ber., 1951, 84, 916.
16. Dranen, Ketelaar, J. Chem. Physics, 1950, 18, 151.
17. Fries, Ann., 1927, 454, 121.
18. Robertson, Proc. Royal Soc. London, 1933, A140, 79; 1933, A142, 674.
19. Abrahams, Robertson, White, Acta Cryst., 1949, 2, 238.
20. Ahmed, C. Shank, Acta Cryst., 1952, 5, 852.
21. Pauling, см. ссылку b, стр. 1973.
22. Kohlrausch, Ber., 1935, 68B, 893.
23. Arnold, Spring, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1163.
24. Bamberger, Ann., 1890, 257, 1.
25. Marckwald, Ann., 1893, 274, 331; 1894, 279, 1.
26. Claissen, Ber., 1912, 45, 3157.
27. Wystrach, Tarbell, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 2472.
28. Wheland, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., New York (1949), pp. 598—599.
29. Sandin, Evans, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2916.
30. McLeish, Campbell, J. Chem. Soc., 1937, 1103.
31. Wibaut, Kampschmidt, Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap., 1950, 53, 1109; C. A., 1951, 45, 7995.
32. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 5204.
33. Bell, J. Chem. Soc., 1932, 2732.
34. Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1939, 345.
35. Fieser, Lothrop, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1459.
36. Дж. Уэланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, Издательство, 1948, стр. 386; J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 900.
37. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 727.
38. Коопман, Ketelaar, Rec. trav. chim., 1946, 65, 859.
39. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, ЖОХ, 1941, 11, 626; Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946, стр. 112—114.
40. Elsevier, 12B, 6—52.
41. Herington, Densham, Malden, J. Chem. Soc., 1954, 2643.
42. Überreiter, Orthmann, Z. für Naturforschung, 1950, 5A, 101.
43. Bradley, Cleasby, J. Chem. Soc., 1953, 1690.
44. А. З. Голик, С. Д. Равинович, ЖФХ, 1949, 23, 86.
45. Bohon, Claussen, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1571.
46. Sollmann, A Manual of Pharmacology, 6th ed., Philadelphia (1942), p. 664.
47. Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, Издательство, 1952, стр. 241—242, 248.
48. Weiss, Chem. Eng. News, 1948, 26, 258; 1949, 27, 972.
49. Faith, Keyes, Clark, Industrial Chemicals, New York (1950).
50. B. I. O. S. Final Report 937.
51. B. I. O. S. Final Report 940.
52. Пат. США 2598449 (1952).

53. Пат. США 2403127 (1946).
54. Бельг. пат. 447285 (1942).
55. Англ. пат. 651154 (1951).
56. Ministry of Fuel and Power Statistical Digest for 1951, H. M. S. O., London.
57. F. I. A. T. Final Report 729.
58. Fieser, Clapp, Daudt, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2052.
59. Vecchiotti, Zanetti, Gazz., 1930, 60, 479.
60. Пат. США 2530369 (1950).
61. Миллер, ЖРФХО, 1884, 16, 414.
62. Fierz-David, Blangey, Krannichfeldt, Helv., 1947, 30, 237.
63. Ho, Thesis in Chemical Engineering (1930), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.
64. Arnold, Larson, J. Org. Chem., 1940, 5, 250.
65. White, Lowry, Trans. Electrochem. Soc., 1932, 62, 223.
66. Пат. США 2402226 (1946).
67. Böeseken, Slooff, Rec. trav. chim., 1930, 49, 100.
68. Герм. пат. 79693 (1895) (Frdl., 4, 162).
69. Герм. пат. 91202; англ. пат. 18221 (1896).
70. Соповер, Gibbs, Ind. Eng. Chem., 1922, 14, 120.
71. Пат. США 1284888, 1285117 (1918); англ. пат. 119517, 119518 (1917).
72. Пат. США 1787416—17 (1930); 1971888 (1934).
73. B. I. O. S. Final Report 753.
74. B. I. O. S. Final Report 875.
75. B. I. O. S. Final Report 935.
76. Marisic, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 2313.
77. Sherwood, Petroleum Refiner, 1953, 32, 113.
78. Пат. США 2574511 (1951).
79. Lee, Chem. Met. Eng., 1945, 52, No. 7, 100.
80. Calderbank, Ind. Chemist, 1952, 28, 291.
81. Pongratz, Scholtis, Ber., 1943, 76B, 1179.
82. Prochazka, Ber., 1897, 30, 3108.
83. Герм. пат. 158609 (1905).
84. Герм. пат. 152062 (1904).
85. Hofmann, Ehrhart, Schneider, Ber., 1913, 46, 1657.
86. Cook, Schoental, J. Chem. Soc., 1950, 47.
87. Англ. пат. 642459 (1950).
88. Hideaki Oka, Coal Tar (J. Japan Tar Ind. Assoc.), 1951, 3, 257; C. A., 1953, 47, 3839.
89. Ruthruff, Petroleum Refiner, 1954, 33, No. 3, 155.
90. Elsevier, 12B, 30, 38—40.
91. Clemo, McQuillen, J. Chem. Soc., 1935, 1325; Clemo, Robson, J. Chem. Soc., 1939, 429.
92. Schwarz, Ber., 1881, 14, 1532.
93. Ditz, Chem. Ztg., 1907, 31, 445.
94. Ryohei Oda, et al., Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 1940, 38, 44; C. A., 1941, 35, 1390.
95. Underwood, Walsh, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 940.
96. Colman, Smith, J. Soc. Chem. Ind., 1900, 19, 128.
97. Gair, J. Soc. Chem. Ind., 1905, 24, 1279.
98. Perna, Polcik, Paliva a voda, 1948, 28, 260; C. A., 1949, 43, 2755.
99. Brown, Berger, Ind. Eng. Chem., 1924, 16, 917; J. Soc. Chem. Ind. Trans., 1926, 45, 205T.

100. Schläpfer, Flach, Schweiz. Ver. Gas und Wasserfach, Monatsbull., 1928, 8, 224, 250, 283, 302.
101. Wawzonek, Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2365.
102. С. И. Спирidonova, ЖОХ, 1937, 7, 1071, 1076.
103. Bonte, Bull. soc. chim. Belg., 1927, 36, 485.
104. Luszczyk, Oel und Kohle, 1942, 38, 1065.
105. Takayuki, Somiya, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Section, 1950, 71, 608; C. A., 1951, 45, 6466.
106. Chemical and Rubber Industry Report, 1956, 3, No. 2, 27.
107. Chemical and Rubber Industry Report, 1956, 3, No. 1, 34.
108. Chemical and Engineering News, 1956, 34, 2685.
109. Densham, Seaton, J. Applied Chem., 1956, 6, 101.
110. Англ. пат. 701097 (1953).
111. Англ. пат. 705615 (1954).
112. Англ. пат. 702616 (1954).
113. Wolf, Deutsch, Naturwissenschaften, 1954, 41, 425.

ГЛАВА II

РЕАКЦИИ НАФТАЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

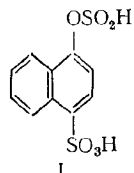
Рассматриваемые в данной главе реакции хотя и не исчерпывают химии нафталина, но в связи с их особым значением требуют специального обсуждения. При этом особое внимание уделяется рассмотрению области и границ применения каждой из этих реакций и значению их в промышленности.

Реакция Бухерера

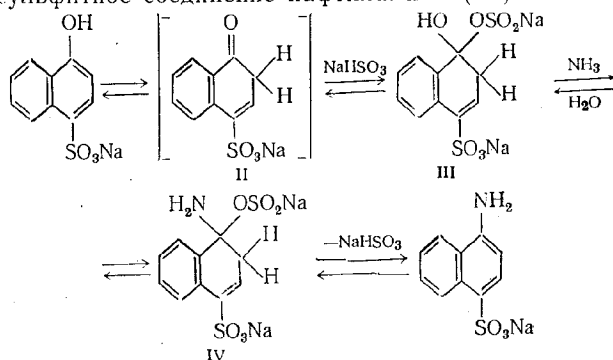
Указанная реакция имеет большое значение в химии нафталина. С ее помощью легко превращать нафталин в нафтол путем нагревания с раствором бисульфита и совершать обратное превращение. Обратная реакция особенно важна в технике, в частности ввиду отсутствия других практически пригодных способов получения β -нафтиламина, поскольку при нитровании нафталина β -нитронафталин получается лишь в незначительном количестве. Исходный β -нафтол можно экономично получать из нафталин- β -сульфокислоты и затем превращать в β -нафтамин путем нагревания с раствором сульфита аммония при избытке аммиака (стр. 228—229).

Легкость, с которой аминогруппа в 1-нафтамин-4-сульфо-кислоте заменяется оксигруппой в присутствии водного раствора бисульфита, была впервые отмечена Лепти¹ в 1896 г. Однако Бухерер² открыл эту реакцию независимо и показал, что она может протекать в обратном направлении — от нафтола к нафтамину в присутствии избытка аммиака. Так, если 1-нафтамин-4-сульфокислоту кипятить с 40%-ным водным раствором бисульфита натрия, затем подкислить и удалить избыток SO_2 , то образуется растворимое бисульфитное соединение, устойчивое в кислой среде, но легко гидролизующееся щелочью. В результате гидролиза получается с хорошим выходом соответствующий нафтол высокой степени чистоты. Промежуточное бисульфитное соединение может быть выделено при подкислении. Если вместо щелочи действовать на бисульфитное соединение избытком аммиака, то регенерируется исходное производное нафтамина.

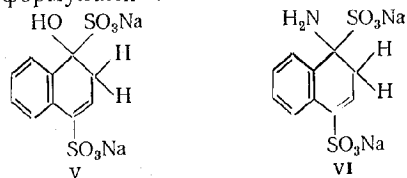
Механизм реакции*. Бухерер считал, что промежуточное соединение, образующееся при взаимодействии 1-нафтол-4-ди-сульфокислоты с бисульфитом, имеет строение сернистокислого эфира (I):



Ворожцов³ допускал образование бисульфитного производного (III) кето-формы нафтола (II). Фукс и Стикс⁴ предложили следующую схему реакции Бухерера, включающую также бисульфитное соединение нафтиламина (IV):



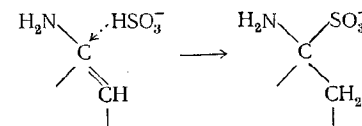
Хиншельвуд и Каудри⁵ считают, что в свете работ Рашига и Праля⁶ соединениям (III) и (IV) следует приписать строение, изображаемое формулами V и VI:



* Автор монографии изложил много ошибочных гипотез о механизме реакции Бухерера, не зная работ С. В. Богданова [ЖОХ, 2, 9, 770, 1932; там же 26, 3365 (1956), позднее подтвержденных А. Рихе и Г. Зеебот [Ann., 638, 43—101 (1960)].

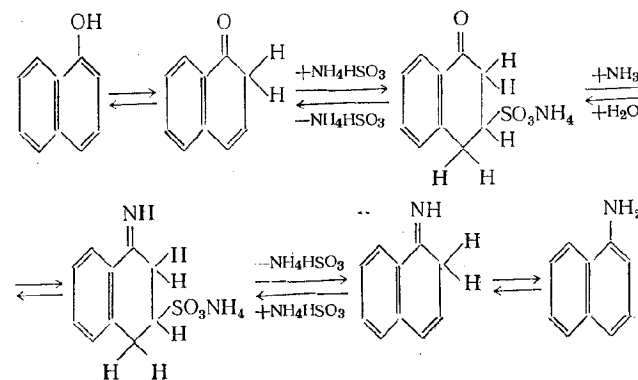
Ниже мы подробно излагаем механизм реакции Бухерера по Богданову, оставляя здесь несостоятельные гипотезы прежних исследователей, приведенные автором монографии.—Прим. ред.

Ряд важных работ Хиншельвуда и Каудри⁵ посвящен изучению кинетики реакции 1-нафтиламин-4- и 1-нафтиламин-5-сульфокислот с бисульфитом натрия. Авторы определили скорости реакции и величины энергии активации и пришли к заключению, что стадия, определяющая скорость суммарного превращения, является бимолекулярной реакцией первого порядка как по отношению к производному нафтиламина, так и к бисульфиту. В реакцию вступают $C_{10}H_6(NH_2)SO_3^-$ и ион бисульфита. По-видимому, бисульфит присоединяется по месту двойной связи, образуя связь с атомом углерода, соединенным с аминогруппой, после чего образовавшийся карбанион присоединяет протон, а сульфогруппа ионизируется*:



При этом образуется продукт присоединения бисульфита в положение 1,2, имеющий строение (VI). Однако не исключена возможность присоединения бисульфита в положение 1,4. Такая гипотеза была предложена Фуксом и Стиксом для объяс-

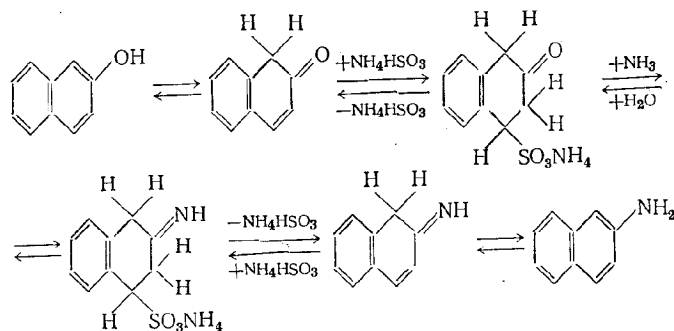
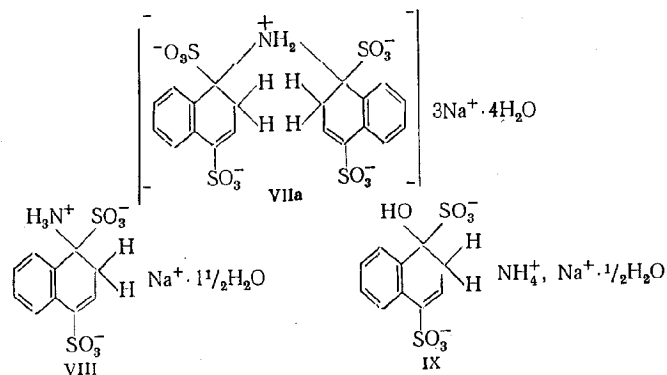
* Приведенный здесь механизм реакции опровергается более поздними работами. Механизм реакции по С. В. Богданову [ЖОХ, 2, 9, 770 (1932); С. В. Богданов и Н. Н. Карандашова, ЖОХ, 26, 3365 (1956)] заключается в том, что нафтолы, реагируя в «карбонильной форме», присоединяют молекулу бисульфита, образуя тетралонсульфокислоты. Последние при реакции с аммиаком превращаются в нафтиламины. Реакция для α - и β -нафтолов обратима, что видно из схемы:



(для β -нафтола схему см. в сноске на стр. 48)

нения механизма присоединения второй молекулы бисульфита к 1,5-диоксинафталину*.

Каудри⁵ удалось изолировать продукт реакции 1-нафтил-амин-4-сульфокислоты с бисульфитом натрия и разделить его на два чистых вещества. Первому было приписано строение гидрата (VIIa), а второму — гидратов (VIII) или (IX):



Позднее А. Рихе и Г. Зеебот [Angew. Chem., 70, № 2, 52; № 10, 312 (1958); Lieb. Ann., 638, 43—101 (1960)], Г. Зеебот [Monatsberichte Dtsch. Akad. Wiss., 111, № 1, 43—48 (1961)] высказали идентичные взгляды на механизм этой реакции.

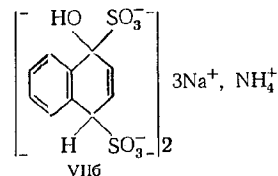
Химия бисульфитных соединений производных нафталина в сжатой форме освещена автором классических работ в этой области С. В. Богдановым (см. сборник работ «Органические полупродукты и красители», вып. 2, Госхимиздат, 1961, стр. 5—12). — Прим. ред.

* Утверждение Фукса и Стикса о присоединении двух молекул бисульфита к одной молекуле 1,5-диоксинафталина [Ber., 55, 658 (1922)] ошибочно, так как 1,5-диоксинафталин, по данным А. Рихе и Г. Зеебот [Lieb. Ann., 638, 48 (1960)], реагирует лишь с одной молекулой бисульфита. — Прим. ред.

Каудри предложил механизм реакции 1-нафтиламин-4-сульфокислоты с бисульфитом, включающий следующие три стадии, каждая из которых обратима:

- 1-нафтиламин-4-сульфокислота медленно превращается в соединение (VIII); эта стадия определяет скорость суммарной реакции;
- соединение (VIII) быстро превращается в смесь промежуточных соединений типа (IX) и (VIIa);
- соединение (VIIa) медленно превращается в соответствующую динафтиламиндисульфокислоту, а (IX) — довольно медленно в 1-нафтол-4-сульфокислоту.

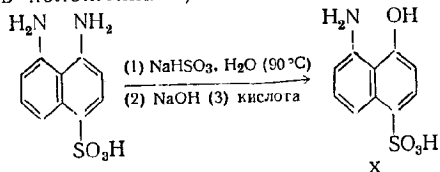
Хотя эта схема удовлетворительно объясняет одновременное образование производных динафтиламина⁷, Уфимцев³⁹ оспаривает формулу (VIIa), которую Каудри приписал выделенному им промежуточному соединению; учитывая легкость, превращения последнего в 1-нафтол-4-сульфокислоту в результате ионной реакции, он считает более вероятным для промежуточного продукта строение (VIIb)*:



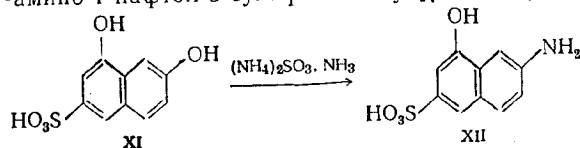
В результате изучения обратной реакции 1-нафтол-4- и 1-нафтол-5-сульфонатов с сульфитом аммония в присутствии избытка аммиака Каудри⁵ пришел к выводу, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям (а) нафтола, (б) иона аммония и (в) иона сульфита и не зависит от концентрации (г) избыточного свободного аммиака. Однако состояние равновесия зависит от (г) и не зависит от (а), (б) или (в). Это заключение подтверждает выводы Фукса и Стикса при условии допущения определенных относительных скоростей для разных стадий. Гипотеза Ворожцова, что в реакцию с бисульфитом вступает именно кето-форма нафтола, может быть, правильна, но она не необходима для объяснения кинетики реакции. Кето-енольное равновесие в таком случае должно быть подвижным.

* Выводы Каудри и Уфимцева о строении бисульфитных соединений 1-нафтиламинсульфокислот ошибочны. 1,4- и 1,5-нафтиламинсульфокислоты образуют с бисульфитом соответственно соль тетралон-1-дисульфокислоты-3,4 и тетралон-1-дисульфокислоты-3,5. Образования указанных соединений и следовало ожидать, руководствуясь механизмом обратной реакции присоединения бисульфита и аммиака к нафтолам, открытым и изученным С. В. Богдановым [ЖОХ, 2, 9, 770 (1932)] и А. Рихе и Г. Зеебот [Lieb. Ann., 638, 50—51 (1960)]. — Прим. ред.

Область и границы применимости реакции. Реакция Бухера применима почти исключительно к производным нафталина. Но и здесь имеются определенные ограничения для ее применения. Так, в случае производных α -нафтиламина и α -нафтола сульфогруппа в положении 4 способствует протеканию реакции, но при взаимном расположении сульфо- и amino- или сульфо- и окси-групп в положениях 1,2-, 1,3- или 2,3—реакция тормозится. Производные β -нафтиламина и β -нафтола не вступают в реакцию при наличии сульфогруппы в положении 4. Если сульфогруппа находится в другом ядре, влияние ее незначительно. В диоксинафталинах и в нафтилендиаминных в которых окси- или аминогруппы находятся в разных ядрах, как правило, в реакцию вступает только одна группа. Например, при нагревании 1,5-нафтилендиамина с раствором бисульфита натрия образуется преимущественно бисульфитное соединение 5-амино-1-нафтола². В этом случае может образоваться только один аминафтаол. В других случаях влияние сульфогруппы, способствующее протеканию процесса или тормозящее его, определяет наиболее вероятный продукт реакции. Например, из 4,5-диаминонафталин-1-сульфонокислоты в результате реакции Бухера получается 8-амино-1-нафтол-4-сульфонокислота (X), так как сульфогруппой активируется аминогруппа в положении 4, а не в положении 5:



С другой стороны, из 1,7-диоксинафталин-3-сульфонокислоты (XI) обратной реакцией можно получить (с выходом 80%)² 7-амино-1-нафтол-3-сульфонокислоту [γ -кислоту (XII)]:



Оксигруппа в положении 1 аминогруппой не замещается вследствие влияния сульфогруппы, находящейся к ней в мета-положении.

Алкильные группы при азоте не затрудняют превращение нафтиламинов в нафтолы⁸ и даже могут иногда оказывать активирующее влияние.

Алкиламинонафталины можно получить из соответствующих нафтолов путем взаимодействия с алкиламинами, но для этого требуются более жесткие условия, чем для реакции нафтолов с аммиаком. Так, 1-нафтол-4-сульфонокислота легко вступает в реакцию с аммиаком и сульфитом аммония при 90°C, а реакцию с метиламином, приводящую к получению 4-метиламинонафталин-1-сульфонокислоты, необходимо проводить в автоклаве⁸ при 150°C (при 100°C реакция идет очень медленно).

β -Ариламинонафталины можно получить нагреванием соответствующих β -нафтолов с раствором бисульфита натрия и ариламином. Так, при нагревании 2-нафтол-6-сульфонокислоты с анилином и раствором бисульфита при 100°C получается 2-фениламинонафталин-6-сульфонокислота⁹. α -Нафтолы, как правило, не вступают в реакцию при такой низкой температуре даже при наличии сульфогруппы в положении 4. Описан¹⁰ общий метод проведения реакции с α -нафтолами, по которому бисульфитное соединение выделяют и нагревают с солью ариламины в отсутствии растворителя при 100—200°C или же получают продукт присоединения, как обычно, в водном растворе, нейтрализуют или удаляют избыток бисульфита, после чего прибавляют солянокислую соль амина и нагревают смесь в автоклаве.

Реакция Бухера может быть распространена на получение нафтилгидразинов. Для этого α - или β -нафтол нагревают с гидразинсульфитом и гидразином¹¹. В 2,3-диоксинафталине таким способом были замещены обе оксигруппы¹².

Условия реакции. Обычно реакция Бухера протекает при температурах от 90 до 150°C. В лабораторных условиях превращение нафтиламинов в соответствующие нафтолы часто проводят в открытом сосуде при температуре кипения или близко к ней. Обратная реакция требует присутствия избытка аммиака и поэтому должна проводиться в автоклаве. В этом случае в автоклав загружают концентрированный раствор аммиака, а затем вводят сернистый ангидрид в количестве, необходимом для связывания примерно половины аммиака в сульфит аммония. Затем прибавляют нафтол, нагревают до 150°C и выдерживают при этой температуре в течение 8—12 ч при непрерывном перемешивании (на 1 моль нафтола следует брать около 2 моль аммиака и 2 моль сульфита аммония). Полученное производное нафтиламина можно очистить либо растворением в кислоте, фильтрованием раствора и последующим осаждением продукта прибавлением щелочи, либо экстракцией растворителем, либо перегонкой в вакууме.

При проведении реакции с аминами, менее летучими, чем аммиак, можно обойтись без автоклава, что важно при тех-

зання корки и подгорания. Термометр помещают в узкую медную трубку, нижняя расплющенная часть которой опущена почти до дна. Для улучшения теплопередачи трубку наполняют высококипящим маслом. Защищенный таким образом термометр укрепляют при помощи зажима так, чтобы он был достаточно глубоко погружен в массу во время плавления. Работу проводят в защитных очках и перчатках-крагах. В стакан помещают едкий натр (чистый в палочках; 200 г) и воду (50 мл) для понижения температуры плавления и расплавляют щелочь на сильном пламени. Включают мешалку и нагревают до 270 °С. Сухую порошкообразную натриевую соль нафталин-β-сульфокислоты (300 г) вносят небольшими порциями; при этом температура поднимается до 308–310 °С. По окончании загрузки реакционную массу подогревают до 318 °С и выдерживают при этой температуре в течение 15 мин, после чего прекращают нагрев. Когда остывающая масса загустеет, ее переносят в смесь воды со льдом (2,5 л). Затем при перемешивании прибавляют соляную кислоту (в вытяжном шкафу) и суспензию нагревают для коагуляции выпавшего нафтола. Отфильтрованный неочищенный продукт растворяют в рассчитанном количестве водного раствора едкого натра, содержащем незначительное количество гидросульфита для обесцвечивания. Раствор фильтруют, подкисляют уксусной кислотой и отфильтровывают β-нафтол.

Выход 150 г; продукт получается не вполне чистый. В продажу почти всегда поступает β-нафтол, очищенный перегонкой в вакууме.

Обычно процесс щелочного плавления контролируют путем титрования образовавшегося сульфита стандартным раствором иода или путем титрования нафтола, выделенного из aliquot-ной части реакционной массы, стандартным раствором соли диазония и определения числа сочетания.

В технике щелочное плавление проводят в открытых чугунных котлах или в стальных автоклавах. Обычно применяют едкий натр, но часто, особенно при работе в открытых аппаратах, хорошие результаты получаются только при применении едкого кали, которое обладает лучшей растворяющей способностью, большей активностью и дает более подвижный плав. Иногда применяют смеси едкого натра и едкого кали, которые плавятся при более низких температурах, чем каждый из компонентов в отдельности. Более новым способом придания плаву большей подвижности является прибавление к едкому натру парафина¹⁶. Температуры сплавления со щелочами для разных сульфокислот весьма различны. При сплавлении в открытых аппаратах при медленном нагревании можно наблюдать быстрое изменение плава при критической температуре. Если реакция проводится в автоклаве, оптимальные условия приходится подбирать опытным путем. Обычно сплавление со щелочами проводят в интервале температур от 170 до 360 °С.

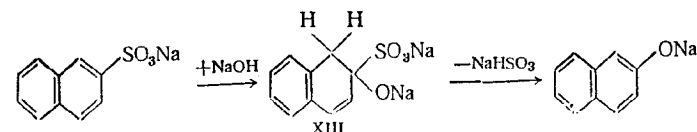
В технике методом щелочного плавления получают большое число нафтолов, аминафтолов, а также (при неполной замене сульфогрупп) нафтол- и аминафтолсульфокислот.

Аминогруппы, следовательно, при сплавлении со щелочами могут и не гидролизаться, если условия проведения реакции не слишком жестки. Замещение amino- или сульфогрупп на гидроксил зависит прежде всего от их относительного положения в ядре.

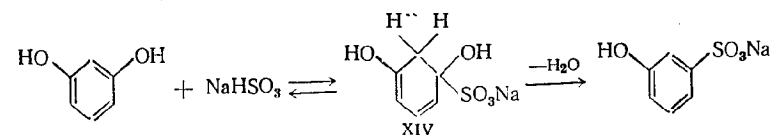
Нитро- и галоиднафталинсульфокислоты, как правило, не могут быть превращены в соответствующие нитро- и галоиднафтолы. Нитрогруппа препятствует нормальному течению реакции: она действует как окислитель и вызывает полное разрушение ядра¹⁷; атом хлора в процессе сплавления со щелочами замещается оксигруппой. Так, из 4-хлорнафталин-1,7-дисульфокислоты получается 4,7-диоксинафталин-1-сульфокислота.

Иногда при щелочном плавлении происходит замещение сульфогруппы водородом. Это имеет место, например, при сплавлении со щелочами 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты, когда вместо 2,3,6-триоксинафталина получается 2,3-диоксинафталлин.

Механизм реакции сплавления со щелочами изучался Ворожцовым¹⁸, который считал, что молекула щелочи присоединяется к ароматическому ядру по двойной связи, а затем от промежуточного продукта (XIII) отщепляется молекула бисульфита:



Автор указывает, что при хорошо изученной обратной реакции — замене гидроксила сульфогруппой, примером которой является получение м-сульфокислоты фенола из резорцина, можно предполагать образование аналогичного промежуточного продукта (XIV):



Эти теоретические соображения были затем подтверждены опытами с едким натром¹⁹, обогащенным изотопом кислорода

O¹⁸, которые показали, что кислород щелочи переходит в образующуюся при реакции воду*.

При сплавлении со щелочами ди- и полисульфокислот нафталина замещается прежде всего сульфогруппа, находящаяся в α-положении. Однако это простое правило не соблюдается при наличии наряду с сульфогруппой других заместителей. Фридлендер²⁰ сформулировал, на основании большого числа экспериментов, следующие правила замещения сульфогруппы при наличии в молекуле нафталина amino- или оксигрупп:

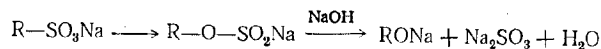
1) При сплавлении со щелочами сульфокислот 1-нафтола и 1-нафтиламина, в которых одна из сульфогрупп находится в положении 8, получаются 1,8-диоксинафталин и 1,8-аминонафтолсульфокислоты.

2) В сульфокислотах 1-нафтола и 1-нафтиламина устойчивость сульфогрупп к гидролизу возрастает в следующем порядке: 8 < 5 < 6, 7 < 3 < 2, 4. Сульфогруппы в положениях 2 и 4 настолько устойчивы, что реакция сплавления со щелочами не проходит гладко.

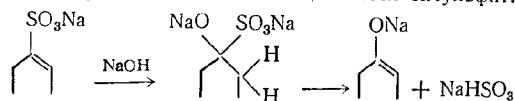
3) В сульфокислотах 2-нафтола и 2-нафтиламина наблюдается такой порядок повышения стойкости сульфогрупп: 4, 5, 8 < 7 < 3 < 1 и наиболее устойчива сульфогруппа в положении 6.

Если, кроме того, принять во внимание возможность гидролиза аминокруппы при высокой температуре, то можно достаточно точно предвидеть ход реакции в любом частном случае щелочного плавления. Например, зная, что сульфогруппа в положении 4 особенно устойчива, можно легко предсказать, что из нафтионовой кислоты (1-нафтиламин-4-сульфокислоты) нельзя получить соответствующий аминонафтол. И действительно, при щелочном плавлении этой кислоты происходит гидролиз аминокруппы и образуется 1-нафтол-4-сульфокислота. При замене части сульфогрупп на гидроксил в большинстве

* Изложение автора монографии в этой части не точно. По Бухереру, соль сульфокислоты под действием щелочи и высокой температуры сначала изомеризуется в эфир сернистой кислоты, который затем расщепляется в фенолят и сульфит:

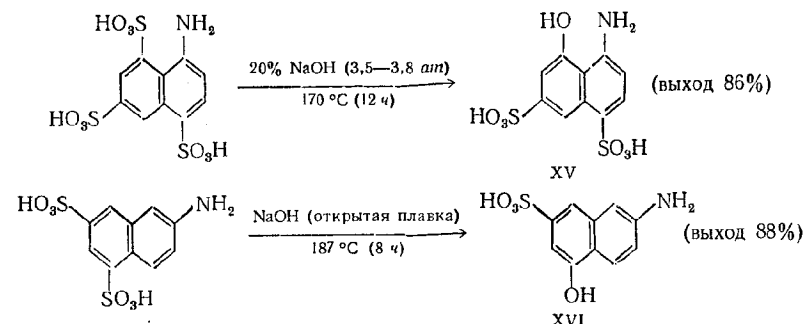


По Ворожцову, элементы щелочи присоединяются по двойной связи, активированной сульфогруппой, после чего отщепляется бисульфит:

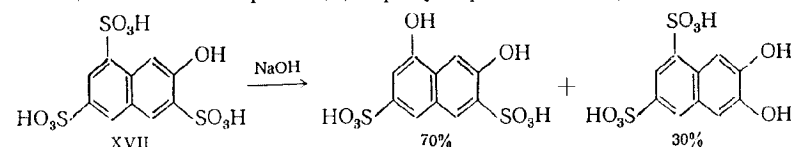


При сплавлении натриевых солей бензол-, нафталин-, антрахинонсульфокислот с NaOH, обогащенным тяжелым кислородом, были получены феноляты, нафтоляты и антроляты, содержащие O¹⁸. Анализ изотопного состава воды, образующейся при сжигании вышеуказанных соединений, показал, что тяжелый кислород щелочи практически полностью переходит в оксипроизводные.—
Прим. ред.

случаев также можно предвидеть наиболее вероятный продукт реакции. Имеющие большое значение в производстве красителей К-кислота (XV) и И-кислота (XVI) получают в промышленности щелочным плавлением с замещением части сульфогрупп; при этом в обоих случаях соблюдаются правила Фридлендера:



Следует отметить, что первая реакция проводится в очень мягких условиях, так как вступающая в реакцию сульфогруппа очень реакционноспособна (см. выше правило 1) и необходимо исключить возможное гидролитическое отщепление аминокруппы. Если, в соответствии с правилами Фридлендера, разница в реакционной способности двух групп невелика, можно ожидать получения смеси продуктов, например, при сплавлении со щелочами 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты (XVII):



В некоторых случаях аминокруппа аминонафтолсульфокислот легче вступает в реакцию в растворах щелочей, чем в расплавленной безводной щелочи, особенно в случае применения KOH. Например, при нагревании 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Аш-кислоты) с 5%-ным водным раствором едкого натра получается 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, а при сплавлении с безводной щелочью образуется соответствующая аминодиоксинафталинмоносульфокислота.

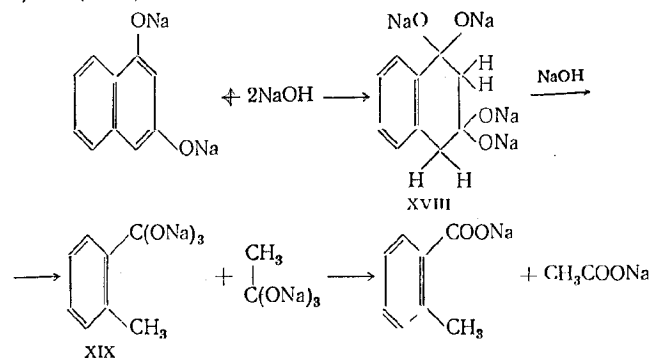
В технике, когда для реакции требуется безводная щелочь, чтобы избежать затруднений при ее хранении и транспортировке, в котел загружают концентрированный раствор щелочи,

упаривают его при высокой температуре, а затем постепенно добавляют сульфат, который можно использовать в виде высококонцентрированной водной пасты.

При производстве многотоннажных продуктов, таких как β -нафтол²² (см. стр. 307), стадии сульфирования и щелочного плавления могут проводиться таким образом, что отходы одной из них используются в другой. Так, для выделения сульфата из раствора вместо соли применяют маточный раствор после фильтрации β -нафтола, содержащий сульфит натрия. Выделяющийся при этом SO_2 в свою очередь используется для подкисления разбавленного плава и при этом связывается в сульфит.

Возможность побочных реакций при щелочном плавлении хлор-, нитро- и аминафталинсульфокислот уже обсуждалась (см. стр. 55).

Типичной побочной реакцией, которая протекает, правда, в незначительной степени, является дегидрогенизация с образованием многоядерных углеводородов и образование эфиров в результате дегидратации. Эта реакция, по-видимому, неизбежна вне зависимости от присутствия или отсутствия воздуха²³. Другая побочная реакция, затрагивающая ядро, наблюдается при сплавлении со щелочами 1-нафтол-3-сульфокислоты или нафталин-1,3-дисульфокислоты, а также их производных. 1,3-Дюксинафталин и его производные, которые должны были бы получиться по этой реакции, не стойки в присутствии щелочи, в результате чего происходит расщепление ядра и образуются производные толуиловой кислоты²⁴. Согласно Ворожцову³, реакция протекает через промежуточные соединения (XVIII) и (XIX):



Реакция может быть прервана прежде, чем произойдет расщепление ядра, как это показали Козлов и Одинцов²⁵, получив-

шие путем сплавления 1-нафтол-3-сульфокислоты с КОН при 230—240°C в течение 1,5 ч, 1,3-дюксинафталин с выходом до 60—62% неочищенного продукта. Для получения более чистого продукта, хотя и с меньшим выходом, к плаву прибавляли восстановители (например, гидросульфит натрия).

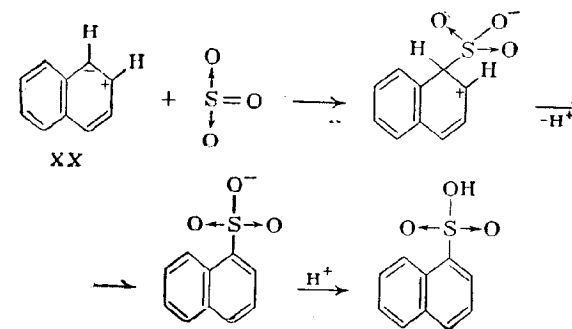
Сульфирование

Здесь приводится лишь общий обзор сульфирования. Более полное описание сульфирования отдельных соединений с большим количеством ссылок на литературу и подробным указанием условий проведения реакции приведено в соответствующих главах (например, сульфирование нафталина — в главе IV, сульфирование нафтолов и нафтиламинов — в главах IX и VII).

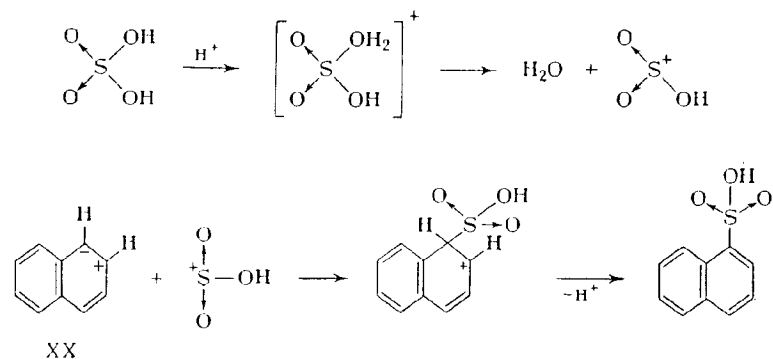
Сульфокислоты производных нафталина имеют большое техническое значение. В частности, растворимость большинства водорастворимых красителей обусловлена наличием в них сульфогрупп. Кроме того, сульфогруппы могут быть превращены сплавлением со щелочами в нафтолы, которые также имеют большое значение.

Первое сообщение о получении сульфокислот нафталина было сделано в 1826 г., когда Фарадей²⁶ получил смесь двух изомерных моноссульфокислот. В чистом виде они были синтезированы много лет спустя²⁷, когда были найдены также наиболее благоприятные условия их образования.

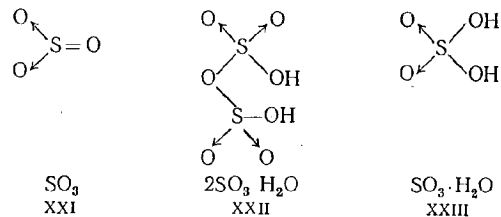
Механизм реакции. По Прайсу²⁸, серный ангидрид, атом серы которого несет частичный положительный заряд (δ^+), или ион HO_3S^+ (при сульфировании серной кислотой), действуя как электрофильный реагент, атакует электроотрицательный центр поляризованной структуры углеводорода (XX). Для нафталина это можно проиллюстрировать следующей схемой:



или



Сульфорирующие агенты. Наиболее обычными реагентами, применяемыми как в лаборатории, так и в производстве, являются различные гидраты серного ангидрида, т. е. серная кислота и олеум разной концентрации. Безводный SO_3 и два его важнейших гидрата могут быть изображены следующими формулами:



Известны также ди-, три- и пентагидраты; 100%-ную серную кислоту (XXIII) в технике часто называют «моногоидратом», а $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (XXII) — пироксерной кислотой. Олеум представляет собой смесь (XXI) и (XXII) или (XXII) и (XXIII) в зависимости от содержания серного ангидрида.

Олеум применяют при сульфировании соединений, вступающих в реакцию с трудом. Например, при сульфировании нафталина после того, как в каждый цикл введено по одной сульфогруппе и дальнейшее сульфирование одной только серной кислотой становится трудно осуществимым, можно прибавить к реакционной массе олеум и таким способом ввести третью сульфогруппу при умеренной температуре. Кроме того, олеум применяют вместо серной кислоты, чтобы провести реак-

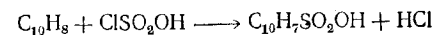
цию при более низкой температуре с целью получения нужного изомера, поскольку при сульфировании нафталина и его производных температура оказывает существенное влияние на ориентацию сульфогруппы (см. ниже).

Полное удаление воды из серной кислоты или олеума приводит к получению серного ангидрида. Последний широко используется в качестве сульфорирующего агента. Однако если серный ангидрид применяется не в виде раствора в инертном растворителе (CCl_4 или жидкий SO_2), он часто вызывает слишком сильное обугливание.

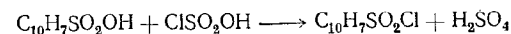
При низких температурах сульфирование можно проводить газообразным серным ангидридом или применяя аддукты с пиридином или диоксаном.

Раствор серного ангидрида в тетрахлорэтаноле применялся для получения 2-нафтол-1-сульфокислоты.

Иногда проводят сульфирование хлорсульфоновой кислотой, представляющей собой неполный хлорангидрид серной кислоты (ClSO_2OH). Реакция протекает по уравнению:

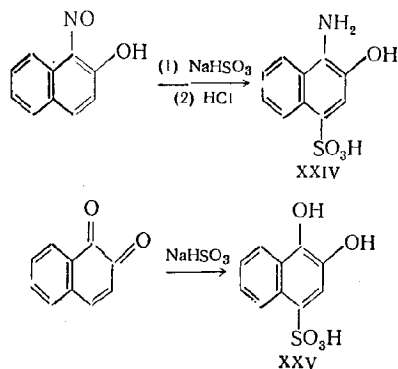


В присутствии избытка хлорсульфоновой кислоты превращение идет дальше и приводит к образованию сульфохлорида:



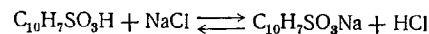
Поэтому хлорсульфоновая кислота представляет особый интерес для непосредственного введения в ядро нафталина группы SO_2Cl . Не применяя избытка реагента, можно получить сульфокислоту с хорошим выходом. Например, при обработке β -нафтола, растворенного в нитробензоле, эквивалентным количеством хлорсульфоновой кислоты получается 2-нафтол-1-сульфокислота с выходом около 90%. Для получения некоторых сульфокислот, имеющих техническое значение, применяются специфические реагенты. Так, при действии сульфита щелочного металла на соединения, содержащие подвижный атом галоида, например на хлординитронафталин, галоид замещается сульфогруппой. Большее значение получила реакция бисульфита натрия с производными, способными восстанавливаться одновременно с сульфированием, например, с нитро- и нитропроизводными нафталина или нафтохинонами. В качестве примеров можно привести получение 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (XXIV) и 1,2-диоксинафталин-4-сульфокис-

лоты (XXV):



1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота (XXIV) имеет огромное значение в производстве красителей. В технике ее всегда получают указанным способом из β -нафтола через 1-нитрозо-2-нафтол (стр. 421).

Свойства сульфокислот. Сульфокислоты очень хорошо растворимы в воде; исключение составляют моноссульфокислоты нафтиламинов, труднорастворимые вследствие образования внутренних солей. Все сульфокислоты, не содержащие аминогруппы, являются сильными кислотами; по силе их можно сравнивать с серной или с соляной кислотами. При кристаллизации их из растворов в минеральных кислотах, в которых они труднее растворимы, чем в воде, образуются гидраты; последние обычно гигроскопичны. Если при сульфировании образуется только один изомер и он не кристаллизуется из раствора, то его выделяют путем нейтрализации реакционной массы карбонатом кальция или известью с последующим отфильтровыванием сульфата кальция, превращением кальциевой соли сульфокислоты в натриевую путем обработки содой, отфильтровыванием выпавшего карбоната кальция и упариванием фильтрата. Обычно удается выделить натриевую соль моноссульфокислоты путем прибавления избытка хлористого натрия к частично нейтрализованной реакционной массе, что сдвигает равновесие вправо:



Избыток хлористого натрия высаливает натриевую соль сульфокислоты благодаря наличию общего иона.

Если получается смесь изомерных сульфокислот, то они могут быть разделены дробным осаждением той или другой соли. Часто этот способ применяют в производстве (см., например, разделение 2,6- и 2,7-дисульфокислот нафталина, стр. 156).

Идентификация сульфокислот может представить большие трудности. Свободные сульфокислоты не имеют характерной температуры плавления, а их соли с неорганическими основаниями разлагаются при нагревании. Если сульфокислоту можно получить в сухом виде, то ее переводят в бензилтиурониевую соль или в сульфохлорид (а затем в сульфамид) и определяют температуру плавления этих соединений. Если же из раствора не удастся выделить свободную кислоту, то ее можно осадить в виде соли с *n*-толуидином, прибавив к раствору *n*-толуидин и соляную кислоту. Однако при наличии примеси изомерных сульфокислот может выделиться масляобразный продукт.

Сульфирование нафталина (см. главу IV). Если нафталин сульфировать концентрированной серной кислотой, то при любой температуре получаются обе изомерные моноссульфокислоты — α - и β -. Однако при температуре ниже 70—80°C β -изомер образуется в очень небольших количествах. Поэтому при получении нафталин- α -сульфокислоты сульфирование ведут при низкой температуре. Тонкоизмельченный нафталин прибавляют к 1,5—2-кратному количеству (по весу) серной кислоты при температуре 40—50°C и нагревают до 70°C, чтобы довести реакцию до конца. При более высокой температуре количество β -изомера увеличивается за счет α -сульфокислоты, которая десульфировается, а образовавшийся при этом нафталин сульфировается вторично в β -положение. При 40°C соотношение α - и β -изомеров равно примерно 96:4, а при 160°C оно уменьшается до 15:85. Такое же соотношение устанавливается независимо от того, что является исходным материалом — нафталином или его α -сульфокислота, если сульфирование продолжается столько времени, сколько необходимо для установления равновесия. При низких температурах для установления равновесия требуется длительное время; по данным Спрыкова²⁹, при 120°C равновесие устанавливается за 500 ч, при 140°C за 32 ч, а при 160°C уже за 4 ч. В технике β -сульфокислоту нафталина получают путем обработки расплавленного нафталина серной кислотой при 160—165°C. Продувая пар через сульфомассу, из нее удаляют не вошедший в реакцию нафталин, а также нафталин, образовавшийся в результате гидролиза α -сульфокислоты, гидролизующейся гораздо легче, чем β -изомер.

Изомеризация α -сульфокислоты в β -сульфокислоту при высокой температуре используется не только для получения

нафталин-β-сульфокислоты; она имеет большое значение и в производстве ди- и трисульфокислот. Это превращение и, в частности, зависимость его от температуры может быть объяснено следующим образом. В нафталиновом ядре α-положение является более активным, чем β-положение (см. стр. 25) и сульфогруппа преимущественно вступает в это положение. В соответствии с этим при относительно низких температурах получается α-сульфокислота нафталина с хорошим выходом. Однако сульфирование в определенных условиях является обратимой реакцией (см. стр. 129—136). Поскольку при повышении температуры значительно легче десульфируется более активное α-положение, то в конечном итоге относительное количество β-сульфокислоты возрастает.

Положение, в которое вступает вторая сульфогруппа при дальнейшем сульфировании зависит от температуры реакции. Однако во всех случаях она вступает во второе ядро, менее дезактивированное, чем то, которое содержит первую сульфогруппу. Из α-сульфокислоты при относительно низких температурах образуется 1,6- (т. е. α,β-) дисульфокислота, а из β-сульфокислоты соответственно 1,6- и 2,7-дисульфокислоты. Согласно правилу Армстронга и Винна³⁰, сульфогруппа не может вступить в орто-, пара- или пери(1,8)-положение к уже имеющейся сульфогруппе. Следовательно, при введении третьей сульфогруппы могут образоваться только 1,3,5-, 1,3,6- и 1,3,7-сульфокислоты, причем образование того или иного из этих изомеров зависит от строения промежуточно образующейся дисульфокислоты. В соответствии с указанным правилом при сульфировании 1,3,5- или 1,3,7-трисульфокислоты в достаточно жестких условиях (например, 25% олеум при 260 °C) может образоваться 1,3,5,7-тетрасульфокислота, между тем как 1,3,6-трисульфокислота вообще не способна сульфироваться.

Сульфирование нафтолов. По аналогии с фенолом следует ожидать, что оксигруппа α-нафтола будет направлять сульфогруппу в положение 2 и 4, что и происходит в действительности. При сульфировании α-нафтола получается смесь 2- и 4-сульфокислот, а затем 1-нафтол-2,4-дисульфокислота. Сульфирование β-нафтола серной кислотой при низких температурах приводит к образованию 2-нафтол-1-сульфокислоты, которая, однако, легко гидролизуется, даже на холоду, в присутствии избытка серной кислоты. При средних температурах получают 2-нафтол-8- и 2-нафтол-6-сульфокислоты; первая преимущественно образуется при температурах ниже 100 °C, вторая при 100 °C. Более подробно сульфирование α- и β-нафтолов рассматривается на стр. 327—329.

Сульфирование нафтиламинов. При сульфировании α-нафтиламина запеканием его кислого сульфата при 180—200 °C получается 1-нафтиламин-4-сульфокислота. При нагревании последней в нафталине при 180—230 °C происходит перегруппировка в 1-нафтиламин-2-сульфокислоту. 1-Нафтиламин-5- и 1-нафтиламин-6-сульфокислоты получают прямым сульфированием. β-Нафтиламин при взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой в инертном растворителе образует 2-нафтиламин-1-сульфокислоту. При сульфировании серной кислотой всегда образуются гетеронуклеарные нафтиламинмоносульфокислоты. При низких температурах сульфогруппа вступает в α-положение с образованием 5- и 8-сульфокислот 2-нафтиламина; при более высоких температурах получают 6- и 7-сульфокислоты. Сульфирование нафтиламинов рассматривается подробнее в главе VII (стр. 244—246).

Сульфирование нитронафталинов. β-Нитронафталин может быть получен только обходным путем и не имеет практического значения. При сульфировании α-нитронафталина образуется преимущественно 5-нитронафталин-1-сульфокислота с примесью 5- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот. Ди- и трисульфокислоты получают нитрованием ди- и трисульфокислот нафталина, а не сульфированием нитронафталина.

Сульфирование хлорнафталинов. При сульфировании α-хлорнафталина хлорсульфоновой кислотой на холоду получается главным образом 4-хлорнафталин-1-сульфокислота. При нагревании до 150 °C образуется 5-хлорнафталин-1-сульфокислота, при еще более высокой температуре 5- и 8-хлорнафталин-2-сульфокислоты. При сульфировании 2-хлорнафталина олеумом при высокой температуре получается смесь 6-хлор-2- и 7-хлор-1-нафталинсульфокислот.

Нитрование

Нитрование имеет большое значение в химии нафталина как первая стадия получения α- (но не β-) нафтиламина и как промежуточная стадия в производстве нафтиламин- и аминонафтолсульфокислот, которые применяются в производстве красителей. Нитрование нафталинсульфокислот, нафтолов и других производных нафталина рассматривается в соответствующих главах, здесь же приводится общий обзор. При нитровании гомологов нафталина нитрогруппа может вступать в боковую цепь или в ядро; однако в химии нафталина практическое значение имеет, только введение нитрогруппы в ядро (путем замещения атома водорода, или иногда сульфогруппы, или другого заместителя).

Нитрование нафталина и выделение α -нитронафталина впервые было описано Лораном³¹ еще в 1835 г., но исследования по выяснению механизма реакции продолжают до настоящего времени.

Механизм реакции. В начале настоящего столетия Мартинсен³² установил, что нитрование ароматических соединений азотной кислотой в серной кислоте является реакцией второго порядка:

$$\text{скорость реакции} = K_2[\text{ArH}] \cdot [\text{HNO}_3]$$

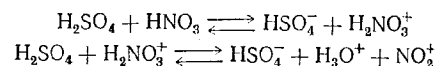
Это было подтверждено другими исследователями. Однако Бенфолд и Ингольд³³ установили, что нитрование в органических растворителях с постоянным избытком HNO_3 является реакцией нулевого порядка. Это означает, что скорость реакции не зависит от концентрации ароматического соединения. Это верно только для легко нитрующихся соединений, например для толуола или нафталина. В других случаях скорость нитрования в органических растворителях прямо пропорциональна концентрации органического соединения:

$$\text{скорость реакции} = K_1[\text{ArH}], \text{ т. к. } [\text{HNO}_3] = \text{const}$$

На основании этих данных Хьюз, Ингольд и Рид³⁴ приходят к заключению, что азотная кислота подвергается гетеролизу, образуя ион нитрония (эффективное нитрующее начало), и если присутствует легко нитрующееся соединение, то стадия образования иона нитрония определяет скорость реакции:

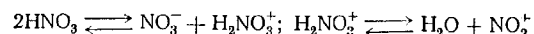


Присутствие более сильной кислоты, чем HNO_3 , повышает скорость гетеролиза



чем и объясняется эффективность применения нитрующей смеси.

В нейтральных органических жидкостях только вторая молекула азотной кислоты может дать необходимый ион NO_2^+ :

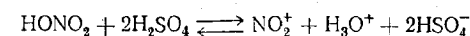


Затем происходит нитрование молекул органического соединения, которое, как и сульфирование, является реакцией электрофильного замещения (см. стр. 59). Однако в отличие от сульфирования нитрование не является обратимой реакцией. Объяснение этого различия предложили Бэдли, Холт и Кеннер³⁵. Они считают, что отрицательный заряд аниона $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$ облегчает атаку его протоном с последующим отщеплением

SO_3 . Нитрогруппа, вошедшая в ядро при нитровании, нейтральна, и поэтому реакция необратима*.

Нитрующие агенты. Нитрование редко производят только одной азотной кислотой. По мере протекания реакции образуется вода, которая все более разбавляет оставшуюся азотную кислоту. Даже при применении 100%-ного избытка азотной кислоты, взятой в виде 90%-ного водного раствора, концентрация кислоты, оставшейся после введения одной нитрогруппы в молекулу углеводорода, составляет только 66%. Известно, что реакция нитрования прекращается, когда концентрация кислоты падает до 40–50%. Это происходит, вероятно, потому, что HNO_3 не образует больше ионов NO_2^+ , а диссоциирует главным образом на ионы H^+ и NO_3^- . Недостатком является также повышенное окислительное действие разбавленной азотной кислоты, которое часто приводит к нежелательным побочным реакциям. Кроме того, регенерация отработанной кислоты обходится дорого.

Наиболее обычным методом нитрования соединений нафталинового ряда и вообще ароматических соединений является нитрование смесью азотной и серной кислот (*нитрующая смесь*). Серная кислота не только связывает образующуюся воду; гораздо важнее то, что она поставляет протоны, необходимые для образования нитроний-ионов (NO_2^+). В целом реакция выражается уравнением:



Концентрация применяемой нитрующей смеси зависит от того, какое соединение нитруется и сколько нитрогрупп необходимо ввести в соединение; она изменяется от смеси азотной кислоты (20%), воды (20%) и серной кислоты (60%) до смеси азотной кислоты (55%) с количеством олеума, по содержанию SO_3 эквивалентным 48% концентрированной серной кислоте. Можно сказать, что в такой смеси содержится «отрицательное количество» воды. Обычно на химических заводах, на которых производят нитрование, всегда имеется в запасе ряд нитрующих смесей; при отсутствии нужной нитрующей смеси она готовится смешением уже имеющихся. Смешение следует проводить медленно при хорошем размешивании и

* Общепринятое представление о природе нитрующих смесей и обоснование присутствия в них нитроний-катиона дано до исследований западных ученых А. И. Титовым. Им показано, что нитрование ароматических соединений — ионно-комплексный процесс; обзор работ А. И. Титова изложен в его обзорных статьях «Успехи химии» 21, 881, 1952 года и *Tetrahedron*, 19, 557, 1963 г.

охлаждении, чтобы не образовалась нитрозилсерная кислота. Часто определяют в нитрующей смеси содержание собственно азотной кислоты (за вычетом нитрозилсерной кислоты), чтобы убедиться в наличии избытка ее (обычно 10—20%) в начале нитрования. Оптимальное содержание воды при нитровании того или иного соединения обычно устанавливают экспериментально и процесс ведут таким образом, чтобы ее содержание в конце реакции соответствовало установленной величине.

Серная кислота не только является донором протонов; вследствие большой теплоемкости она снимает тепло реакции, благодаря чему уменьшается возможность выброса реакционной массы и даже взрыва. Кроме того, серная кислота обычно служит растворителем органического реагента. Большой избыток часто приводит к защите первичной аминогруппы в такой степени, что нитрование протекает без побочных реакций. Однако при этом нарушается ориентирующее влияние аминогруппы. Так, при нитровании α -нафтиламина при температуре ниже 0°C были получены 5- и 8-нитропроизводные α -нафтиламина (см. «Нафтиламины», глава VII).

В процессе нитрования необходимо обеспечить хорошее перемешивание во избежание перегрева и даже взрыва. Обычно, в целях безопасности, нитрование проводят путем медленного прибавления нитрующей смеси к раствору ароматического соединения в концентрированной серной кислоте при размешивании и охлаждении.

Видоизменением нитрования нитрующей смесью является применение нитрата калия и серной кислоты. Преимуществом этого способа является возможность вводить в реакцию безводную азотную кислоту, недостатком — не очень хорошая растворимость соли в серной кислоте при низких температурах.

Следует избегать применения нитрующих смесей при нитровании легко гидролизующихся соединений, например ацилированных аминов, а также при нитровании аминсоединений, если желательно сохранить ориентирующее влияние аминогруппы. В таких случаях нитрование часто осуществляется путем медленного прибавления концентрированной азотной кислоты к раствору или суспензии ароматического соединения в органической среде, например в ледяной уксусной кислоте, нитробензоле или дихлорбензоле.

Другие нитрующие агенты применяются реже. К ним относятся: 1) ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, который получается обработкой уксусного ангидрида азотным ангидридом (ацетилнитрат, так же как и бензонитрат, чрезвычайно взрывоопасен; его следует применять только в виде разбавленных растворов в ледяной уксусной кислоте, уксусном ангидриде или четыреххлористом углеороде); 2) четырехокись азота (N_2O_4), особенно в серной кислоте; 3) этилнитрат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$) в серной кислоте.

Нитрование смесями серной и азотной кислот. Типичным примером применения реакции нитрования в технике является производство α -нитронафталина. Ниже описан процесс, применявшийся на заводе «И. Г.» в Леверкузене³⁶, основанный на способе Витта³⁷:

В отработанную кислоту от предыдущей операции (2500 л), находящуюся в литом чугунном нитраторе емкостью 7000 л, загружают при размешивании нафталин (1100 кг): при этом температура, равная в начале загрузки 50—55°C, снижается до 40—43°C. Затем в течение трех часов приливают 800 л нитрующей смеси (33% азотной кислоты, 47,5% серной кислоты, 19,5% воды); при этом температура повышается до 45°C. Далее снова загружают нафталин (200 кг), потом нитрующую смесь (200 л) и повторяют это три раза. Затем загружают остаток нафталина (300 кг) и последнюю часть нитрующей смеси (450 л). Всего загружают 2200 кг нафталина и 2050 л (3300 кг) нитрующей смеси. Загрузка продолжается около 8 ч; кислоту приливают непрерывно, прекращая ее подачу только на время загрузки очередной порции нафталина. К концу загрузки температура повышается до 55°C. После размешивания в течение 30 мин проба нитронафталина должна плавиться при температуре не ниже 51°C и не должна иметь запаха нафталина. Реакционную массу перекачивают в литой чугунный аппарат для отстаивания. При этом трубу для перекачивания устанавливают на таком уровне, чтобы 2500 л кислоты осталось для следующей операции. В аппарате для отстаивания реакционная масса разделяется на 2 слоя. Отработанную кислоту, содержащую 63% H_2SO_4 , передают на установку для регенерации. Расплавленный нитронафталин гранулируют путем перекачивания в холодную воду при размешивании. Разбавленную кислоту сливают через трубу, снабженную сеткой. Затем гранулы промывают в этом же аппарате сначала водой, потом разбавленным раствором соды. Нитронафталин снова расплавляют и продолжают промывку. Затем жидкий продукт перекачивают в сушильный аппарат, где его нагревают при 95—105°C в течение 4 ч. α -Нитронафталин имеет температуру застывания 52—52,5°C и содержит не более 0,3% динитронафталинов. Выход составляет 2920 кг или 98% от теоретического. (Продукт, по-видимому, содержит 4—5% β -нитронафталина³⁸, см. стр. 195).

Нитрование нафталина. В ряду нафталина нитрование аналогично сульфированию при низкой температуре. Оно отличается от сульфирования только необратимостью процесса, а также возможностью вступления нитрогрупп при дальнейшем нитровании в соседние и в *peri*-положения друг к другу. Сопоставляя реакции сульфирования и нитрования, Ходжсон и Уорд³⁸ указали на следующую аналогию этих реакций:

1) В отсутствие других заместителей в ядро нафталина можно ввести не более четырех нитро- и сульфогрупп.

2) Нитро- и сульфогруппы по отдельности или совместно оказывают очень сходное влияние на дальнейшее нитрование.

3) Реакция сульфирования нитропроизводных нафталина и нитрования соответствующих нафталинсульфокис-

лот при низких температурах в основном аналогичны. (При высоких температурах происходит миграция сульфогрупп.)

При нитровании нафталина получается α -нитронафталин с примесью 4—5% β -изомера. При дальнейшем нитровании образуются 1,8- и 1,5-динитронафталины в отношении примерно 2:1, затем 1,2,5-, 1,3,5-, 1,5,8- и 1,3,8-тринитронафталины. В то время как прямым сульфированием можно получить только одну тетрасульфоокислоту нафталина, реакция нитрования гораздо менее ограничена, и при нитровании α -нитронафталина получают 4 продукта, а именно: 1,2,5,8-, 1,3,5,8-, 1,4,5,8- и 1,3,6,8-тетранитронафталины. Другие нитропроизводные нафталина были получены из нитропроизводных тетралина дегидрированием и из нитропроизводных нафтиламинов дезаминированием.

Нитрование нафтолов. Как и следовало ожидать, оксигруппа α -нафтола направляет нитрогруппы в положения 2 и 4 и активует ядро в такой степени, что всегда образуется некоторое количество 2,4-динитро-1-нафтола. Для получения 2-нитро- и 4-нитро-1-нафтолов в чистом виде применяют специальные методы. При нитровании 2,4-динитро-1-нафтола нитрующей смесью на холоду получается смесь 2,4,5- и 2,4,7-тринитропроизводных.

Нитрование β -нафтола на холоду в присутствии азотной кислоты ртути приводит к образованию 1-нитро-2-нафтола с хорошим выходом. Смесь 5- и 8-нитропроизводных была получена при нитровании *m*-нитрофенилсульфонилпроизводного β -нафтола. Прямое нитрование применялось для получения 1,5-динитро- и 1,6-динитро-2-нафтолов.

Нитрование нафтиламинов. α -Нафтиламин не удается пронитровать при обычной температуре без некоторого разложения. При нитровании азотной кислотой в большом избытке серной кислоты при температуре ниже 0°C образуются главным образом 5- и 8-нитропроизводные, так как аминогруппа, в этих условиях оказывает не активирующее, а дезактивирующее действие. При нитровании ацетилпроизводного, растворенного в уксусной кислоте, активирующее действие аминогруппы сохраняется и, поскольку она является орто-пара-ориентантом, получают 2-нитро и 4-нитро-1-нафтиламины. При защите аминогруппы фталевым ангидридом нитрогруппа вступает в положение 8. Наиболее обычным из динитронафтиламинов является 2,4,1-изомер.

При нитровании β -нафтиламина в серной кислоте получают 5-нитро- и 8-нитро-2-нафтиламины, так как положительно заряженная группа NH^+ дезактивирует ядро, с которым

она связана. Однако ацильные производные β -нафтиламина в уксусной кислоте нитруются сначала в положение 1; вторая нитрогруппа вступает обычно в положение 5 или 8, а в некоторых случаях в положение 6.

Нитрование нафталисульфоокислот. Нитрование моно-, ди- и трисульфокислот нафталина имеет большое техническое значение как важнейший способ производства нафтиламинсульфоокислот. Нафталин- α -сульфоокислота при обработке азотной кислотой образует 8-нитронафталин-1-сульфоокислоту с примесью 5-нитропроизводного. При нитровании нафталин- β -сульфоокислоты нитрующей смесью на холоду получают 5-нитронафталин- и 8-нитронафталин-2-сульфоокислоты примерно в равных количествах. Нитрование при температуре ниже 10°C приводит к образованию смеси 4,8- и 4,5-динитронафталин-2-сульфоокислот.

Нитрование нафталинди- и нафталинтрисульфокислот рассматривается в главе VI.

Нитрование хлорнафталинов. Нитрование α -хлорнафталина на холоду приводит к получению в качестве главного продукта 1-хлор-4-нитронафталина; образуются также некоторые количества 5- и 8-нитропроизводных. 7-Хлор-1-нитронафталин получают из β -хлорнафталина.

Нитрование метилнафталинов. Основным продуктом нитрования α -метилнафталина в уксусной кислоте при 0°C является 4-нитропроизводное. Дальнейшее нитрование приводит к получению смеси динитросоединений, в которой преобладает 4,5-динитро-1-метилнафталин. При нитровании β -метилнафталина получается в основном 1-нитро-2-метилнафталин, а при дальнейшем нитровании смесь 1,8- и 1,5-динитро-2-метилнафталинов.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Реакция Бухера

- Н. Дрейк, Органические реакции, Сборник 1, Издательство, 1948, стр. 133—162.
 Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie, 2nd ed., Leipzig (1914), pp. 188—204, 211.

Щелочное плавление

- Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957, стр. 83—84.
 Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 3rd ed., Munich-Berlin (1953), Alkalischmelze.
 Л. Физер и М. Физер, Органическая химия, Издательство, 1949, стр. 524.
 Wichehaus, Sulfieren, Alkalischmelzen der Sulfosäuren, Esterifizieren, Leipzig (1911), pp. 93—102.

Lloyd, Hamner, Hydrolysis in Groggins (Ed.), Unit Processes in Organic Synthesis, 4th ed., London (1953), pp. 691—5.

Сульфирование

Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957, стр. 77—80, 163—164, 167—202.

С. М. Сьютер, А. В. Вестон, Органические реакции, Сборник 3, Издательство, 1951, стр. 140—189.

Rodd, et al., Naphthalene, in Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., Vol. VIII, London (1947).

Groggins, Sulphonation, in Groggins (Ed.), Unit Processes in Organic Synthesis, 4th ed., London (1953).

Нитрование

Groggins, Nitration, in Groggins (Ed.), Unit Processes in Organic Synthesis, 4th ed., London (1953).

Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957.

Kirk, Othmer (Ed.), Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 9, Nitration, New York (1952).

24. Герм. пат. 79028 (1894); 81281, 81333, 81484 (1895); 91201 (1897) (Frdl., 4, 147, 149, 150, 93, 148).

25. В. В. Козлов, Ю. П. Одинцов, ЖПХ, 1944, 17, 219.

26. Faraday, Annalen der Physik, 1826, 7, 104.

27. Merz, Z. für Chem., 1868, 394; Merz, Weith, Ber., 1870, 3, 196.

28. Price, Chemical Reviews, 1941, 29, 37.

29. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1946, 16, 1060—1064.

30. Armstrong, Wypne, Ber., 1892, 25, 226; 1899, 32, 1136, 3186; Ann., 1908, 361, 170.

31. Laurent, Ann. chim. phys., 1835, [iii] 59, 376; cf. Lautemann, Aguiar, Bull. soc. chim., 1865, [iii] 3, 261.

32. Martinsen, Z. phys. Chem., 1904, 50, 385; 1907, 59, 605.

33. Benfold, Ingold, J. Chem. Soc., 1938, 929.

34. Hughes, Ingold, Reed, Nature, 1946, 158, 448—449.

35. Baddeley, Holt, Kenner, Nature, 1944, 154, 361.

36. B. I. O. S. Final Report 1143.

37. Witt, Chemisches Industrie, 1887, 10, 215.

38. Hodgson, Ward, J. Soc. Dyers & Colourists, 1947, 63, 177.

39. В. Н. Уфимцев, ДАН СССР, 1948, 60, 239.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Lepetit, pli cacheté No. 888 (1896) to Bayer & Co.; Bull. soc. ind. Mulhouse, 1903, 73, 326.

2. Bucherer, J. pr. Chem., 1904 [ii] 69, 49.

3. Н. Н. Ворожцов, ЖРФХО, 1915, 47, 1669.

4. Fuchs, Stix, Ber., 1922, 55, 658.

5. Cowdrey, Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1946, 1036—1041; Cowdrey, J. Chem. Soc., 1946, 1041—1044, 1044—1045, 1046—1050.

6. Prahl, Raschig, Ann., 1926, 448, 265.

7. Bucherer, Stohmann, J. pr. Chem., 1905, [ii] 71, 441; герм. пат. 114974 (1900) (Frdl., 6, 198).

8. Bucherer, J. pr. Chem., 1904, [ii] 70, 345.

9. Bucherer, Stohmann, J. pr. Chem., 1905, [ii] 71, 433.

10. Пат. США 2059466 (1936).

11. Bucherer, Schmidt, J. pr. Chem., 1909, [ii] 79, 369.

12. Franzen, J. pr. Chem., 1907, [ii] 76, 205.

13. B. I. O. S. Final Report 1152, p. 60.

14. Пат. США 1580714 (1926).

15. Wurtz, Compt. rend., 1867, 64, 749; Kekulé, ibid., 752; Dusart, ibid., 759.

16. Shozo Yura, Tadao Matsui, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1944, 47, 817.

17. Limpricht, Ann., 1875, 177, 72.

18. Н. Н. Ворожцов, ПОХ, 1939, 6, 293; Изв. АН СССР, Сер. хим., 1940, 107.

19. Makolkin, Acta Physiocochemica U. R. S. S., 1942, 16, 88.

20. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, 1899, 4, 510.

21. B. I. O. S. Final Report 1152, p. 105.

22. B. I. O. S. Final Report 1152, p. 8.

23. Lemberg, Ber., 1929, 62B, 592.

ГЛАВА III

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОКРАСИТЕЛИ

Введение

Открытие в конце прошлого столетия того факта, что с помощью реакций диазотирования и сочетания можно получать ценные красители, явилось основной причиной синтеза и исследования большого числа соединений нафталина, которые иначе могли бы остаться неизвестными даже и в настоящее время. Тысячи тонн amino-, окси- и сульфопроизводных нафталина производятся теперь ежегодно, и преобладающее количество их предназначается для применения в качестве полупродуктов для красителей. Нафталинсульфокислоты превращают в нафтолы и нафтолсульфокислоты — ценные азосоставляющие для азокрасителей. Нафтиламины диазотируют и сочетают с различными азосоставляющими, которые могут принадлежать также и к бензольному ряду. Сами по себе нафтиламины тоже применяются в качестве азосоставляющих.

Диазосоединения широко используются в различных синтезах, так как диазогруппа легко вступает в разнообразные реакции. Ввиду невозможности рассматривать диазосоединения нафталина в отрыве от других диазосоединений, в этой главе приводится краткий общий обзор диазосоединений, из которого можно получить ясное представление о роли диазосоединений нафталинового ряда.

Азосоединения характеризуются группой $—N_2—$ и имеют строение $RN=NR'$, где R и R' обозначают арильные или алкильные группы.

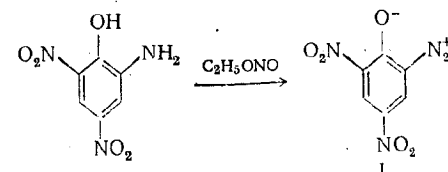
Подробно изучены только диарилазосоединения; все они окрашены и многие являются ценными красителями.

Группа $—N_2—$ присутствует также и в диазосоединениях, но в этом случае только одна связь насыщена атомом углерода, другая связь либо ионная (электровалентная), как в $C_{10}H_7N_2^+ Cl^-$ (хлористый нафталиндиазоний), либо ковалентная, связывающая группу $—N_2—$ с атомом кислорода, азота или серы, как в диазоксидах, диазaminaх (триазенах), диазосульфонатах.

Промежуточное положение между азо- и диазосоединениями занимают диазоцианиды, например $C_{10}H_7N_2CN$, которые окрашены и в которых группа $—N_2—$ связана с двумя атомами углерода. Однако эти соединения обычно относят к диазосоединениям. Более подробно этот вопрос изложен в книге Саундерса (см. Общую литературу, а).

Диазотирование

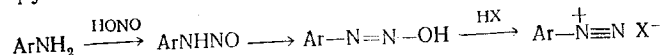
История. Впервые диазосоединение было получено Гриссом в 1858 г. (в Марбурге). К этому времени уже было известно, что первичные ароматические амины можно превращать в соответствующие фенолы действием теплого водного раствора азотистой кислоты. Грисс, с целью получения диоксинитробензола замещением аминогруппы на оксигруппу, видоизменил методику; он пропускал окислы азота в *холодный спиртовой* раствор пикраминной кислоты (2-амино-4,6-динитрофенола) и вместо ожидаемого диоксинитробензола получил нерастворимый в спирте 4,6-динитробензол-2,1-дiazоксид¹ (I):



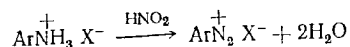
Грисс считал, что второй атом азота заместил атом водорода, связанный с ядром, и поэтому он назвал новое соединение диазодинитрофенолом. Позднее² он получил диазоаминосоединения, пропуская окислы азота в нейтральные спиртовые растворы более простых ариламинов (анилин и др.), не содержащих заместителей кислотного характера и потому не способных к образованию диазоксидов. Грисс был также первым исследователем, описавшим моноазосоединение — *n*-оксиазобензол $HO-C_6H_4-N=NC_6H_5$, который образовывался в результате сочетания диазобензола с фенолом, получившимся вследствие разложения диазосоединения в нейтральном водном растворе³. Однако первая классическая реакция сочетания была осуществлена в 1870 г. Кекуле и Хидеом⁴, которые путем взаимодействия диазобензола с раствором фенола в едком натре получили *n*-оксиазобензол, идентичный продукту Грисса.

Механизм и кинетика. Предложены следующие схемы механизма реакции диазотирования первичных ариламинов. Со-

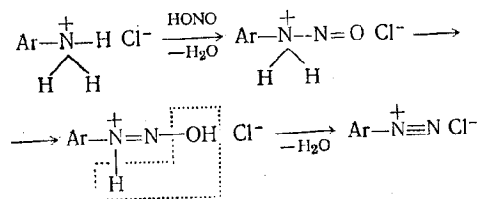
гласно одной из них⁵, недиссоциированная азотистая кислота реагирует со свободным основанием:



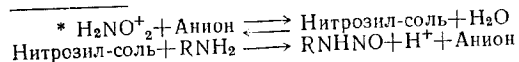
Согласно другой⁶, ариламмониевый катион диссоциированной соли амина реагирует с азотистой кислотой без образования каких-либо промежуточных соединений:



По третьей схеме⁷, предполагается взаимодействие ариламмониевого катиона с азотистой кислотой с образованием нитро-аминна, последующая перегруппировка и дегидратация:

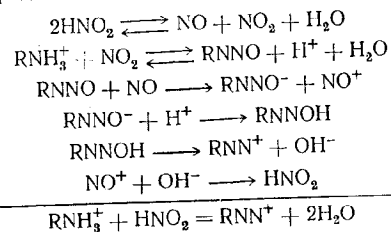


По четвертой схеме¹⁵⁷, свободный амин нитрозируется N_2O_3 , H_2NO_2^+ или нитрозил-солями* до ArNHNO , который затем перегруппировывается в $\text{ArN}=\text{NOH}$ и диссоциирует на ArN_2^+ и OH^- . Согласно пятой схеме¹⁵⁸, две молекулы HNO_2 разлагаются на NO , NO_2 и H_2O ; ArNH_3^+ реагирует с NO_2 , образуя ArNNO , который восстанавливается под действием NO до ArNNOH , способного диссоциировать**.



Прим. ред.

** По Абель [Monatsh., 83, 1103 (1952)] окислительно-восстановительный процесс проходит ряд стадий:



Прим. ред.

До сих пор еще не удалось установить окончательно, какой из этих механизмов правилен.

Реакция диазотирования является реакцией второго порядка и константа в уравнении

$$K = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{t}$$

для анилина равна 0,036. Скорость реакции увеличивается при наличии электроотрицательных заместителей в орто- и, в меньшей степени, в пара- и мета-положениях; при этом влияние заместителей возрастает в ряду: Cl , COOH , SO_3H , NO_2 . Однако в результате введения электроотрицательного заместителя основность амина уменьшается, концентрация его соли падает и скорость диазотирования соответственно снижается. Этого можно избежать, вводя избыток кислоты. Скорость диазотирования зависит от природы применяемой кислоты: скорость диазотирования в присутствии HBr больше, а в присутствии HNO_3 , H_2SO_4 и нафталин-1,5-дисульфокислоты меньше, чем в случае HCl .

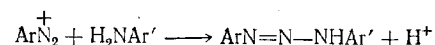
Техника диазотирования. Самым подходящим растворителем для проведения реакций диазотирования является вода. Часто диазотируют тонкую суспензию соли амина, полученную, например, растворением амина в горячей разбавленной кислоте с последующим охлаждением и добавлением остального количества кислоты при перемешивании; при этом по мере течения реакции соль амина переходит в раствор. Спирт применяется в качестве растворителя лишь тогда, когда нужно выделить соль диазония, что практикуется редко; в этом случае ее осаждают эфиром. Сульфаты диазониев могут быть выделены также путем последующего осаждения диоксаном¹⁵⁶. Слабоосновные амины часто диазотируют в среде серной или уксусной кислот.

Обычно в реакционной смеси содержится от 0,5 до 1,0 M амина и тогда реакция заканчивается приблизительно за 15 мин. Температуру при диазотировании поддерживают в выбранных пределах, например, добавлением дробленого льда. Хотя сами соли диазония являются эндотермическими соединениями⁹, однако охлаждение при диазотировании необходимо из-за положительной теплоты образования хлористого натрия и воды, выделяющихся при взаимодействии амина с HCl и NaNO_2 ¹⁰.

Температура при диазотировании должна быть настолько низкой, чтобы продукт реакции не разлагался. При 0°C диазотированный анилин разлагается со скоростью 1% за 211 мин; для α -нафтиламина соответствующая температура составляет 4°C , а для β -нафтиламина 7°C ¹¹. Нафтиламины чаще всего

диазотируют при 10—12°C. Амины, содержащие электроотрицательные заместители, дают более стойкие diaзониевые соли; так, например, соответствующая температура для *o*-нитроанилина равна 58°C, а при 0°C его diaзониевая соль разлагается со скоростью 1% за 3820 суток¹¹. Чем устойчивее diaзотированный амин, тем выше может быть температура при diaзотировании.

Для образования соли амина требуется один моль минеральной кислоты; другой моль кислоты нужен для выделения свободной азотистой кислоты из нитрита натрия. Кроме того, желателен избыток кислоты для предотвращения образования diaзо-аминосоединений в результате взаимодействия diaзосоединения с недiazотированным амином:



Избыток кислоты нужен также для подавления гидролитической диссоциации соли амина и уменьшения ионизации азотистой кислоты (нитрит-ионы в реакцию не вступают). Поэтому обычно применяют около 2,5 моль минеральной кислоты, а в случае аминов низкой основности ее желательно брать еще больше. Органические кислоты, например уксусная, для данной цели не годятся, так как для полного образования соли требуется очень большой избыток кислоты.

При diaзотировании в производственных условиях избегают контакта с металлами, кроме свинца, и применяют деревянные чаны или эмалированные аппараты.

Процесс diaзотирования считается законченным, когда при пробе на подкрахмальную бумажку на ней остается не исчезающее синее пятно. Так как синее окрашивание дают и сильные кислоты, то для безошибочного определения конца реакции требуется некоторый навык. Менее чувствительным индикатором, но не обладающим этим недостатком, является солянокислый 4,4'-диаминодифенилметансульфон (солянокислый 3,7-диаминотиаксантен-5,5-диоксид), применявшийся на заводе фирмы «И. Г.» в Хехсте¹².

В тех случаях, когда за diaзотированием должно последовать сочетание в кислой среде с легко нитрозирующимся соединением, следует избегать избытка азотистой кислоты. Последний может быть устранен прибавлением мочевины или, лучше, сульфаминовой кислоты.

Примеры diaзотирования. Методы, применяемые для различных типов производных нафтиламина, иллюстрируются следующими примерами из лабораторной и производственной практики.

Незамещенные нафтиламины

На заводе фирмы «И. Г.» в Хехсте в производстве азо-пигмента аутол красного РЛП (Autolrot RLP) применялся следующий метод¹²:

α -Нафтиламин (215 кг) размешивают в течение ночи с соляной кислотой (5 н.; 405 л) и водой (2000 л) в деревянном чане. Прибавляют лед (2000 кг) и соляную кислоту (5 н., 495 л); солянокислый нафтиламин осаждают в мелкодисперсном виде прибавлением соли (300 кг). Его diaзотируют быстрым прибавлением под слой жидкости нитрита натрия (40%-ный: 190 л). После часового размешивания при 0°C реакционная масса должна еще давать положительную реакцию на диаминодифенилметансульфон. Прибавляют кизельгур (10 кг) и фильтруют раствор diaзосоединения (объем 9000 л) непосредственно перед сочетанием.

Твердые соли α - и β -нафталиндiazониев были выделены¹³ при diaзотировании солей соответствующих нафтиламинов в среде этилового спирта алкилнитритом с последующим осаждением эфиром.

Незамещенные нафталиндiazониевые соли очень хорошо растворимы в воде, при этом хлориды более растворимы, чем сульфаты или нитраты. Они являются солями сильных оснований и поэтому в водном растворе сильно диссоциированы. Реакции diaзониевых солей рассматриваются вместе с реакциями diaзосоединений несколько ниже в данной главе.

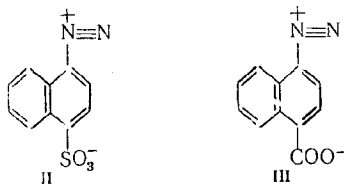
Нафтиламинсульфо- и нафтиламинкарбоновые кислоты

Нафтиламинмоносульфокислоты трудно растворимы в воде, так же как и получаемые из них diaзониевые соли. Тем не менее они часто diaзотируются обычным методом, описанным выше; тонкую суспензию готовят, например, путем прибавления раствора сульфоната натрия к минеральной кислоте при размешивании¹⁴. Однако может быть применен и обратный способ, по которому нитрит прибавляют к раствору сульфоната натрия, и полученную смесь вливают в охлажденную кислоту. Diaзотирование происходит немедленно и выделяется сульфонат diaзония. В случае очень плохо растворимых сульфокислот, например аминоазосульфокислот, когда образующийся сульфонат diaзония трудно растворим, Фирц-Давид¹⁵ рекомендует применять значительный избыток нитрита и прибавлять часть нитрита к кислоте заранее. Избыточная азотистая кислота удаляется при фильтровании нерастворимого продукта.

Аминонафтольные кислоты обладают более основным характером, чем аминокислоты, и могут образовывать соли с

минеральными кислотами. Их диазотирование не представляет никаких затруднений.

Продукты диазотирования в этих случаях представляют собой биполярные ионы (цвиттерионы) (II) и (III):



Минеральная кислота нужна лишь для выделения азотистой кислоты в свободном состоянии и для подавления побочных реакций. Поэтому в этих случаях берут только около 1,5 моль минеральной кислоты.

Сульфонаты и карбоксилаты диазониев менее растворимы, чем незамещенные диазониевые соли, и многие из них в сухом состоянии взрывоопасны.

Полисульфокислоты нафтиламинов растворимы в разбавленной кислоте. Их можно диазотировать прямым методом.

Нитро- и хлорнафтиламины

При введении в ядро электроотрицательных групп основность аминогруппы понижается и образующийся замещенный нафтил-амин нерастворим в разбавленных кислотах. Когда в ядре имеется только один атом галоида или нитрогруппа, для образования соли достаточно увеличить количество соляной кислоты и, если это необходимо, применить нагревание. Охлажденный раствор или суспензию соли амина обрабатывают затем раствором нитрита, как обычно.

Амины с еще более пониженной основностью, такие, как 2,4-динитро-1-нафтиламин, следует диазотировать в еще более сильных кислотах; наиболее широко принятым методом для таких соединений является растворение их в концентрированной серной кислоте. Диазотирование считается законченным, когда при добавлении капли раствора в воду не происходит выделения неизмененного свободного основания. По окончании диазотирования реакционную массу разбавляют, выливая ее в смесь льда и воды. Возможным осложнением при применении этого метода является элиминирование нитрогруппы или атома

хлора (находящихся в орто-положении к аминогруппе), приводящее к образованию диазоксида¹⁶ (см. стр. 87). Поэтому Ходжсон и Бертвелл¹⁷ разработали метод, при котором устраняется контакт сульфата динитронафталиндиазония с водой.

Тонко измельченный 2,4-динитро-1-нафтиламин растворяют при энергичном перемешивании в серной кислоте (90 мл, плотность 1,84 г/см³) при температуре ниже 10°C и обрабатывают раствором нитрита натрия (7,5 г) в серной кислоте (35 мл). Раствор дазосоединения при перемешивании вливают в ледяную уксусную кислоту. (Этот раствор применяют для получения 1,3-динитронафталина путем обработки закисью меди для удаления диазогруппы.)

Метод с применением нитрозилсерной кислоты не следует употреблять в тех случаях, когда можно провести диазотирование обычным способом. Если α-нафтиламин растворяют в нитрозилсерной кислоте, дазосоединение получается только при условии, что раствор сразу разбавляют водой; иначе образуется 4-нитрозо-1-нафтиламин¹⁸.

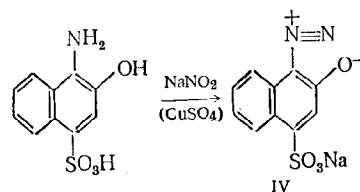
Хлор- и нитронафталиндиазониевые соли обладают исключительной стойкостью в растворе. Поэтому их можно получать при несколько более высокой температуре, чем это практикуется для незамещенных нафтиламинов.

Аминонафтолы

1,2-, 2,1- и 1,4-Аминонафтолы легко окисляются азотистой кислотой до 1,2- или 1,4-нафтохинонов и поэтому для их диазотирования были разработаны специальные методы. Одно из соединений этой группы — 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота имеет особенно большое значение в качестве составляющей хромсодержащих красителей, и поэтому способы его диазотирования в начале текущего столетия были предметом многих патентов¹⁹. Универсальным методом в настоящее время является диазотирование этой аминонафтолсульфокислоты в присутствии сульфата меди²⁰ без минеральной кислоты. Ниже приводится типичный производственный способ диазотирования²¹ (способ фирмы «И. Г.» см. стр. 423):

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (108 кг) размешивают с 453 л воды при 20°C и прибавляют раствор кристаллического сульфата меди (0,9 кг и 9 л воды). Вливают раствор нитрита натрия (30%-ный; 104,3 кг); при этом температура повышается до 35°C. После размешивания в течение 15 мин желтоватокоричневый раствор фильтруют; в случае необходимости выделяют диазоксид в виде натриевой соли прибавлением хлористого натрия (136 кг) или в виде свободной кислоты прибавлением 30%-ной соляной кислоты (68 кг).

Непосредственным продуктом диазотирования является натриевая соль нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоты (IV):

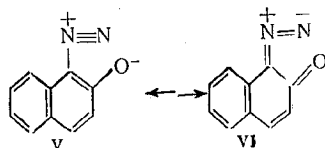


Требуемая для диазотирования азотистая кислота образуется в результате взаимодействия свободной с сульфокислоты с нитритом натрия. Анион минеральной кислоты здесь не нужен, так как и сульфогруппа и гидроксил способны нейтрализовать положительный заряд диазогруппы. (Считается, что нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислота находится преимущественно или даже полностью в форме диазоксида.) К тому же диазоксиды не вступают в такие нежелательные реакции, как сочетание между собой.

Диазоксиды отличаются от простых диазониевых солей своей относительной химической стойкостью. Так, например, нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоту можно нитровать и бромировать (стр. 424). Она медленно сочетается в обычных условиях и даже может быть подвергнута сушке (приблизительно при 50 °C) в значительном количестве.

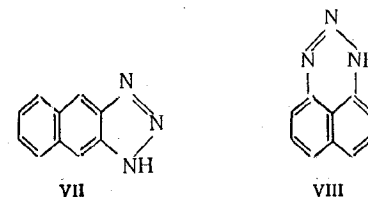
Диазоксиды всегда получают при диазотировании 1,2- и 2,1-аминонафтолов, а также 1,4-аминонафтолов, не содержащих сульфогруппы в положении 2. Они образуются иногда в тех случаях, когда в орто-положении к диазогруппе находится электроотрицательный заместитель или алкоксигруппа. Когда стабилизирующее влияние сильной кислоты устранено, например при разбавлении водой, соседняя группа замещается гидроксидом и образуется стойкий диазоксид (стр. 87).

По мнению Н. В. Сиджвика²², представление о резонансе структур (V) и (VI) может объяснить относительную стойкость диазоксида:



Нафтилендиамины

Диазотирование одной или обеих аминогрупп в нафтилендиаминах за редкими исключениями не удается провести непосредственно. Когда две аминогруппы находятся в соседних или пери-положениях, то одна из них, будучи продиазотирована, немедленно реагирует со свободной аминогруппой, образуя соответственно триазол (VII) или триазин (VIII)²³:



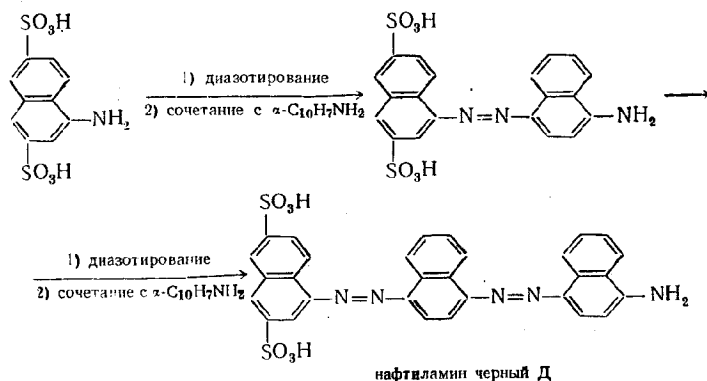
Реакции этого типа подавляются при высокой концентрации кислоты и избытке азотистой кислоты. Ходжсон и Уайтхерст²⁴ недавно с успехом превратили 1,8-нафтилендиамин в бисдазозоединение путем прибавления нитрозилсерной кислоты к раствору диамина в ледяной уксусной кислоте (см. ниже диазотирование *o*-аминоазозоединений). Другой метод, успешно примененный значительно раньше для этого диамина, описан ниже (стр. 91). Даже в тех случаях, когда аминогруппы находятся не в соседних положениях, но в одном и том же кольце, получение бисдазозоединения затруднено из-за тенденции к окислению. 1,4-Нафтилендиамин окисляется азотистой кислотой в 1,4-нафтохинон, и хотя Ходжсон и Эллиотт²⁵ получили бисдазозониевую соль 2-хлор-1,4-нафтилендиамина, она немедленно сочеталась с непрореагировавшим диамином, что сопровождалось элиминированием атома хлора. Бисдазопроизводные 1,4-диамина могут быть получены из моноацилдиамина двукратным диазотированием с промежуточным гидролизом²⁶.

Гетеронуклеарные диамины, кроме 1,8-изомера, диазотируются легче. Так, 2,7-нафтилендиамин при диазотировании его в виде бромгидрата в спиртовом растворе алкилнитритом дает бромид 7-амино-2-нафталиндиазидия²⁷, тогда как тот же диамин при обработке нитрозилсерной кислотой дает бисдазозониевую соль²⁸. 1,5-Нафтилендиамин²⁹ и 1,5-, 1,6- и 1,7-нафтилендиамин-сульфокислоты³⁰ можно бисдазотировать прямым методом.

Аминоазозоединения

В производстве дисазокрасителей часто приходится диазотировать аминоазозоединение, получающееся в результате сочетания диазотированного амина со второй молекулой того же

самого амина или с другим амином. Основность аминоксоединения обычно ниже основности соответствующего амина, и для его диазотирования могут требоваться более высокие температуры, большая продолжительность взаимодействия и более сильная кислота, чем в случае нитроаминов. В частности, это требуется, когда промежуточно образующаяся диазониевая соль нерастворима в данной среде. Ницки и Центнер³⁰ диазотировали 4-бензолазо-1-нафтиламин в спиртовом растворе нитритом натрия с серной кислотой. Практически промежуточный продукт часто содержит достаточное число способствующих растворимости групп, которые обеспечивают растворимость не только самого амина, но и получаемой из него диазониевой соли, что облегчает диазотирование. В производстве важного кислотного дисазокрасителя для шерсти — нафтиламина черного Д³¹ (Naphthylamine Black D) обе реакции диазотирования протекают без всяких затруднений.



1-Нафтиламин-3,6-дисульфокислоту (кислоту натриевую соль, 0,1 моль) растворяют в теплой воде (300 мл), содержащей карбонат натрия (5,6 г). Раствор охлаждают льдом от 30 °С до 0 °С и прибавляют соляную кислоту (30 мл). К раствору или суспензии при энергичном размешивании и при температуре ниже 6 °С прибавляют в течение 5—10 мин нитрит натрия (7 г). Диазотирование считают законченным, когда положительная реакция на кислоту (конго красный) и азотистую кислоту (иодкрахмальная бумажка или 4,4'-диаминодифенилметансульфон не исчезает в течение 5 мин).

Раствор α-нафтиламина (14,3 г) в кипящей смеси воды (200 мл) и концентрированной соляной кислоты (12 мл) при размешивании охлаждают до 50 °С, после чего его выливают тонкой струей в раствор диазосоединения, прибавляя при этом лед для поддержания температуры ниже 5 °С. После 3-часового размешивания прибавляют в течение 2 ч карбонат натрия (10 г в воде) и реакционную массу оставляют стоять в течение ночи.

Затем прибавляют концентрированную соляную кислоту (30 г) и снижают температуру до 0 °С добавкой льда (около 300 г). Моноазокраситель диазотируют прибавлением нитрита натрия (6,8 г в 50 мл воды); реакция

заканчивается в течение приблизительно 15 мин при 0—5 °С. Пробы на присутствие минеральной кислоты и азотистой кислоты лучше всего производить путем нанесения капли реакционной массы на шепотку поваренной соли, помещенную на фильтровальную бумагу. Окрашенные вещества при этом высаливаются. Реактивные бумажки прижимают к обратной стороне фильтровальной бумаги.

Второе сочетание в кислой среде проводят идентично первому: снова берут α-нафтиламин (14,3 г) и снова в течение 3 ч прибавляют карбонат натрия (10 г в воде). Спустя 5 ч прибавляют в течение 30 мин карбонат натрия (35 г в 100 мл холодной воды) и спустя еще час реакционную массу медленно нагревают до 80 °С и высаливают из нее краситель прибавлением хлористого натрия (18 г на каждые 100 мл конечного объема). Нафтиламин черный Д отфильтровывают, отжимают и сушат. Выход 70 г.

α-Аминоазосоединения, полученные, например, сочетанием диазосоединения с производными β-нафтиламина, трудно диазотировать, так как они окисляются в триазолы. Однако Ходжсону и Фостеру³² удалось диазотировать арилазо-β-нафтиламины тремя методами:

а) прибавление твердого нитрита натрия к раствору аминоксоединения в ледяной уксусной кислоте, содержащей HCl (количество минеральной кислоты при этом ограничивается во избежание расщепления азосоединения):

б) прибавление ледяной уксусной кислоты к пасте азосоединения и нитрозилсерной кислоты при 0 °С; при этом получается хороший выход твердой диазониевой соли;

в) прибавление аминоксоединения, находящегося в уксусной кислоте, к нитрозилсерной кислоте при 18 °С.

Авторы обнаружили, что диазониевая соль легко разлагается с образованием арилазо-β-нафтола под действием даже малых количеств воды.

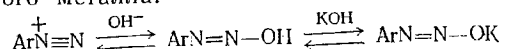
Получение и строение диазосоединений

Диазотированные амины существуют в различных формах в зависимости от pH раствора и могут быть превращены в диазосоединения других типов взаимодействием с различными веществами.

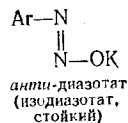
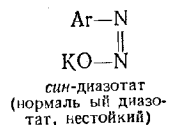
Диазониевые соли и диазотаты. Диазониевые соли обычно изображают по аналогии с аммониевыми солями общей форму-

лой $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}X^-$, и такое строение их является общепринятым. Однако диазосоединения в виде свободных оснований диссоциированы сильнее гидроокиси аммония, а в виде солей в растворе диссоциированы так же, как соли щелочных металлов. Гидроокиси арилдазониев нестойки, и прибавление едкой щелочи к диазониевой соли вызывает таутомерный переход от сильного основания к слабой кислоте—неустойчивому диазогидрату (более правильно было бы называть его диазокислотой). Диазо-

гидрат в свою очередь образует соль с присутствующими ионами щелочного металла:

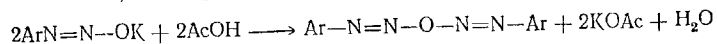


Свободная диазокислота не может быть получена из диазотата прибавлением кислоты, но калиевые соли ее были выделены в кристаллическом состоянии. Они являются реакционноспособными соединениями и легко сочетаются с β -нафтолом, но обладают склонностью переходить в другую более стойкую и менее реакционноспособную форму. Таутомеризация легко происходит на холоду, если в ядре имеются электроотрицательные группы. В других же случаях для ее завершения может потребоваться концентрированная едкая щелочь при температурах выше 100°C. Гант³³ считал нормальные и изодиазотаты (как их называют) геометрическими изомерами, имеющими соответственно *син*- и *анти*-форму:



Доказательства в пользу такого взгляда весьма вески, но все же не вполне убедительны. Нафталин- β -изодиазотат удалось выделить³⁴.

При действии на нормальный диазотат избытка минеральной кислоты выделяется снова diazonиевая соль в соответствии с показанной выше обратимой реакцией. Если же к нормальному диазотату прибавить не более одного эквивалента уксусной кислоты, то образуется диазоангидрид³⁵:



Диазоангидриды, которые можно получать и путем обработки diazonиевой соли полуэквивалентом едкой щелочи³⁶, представляют собой желтые сильно взрывчатые вещества, реагирующие как нормальные диазотаты, в которые они превращаются под действием щелочи.

Изодиазотаты, будучи обработаны слабыми кислотами, дают вещества неизвестного строения; например, нафталин- β -изодиазотат натрия³⁷ дает нейтральное вещество, не обнаруживающее в растворе электропроводности; предположение о том, что эти продукты являются нитрозаминами, не подтвердилось³⁸.

Вследствие того что изодиазотаты под действием минеральных кислот снова превращаются в diazonиевые соли, их можно применять в качестве стабилизированных дазосоединений в

смесях для печати. Они были выпущены в продажу фирмой БАСФ³⁹ в то время, когда предполагалось, что им присуще

строение солей нитрозаминов $\text{Ar}-\text{N}^+=\text{N}-\text{Na}^+ \text{NO}^-$; такую структуру иногда им приписывают и в настоящее время.

Диазоэфиры. Если на нафтол, содержащий заместители, которые препятствуют сочетанию, подвергнуть очень стойкой diazonиевой соли, то получается O-азосоединение, имеющее строение простого диарилазоэфира. Например, 1-бензоиламинонафталин-4-азо-4'-нитрофениловый эфир, т. пл. 115—120°C (разл.), был получен Димротом⁴⁰ путем обработки *n*-нитрофенолята натрия в этиловом спирте при 0°C спиртовым раствором diaзотированного 4-бензоиламино-1-нафтиламина. Это же дазосоединение образует нестойкий эфир с пентаметилфенолом.

Диазотиоэфиры получают легче аналогичным путем из тионафтолов, с которыми diaзотированные амины не могут сочетаться. Тио- β -нафтол и diaзобензол при -6°C дают β -фенилазимеркаптонафталин⁴¹ $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{-S-N=N-C}_6\text{H}_5$, т. пл. 59,5—60,5°C. Различные соединения этого класса, например β -(*n*-метоксифенилазимеркапто)-нафталин⁴² и β -(2,4-диметилфенилазимеркапто)-нафталин⁴³, применяются в качестве катализаторов в производстве виниловых сополимеров.

Диазоксиды. Диазоксиды упоминались выше в качестве продуктов diaзотирования некоторых аминаонафтолов (стр. 82). Их получают также двумя другими методами. Когда устранено стабилизирующее действие сильной кислоты на diaзотированные нафтиламины, содержащие в орто-положении электроотрицательную группу, то наблюдается тенденция к замещению последней гидроксильной группой, так что конечным продуктом является diaзоксид. Примером может служить образование 4-нитронафталин-1-диазо-2-оксида из diaзотированного 2,4-динитро-1-нафтиламина^{44, 45}. Элиминирование нитрогруппы из положения 2 можно предотвратить, проводя diaзотирование в отсутствие воды (см. стр. 81). Диазоксид получают следующим образом⁴⁵:

2,4-Динитро-1-нафтиламин (3 г) растворяют в холодной концентрированной серной кислоте (30 мл), прибавляют нитрозисульфат (5,5 г) и раствор разбавляют кусочками льда до тех пор, пока при дальнейшем разбавлении пробы водой не образуется прозрачный раствор. Затем основной раствор выливают в воду (800 мл) и спустя час выпавший в осадок 4-нитронафталин-1-диазо-2-оксид отфильтровывают и кристаллизуют из легкого бензина (т. кип. 60—80°C); получают желтые иглы, разлагающиеся со вспениванием при 130—134°C.

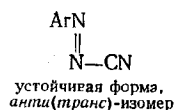
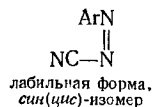
В перечисленных ниже нафтиламинах орто-заместитель после diaзотирования замещается гидроксильной группой либо самопроизвольно, либо при последующей обработке разбавленной щелочью: 1-хлор-2-нафтиламин⁴⁶, 2,4-дихлор-1-нафтиламин-6-суль-

фокислота⁴⁹, 1,4-дибром-2-нафтиламин⁴⁷, 1,6-динитро-2-нафтиламин⁴⁶, 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислота⁵¹, 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислота⁵² и 2-нафтиламин-1,5,7-трисульфокислота⁵⁰.

Бамбергер⁵³ обнаружил, что при окислении β-дазонафталена феррицианидом щелочного металла получается с хорошим выходом нафталин-2-дазо-1-оксид (см. стр. 94). Метод имеет ограниченное применение; α-дазонафталин превращается в нафталин-1-дазо-2-оксид с плохим выходом.

Нафталиндиазоксиды представляют собой желтые или оранжевые твердые вещества, обычно содержащие кристаллизационную воду. Будучи гораздо устойчивее дазониновых солей, они тем не менее часто взрываются при быстром нагревании. Устойчивость нафталин-1,2-диазоксидов уменьшается при введении некоторых заместителей в положение 4; влияние заместителей усиливается в следующей последовательности⁵⁴: NO₂, Cl, Br, J, SO₃H. Строение диазоксидов подробно обсуждается, наряду с другими вопросами, Саундерсом⁵⁵. По всей вероятности их строение может быть описано с помощью двух предельных структур (см. стр. 82).

Диазоцианиды. Дазониновая соль в водном растворе дает при обработке цианидом щелочного металла окрашенный осадок соответствующего диазоцианида. При получении последнего среда должна все время оставаться кислой, иначе реакция пойдет по другому пути. Диазоцианиды существуют в лабильной и устойчивой формах, и Ганч⁵⁶, как в случае диазотатов, считал их *цис*- и *транс*-изомерами, которые он назвал соответственно *син*- и *анти*-:



Ганч⁵⁷ получил α- и β-нафталиндиазоцианиды из соответствующих хлоридов дазония при -10°C. Нестойкая форма α-изомера плавится при 57—58°C, она переходит в течение одного дня в устойчивую форму, которую можно получить в виде красновато-коричневых игл с т. пл. 116°C. Две формы β-изомера плавятся соответственно при 51—52°C и 131°C, в этом случае превращение в устойчивую форму протекает очень быстро⁵⁸. Определены дипольные моменты устойчивой и неустойчивой форм обоих изомеров.

Диазосульфаты. При действии сульфитов на дазосоединения в почти нейтральном растворе образуются соединения, известные под названием диазосульфатов. Они существуют в лабильной и устойчивой формах, которые Ганч рассматри-

вает как геометрические изомеры, а другие авторы, соответственно, как сульфиты и истинные сульфаты.

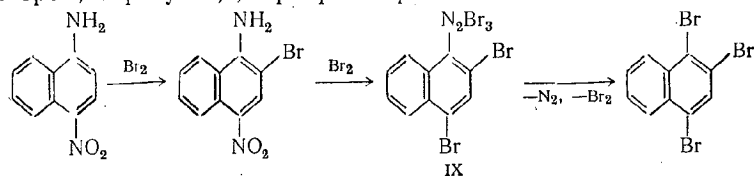
Бензолдазосульфаты широко изучены и применяются в качестве полупродуктов в производстве фенилгидразинов и в форме стойких дазосоединений.

Иначе обстоит дело с нафталиндиазосульфатами. Ганч^{58, 60} обнаружил, что дазонафталены при обработке их сульфитом дают с хорошим выходом симметричные азосоединения. Эта аномалия была объяснена много позднее Ходжсоном⁶¹ следующим образом. Лабильная форма, полученная Ганчем, представляет собой сульфит $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{SO}_2^-\text{Na}^+$, который, по-видимому, находится в равновесии с дазониновой формой $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}^+\equiv\text{NSO}_2^-\text{Na}^+$. Соль дазония разлагается с выделением азота на свободные радикалы $\text{C}_{10}\text{H}_7-\dot{\text{N}}-\dot{\text{N}}$ и C_{10}H_7 ; ⁶², которые соединяются с образованием азонафталена $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7$, тогда как дазосульфит превращается в истинный *анти*-дазосульфат, который не был выделен Ганчем. *Анти*-дазосульфат может быть получен с малым выходом из фильтрата, оставшегося после удаления азонафталена. Этот фильтрат сочетается с β-нафтолом после окисления *анти*-дазосульфата в дазониновую соль бромной водой. Путем экстрагирования выпаренной досуха неокисленной части фильтрата горячим этиловым спиртом, и обработки экстракта эфиром получают *анти*-дазосульфат в виде красновато-коричневого твердого вещества. Таким путем Ходжсон и Бэйли⁶¹ получили симметричные азосоединения и *анти*-дазосульфаты из α- и β-нафтиламин, 4-нитронафтиламина и 4-хлорнафтиламина. Последний образует наименее стойкий дазосульфит; для превращения же 4-нитронафталин-1-дазосульфита в 4,4'-динитро-1,1'-азонафтален и 4-нитронафталин-1-*анти*-дазосульфат потребовалось около 3 ч.

Диазопербромиды. Галогениды дазония образуют с двумя атомами галогена стойкие кристаллические пергалогениды ArN_2X_2 .⁶³ Наиболее важными из них являются пербромиды дазония. Они действуют как бромлирующие агенты и при кипячении со спиртом или уксусной кислотой образуют бром-углеводороды, теряя азот и бром.

Интересная реакция с участием пербромид нафталиндиазония, неизвестная в бензольном ряду, происходит при действии избытка брома на суспензию 2-нитро- или 4-нитро-1-нафтиламина в хлороформе. Бром вступает в положение 4 или 2 и, кроме того, замещает нитрогруппу, что сопровождается выделением свободной азотистой кислоты, которая диазотирует аминогруппу с образованием в обоих случаях 2,4-дибромнафталин-1-ди-

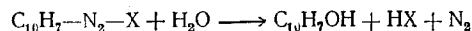
азоний пербромада (IX). В заключение последний теряет азот и бром, образуя 1,2,4-трибромнафталин⁶⁴:



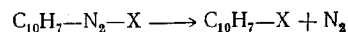
Устойчивость дазосоединений

Твердые дазониновые соли, полученные из нафтиламинов, подобно другим дазониновым солям, могут взрывать даже во влажном состоянии. Поэтому с такими соединениями следует обращаться, как со взрывоопасными. Хлориды и сульфаты дазония обычно более стойки, чем нитраты, а хроматы и перхлораты представляют собой взрывчатые вещества.

Дазониновые соли в кислом растворе гладко разлагаются с выделением азота и образованием нафтола (реакция мономолекулярна):



При разложении галогенидов дазония могут образовываться в незначительном количестве также галонднфталины:



Устойчивость замещенных дазониновых солей весьма различна. Электроотрицательные заместители (например, Cl, NO₂) обычно увеличивают устойчивость, а электроположительные (например, CH₃, OCH₃) снижают ее. Сравнение хлоридов дазония, полученных из α- и β-нафтиламинов, с хлоридами дазония, полученными из различных замещенных анилинов⁶⁵, показывает, что первые обладают умеренной стойкостью; они более стойки, чем хлористый бензолдазоний.

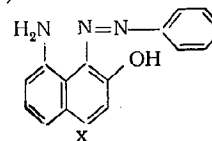
Анион дазониновой соли вряд ли влияет на скорость ее разложения в растворе, но другие вещества могут оказывать влияние. Избыток азотистой кислоты, ионы двухвалентных железа и меди и коллоиднодисперсные металлы способствуют разложению; так же действует и нитрат, который иногда содержится в техническом нитрите натрия. Для предотвращения этого нежелательного действия можно прибавлять метабисульфит или бисульфит⁶⁶.

Стойкие дазосоединения. Здесь вкратце упоминаются стойкие дазосоединения, являющиеся производными нафталена. Более подробно этот вопрос освещен Саундерсом⁶⁷.

При крашении очень удобно применять твердые стойкие продукты, которые при растворении в воде образуют дазораствор стандартной концентрации. Практическое значение имеют стабилизированные соединения рассматриваемых ниже классов. Кроме того, для этой цели применяются изодназотаты (стр. 86) и дазоаминосоединения (стр. 94—96).

Дазониновые соли

Некоторые хлориды и сульфаты дазония настолько стойки, что их можно сушить, предварительно разбавив неорганическими солями, размалывать и устанавливать на тип. Раньше всех стал известен дазотированный *p*-нитроанилин. Среди различных аминазосоединений, дающих стойкие дазосоединения, следует назвать продукты сочетания в щелочной среде 8-амино-2-нафтола с дазосоединениями бензольного ряда, не содержащими групп, придающих растворимость⁶⁸. 8-Амино-1-фенилазо-2-нафтол (X)



можно дазотировать в растворе соляной кислоты при 30 °С, осаждая образовавшееся дазониновое соединение из 20%-ного раствора поваренной соли. Его промывают ацетоном и сушат при 50—60 °С.

Комплексные соли

Дазониновые соли образуют координационные соединения (двойные соли) с хлоридами ртути, олова, железа и особенно цинка. Можно применять и другие галондные соли; так, например, β-дазонафталин образует с бромистой медью координационное соединение C₁₀H₇N₂Br · Cu₂Br₂⁶⁹, строение которого обсуждалось Ганчем⁷⁰.

Борфториды дазония являются стойкими соединениями, которые иногда применяются в качестве стабилизированных дазосоединений, несмотря на их малую растворимость. Они имеют общую формулу ArN₂ · BF₄ или ArN₂F · BF₃.

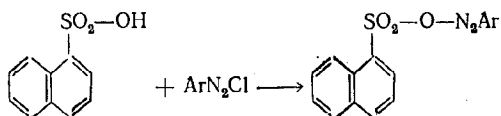
Борфторид 1,8-нафталин-бис-дазония был получен следующим путем⁷¹:

Раствор 1,8-нафтилендиамина (4 г) в борфтористоводородной кислоте (50%-ый; 100 мл) охлаждают до —20 °С и дазотируют, прибавляя при температуре ниже —5 °С нитрит натрия (7 г в 100 мл воды). Густую пасту

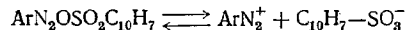
отфильтровывают, промывают разбавленной вдвое борфтористоводородной кислотой, этиловым спиртом и, наконец, эфиром и сушат в эксикаторе. Выход 6 г (желто-коричневые кристаллы).

Диазоарилсульфонаты

Арилсульфокислоты способны образовывать соли с катионом диазония. Так как получающиеся при этом соединения, имеющие большой молекулярный вес, часто трудно растворимы в воде или растворе поваренной соли, их можно выделить и высушить. В патентной литературе упоминается большое число различных арилсульфокислот, пригодных для этой цели. Чаще всего применяются α - и β -нафталинсульфокислоты и 1,5-дисульфокислота:



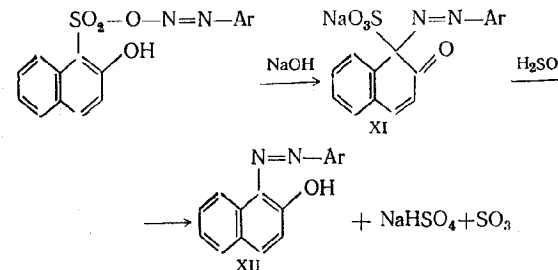
Если соль снова растворить в воде, то устанавливается равновесие между стойким недиссоциированным соединением и нестойкими ионами диазония:



То же самое происходит при растворении галогенидов и других солей диазония. Во всех этих случаях при разбавлении раствора равновесие сдвигается вправо, но его можно сдвинуть и в другую сторону прибавлением арилсульфокислоты, особенно полисульфокислоты, которая повышает стойкость раствора дазосоединения. Для этой цели в диазораствор часто вводят нафталинтрисульфокислоту.

Нафтиламин- и нафтолсульфокислоты для стабилизации дазосоединений обычно не применяются, так как они вступают с дазосоединениями в реакцию сочетания. 2-Нафтол-1-сульфокислота, в молекуле которой занято то единственное положение, в которое могло бы пойти сочетание, все же вступает в реакцию сочетания с отщеплением сульфогруппы. Эта реакция происходит при растворении в слабощелочных средах трудно растворимых дазоарилсульфонатов, полученных из 2-нафтол-1-сульфокислоты и несulfированных дазосоединений, и последующем подкислении раствора. Образующееся азосоединение при этом выпадает в осадок. Если в щелочной раствор погрузить хлопчатобумажную ткань, то нерастворимый краситель фиксируется на волокне⁷². Однако, по данным Роу⁷³, щелочной раствор содержит не дазоарилсульфонат, а семихи-

ноидное соединение (XI), которое подвергается кислому гидролизу с образованием азосоединения (XII):



Если дазоарилсульфонат содержит нитрогруппу, то при действии избытка едкого натра семихиноидное соединение претерпевает дальнейшее превращение — расщепление нафталинового ядра с последующим образованием 3,4-дигидрофалазина⁷⁴.

Реакции дазосоединений

Замещение в ядре. Из дазосоединений нафталинового ряда только дазоксида обладают достаточной устойчивостью, позволяющей ввести новый заместитель в ядро. Наибольшее практическое значение имеет нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислота (дазо-1,2,4-кислота). Ее нитруют в большом масштабе либо как свободную кислоту, либо в виде цинковой, железной или медной соли⁷⁵. Ниже вкратце изложен способ, первоначально запатентованный фирмой «Гейгиг»⁷⁶ (нитрогруппа вступает в положение 6)⁷⁷:

Хорошо высушенную порошкообразную нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоту (24 кг) прибавляют при размешивании и концентрированной серной кислоте (75 кг). Затем медленно при 0—5 °С приливают хорошо охлажденную смесь азотной кислоты (60%; 11 кг или 96%; 7 кг) с серной кислотой (100%; 22 кг). После дальнейшего четырехчасового размешивания реакционную массу выливают на дробленый лед (100 кг). Выпавшую 6-нитронафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоту отфильтровывают. Она значительно лучше растворима в воде, чем исходный продукт. Полученная пастообразная кислота применяется в производстве хромирующих красителей.

Способ получения нитропроизводного нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоты, применявшийся фирмой «И. Г.», приведен на стр. 424. Нафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоту можно также сульфировать⁷⁸, бромировать⁷⁹ и хлорировать⁸⁰ (способ хлорирования см. стр. 424).

Были получены и другие замещенные дазоксида. Нафталин-1-дазо-2-оксид-6-сульфокислота и нафталин-2-дазо-1-ок-

сид-5-сульфокислота были просульфированы⁸¹, а нафталин-1-дiazо-2-оксид-3-карбоновая кислота пронитрована при 0—5°C нитрующей смесью⁸². Нафталин-2-дiazо-1-оксид-4-, -6-, -7- и -8-сульфокислоты нитруются в положение 4. В первом случае элиминируется сульфогруппа⁸³.

Запатентован метод нитрования продуктов, полученных в результате обработки α-нафтиламина, 1-нафтиламин-5- и 1-нафтиламин-7-сульфокислот нитрозилсерной кислотой в среде серной кислоты⁸⁴. Позднее Блэнги¹⁸ установил, что под действием нитрозилсерной кислоты эти амины не диазотируются, а нитризируются в положение 4.

Окисление диазосоединений. Нитрамина. Окисление диазосоединений в щелочной среде может привести к образованию арилнитраминов ArNIINO_2 .

α-Нафтилниитрамин получают медленным приливанием концентрированного раствора хлорида α-нафталиндиазония к водному раствору феррицианида калия и едкого кали при температуре не выше —4°C. Через несколько часов при 0°C в темноте выпадает некоторое количество нафталин-1-дiazо-2-оксида, который удаляют. При подкислении фильтрата получают с низким выходом желтые кристаллы нитрамина⁸⁵. В минеральной кислоте он превращается в 2-нитро-1-нафтиламин, а в щелочи — в нафталин-1-дiazо-2-оксид (см. стр. 88).

Восстановление диазосоединений. Нафтилгидразины. Арилгидразины получают в технике восстановлением диазосоединений реагентами, не удаляющими атомы азота диазогруппы. Самым распространенным методом производства фенилгидразинов является восстановление диазосульфоната бисульфитом или цинком и уксусной кислотой, но этот способ неприменим к нестойким нафталиндиазосульфонатам (см. стр. 89). α- и β-Нафтилгидразины лучше всего получать восстановлением соответствующих диазониевых солей хлористым оловом⁸⁶.

α-Нафтилгидразин имеет т. пл. 116—117°C; кипит при 203°C (20 мм) с частичным разложением. β-Нафтилгидразин имеет т. пл. 124—125°C и устойчив в сухом состоянии в отсутствие света; он был применен в качестве реактива для идентификации альдегидов и кетонов⁸⁷.

Диазоаминосоединения (триазены). Ароматические диазосоединения способны реагировать с первичными и вторичными ароматическими и алифатическими аминами с образованием диазоаминов, являющихся производными невыделенного основания триазена.

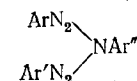
Симметричные диарилтриазены образуются при диазотировании в присутствии недостаточного количества кислоты. Когда вся кислота вошла в реакцию, диазосоединение может реагировать с непродиазотированным амином двойко: а) путем сочетания, если имеется соответствующее свободное положение, и

б) с образованием диазоаминосоединения. Соотношение двух образующихся продуктов зависит от условий реакции. Симметричные и несимметричные диарилтриазены могут быть получены прибавлением раствора диазотированного амина к раствору эквивалентного количества того же самого или другого амина в разбавленной кислоте. Диазоамин выпадает после прибавления уксуснокислого натрия в количестве, достаточном для связывания минеральной кислоты.

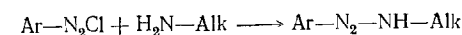
1,3-Ди-(α-нафтил)-триазеп $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—N=N—NH—C}_{10}\text{H}_7$ получается после перекристаллизации из спирта в виде желто-коричневых листочков, взрывающихся при температурах выше 100°C. Его лучше всего получать действием слабощелочного раствора нитрита на кристаллический хлоргидрат α-нафтиламина⁸⁸. При нагревании даже с самыми слабыми кислотами он превращается в α-нафтиламин и α-нафтол.

β-Нафтилфенилтриазены, будучи нагреты с солянокислой солью того производного анилина, из которого они были получены, претерпевают перегруппировку в 1-фенилазо-2-нафтил-амины⁸⁹.

Если на диарилтриазен в метиловом спирте подействовать в присутствии метилата натрия метанольным раствором диазосоединения, то получается бис-дiazоаминосоединение следующего строения:



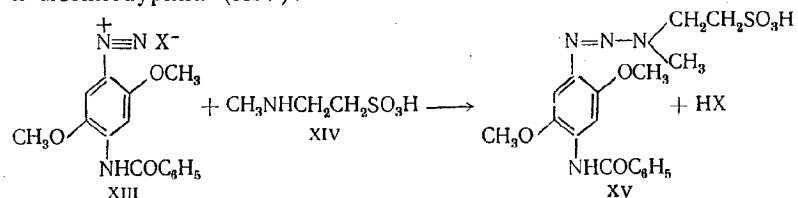
Ароматические диазосоединения реагируют также с алифатическими аминами, образуя смешанные жирноароматические диазоаминосоединения



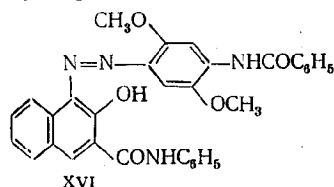
но при этом наблюдается тенденция к образованию бис-дiazоаминосоединений $(\text{ArN}_2)_2\text{NAlk}$.

Диазонминосоединения получают взаимодействием диазосоединения со вторичным амином в щелочной среде. Триазены, получаемые из диазосоединений и вторичных алифатических аминов, содержащих группы, способствующие растворимости, имеют промышленное значение в качестве красителей (рапидогены «И. Г.»). Диазосоединения, применяемые для этой цели, принадлежат к бензольному ряду. Они приводятся здесь потому, что получающиеся из них триазены входят в состав паст для печати вместе с азосоставляющими (нафтолы, или брентолы), из которых многие являются производными 3-оксид-2-нафтойной кислоты (см. ниже):

Рапидоген синий Р (Rapidogen Blue R) (XV) получают из диазотированного 4-бензоиламино-2,5-диметоксианилина (XIII) и метилтаурина (XIV):

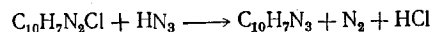


Его применяют для печати по ткани в смеси с нафтолом АС в щелочной среде, а затем обрабатывают ткань уксусной или муравьиной кислотой. При этом диазосоединение выделяется и сочетается, образуя краситель (XVI):



Подробности относительно строения триазенов и их реакций читатель может найти в книге Саундерса⁹⁰.

Азиды. Единственным удовлетворительным методом получения азидов нафталинового ряда является взаимодействие диазосоединения с азотистоводородной кислотой:



Например, α-азидонафталин получают с хорошим выходом (27 г из 30 г α-нафтиламина) диазотированием амина при 0°C в смеси уксусной и серной кислот и последующей обработкой азидом натрия в присутствии мочевины. Азид выделяют экстрагированием эфиром⁹¹. Он представляет собой масло, медленно кристаллизующееся при низкой температуре; т. пл. 12°C, разлагается при 110°C (2 мм). α-Азидонафталин восстанавливается хлористым оловом в соляной кислоте до α-нафтилгидразина⁹² и может быть пронитрован в положение 4; он вполне устойчив к действию кипящих щелочей.

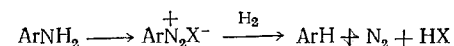
β-Азидонафталин получается из β-диазонафталина с количественным выходом тем же путем, что и α-соединение; представляет собой иглы с т. пл. 33°C. Восстановление его цинком и соляной кислотой дает β-нафтиламин, β-Азидонафталин нитруется в положение 1. Получен также 2,7-диазидонафталин²⁸ и различные мононитро-1- и мононитро-2-азидонафталины⁹¹.

Замена диазогруппы. Кроме применения в производстве азокрасителей (реакция сочетания обсуждается ниже), нафталин-диазосоединения используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза других соединений нафталинового ряда. Не-

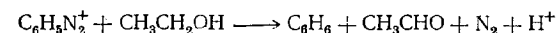
которые производные нафталина получают из нафтиламина, используя ориентирующее действие свободной или защищенной аминогруппы, после чего полученное соединение диазотируют и элиминируют диазогруппу. Кроме того, галонд-, окси- и циан- (а следовательно, и карбокси-) производные часто получают путем замены атомов азота диазогруппы соответствующим атомом или группой.

Замена диазогруппы водородом

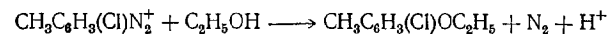
Замена аминогруппы в нафталиновом ядре водородом обычно осуществляется путем диазотирования с последующим восстановлением:



Первый из многочисленных восстановителей, пригодных для этой реакции, был открыт Гриссом⁹³, получившим бензол кипячением диазобензола в этиловом спирте:



То, что эта реакция не является единственно возможной или хотя бы наиболее общей, было показано несколькими годами позднее на примере превращения диазохлортолуолов в соответствующие этоксихлортолуолы⁹⁴:



Впоследствии выяснилось, что может протекать любая из этих реакций и что часто образуется смесь углеводорода и эфира. Направление реакции определяется заместителями, имеющимися в ядре, присутствием воды и катализаторов, а также строением взятого спирта.

Электроотрицательные заместители способствуют замене диазогруппы водородом. 4-Нитро-1-нафтиламин дает α-нитронафталин, являющийся также единственным продуктом, полученным из 1-нитро-2-нафтиламина¹⁵. Положение усложняется в случае 2,4-динитро-1-нафтиламина, диазониевая соль которого, как уже было показано выше, очень легко дает 4-нитронафталин-1,2-диазоксид (стр. 87). Однако из последнего соединения получается 4-нитро-2-нафтол с выходом 45%, если применяется один этиловый спирт; добавление порошкообразного алюминия повышает выход приблизительно до 60%⁹⁶. Действие этилового спирта на диазотированный 2-нитро-1-нафтиламин является важным препаративным методом получения трудно доступного β-нитронафталина⁹⁵. 1,3-Дихлор- и 1,3-дибромнафталины удоб-

но получать аналогичным путем из 2,4-дигалоид-1-нафтиламина.

Диазопроизводные незамещенных нафтиламинов дают при обработке спиртами смесь углеводорода и нафтилового эфира. При действии этилового спирта на сульфат α -нафталиндиазония получается нафталин (40%) и этил- α -нафтиловый эфир (23%); β -изомер дает нафталин (7%) и этил- β -нафтиловый эфир (30%)^{97, 98}.

Полное отсутствие воды во время восстановления этиловым спиртом обычно необязательно; в некоторых случаях реакция протекает в присутствии 10—15% воды, но, если возможно, содержание воды лучше уменьшить. Дазосоединения, образующие в присутствии воды дазоксида, как, например, дазосоединения из 2-нитро- и 4-нитро- и 2,4-динитро-1-нафтиламинов, могут быть получены в среде уксусной или серной кислот, а затем обработаны безводным спиртом⁹⁹.

К этиловому спирту иногда прибавляют вещества, промотирующие замену дазогруппы водородом. Никакой теории, объясняющей их действие, пока не существует, и применение их остается чисто эмпирическим*. При получении 4-нитро-2-нафтола (см. выше) добавление к этанолу порошкообразного алюминия дает оптимальный выход (58—64%). Медь (выход 38%), цинк (выход 45%) и фосфорноватистая кислота (выход 53%) либо являются менее эффективными промоторами, либо оказывают обратное действие (этиловый спирт без всяких добавок дает выход 45%)⁹⁶. При получении 2-нафтол-4-сульфокислоты из нафталин-1,2-дазоксид-4-сульфокислоты¹⁰⁰ лучше применять этиловый спирт без алюминия или цинка, а при замене дазогруппы в 6-нитронафталин-1-дазо-2-оксид-4-сульфокислоте¹⁰¹ в качестве промотора применяют закись меди, позволяющую получить 6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоту с выходом 90%.

При элиминировании дазогруппы часто наблюдается большая разница в действии метилового и этилового спиртов. Метилловый спирт обычно дает более высокие выходы эфира, чем этиловый. Однако дальнейшее увеличение молекулярного веса

* Е. П. Фокин [ДАН СССР, 105, № 6, 1266 (1955)] показал, что замена дазогруппы на водород действием на дазосоединения этилового спирта, протекающая обычно при температуре, близкой к температуре кипения спирта, гладко проходит при комнатной температуре (и даже более низкой) при иницировании реакции добавлением либо восстановителей, либо окислителей. В этих условиях реакция протекает настолько энергично, что может быть завершена в течение нескольких минут. Замена дазогруппы на водород в присутствии инициаторов является, по мнению автора работы, цепной реакцией, что допускали и другие исследователи [Л. Хорнер, Х. Штер, Бер., 85, 993 (1952)].—Прим. ред.

примяемого спирта вряд ли целесообразно; получаемые при этом результаты меняются от соединения к соединению. Когда при удалении дазогруппы из сульфата-1,6-динитронафталин-2-дазония был испытан ряд спиртов с добавкой закиси меди или осажденной меди, то оказалось, что метиловый спирт даже несколько эффективнее этилового¹⁰².

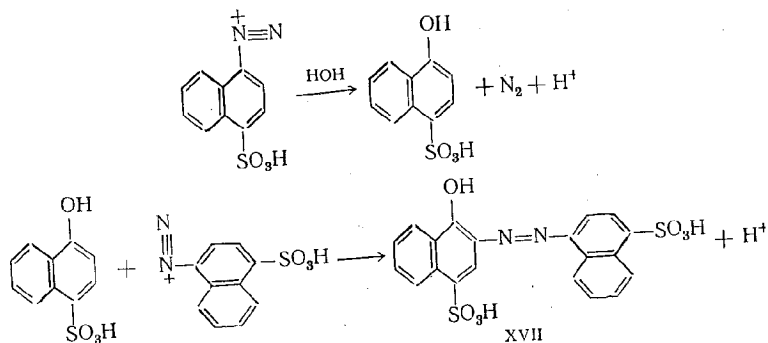
Ходжсон¹⁰³ обнаружил, что закись меди в смеси серной и уксусной кислот является подходящим реагентом для замены дазогруппы водородом в нафталиновом ряду. Он применил этот реагент при получении 1,3-динитронафталина (стр. 81). Другие восстановители, часто применяемые для той же цели, имеют то преимущество, что их можно применять в водном растворе дазониевой соли. Фосфорноватистая кислота была впервые применена¹⁰⁴ в 1902 г. и с тех пор нашла широкое применение в бензольном ряду. Она является лучшим, чем этиловый спирт, реагентом для дезаминирования аминов, не содержащих в ядре электроотрицательных групп или содержащих алкильные радикалы. Однако данных относительно эффективности фосфорноватистой кислоты для дезаминирования аминов нафталинового ряда недостаточно. Выход нафталина из β -нафталиндиазониевой соли^{98, 105} при применении фосфорноватистой кислоты составляет 35—45%, тогда как этиловый спирт дает только 7%. Охлажденную льдом водную фосфорноватистую кислоту прибавляют к раствору дазосоединения и оставляют на ночь при 0—5°C. Обычно как побочная реакция при обработке хлорида нитроарилдазония этим реагентом происходит замена нитрогруппы хлором. Так, например, в этих условиях 1-нитро-2-нафтиламин дает с выходом 69% α -хлорнафталин и только следы α -нитронафталина. Однако применение серной кислоты при дазотировании дает возможность получить с выходом 61% α -нитронафталин¹⁰⁶.

Иногда для восстановления применяют щелочной раствор формальдегида, но недостатком метода является то, что щелочная среда способствует удалению орто-заместителя (с образованием дазоксида) из многих дазосоединений, которые устойчивы в водной среде при меньших значениях pH. Тем же недостатком обладает щелочной раствор станнита натрия, пригодный, однако, в тех случаях, когда обрабатываемое дазосоединение уже находится в форме дазоксида. Например, из дазотированной 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты при применении этого реагента получают 2-нафтол-4-сульфокислоту с выходом¹⁰⁷ 83%. Это превращение протекает с почти количественным выходом^{108, 109} при применении мало распространенного реагента — глюкозы с щелочью, а также под действием раствора сернистого натрия¹⁰⁸.

Производные нафтиламинов дезаминируют путем восстановления соответствующих дазосоединений в гидразины и последующего кипячения с раствором сульфата меди; так получают, например, нафталин-1,6-дисульфокислоту из 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты¹¹⁰.

Замена дазогруппы гидроксиллом

Превращение дазониевых солей в фенолы происходит в растворе даже при низких температурах. Это является главной причиной того, что дазотирование обычно проводят непосредственно перед самым сочетанием или какой-либо другой обработкой продукта. О различной устойчивости отдельных дазониевых солей в растворе уже упоминалось выше (стр. 77—78 и 90). Большинство нафталиндазониевых солей разлагается при кипячении. Они обнаруживают большую, чем бензолдазониевые соли, тенденцию к сочетанию с продуктом разложения по мере его образования. Так, например, при разложении дазотированной нафтионовой кислоты в горячей воде образуется азокраситель (XVII)¹¹¹:



Реакции такого типа обычно подавляют, вводя избыток кислоты. Во избежание замещения в ядро лучше применять сульфат, а не хлорид или нитрат дазония. В производстве фенолов раствор дазосоединения иногда приливают тонкой струей к кипящему кислому раствору соли. При этом летучие продукты замещения немедленно удаляются из реакционной массы, не успев вступить во вторичную реакцию. Однако этот способ не так широко применяется при получении нафтолов, так как они менее летучи с водяным паром. Нафтиламины часто можно превращать в нафтолы непосредственным гидролизом, без про-

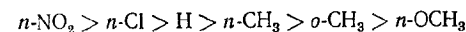
межучетного дазотирования, как, например, в производстве α -нафтола (см. соответствующую главу данной книги). Тем не менее 1-нафтол-4- и -8-сульфокислоты производятся из соответствующих дазотированных нафтиламинсульфокислот. В последнем случае промежуточным продуктом является пери-ангидрид, нафтсультон (см. стр. 336), из которого свободную кислоту получают путем гидролиза.

Замена дазогруппы галоидом

Грисс¹¹² обнаружил, что галоидоводородные кислоты способны замещать дазогруппу галоидом, причем хлор вводится нагреванием дазосоединения с концентрированной соляной кислотой, тогда как соответствующая реакция с иодистоводородной кислотой протекает легко даже при комнатной температуре. С увеличением концентрации галоидоводородной кислоты выход улучшается.

Открытие Зандмейером¹¹³ в 1884 г. того факта, что присутствие хлористой меди способствует замене дазогруппы хлором, сделало технически доступным переход от амино- к хлор- и бромпроизводным (так как вскоре было установлено, что и бромистая медь оказывает аналогичное действие).

Каудри и Дейвис^{114, 159} дают обзор различных толкований механизма реакции Зандмейера. Эта реакция является реакцией первого порядка в отношении AgN_3^+ и Cu_2Cl_2 , но скорость ее обратно пропорциональна концентрации ионов Cl^- , возможно потому, что последние превращают реакционноспособные ионы CuCl_2 в неактивные ионы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Присутствие ионов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ способствует образованию главного побочного продукта, каким является соответствующее азосоединение Ar_2N_2 . Реакция Зандмейера ускоряется при наличии электроотрицательных групп в ядре; при этом влияние заместителей изменяется в следующем порядке:



Никаких других солей металлов, которые способствовали бы реакции замены дазогруппы в такой мере, как хлористая и бромистая медь, не обнаружено. Оптимальную температуру и концентрацию реагентов следует определять опытным путем. Раствор дазосоединения прибавляют к раствору хлористой меди (а не наоборот), чтобы уменьшить возможность образования азосоединений и диариллов. Тенденция к образованию азосоединений наблюдается также в том случае, когда реакция проводится при слишком низкой температуре. Обычно раствор

диазотировании нафтиламина лучше применять серную кислоту. Ниже приводится типовая методика получения¹²² подпроизводного нафталена:

1-Нафтиламин-3-сульфокислоту (22,3 г) растворяют в разбавленном растворе едкого натра (100 мл). Полученный раствор, который должен иметь щелочную реакцию, смешивают с раствором нитрита натрия (8 г) в воде (20 мл) и смесь прибавляют малыми порциями в течение 15 мин к смеси серной кислоты (24 мл) и воды (100 мл) при энергичном размешивании, поддерживая температуру ниже 5 °С с помощью внешнего охлаждения. Спустя 15 мин диазосоединение отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и вводят в раствор, приготовленный прибавлением холодной смеси серной кислоты (16 мл) и воды (20 мл) к раствору подкислого натрия (50 г) в воде (100 мл). Реакционную массу нагревают на водяной бане при непрерывном размешивании. При 45 °С начинается выделение азота. В конце реакции температуру повышают до 70–80 °С в течение 15 мин. После охлаждения 1-поднафталин-3-сульфокислоту отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды, содержащей бисульфат натрия. Выход 23 г (64%). Продукт очищают кипячением с водой, слегка подщелоченной едким натром, в присутствии животного угля.

Замена диазогруппы цианогруппой

Согласно открытию Зандмейера¹²³, диазогруппа заменяется цианогруппой при действии купроцианида калия. Эта весьма общая реакция дает возможность перейти от нафтиламина к нафтойной кислоте, которая получается последующим гидролизом нитрила (см. стр. 478 и сл.). Коржинский¹²⁴ обнаружил, что никелюцианид калия дает лучшие результаты, но Макрей¹²⁵ указывает, что применение соединения никеля при получении α -нафтонитрила не улучшает выхода по методу Зандмейера (25–35%), если щелочность раствора диазосоединения недостаточна для нейтрализации раствора никелюцианида. При проведении реакции в щелочной среде выход повышается до 58–65%, а Руп и Брентано¹²⁶ получили еще более высокий выход, применяя аналогичный метод:

α -Нафтиламин (28,6 г) растворяют в воде при 65–70 °С, добавляя концентрированную соляную кислоту (20 мл); раствор выливают при размешивании на лед и охлаждают до –4 °С. Его обрабатывают концентрированной соляной кислотой (50 мл) и в течение 2 ч приливают раствор нитрита натрия (14,5 г). Раствор диазосоединения прибавляют в течение часа при энергичном размешивании к ледяному раствору хлористого никеля (75 г), поддерживая температуру ниже 2 °С. После трехчасового размешивания при этой температуре продукт отгоняют с водяным паром. Выход α -нафтонитрила 75–78%.

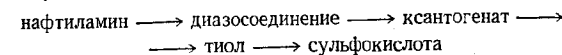
По аналогичному способу¹²⁷ получают β -нафтонитрил с выходом 60%. В этом случае, как и в методике Мак Рея, в реакционную смесь вводят бензол для экстрагирования продукта по мере его образования. Способ Зандмейера в его первоначальном

виде, с применением купроцианида, был использован для получения 8,1-, 4,2-, 5,2- и 8,2-цианнафталинсульфокислот. В этих случаях продукты нелетучи и не могут быть выделены перегонкой с водяным паром; 8-цианнафталин-1-сульфокислоту получают высаливанием^{117,128}, а другие цианнафталинсульфокислоты — путем упаривания и экстрагирования этиловым спиртом¹²⁹.

Обзор синтезов галоидных и цианистых соединений по методу Зандмейера сделан Каудри и Девисом¹⁵⁹.

Замена диазогрупп серосодержащими группами

Тионафтолы (нафталинтиолы) $C_{10}H_7SH$ легче всего получать из диазосоединений через соответствующие нафтилксантогенаты¹³⁰. Трудно доступные ди- и полисульфокислоты нафталена удобно получать по следующей схеме:



Так, например, нафталин-1,3,6,8-тетрасульфокислоту получают путем обработки диазотированной 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты этилксантогенатом калия $KS-C(S)-OC_2H_5$, последующего гидролиза щелочью и окисления тиола перманганатом¹³¹. По другому способу сульфокислоту можно получать окислением сульфеновой кислоты, образующейся при действии сернистой кислоты на диазосоединение в присутствии меди или ее соединений¹³².

В бензольном ряду реакция прямого образования сульфокислот из диазосоединений известна, но не имеет препаративного значения¹³³. В противоположность этому, если нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфонат прибавлять к кипящему раствору сульфата натрия, содержащему немного сульфата меди и порошкообразной меди, то происходит быстрое выделение азота и получается 2-нафтол-1,4-дисульфокислота. Такое же замещение имеет место в случае 6-нитро- и 6-бромнафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфокислот и нафталин-1-диазо-2-оксид-6-сульфокислоты¹³⁴.

О реакции диазотированных нафтиламиносульфокислот с тетрааммиакатом сульфата меди $[Cu(NH_3)_4]SO_3$ см. стр. 558

Замена диазогруппы нитрогруппой

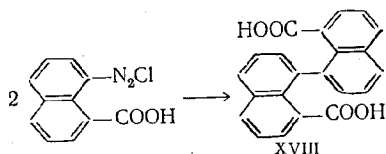
Саундерс¹³⁵ дает обзор методов, применяемых для замены диазогруппы нитрогруппой. Так, например, β -нитронафталин образуется при обработке β -диазониевой соли нитритом натрия

в присутствии закиси меди (выход 7%)¹³⁶, или сульфита закиси-окиси меди (выход 25%)¹³⁷, или при вылинии раствора дазосоединения на твердый нитрит натрия¹³⁹. По общему методу, открытому Ходжсоном и Марсденом¹³⁹ и имеющему препаративное значение, β -нитронафталин получается с выходом 60% путем обработки кобальтинитрита дазония раствором сульфата окисной меди и нитрита натрия в присутствии закиси меди.

α -Нитронафталин получают аналогичным путем с выходом 68%. О другом методе см. 1,4-динитронафталин стр. 201.

Арилнафталины и динафтилы. Как уже было показано, подбор соответствующего восстановителя может привести к превращению дазосоединения либо в углеводород (диарил), либо в гидразин. Поэтому неудивительно, что при получении диариллов обычно независимо от выбранных условий образуется смесь продуктов и выходы диариллов колеблются.

Наиболее часто употребляемыми восстановителями для этой цели являются осажденная медь (например, из водного раствора медного купороса металлическим железом или цинком), закись меди и различные соли одновалентной меди. Из реализованных в промышленности восстановительных процессов этого типа самым важным является производство 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты (XVIII)



из которой затем путем замыкания кольца получают антантрон (см. стр. 557). Этот полупродукт производился на заводе фирмы «И. Г.» в Майнуре следующим образом¹⁴⁰:

8-Амино-1-нафтоиную кислоту (172 кг) растворяют в воде (2000 л), к которой добавляют раствор едкого натра (27%-ный; 220 л), и вносят нитрит натрия (70 кг). Полученный раствор выливают на смесь льда (1600 кг) и соляной кислоты (450 кг) и по окончании дазотирования нейтрализуют избыток кислоты раствором соды. К смеси воды (2000 л), льда (800 кг) и бикарбоната натрия (120 кг) приливают сначала раствор купрохлорида натрия, содержащий 110 кг меди, а затем водный раствор аммиака (25%-ный; 340 л). Поддерживая температуру 15—20 °С, быстро приливают раствор дазосоединения и в конце прибавляют водный раствор аммиака (100 л). Смесь фильтруют и 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновую кислоту осаждают прибавлением серной кислоты (96%-ной; 450 кг). Продукт отфильтровывают, промывают и сушат. Выход 132 кг (83,9% теоретич.). Раствор купрохлорида натрия готовят из регенерированной меди, которую осаждают железом и растворяют в соляной кислоте, содержащей хлористый натрий и немного

хлората натрия. Содержание меди определяют путем окисления перманганатом. Перед употреблением раствор нейтрализуют.

Восстановление дазосоединений до азосоединений. Как упоминалось на стр. 88—89, главным продуктом, получаемым при действии сульфита на нафталиндiazосоединение, является симметричное азосоединение, причем в процессе реакции выделяется половинное количество азота дазогруппы. Эта реакция идет не только с сульфитами¹⁴¹. Ходжсон¹⁴² изучил, в каких количествах при обработке дазотированных хлор- и нитронафтиламинов закисью меди в серной кислоте образуются следующие продукты: а) хлор- или нитронафталины, б) динафтилы, в) симметричные азонфталины, г) хлор- или нитронафтолы. Он сделал вывод, что электроположительность атома углерода, с которым связана дазогруппа, является доминирующим фактором; так, 2-хлор- и 4-хлор-1-нафтиламин и 1-хлор-2-нафтиламин (слабая электроположительность) дают хорошие выходы соответствующих азосоединений, тогда как 2-нитро-1-нафтиламин (высокая электроположительность) дает только β -нитронафталин, а 1-нитро-2-нафтиламин и 8-нитро-1-нафтиламин (средняя электроположительность) дают только динитродинафтил.

Другие реакции дазосоединений. Кроме сочетания, о котором довольно подробно будет сказано ниже, нафталиндiazосоединения вступают во многие реакции, описание которых здесь опускается с целью уменьшения объема книги. Так, например, получают циклические соединения, которые могут содержать или не содержать атомы азота; дазогруппа может быть также заменена различными радикалами, содержащими металлы или металлоиды. Описание этих реакций и их более детальное рассмотрение читатель может найти в работах, посвященных дазосоединениям, например в книге Саундерса (см. Общую литературу, а).

Сочетание

Введение. Выше было уделено много внимания описанию различных превращений дазосоединений нафталина и их применения для синтеза других соединений, однако необходимо подчеркнуть, что почти все промышленные процессы дазотирования проводятся с целью получения разнообразных азокрасителей (реакцией сочетания).

Хотя данная книга и ограничивается обсуждением химии нафталина, однако изложение этого вопроса было бы неполным без описания реакции сочетания. Необходимо вкратце описать пути применения полупродуктов нафталинового ряда для получения азокрасителей, чтобы читатель имел правильное пред-

ставление об относительном значении изомерных нафтиламин-, нафтол- и амионафтолсульфокислот.

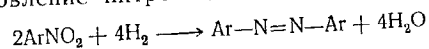
Венкатараман¹⁴³ писал: «Азокрасители, число товарных марок которых, по всей вероятности, превышает тысячу..., составляют численно самый важный класс синтетических красящих веществ; по суммарной стоимости продукции они стоят на втором месте, уступая лишь антрахиноновым кубовым красителям. Свыше 50% красителей, включенных в Colour Index, принадлежат к классу азокрасителей; последние составляют, по данным различных источников, от половины до трех четвертей всех применяемых в настоящее время синтетических красителей». Подавляющее большинство азокрасителей содержит по меньшей мере одно нафталиновое ядро. Они применяются для крашения хлопка, льна, шерсти, натурального шелка, кожи, бумаги, дерева, искусственного шелка и различных синтетических волокон, а те из них, которые не содержат способствующих растворимости групп, применяются в качестве пигментов для лакокрасочных покрытий, типографских красок, клеевых красок и для окраски каучука.

Грисс в 1864 г. получил азокраситель: анилин → нафтил-амин. Позднее, когда выяснилось, что нафтолы являются ценными азосоставляющими, начали проводиться широкие исследования в ряду нафталина, и к концу XIX столетия было описано множество соединений нафталина, главным образом в германской литературе и патентах.

В 1958 г. в США было произведено 40 000 т азокрасителей. Производство одного только прямого черного ЕВ* (Direct Black EW) достигло 6,3 тыс. тонн, что соответствует 226 т азота¹⁴⁴.

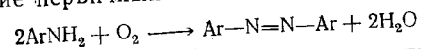
Для синтеза азосоединений могут быть использованы многие реакции:

а) восстановление нитросоединений в щелочной среде:

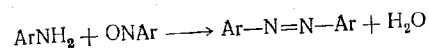


(хорошие выходы получаются при кипячении с обратным холодильником в метанольном растворе NaOH в присутствии малого количества 1,4-нафтохинона¹⁴⁵);

б) окисление первичных аминов гипохлоритом:

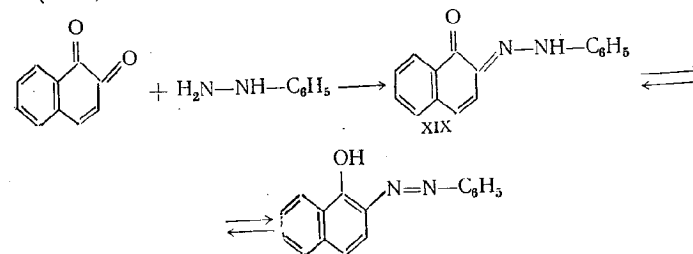


в) взаимодействие первичных аминов с нитрозосоединениями:



* В Советском Союзе выпускается под названием прямой черный К.—
Прим. ред.

г) обработка хинонов арилгидразинами, в результате которой образуются таутомерные оксiazосоединения хинонгидразоны (XIX):

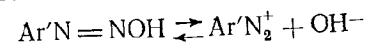


д) восстановление diaзосоединений, например, действием сернистой кислоты или закиси меди¹⁴¹ (см. стр. 107);

е) сочетание diaзосоединений с азосоставляющими.

Из всех этих способов только азосочетание приобрело значение в качестве препаративного метода для получения азосоединений, кроме таких простых симметричных азосоединений, как 1,1'-азонафталин (см. соответствующий раздел).

Механизм и кинетика. В отношении механизма азосочетания имеются противоречивые взгляды¹⁴⁶. По мнению Ингольда¹⁴⁷, электрофильным замещающим агентом в реакции сочетания является ArN_2^+ . В случае фенолов скорость сочетания пропорциональна произведению концентраций $[\text{ArN}_2^+][\text{ArO}^-]$, а в случае аминов — произведению концентраций $[\text{ArN}_2^+][\text{ArNR}_2]$. Ингольд считает, что большинство diaзониевых ионов в кислых и слабо-щелочных водных растворах термодинамически стабильнее неионизированных diaзогидратов. В этих пределах скорость азосочетания увеличивается с ростом pH так, как если бы единственным эффектом уменьшения кислотности или увеличения основности была замена малореакционноспособных молекул Ar'OH на высокореакционноспособные анионы Ar'O^- (при сочетании с фенолами), или замена совсем не реакционноспособных катионов Ar'NHR_2^+ на реакционноспособные молекулы Ar'NR_2 (при сочетании с аминами). Но при высоком значении pH равновесие



заметно сдвигается влево, вследствие чего концентрация diaзониевых ионов понижается и, следовательно, уменьшается ускоряющее влияние щелочности среды на азосочетание¹⁴⁷.

Сиджвик¹⁴⁹ еще ранее высказывал предположение, что соли diaзонаия неспособны сочетаться ни с одной азосоставляющей,

за исключением, может быть, аминов, а нормальные диазотаты или диазогидраты должны сочетаться с большой скоростью. Изодиазотаты, изодиазогидраты и нитрозамины, по его мнению, должны сочетаться значительно медленнее, чем диазотаты или диазогидраты, или вовсе не сочетаться.

Каков бы ни был механизм сочетания, известно, что наличие электроотрицательных заместителей в ядре диазосоединения повышает его реакционную способность, поэтому динитроарилдиазосоединения могут сочетаться в некоторых случаях с простыми эфирами фенола и нафтола, которые, будучи нерастворимы в воде, могут быть растворены для этой цели в уксусной кислоте.

Факторы, влияющие на сочетание. Так как скорость азосочетания пропорциональна концентрации реагентов, то важно поддерживать как можно более высокие концентрации. Поэтому в промышленной практике часто предпочитают, чтобы в начале реакции только одна, а не обе составляющие находились в тонко дисперсном состоянии. Оптимальные условия сочетания благоприятствуют также разложению диазосоединения, вследствие чего происходит конкуренция между образованием азосоединения и другими, нежелательными, превращениями. Поэтому необходимо тщательно подбирать концентрацию водородных ионов и температуру, чтобы свести до минимума образование побочных продуктов, которые часто заметно влияют на свойства готового азокрасителя. При сочетании в щелочной среде температура обычно поддерживается ниже 15°C, а в кислой среде она в некоторых случаях может быть значительно выше, особенно когда азосоставляющая малорастворима.

Диазосоставляющие. Любой амин, способный диазотироваться, может быть применен в качестве диазосоставляющей для азокрасителей, но, как было указано выше в данной главе, ариламины сильно отличаются друг от друга по легкости диазотирования и некоторые из них требуют специальной обработки. Следует, однако, указать, что такие соединения, как α - и β -нафтиламины и их моно- и дисульфокислоты, а также 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (Аш-кислота), 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота и другие аминафтаолсульфокислоты, часто применяются в качестве диазосоставляющих.

Азосоставляющие. В реакции сочетания с диазосоединениями способны вступать следующие соединения нафталина:

- а) нафтолы, диоксинафталины и их сульфокислоты;
- б) нафтиламины, нафтилендиамины и их сульфокислоты;
- в) аминафтаолы и их сульфокислоты.

Характерные особенности азосоставляющих каждого из этих классов обсуждаются ниже. Диазосоединения, включая и

диазосоединения нафталинового ряда, сочетаются, кроме того, с фенолами, анилинами и соединениями, содержащими реакционноспособную метиленовую группу (например, с ариламидами ацетоуксусной кислоты).

Сочетание нафтолов

Как уже указывалось при обсуждении механизма сочетания, нафтолы сочетаются легче всего в щелочной среде, которая поэтому чаще всего и применяется. Однако такие активные диазосоставляющие, как, например, диазотированные нитроанилины, сочетаются с реакционноспособными фенолами, например с β -нафтолом, в слабо кислой среде. α -Нафтол сочетается как в положение 2, так и в положение 4, причем соотношение образующихся двух изомерных азосоединений зависит главным образом от применяемой диазосоставляющей, а также от величины pH. Активные диазосоставляющие вступают при сочетании почти нацело в положение 4, а слабые в положение 2. Однако 6-нитронафталин-1- diazo-2-оксид-4-сульфокислота сочетается с α -нафтолом только в положение 2, образуя краситель — эриохром черный Т (Eriochrome Black T; С. I. 203), а нафталин-1- diazo-2-оксид-4-сульфокислота сочетается с α -нафтолом главным образом в положение 2, образуя эриохром сине-черный Б (Eriochrome Blue Black B; С. I. 201).

β -Нафтол, имеющий исключительно важное значение в производстве азокрасителей, сочетается только в положение 1. Положение 3 не проявляет себя при сочетании и в других реакциях как истинное орто-положение и в этом видели подтверждение фиксирования связей в нафталиновом ядре (см. стр. 17—18). Если положение 1 занято, то сочетание либо не идет вовсе, либо происходит с вытеснением прежнего заместителя в положении 1. Так, например, при сочетании 1-галоид-2-нафтолов¹⁵⁰ и 2-нафтол-1-сульфокислоты⁷² с *n*-нитроанилином происходит вытеснение заместителя из положения 1. Однако в последнем случае избыток едкой щелочи вызывает более глубокие превращения (стр. 92—93).

Наличие электроотрицательного заместителя, как в 4-нитро-2-нафтоле, затрудняет сочетание.

1,5-Диоксинафталин, подобно α -нафтолу, может сочетаться как в 2-, так и в 4-положение, при этом сильная щелочность благоприятствует замещению¹⁵¹ в положение 2. Имеющий важное значение кислотный хромирующий моноазокраситель диамант черный П Фау (Diamond Black PV; С. I. 170) является продуктом сочетания диазотированной 2-аминофенол-4-сульфокислоты с 1,5-диоксинафталином в положение 2. Интересно, что

Азонафталины

Незамещенные азонафталины в качестве красителей не применяются. Они нерастворимы в воде, но растворимы в бензоле и уксусной кислоте.

1,1'-Азонафталин (красные иглы, т. пл. 190 °С) получается из хлористого α -нафталиндиазония:

а) обработкой водным щелочным раствором K_2SO_3 с последующим выделением диазосульфата, который затем оставляют стоять в эксикаторе в течение суток⁵⁸;

б) путем прибавления к диазосоединению ацетата натрия, приливания полученного буферного диазораствора к раствору Na_2SO_3 и пропускания в полученную смесь сернистого ангидрида⁶⁰,¹⁶⁰ или таким же способом, но без обработки сернистым ангидридом¹⁶¹;

в) при обработке этиловым спиртом в щелочном растворе¹⁶². Он был получен также из 4-амино-1,1'-азонафталина путем диазотирования и нагревания раствора с этиловым спиртом¹⁶³ и из α -нитронафталина электрохимическим восстановлением¹⁶⁴ или восстановлением цинком и водно-спиртовым раствором NH_4Cl при 75 °С¹⁶⁵.

Транс-форма 1,1'-азонафталина при ультрафиолетовом облучении ее раствора в толуоле была превращена в смесь, содержащую до 60% цис-изомера¹⁶⁰. При нагревании с $SnCl_2$ в смеси соляной и уксусной кислот образующееся гидразосоединение претерпевает бензидиновую перегруппировку и превращается в нафтидин (4,4'-диамино-1,1'-динафтил)¹⁶³.

1,2'-Азонафталин (красные иглы, т. пл. 144—145 °С; 136 °С), получен сочетанием диазотированного β -нафтиламина с α -нафтиламином в разбавленной HCl , последующим диазотированием полученного 4-амино-1,2'-азонафталина и кипячением раствора диазосоединения с этиловым спиртом¹⁶⁶,¹⁶⁷.

2,2'-Азонафталин (желтые иглы, т. пл. 209 °С) получается из диазотированного β -нафтиламина путем обработки его сульфитом⁵⁸,⁶⁰,¹⁶⁷ (ср. 1,1'-азонафталин), или водной суспензией гидрата закиси меди¹⁴², или аммиачной закисью меди, приготовленной восстановлением сульфата меди гидросиламином—выход 60%¹⁵⁵,¹⁶⁸ (см. стр. 558). Он образуется также при окислении 2,2'-гидразонафталина кислородом воздуха¹⁶⁹; при восстановлении 2,2'-азоксинафталина цинком и $NaOH$ ¹⁶⁹ и при восстановлении β -нитронафталина цинком и NH_4Cl в водном этиловом спирте при 70—75 °С¹⁷⁰. Стойкая транс-форма его была превращена в цис-форму облучением ультрафиолетовым светом в растворе толуола¹⁶⁰. При кипячении с цинком в CH_3COOH образуется 2,2'-диамино-1,1'-динафтил.

Азокрасители

Хотя основной областью применения производных нафталина является производство азокрасителей, тем не менее о самих азокрасителях здесь будет сказано весьма кратко.

В Колор Индексе (Colour Index)^с приведено строение большого числа азокрасителей. Технология азокрасителей изложена в общем виде Фирц-Давидом¹ и Лэпуортом^h.

Однако изучающему химию нафталина интересно знать типы азокрасителей, вырабатываемых из различных производных нафталина, и поэтому в табл. 2, 3 и 4 (см. стр. 116—119) приведены соответствующие сводные данные.

В первом столбце указаны рациональные и тривиальные названия. Наиболее важных производных нафталина, применяемых в качестве полупродуктов для азокрасителей. Указаны только наиболее распространенные тривиальные названия. Устарелые или неясные названия намеренно опущены и их употребления лучше избегать. Более полный перечень тривиальных названий желающие могут найти у Шрива¹; там же приведены торговые названия, а также номер в таблице Шульца для красителя, получаемого из каждого полупродукта. Выделенные курсивом названия в первом столбце относятся к функциональным производным основных соединений.

Во втором столбце указана роль полупродукта в синтезе азокрасителя с применением системы, одобренной Лэпуортом^h.

Диазосоставляющая обозначена буквой А, а азосоставляющая буквой Е. Все моноазокрасители имеют форму $A \rightarrow E$, где стрелка обозначает процессы диазотирования и сочетания. Красители, содержащие более одной азогруппы, могут быть синтезированы несколькими путями.

Первичные дисазокрасители имеют форму $A \rightarrow Z \leftarrow A'$, где А и А' обозначают диазосоставляющие (одинаковые или различные), а Z—соединение типа Аш-кислоты, которое может сочетаться дважды. Вторичные дисазокрасители имеют форму $A \rightarrow M \rightarrow E$ и получаются путем диазотирования и сочетания А со средней составляющей М, типа α -нафтиламина, образующего сначала моноазокраситель, способный к последующему диазотированию и сочетанию с Е. Третичные дисазокрасители получают из диамина—D (таких соединений в нафталиновом ряду известно немного) и двух эквивалентов одной и той же или разных азосоставляющих и имеют форму $E \leftarrow D \rightarrow E'$.

Для получения трисазокрасителей существует несколько схем, принципиально не отличающихся от схем синтеза дисазокрасителей. Известно также некоторое количество тетракисазокрасителей.

В третьем столбце цифры I, II, III и IV обозначают моно-, дис-, трис- и тетраакисазокрасители, а области применения красителей обозначены прописными буквами в соответствии со следующей схемой:

С — спирторастворимые красители для масел, лаков и т. п.
 К — кислотные красители для шерсти.
 Хр — хромирующиеся или протравные красители для шерсти.
 Аз — азонидные красители (азокрасители, образующиеся непосредственно на ткани). Производные β-нафтола и 2-окси-3-нафтойной кислоты, применяемые для этой цели, описаны в главе XIII.
 Л — лаковые красители.
 О — основные красители.
 П — прямые красители для хлопка.
 П* — прямые красители для хлопка, в которых в качестве составляющей участвует бензидин или его производное.

Строчными буквами обозначены оттенки красителей после нанесения их на ткань; применяемые сокращения имеют следующее значение: ж — желтый, о — оранжевый, к — красный, р — розовый, ф — фиолетовый, з — зеленый, с — синий, кор. — коричневый, ч — черный, сер. — серый. Когда для одного и того же класса и области применения указано значительное количество оттенков, то обычно изменение оттенка в батохромном направлении (углубление цвета) связано с увеличением молекулярного веса диазосоставляющей красителя. Так, например, моноазокрасители для шерсти и азонидные из β-нафтола и диазотированных производных анилина обычно бывают оранжевого цвета, а при применении в качестве диазосоставляющей производного нафтиламина оттенок углубляется до красного.

Эта непрерывность оттенков нарушается, когда образуются хелатные комплексы, и поэтому в случае хромирования изменяется, например, из оранжево-коричневого в коричнево-черный.

Таблица 2

Азокрасители из нафтолов и диоксинафталинов

Полупродукт (и его тривиальное название)	Функция	Азокрасители
α-Нафтол	Е, Z	I — С, кор. К, о, кор. Хр, кор, ч II — К, кор.
β-Нафтол	Е	I — С, о. К, о, к. Аз, Л, о, к. Хр, ф, с. II — С, к. К, к, с, ч. Хр, с, ч. Аз, кор, с. О, к. П*, с, ф

Продолжение табл. 2

Полупродукт (и его тривиальное название)	Функция	Азокрасители
1-Нафтол-4-сульфокислота (кислота Невиль—Винтера)	Е	I — К, к. П*, к. II — К, к. Хр, к, ч. П*, с, ф, ч.
1-Нафтол-5-сульфокислота (окси-Л-кислота)	Е	I — К, Хр, к. II — Хр, ч. П*, с.
2-Нафтол-6-сульфокислота (кислота Шеффера)	Е	I — К, о, к. П. Л, к. II — К, Хр, к, ч. П, с.
2-Нафтол-7-сульфокислота (Ф-кислота)	Е	I — Аз, к.
2-Нафтол-8-сульфокислота (Кроцеиновая кислота)	Е	I — К, к. II — К, к. П*, к, ф, с.
1-Нафтол-3,6-дисульфокислота (РГ-кислота, ГР-кислота, фиолетовая кислота)	Е	I — К, к. II — К, к.
1-Нафтол-3,8-дисульфокислота	Е	I — К, к. П, р II — П*, с. III — П*, с.
1-Нафтол-4,8-дисульфокислота	Е	I — К, к. П, р II — К, к. П*, ф.
2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (Р-кислота)	Е	I — К, Хр, к. II — К, к, с, ч. Л, к. П*, к, с. III — К, к.
2-Нафтол-3,7-дисульфокислота	Е	II — П*, с.
2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (Г-кислота)	Е	I — К, о, к. П, р. II — К, П*, к.
1-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота	Е	II — П*, ф, с.
2-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота	Е	I — К, к. II — К, к.
3-Окси-2-нафтойная кислота (β-оксинафтойная кислота) [о ее производных см. стр. 511—516]	Е	I — Л, к.
8-Хлор-1-нафтол-4-сульфокислота	Е	II — П*, с.
8-Хлор-1-нафтол-5-сульфокислота	Е	II — П*, с.
8-Хлор-1-нафтол-3,6-дисульфокислота	Е	I — П, р II — П*, с.
1-Нитрозо-2-нафтол	—	I — Хр, кор.
Бисульфитное соединение	Е	II — П*, кор.
1,5-Диоксинафталин	Е	I — Хр, ч.
4,5-Диоксинафталин-1-сульфокислота	Е	I — К, к, с. II — К, ф, ч. Хр, з. П*, с. III — П*, с.
4,6-Диоксинафталин-1-сульфокислота	Е	II — П*, ф.
4,5-Диоксинафталин-2,7-дисульфокислота (Хромотроповая кислота)	Е	I — К, к, с. Хр, к, с, ч. II — Хр, ч. П*, с. III — П*, ч.
1,7-Диокси-4-сульфо-2-нафтойная кислота	Е	II — П*, с.
3,5-Диокси-7-сульфо-2-нафтойная кислота (4,6-диокси-7-карбоксихафталин-2-сульфокислота)	Е	II — П*, ф, с, сер.

Таблица 3

Азокрасители из нафтиламинов и нафтилендиаминов

Полупродукт (и его тривиальное название)	Функция	Азокрасители
α -Нафтиламин	A, E, M	I — С, кор. К, к. Хр, кор. Л, к. II — К, ч. Хр, ч, з. П, сер, ч. Аз, ч. III — П, с, ч, сер. I — К, ф. II — К, ч. П, с. II — П*, к.
N-Этил-	E	I — Хр, кор. Аз, к.
N-Фенил-	E	II — К, ч. П, о, к, с, ч.
α -Нафтилглицин	E	I — К, к. Хр, к, кор, з.
β -Нафтиламин	A, E	II — К, кор, с. П*, о, к, ф, кор. III — П*, к, с. IV — П, кор.
1-Нафтиламин-4-сульфокислота (Нафти- оновая кислота)	A, E	I — К, к. II — К, ч. П*, к, ч. III — П*, кор.
1-Нафтиламин-5-сульфокислота (кислота Лорана, Л-кислота)	A, E	II — П*, с. IV — Хр, кор.
1-Нафтиламин-6-сульфокислота (Клеве β -кислота)	E, M	II — К, ч. Хр, ч.
1-Нафтиламин-6- и 1-нафтиламин-7-суль- фокислоты (смесь Клеве-кислот)	A, M	III — П, ч.
1-Нафтиламин-8-сульфокислота (Пери- кислота)	—	
N-Фенил-, (Фенил-Пери-кислота)	E	I — К, с. Хр, ч. II — К, ч. I — К, с. II — К, ч. I — Л, к.
N-Толлил-, (Толлил-Пери-кислота)	E	
2-Нафтиламин-1-сульфокислота (То- биас-кислота)	A	I — К, к.
2-Нафтиламин-5- и 2-нафтиламин-8-суль- фокислоты	A	I — К, кор, к. Хр, ж. II — Хр, к. П*, к, р. II — П*, о, к. I — Хр, к. П*, к. I — К, ч.
2-Нафтиламин-6-сульфокислота (кисло- та Брённера)	A, E	
2-Нафтиламин-7-сульфокислота	E	
N-этил	E	
1-Нафтиламин-3,6-дисульфокислота (ки- слота Фрейнда)	A	
1-Нафтиламин-4,6- и 1-Нафтиламин-4,7- дисульфокислоты (Д-кислота, кислоты Даля II и III)	A, E	I — П, к. II — П*, о, к. I — К, ж. II — К, к, ч. П, ч. II — К, ч. III — П, ч. II — П, с.
2-Нафтиламин-3,6-дисульфокислота (Амино-Р-кислота)	E	
2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота (Амино-Г-кислота)	A	
1,4-Диаминонафталин-2-сульфокислота	D	
5,7-Диаминонафталин-2-сульфокислота	E	
5,8-Диаминонафталин-2-сульфокислота	A	

Продолжение табл. 3

Полупродукт (и его тривиальное название)	Функция	Азокрасители
4,8-Диаминонафталин-2,6-дисульфокис- лота	D	II — П, ж, кор.
3,6-Диаминонафталин-2,7-дисульфокис- лота	E	II — П*, кор.
4,5-Диаминонафталин-2,7-дисульфокис- лота	E	I — К, к.

Таблица 4

Азокрасители из аминаонафтолов

Полупродукт (и его тривиальное название)	Функция	Азокрасители
5-Амино-1-нафтол	E	I — К, с.
5-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (М-кислота)	E	II — П*, к, с.
6-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (И-кислота) [применяются также карбоил-И-кислота и другие произ- водные (см. стр. 414—415)]	E	II — П*, к, ф, с.
7-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (Гамма-кислота, γ -кислота)	E, M	II — П*, р, к, ф. кор. с, ч, з. III — П*, с, кор. ч. IV — П*, ч. II — П*, ч. I — П, кор. II — П*, кор. II — П*, ч. II — Аз, ч. II — К, ч. П*, с. III — П*, ч, з. I — Хр, к, ч.
N-Метил-	E	
N,N-Диметил-	E	
N-Этил-	E	
8-Амино-1-нафтол-4-сульфокислота	Z	
8-Амино-1-нафтол-5-сульфокислота (С-кислота)	E, Z	
1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота (1,2,4-кислота)	A	
6-Нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокис- лота	A	I — Хр, ч.
3-Амино-2-нафтол-7-сульфокислота	A	I — Хр, ч.
1-Амино-2-нафтол-8-сульфокислота	A	I — К, к.
8-Амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота (К-кислота)	E, Z	I — К, к.
7-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (2Р-кислота)	E, M	I — К, к. II — П*, с, кор, ч. I — К, к, ф, с.
8-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (Аш-кислота)	A, E, M, Z	II — К, ч. П*, с, ч. III — П*, с, ч, з. II — П*, с
8-Амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота (2С-кислота, Чикаго-кислота)	E	

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- a. K. H. Saunders, *The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications*, 2nd ed., London (1949).
- b. Sir Gilbert T. Morgan, *Diazo-Compounds*, in *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, 4th ed., Vol. III, London (1939).
- c. H. E. Woodward, *Diazotisation and Coupling*, in *Groggins (Ed.), Unit Processes in Organic Synthesis*, 4th ed., New York (1952).
- d. Н. Корнблум, *Органические реакции*, Сборник 2, Издательство, 1950, стр. 285—361.
- e. F. M. Rowe (Ed.), *Colour Index*, Soc. Dyers and Colourists, Bradford, Yorks. (1924).
- f. R. N. Shreve, *Dyes Classified by Intermediates*, New York (1922).
- g. К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, т. I, Госхимиздат, 1956; т. II, Госхимиздат, 1957.
- h. M. Lapworth, *Dyestuffs, Azo*, in *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, 4th ed., Vol. IV, London (1940).
- i. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, *Основные процессы синтеза красителей*, Издательство, 1957.
- k. Генрих Цоллингер, *Химия азокрасителей*, Госхимиздат, 1960. (рекомендуется редактором данного перевода).

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Griess, *Ann.*, 1858, 106, 123, 1860, 113, 201.
2. Griess, *Compt. rend.*, 1859, 49, 77; *Ann.*, 1860, 113, 334.
3. Griess, *Ann.*, 1866, 137, 85.
4. Kekulé, *Hidegh*, *Ber.*, 1870, 3, 233.
5. Hantzsch, *Schumann*, *Ber.*, 1899, 32, 1691.
6. Bamberger, *Ber.*, 1894, 27, 1948; *Earl, Hills*, *J. Chem. Soc.*, 1939, 401; *Chem. & Ind.*, 1941, 60, 834.
7. Л. Физер и М. Физер, *Органическая химия*, Издательство, 1949, стр. 542.
8. Böeseken, Brandsma, Schoutissen, *K. Akad. Wetenschappen Amsterdam*, 1920, 23, 249; Böeseken, Schoutissen, *Rec. trav. chim.*, 1935, 54, 956; Ueno, Suzuki, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1933, 36, 615B.
9. Berthelot, Vieille, *Compt. rend.*, 1881, 92, 1076.
10. Vignon, *Compt. rend.*, 1888, 106, 1162; *Bull. soc. chim.*, 1888, [iii] 49, 906.
11. Yamamoto, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, *Suppl.*, 1933, 36, 59B; 1935, 38, 275B.
12. B. I. O. S. Final Report 961, pp. 99, 103.
13. Knoevenagel, *Ber.*, 1895, 28, 2052.
14. B. I. O. S. Final Report 1661, p. 102.
15. Г. Э. Фирц-Давид, ссылка *г*, стр. 219, 225.
16. Morgan, Evens, *J. Chem. Soc.*, 1919, 115, 1132.
17. Hodgson, Birtwell, *J. Chem. Soc.*, 1943, 433.
18. Blangey, *Helv.*, 1938, 21, 1579.
19. Saunders, ссылка *а*, стр. 30, 35.
20. Англ. пат. 10235 (1904).
21. Woodward, ссылка *с*, стр. 156.
22. Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, p. 423, New York (1937).
23. Friedländer, Zakrzewski, *Ber.*, 1894, 27, 765.

24. Hodgson, Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1947, 80.
25. Hodgson, Elliott, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1938, 54, 266.
26. Англ. пат. 18783 (1891).
27. Kauffler, Karrer, *Ber.*, 1907, 40, 3263.
28. Morgan, Micklethwait, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 2557.
29. Erdmann, *Ann.*, 1888, 247, 306, 362; Hodgson, Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1947, 80.
30. Nietzki, Zehntner, *Ber.*, 1893, 26, 143.
31. Г. Э. Фирц-Давид, ссылка *г*, стр. 248—250.
32. Hodgson, Foster, *J. Chem. Soc.*, 1942, 435.
33. Hantzsch, *Ber.*, 1894, 27, 1702.
34. Bamberger, *Ber.*, 1894, 27, 679.
35. Bamberger, *Ber.*, 1896, 29, 446.
36. Bamberger, *Ber.*, 1920, 53, 2314.
37. Engler, *Ber.*, 1900, 33, 2188.
38. Orton, *J. Chem. Soc.*, 1903, 83, 796; 1905, 87, 99.
39. Герм. пат. 78874 (1894) (*Frld.*, 4, 658); Schraube, Schmidt, *Ber.*, 1894, 17, 514.
40. Dimroth, Leichtlin, Friedemann, *Ber.*, 1917, 50, 1534.
41. Friedländer, Chwala, *Monatsh.*, 1907, 28, 247.
42. Англ. пат. 656727 (1951).
43. Reynolds, Cotten, *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, 1905.
44. Friedländer, *Ber.*, 1895, 28, 1951.
45. Morgan, Evens, *J. Chem. Soc.*, 1919, 115, 1126.
46. Gaess, Ammelburg, *Ber.*, 1994, 27, 2211.
47. Meldola, Streatfield, *J. Chem. Soc.*, 1895, 67, 907.
48. Герм. пат. 145906 (1903) (*Frld.*, 7, 400); англ. пат. 6615 (1902); пат. США 710059; фр. пат. 319868.
49. Англ. пат. 16995 (1903).
50. Герм. заявка F. 16863 (1904) (*Frld.*, 7, 405); англ. пат. 23993 (1902); пат. США 737967; фр. пат. 328137.
51. Герм. пат. 156440 (1904) (*Frld.*, 8, 656); англ. пат. 27372 (1903); фр. пат. 338819.
52. Герм. пат. 160536 (1905) (*Frld.*, 8, 657); англ. пат. 4997 (1903); пат. США 770177.
53. Bamberger et al., *J. pr. Chem.*, 1923, [ii] 105, 251, 266.
54. Hodgson, Birtwell, *J. Chem. Soc.*, 1943, 468.
55. Saunders, ссылка *а*, стр. 28—35.
56. Hantzsch, Schulze, *Ber.*, 1895, 28, 666.
57. Hantzsch, Danziger, *Ber.*, 1897, 30, 2529.
58. Hantzsch, Schmiedel, *Ber.*, 1897, 30, 71.
59. LeFevre, Northcott, *J. Chem. Soc.*, 1949, 333.
60. Герм. пат. 78225 (1894) (*Frld.*, 4, 1016).
61. Hodgson, Bailey, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1183.
62. Hodgson, Nicholson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1944, 15.
63. Griess, *Ann.*, 1864, 137, 50; *Phil. Trans.*, 1864, 154, 673.
64. Condsen, Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1596.
65. Snow, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, 24, 1420.
66. Knecht, Platt, *J. Soc. Dyers & Colourists*, 1925, 41, 275; Viktorov, *Textilber.*, 1932, 13, 435.
67. Saunders, ссылка *а*, стр. 69—98.
68. Англ. пат. 531625 (1941); пат. США 2193998.
69. Remy, Lellmann, *Ber.*, 1886, 19, 810.
70. Hantzsch, *Ber.*, 1895, 28, 1752.
71. Ruggli, Caspar, *Helv.*, 1935, 18, 1419.

72. Англ. пат. 116360 (1918).
73. Rowe, Levin, Burns, Davies, Терпер, J. Chem. Soc., 1926, 690; J. Soc. Dyers & Colourists, 1926, 42, 242; Rowe, Peters, J. Chem. Soc., 1931, 1065.
74. Rowe, Levin, Peters, J. Chem. Soc., 1931, 1067; Rowe, Dovey, Garforth, Levin, Pask, Peters, J. Chem. Soc., 1935, 1796; Saunders, ссылка *a*, стр. 89—92.
75. Пат. США 1394556 (1921).
76. Герм. пат. 164655 (1905) (Frdl., 8, 647); англ. пат. 15418 (1904); пат. США 760363 (1904); фр. пат. 349996.
77. Ruggli, Кнапп, Merz, Zimmermann, Helv., 1929, 12, 1034; Ruggli, Michels, Helv., 1931, 14, 779; Battegay, Silbermann, Kienzle, Bull. soc. chim., 1931, [iv] 49, 716.
78. Герм. пат. 176618 (1906) (Frdl., 8, 651); однако см. Battegay, Silbermann, Kienzle, Bull. soc. chim., 1931, [iv] 49, 716.
79. Герм. пат. 236656 (1911) (Frdl., 10, 788); англ. пат. 3508 (1911); фр. пат. 425837.
80. Герм. пат. 246573, 246574 (1912) (Frdl., 11, 372—373); B. I. O. S. Final Report 986, Pt. I, p. 77.
81. Герм. пат. 176620 (1906) (Frdl., 8, 652).
82. Герм. пат. 206698 (1909) (Frdl., 9, 359).
83. Швейц. пат. 192152 (1937); герм. пат. 656205; англ. пат. 491398; фр. пат. 821371.
84. Герм. пат. 224387 (1910) (Frdl., 10, 787).
85. Bamberger, Ber., 1922, 55, 3383.
86. Fischer, Ann., 1886, 232, 236.
87. Hsing-Han, Lei et al., Science Repts. Natl. Tsinghua Univ. (Peiping), 1934, (A) 2, 335; C. A., 1935, 29, 465.
88. Martius, Z. für Chem., 1866, 9, 137.
89. Norman, J. Chem. Soc., 1919, 115, 673.
90. Saunders, ссылка *a*, стр. 157—179.
91. Förster, Fierz, J. Chem. Soc., 1907, 91, 1942.
92. Dimroth, Pfister, Ber., 1910, 43, 2757.
93. Griess, Phil. Trans., 1864, 154, 683.
94. Wroblewsky, Ber., 1870, 3, 98.
95. Orndorff, Cauffmann, Am. Chem. J., 1892, 14, 45.
96. Morgan, Evens, J. Chem. Soc., 1919, 115, 1126.
97. Orndorff, Kortright, Am. Chem. J., 1891, 13, 153.
98. Raiford, Oberst, Am. J. Pharm., 1935, 107, 242.
99. Hodgson, Walker, J. Chem. Soc., 1933, 1620.
100. Morgan, Jones, J. Soc. Chem. Ind. Trans., 1923, 42, 97r.
101. Ruggli, Кнапп, Merz, Zimmermann, Helv., 1929, 12, 1042.
102. Hodgson, Turner, J. Chem. Soc., 1942, 748; 1944, 10.
103. Hodgson, Birtwell, Marsden, J. Chem. Soc., 1944, 112.
104. Mai, Ber., 1902, 35, 163.
105. Н. Корнблюм, ссылка *d*, стр. 343.
106. Н. Корнблюм, ссылка *d*, стр. 302, 345.
107. С. В. Богданов, И. Б. Мигачева, ЖОХ, 1949, 19, 1490.
108. Marschalk, Bull. soc. chim., 1929, [iv] 45, 651.
109. Пат. США 2230791 (1941).
110. Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc., 1890, 6, 17.
111. Nevile, Winther, J. Chem. Soc., 1880, 37, 362, 632.
112. Griess, Ann., 1860, 113, 335; Phil. Trans., 1864, 164, 693.
113. Sandmeyer, Ber., 1884, 17, 1633.

114. Cowdrey, Davies, J. Chem. Soc., 1949, Suppl. No. 1, S48.
115. Saunders, ссылка *a*, стр. 285, 288.
116. Герм. пат. 79055 (1894) (Frdl., 4, 526).
117. Cumming, Muir, J. Royal Tech. Coll. Glasgow, 1936, 3, 562.
118. Wolfe, Doukas, J. Chem. Educ., 1951, 28, 472; cf. Wahl, Basillios, Bull. soc. chim., 1947, 482.
119. Дж. Хартвелл, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 467.
120. Newman, Wise, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2847.
121. Schiemann, Gueffroy, Winkelmüller, Ann., 1931, 487, 270.
122. Mercanton, Goldstein, Helv., 1945, 28, 319.
123. Sandmeyer, Ber., 1884, 17, 2653.
124. Korczynski, Fandrich, Compt. rend., 1926, 183, 421.
125. McRae, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 4550.
126. Rupe, Brentano, Helv., 1936, 19, 581.
127. Goldstein, Chastellain, Helv., 1934, 17, 1481.
128. Герм. пат. 444325 (1927) (Frdl., 15, 305).
129. Royle, Schedler, J. Chem. Soc., 1923, 123, 1643.
130. Leuckart, J. pr. Chem., 1890, [ii] 41, 179.
131. Герм. пат. 70296 (1893) (Frdl., 3, 421).
132. Gattermann, Ber., 1899, 32, 1136.
133. Landsberg, Ber., 1890, 23, 1454.
134. Швейц. пат. 193339; англ. пат. 485971 (1938).
135. Saunders, ссылка *a*, стр. 293—296.
136. Sandmeyer, Ber., 1887, 20, 1494.
137. Hantzsch, Blagden, Ber., 1900, 33, 2544.
138. Bucherer et al., J. pr. Chem., 1931, [ii] 132, 72, 107, 113.
139. Hodgson, Marsden, J. Chem. Soc., 1944, 22.
140. B. I. O. S. Final Report 1152, pp. 122—3.
141. Saunders, ссылка *a*, стр. 297—301.
142. Hodgson, Leigh, Turner, J. Chem. Soc., 1942, 744.
143. К. Венкатарам, ссылка *g*, стр. 458.
144. U. S. Tariff Commission, Census of Dyes, 1948; Woodward, ссылка *c*, стр. 138, примечание.
145. Пат. США 2645636 (1953).
146. Saunders, ссылка *a*, стр. 230—235.
147. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Издательство, 1959, стр. 320.
148. Wistar, Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 413; Hauser, Breslow, ibid., 418.
149. Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, London (1942), p. 410.
150. Hewitt, Mitchell, J. Chem. Soc., 1906, 89, 1167.
151. Fischer, Bauer, J. pr. Chem., 1916, [ii] 94, 13; 1917, 95, 261.
152. Fierz-David, Z. angew. Chem., 1936, 49, 24.
153. Meyer et al., Ann., 1913, 398, 67; Ber., 1914, 47, 1741; Mason, Jambuserwala, J. Soc. Dyers & Colourists, 1930, 46, 339.
154. Герм. пат. 409564 (1925) (Frdl., 15, 542); англ. пат. 238683; пат. США 1532637.
155. G. D. Muir, Thesis: The Formation of Dinaphthylsulphonic Acids and Their Derivatives, Technical College, Glasgow (1937).
156. Chaudhuri, De, Science and Culture (India), 1953, 19, 108.
157. Schmid, Monatsh., 1954, 85, 424.
158. Abel, Monatsh., 1952, 83, 1103.
159. Cowdrey, Davies, Quarterly Reviews, 1952, 6, 358.

160. Frankel, Wolovsky, Fischer, J. Chem. Soc., 1955, 3441.
161. Cohen, Oesper, Ind. Eng. Chem., Analytical Edition, 1936, 8, 306.
162. Brydówna, Roczniki Chemji, 1937, 7, 436.
163. Nietski, Goll, Ber., 1885, 18, 297, 3252.
164. McKee, Bröckmann, Trans. Am. Electrochem. Soc., 1932, 62, 203.
165. Cumming, Steel, J. Chem. Soc., 1923, 123, 2464.
166. Nietski, Göttig, Ber., 1887, 20, 612.
167. Cook et al., Am. J. Cancer, 1940, 40, 62.
168. Cumming, Muir, Journal of the Royal Technical College, Glasgow, 1937, 4, 61.
169. Meisenheimer, Witte, Ber., 1903, 36, 4158.
170. Cumming, Ferrier, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1110.

ГЛАВА IV

ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛИНА, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ

Введение

В производстве фенола и пикриновой кислоты сульфирование бензола, как промежуточная стадия процесса, уступает место методу хлорирования. Сульфирование же нафталина и его производных по-прежнему широко применяется главным образом для получения нафталин- β -сульфокислоты, являющейся промежуточным продуктом в производстве β -нафтола. В большинстве реакций замещения нафталин дает α -производные (см. стр. 24—26); сульфирование нафталина является одной из немногих реакций, позволяющих получать с хорошим выходом его β -производное. Поэтому нафталин- β -сульфокислота служит исходным продуктом для получения других β -производных. Сульфокислоты нафтиламинов и нафтолов имеют большое значение как промежуточные продукты для азокрасителей.

Механизм сульфирования нафталина долгое время был предметом дискуссий. В литературе по этому вопросу встречается много неверных истолкований фактического материала, и даже так часто встречающееся утверждение, что сульфирование является обратимой реакцией, нуждается в уточнении. Необоснованным является, по-видимому, и утверждение, что относительное количество нафталин- α -сульфокислоты в равновесной смеси уменьшается с повышением температуры. Наиболее важные из последних работ по данному вопросу выполнены русскими исследователями, в частности А. А. Спрысковым, чьи статьи широко обсуждаются в данной главе*. Фирц-Давид и Ланц также провели много исследований в области синтеза изомерных ди- и полисульфокислот нафталина.

* Наряду с работами А. А. Спрыскова следует указать и на серию работ в той же области, выполненных А. П. Шестовым с сотр.; в этих работах освещены вопросы образования побочных продуктов при сульфировании ароматических углеводородов олеумом (диарилсульфонсульфокислот), а также полярографического и хроматографического анализа и разделения этих продуктов. А. П. Шестов, Н. А. Осипова, ЖОХ, 26, 2005, 2866 (1956); ЖОХ, 27, 2790 (1957); ЖОХ, 29, 595 (1959); А. П. Шестов, А. Н. Осипова, К. К. Петухова, ЖОХ, 31, 1780 (1961); Органические полупродукты и красители, вып. 2, Госхимиздат, 1961, стр. 13—46.—Прим. ред.

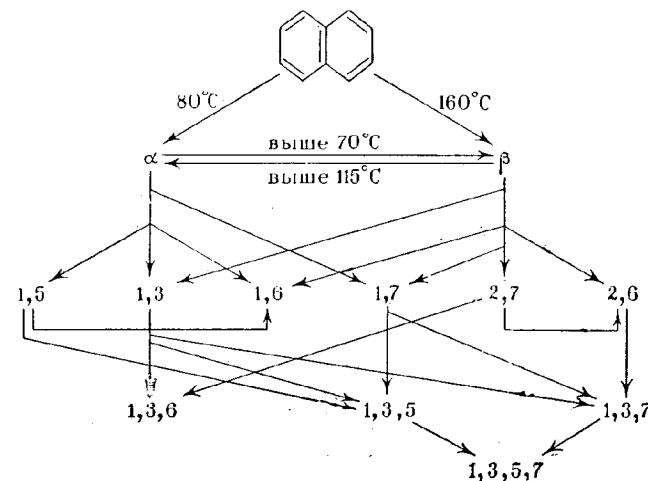
Исторический очерк. В 1819 г. Бранде¹ получил нафталинсульфокислоты обработкой открытого незадолго до этого нафталина серной кислотой, а 7 лет спустя Фарадей² установил, что при нагревании нафталина с серной кислотой образуются два изомерных соединения. Берцелиус³ получил дисульфокислоты нафталина обработкой его концентрированной серной кислотой. Кроме того, он подтвердил, что при сульфировании разбавленной кислотой образуются два продукта, названные им «сульфонафталином» и «сульфонафталидом», которые удалось разделить в виде их бариевых солей. Кимберли⁴ получил дисульфокислоты, обрабатывая нафталин олеумом при 60—100°C. Во второй половине XIX столетия были получены прямым сульфированием различные моно- и полисульфокислоты нафталина и исследованы их реакции. Оптимальные условия получения различных изомеров были найдены в большинстве случаев эмпирическим путем, хотя уже было известно, что замещение в α -положение идет при более низких температурах, а в β -положение при более высоких. Дальнейшее развитие теории и практики сульфирования обсуждается в разделе «Сульфирование нафталина до моносулфокислот» и др., тогда как здесь будут рассмотрены более общие вопросы.

Сульфирование нафталина

Изомерные сульфокислоты. Теоретически возможно существование 2 моно-, 10 ди-, 14 три- и 22 тетрасульфокислот нафталина (см. стр. 13). Однако Армстронг и Винн⁵ утверждают, что число изомеров, которые можно получить сульфированием углеводорода, ограничено. Их правило гласит, что вторая сульфогруппа не может вступить в ядро в положение орто-, пара- или пери- (1,8) к первой. Исключения из этого правила наблюдались при наличии в ядре других заместителей (окси- или аминогруппы), но в отсутствие таковых правило соблюдается неизменно. Это значительно упрощает картину сульфирования, а именно: при сульфировании нафталина могут образоваться только две моносулфокислоты, 6 дисульфокислот, 3 трисульфокислоты и 1 тетрасульфокислота. Все эти 12 сульфокислот, показанные на прилагаемой схеме, могут быть выделены из технических сульфосмесей⁶ (см. схему на стр. 127).

Выделение и определение сульфокислот. Разделение изомерных сульфокислот в промышленных условиях основано на различной растворимости свободных кислот или их натриевых, кальциевых, магниевых или свинцовых солей в воде или в растворах солей. В лаборатории можно использовать также соли

бария, цинка и других металлов. В более трудных случаях получают смесь сульфохлоридов и разделяют их вакуум-перегонкой или дробной кристаллизацией, например из бензола. В технике при производстве нитро- или аминафталинсульфокислот нитрованию подвергают непосредственно сульфомассу.



Ланц⁷ для количественного определения нафталинсульфокислот окислял их хромовой кислотой и определял избыток окислителя по выделению иода из иодистого калия. Общий метод определения α - и β -сульфогрупп основан на том, что первые значительно легче элиминируются, например электролизом⁸, кислотным гидролизом (стр. 138) или бромированием⁹. Бром замещает только α -сульфогруппу, причем при отсутствии в ядре других заместителей, способствующих растворимости в воде, бромпроизводное выпадает в осадок. Основываясь на этом, Ланц¹⁰ разработал способ раздельного определения α - и β -сульфокислот нафталина, но эта высокочувствительная реакция, по-видимому, может приобрести более широкое применение. Так, например, при наличии в нафталин-1,6-дисульфокислоте даже незначительной примеси (0,01%) 1,5-изомера обработка бромид-броматом в кислой среде вызывает выпадение 1,5-дибромнафталина; в самой же нафталин-1,6-дисульфокислоте замещается только сульфогруппа, стоящая в α -положении, и образовавшаяся при этом бромнафталинсульфокислота остается в растворе.

Избирательное и количественное элиминирование α -сульфогруппы происходит также при обработке сульфокислот амальгамой натрия¹¹. Этот метод часто применяют в синтетической практике для удаления сульфогруппы, например, при получении 1-нафтиламин-3-сульфокислоты (см. ниже) из 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты.

Полноту процесса сульфирования можно контролировать титрованием проб сульфомассы щелочью, поскольку по мере того, как двухосновная серная кислота превращается с выделением воды в одноосновную сульфокислоту, кислотность сульфомассы понижается. Непросульфированный нафталин выделяется при разбавлении пробы; он может быть взвешен или отогнан с водяным паром. Сульфоны экстрагируют эфиром. Изомерные сульфокислоты можно превратить сплавлением со щелочами в нафтолы или нафтолсульфокислоты, которые легче идентифицировать. Число сульфогрупп в исследуемом продукте может быть определено нитрованием и определением азота в отработанной кислоте. Ланц¹² утверждает, что если нитрование проводится азотной кислотой на холоду, то общее количество нитро- и сульфогрупп всегда равно 3.

Очищенные сульфокислоты могут быть идентифицированы в виде сульфохлоридов, сульфамидов или сульфанилидов, а также в виде солей с аминами, например с *n*-толуидином, бензидином или бензилизотиомочевинной. Свободные кислоты, как правило, гигроскопичны и редко имеют четкую температуру плавления, а соли их с неорганическими основаниями обычно разлагаются при температуре плавления.

Реакции и применение нафталинсульфокислот. Нафталин- β -сульфокислота применяется главным образом для производства β -нафтола щелочным плавлением. Она является также промежуточным продуктом в производстве ди- и трисульфокислот. Потребность в α -сульфокислоте значительно меньше, так как α -нафтол получают более рациональным методом, а именно — гидролизом α -нафтиламина; нафталин- α -сульфокислота является промежуточным продуктом лишь при получении 1-нафтиламин-5-сульфокислоты. Нафталиндисульфокислоты перерабатываются в нафтолсульфокислоты или диоксинафталины. Нитрованием их получают промежуточные продукты для производства нафтиламиндисульфокислот и аминафтолсульфокислот. Аналогичным образом из нафталинтрисульфокислот получают аминафтолдисульфокислоты, например Аш-кислоту. Единственная легко доступная тетрасульфокислота нафталина не находит применения в промышленности.

Сульфирование нафталина до моносульфокислот

При обработке нафталина сульфлирующими агентами, из которых наиболее обычным является серная кислота, получается смесь двух изомерных моносульфокислот. При всех изученных до сих пор условиях α -сульфокислота сначала образуется в преобладающем количестве, но при этом всегда имеется некоторое количество β -изомера. В этом отношении сульфирование протекает аналогично большинству других реакций нафталина, у которого α -положения отличаются большей реакционной способностью, чем β -положения (см. стр. 24—26). Отличие сульфирования от других реакций замещения, например нитрования, заключается в том, что в известных условиях, и особенно при высоких температурах, реакция сульфирования обратима. В этом случае устанавливается равновесие между общим количеством моносульфокислот и водным сульфлирующим агентом. Таким образом, если ввести в реакцию эквимолекулярные количества серной кислоты и нафталина, то сульфирование прекратится, когда концентрация кислоты понизится до определенной величины, зависящей от температуры и количества воды, первоначально содержавшегося в кислоте; при этом некоторое количество нафталина остается неизменным. Нафталин- α -сульфокислота гидролизуетсся значительно легче, чем β -изомер. Поэтому в определенных условиях, несмотря на то, что образовавшийся в результате гидролиза нафталин снова сульфруется главным образом в α -положение, количество β -сульфокислоты может постепенно увеличиваться. Этот процесс может идти до тех пор, пока не исчезнет вся α -сульфокислота или пока не установится равновесие с преобладанием β -сульфокислоты. Первое возможно, если гидролизу подвергается только α -сульфокислота, второе наблюдается при более высоких температурах, когда α -сульфокислота гидролизуетсся с большей скоростью, чем β -изомер. Приблизительные температурные пределы были определены Спрысковым (см. ниже). В условиях, когда одна или обе изомерные сульфокислоты неспособны гидролизоватьсся, например при низких температурах, сульфирование нафталина является необратимой реакцией.

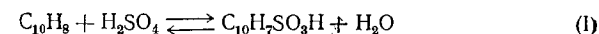
Особенности реакции сульфирования были выяснены лишь постепенно. Еще в 1837 г. Рэнью¹³ определил концентрацию отработанной кислоты при сульфировании нафталина. В 1870 г. Мерц и Вейт¹⁴ установили, что при действии водных минеральных кислот на сульфокислоты нафталина при высоких температурах последние превращаются в нафталин и серную кислоту, т. е. сульфирование в этих условиях является обратимой реакцией.

цией. Различия в скорости гидролиза α - и β -изомеров используются в течение многих лет в производстве β -сульфокислоты для отделения ее от α -изомера. Через реакционную массу продувают пар; нафталин, образующийся в результате гидролиза преимущественно α -сульфокислоты, отгоняется с паром.

В 1909 г. Ювс¹⁵ опубликовал результаты большой работы о влиянии температуры, продолжительности реакции и катализаторов на сульфирование нафталина и на равновесие между изомерными моносulфокислотами нафталина. Еще раньше Мерц и Вейт¹⁴ установили, что при низких температурах получается главным образом α -сульфокислота, а при высоких температурах — β -сульфокислота и нашли способ разделения изомеров в виде свинцовых солей. Ювс обнаружил, что при нагревании нафталина с эквимолекулярным количеством 100%-ной серной кислоты при 80°C получается почти чистая (96%) α -сульфокислота. С повышением температуры относительное количество β -сульфокислоты увеличивается до тех пор, пока при 150°C не установится соотношение α : β , равное приблизительно 18:82. При дальнейшем повышении температуры это соотношение не изменяется, но увеличивается количество образующихся дисulфокислот и sulфонов. Во всех опытах сульфирование проводилось в открытых трубках в продолжение 8 ч. Ювс утверждает, что α - и β -сульфокислоты находятся в состоянии равновесия в интервале между 143°C и 158°C. В свете современных представлений это, по-видимому, правильно. Ювс затрудняется объяснить результаты, полученные при более низких температурах, но теперь ясно, что в этих опытах не достигалось состояние равновесия. Ювс установил также, что при прибавлении воды к реакционной смеси увеличивается количество не вошедшего в реакцию нафталина, но состояние равновесия устанавливается быстрее; прибавление SO₃ способствует образованию дисulфокислот, а прибавление водоотнимающих средств, например P₂O₅, способствует образованию sulфонов. По его наблюдениям, соли ртути и свинца не оказывают каталитического влияния.

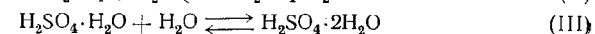
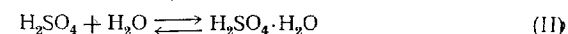
Ланц¹⁶ считает, что равновесие между двумя изомерными кислотами достигается путем гидролиза и вторичного сульфирования образовавшегося при этом нафталина, а не прямой миграцией sulфогруппы. Он установил, что состояние равновесия может быть достигнуто, исходя как из нафталина, так и из нафталин- β -sulфокислоты. Скорости реакций сульфирования и гидролиза увеличиваются с повышением концентрации серной кислоты, но первая возрастает быстрее, чем вторая.

Иоффе¹⁷ безуспешно пытался вычислить константу равновесия реакции при 100°C:

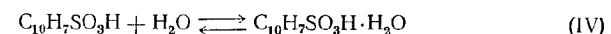


Его неудача понятна в свете работ Спрыскова (см. ниже), показавшего, что при этой температуре реакция сульфирования необратима.

В серии интересных статей Спрысков сообщает о работах по сульфированию нафталина, освещающих ряд не ясных прежде вопросов. В широких пределах условий и особенно при температурах выше 115°C сульфирование нафталина серной кислотой является обратимой реакцией, причем отработанная кислота находится в равновесии с двумя sulфокислотами, между которыми также устанавливается равновесие. В своей первой статье¹⁸ Спрысков утверждает, что сульфирование нафталина не может быть выражено только уравнением (I), приведенным выше; следует учитывать также равновесие между серной кислотой и ее гидратами:



Кроме того, необходимо принимать во внимание, что между образовавшимися sulфокислотами и их моногидратами также устанавливается аналогичное равновесие, так как хорошо известно, что каждая из моносulфокислот присоединяет молекулу воды и прочно ее удерживает:



Следовательно, при сульфировании нафталина вода, присутствующая в исходной реакционной смеси и образующаяся в процессе реакции (I), частично связывается в соответствии с уравнениями (II), (III) и (IV); часть воды, остающаяся не связанной, сдвигает равновесие реакции (I) справа налево. По мере протекания сульфирования образуется все больше воды и относительно меньшее количество ее связывается серной кислотой и sulфокислотами, пока в конечном итоге не устанавливается равновесие. Позднее Спрысков сообщил (см. стр. 136), что при 120—160°C влияние равновесий (II) и (III) на реакцию сульфирования (I) незначительно.

В 1919 г. Гийо¹⁹ предложил теорию π -сульфирования, согласно которой существует определенная минимальная концентрация серной кислоты π , при которой она еще способна сульфировать данное органическое соединение (например, нафталин или бензол) при данной температуре. Основываясь на этой

теории, Курто²⁰ разработал расчетные формулы для промышленного сульфирования. При сульфировании нафталина на моносulфоокислоту концентрация π при 55—60°C составляет 56% SO_3 , при 160°C понижается до 52% SO_3 .

Формулы Курто позволяют вычислить количество серной кислоты данной концентрации, необходимое для того, чтобы просульфировать определенное количество нафталина.

Еще до работ Спрыскова было известно, что так называемая постоянная π заметно изменяется под влиянием других факторов, кроме температуры. В то время как, по данным Гайо, π моносulфирования нафталина при 100°C составляет примерно 65% H_2SO_4 , Иоффе²¹ получил отработанную кислоту более низкой концентрации (60% H_2SO_4), увеличив количество нафталина для смещения равновесия реакции (I) вправо. Федорову²² не удалось достичь концентрации ниже 62,4% H_2SO_4 , хотя он значительно увеличил избыток нафталина. Спрысков первый показал причины этих колебаний и привел доказательства в защиту своей теории^{18, 23}. Когда нафталин реагирует с серной кислотой, в которой он нерастворим, образуются sulфоокислоты, обладающие взаимной растворимостью как с нафталином, так и с серной кислотой. Растворимость нафталина в смеси серной кислоты и sulфоокислоты прямо пропорциональна содержанию sulфоокислоты и обратно пропорциональна количеству воды, так как вода понижает растворимость нафталина в sulфоокислоте. Путем растворения в реакционной смеси большого избытка нафталина реакция sulфирования (I) может быть сильно сдвинута в направлении образования sulфоокислот. Применение 100%-ной серной кислоты или олеума также сдвигает реакцию вправо вследствие уменьшения содержания воды. Это оказывает двойное влияние: с одной стороны, увеличивает растворимость нафталина в реакционной смеси, а с другой — ограничивает обратную реакцию (гидролиз sulфоокислот). Спрысков установил, что концентрации отработанной кислоты, найденные упомянутыми выше исследователями, зависят от начальной концентрации серной кислоты в запаянных трубках sulфирования 100%-ной серной кислотой в запаянных трубках при 100°C в течение 36 ч, изменяя количество нафталина от 0,77 до 7,87 моль, и установил, что, как и следовало ожидать, с увеличением количества нафталина концентрация отработанной кислоты сначала понижается от 64,7 до 52,4% (приблизительно при 1,5 моль нафталина), а затем, при дальнейшем увеличении количества нафталина, уменьшение прекращается и начинается медленное и непрерывное возрастание концентрации отработанной кислоты. Спрысков объясняет это тем, что при большом избытке нафталина часть его не растворяется

в sulфомассе, причем нафталин экстрагирует некоторое количество sulфоокислоты из водного реакционного слоя, в результате чего количество последнего уменьшается и реакция замедляется. Поскольку при температуре опытов Спрыскова (100°C) равновесие не могло быть достигнуто (см. ниже), изменение количества нафталина влияло на скорость sulфирования, а не на положение равновесия. Однако к результатам опытов Спрыскова, поскольку они проводились без перемешивания, следует относиться с осторожностью.

Этот же исследователь показал, что при 162°C увеличение количества нафталина от 1,0 до 3,0 моль сдвигает равновесие (I) вправо (табл. 5). В первой серии опытов состояние, близкое к равновесию, было достигнуто примерно через 4 ч, после чего дисулфирование и другие побочные реакции исказили картину. Во второй серии опытов была получена отработанная кислота с концентрацией 25% H_2SO_4 . Если смешать 1,7 моль нафталина с 1 моль 100%-ной H_2SO_4 при 85°C и нагревать при 163°C в открытом аппарате, то вода испаряется и реакция идет с большой скоростью до тех пор, пока через 2 ч не вступит в реакцию 95% первоначального количества серной кислоты. Дальнейшее увеличение количества нафталина в этих условиях усиливает образование sulфонов и смол. Преимущество этого метода sulфирования заключается в полноте использования серной кислоты и незначительном загрязнении продукта дисулфоокислотами (отрицательные качественные реакции на дисулфоокислоты). Однако при применении этого метода возникает необходимость регенерировать почти половину загруженного нафталина и становится практически невозможным избирательный гидролиз α -sulфоокислоты пропусканием пара через sulфомассу, обычно применяемый в промышленности. Соотношение β - и α -sulфоокислот обычное (86,2% β -изомера).

В соответствии с теорией Спрыскова, изложенной выше, прибавление безводной sulфоокислоты, которая является одновременно и водоотнимающим средством и растворителем нафталина, повышает скорость sulфирования. Так, при взаимодействии 2,10 моль нафталина с 1 моль 100%-ной H_2SO_4 в присутствии примерно равного по весу количества безводной нафталин- β -sulфоокислоты в течение 6 ч при 100°C получена 43,6%-ная отработанная кислота, в то время как в аналогичном опыте без добавления sulфоокислоты концентрация отработанной кислоты через 24 ч составляла 54,8%¹⁸.

Из этих, а также из приведенных ниже данных ясно, что предложенное Гийо понятие « π -sulфирования» не имеет того значения, которое ему приписывали; концентрация отработан-

ной кислоты зависит от следующих переменных: температуры, природы сульфлируемого вещества, времени, соотношения реагентов и начального количества воды, т. е. от начальной концентрации сульфлирующего агента.

Таблица 5

Сульфирование нафталина при 162 °С в запаянной трубке²³

№ опыта	Реагенты			Время нагре- вания ч	Сульфоны и смоль %	Дисульфокис- лоты мол. %	Концентрация обрабо- танной кислоты, %	
	100%-ная H ₂ SO ₄	Нафталин					объемным методом	весовым методом
		г	колич. мо- лей на 1 моль H ₂ SO ₄					
52	1,0941	1,3511	0,95	1	1,48	1,5	57,7	—
58	0,9029	1,2251	1,04	2	—	—	51,4	—
60	0,8165	1,0339	0,97	4	—	—	45,5	—
87	1,1775	1,5353	1,00	8	2,11	2,3	44,3	—
74	0,9891	1,2827	0,99	15	3,17	4,0	43,7	—
95	0,9959	1,3220	1,02	31,5	5,35	7,2	40,7	—
67	0,8282	3,270	3,02	1	—	1,5	56,0	—
59	0,7477	3,002	3,08	2	—	2,3	46,4	—
88	1,0063	3,935	3,00	4	2,62	0,0	43,0	—
99	1,0795	4,233	3,00	4	3,31	0,0	43,4	—
153	1,3381	5,249	3,01	8	4,54	2,9	42,6	41,7
156	1,0961	4,292	3,00	8	4,45	2,2	45,6	44,6
157	1,1074	4,339	3,00	15	3,52	—	31,5	30,8
154	1,0299	4,002	3,00	15	4,25	1,3	33,3	33,7
155	0,8142	3,197	3,01	30,5	5,39	0,0	24,5	24,9
158	1,1155	4,368	3,00	30	5,09	1,4	26,2	24,0

Ювс¹⁵ детально изучал влияние температуры на соотношение получаемых изомерных сульфокислот. Хотя в его опытах часто не достигалось состояние равновесия, он смог подтвердить данные Мерца и Вейта¹⁴, что α-сульфокислота получается с высоким выходом при 80 °С и что скорость ее превращения в β-сульфокислоту увеличивается при повышении температуры вплоть до 160—170 °С, когда большое значение приобретает реакция дисульфирования. Спрысков и Овсянкина²⁴ установили, что при 160—162 °С (обычная температура β-сульфирования) чистая α-сульфокислота превращается в течение 60—80 мин в равновесную смесь, содержащую 15% α- и 85% β-сульфокислоты, и что при получении β-сульфокислоты можно без опасения смешивать нафталин и серную кислоту при более низкой температуре, например при 80—90 °С, а затем нагревать реакционную смесь до температуры реакции. Такой способ дает возможность применять не 92—94%-ную, а 100%-ную серную кислоту, не опасаясь образования дисульфокислот или получе-

ния продукта сульфирования, отличающегося по составу от нормального.

Несомненно, что сульфирование нафталина при 160 °С является обратной реакцией и приводит к получению смеси около 15% α- и 85% β-сульфокислоты. Однако при других условиях дело обстоит иначе. Спрысков (стр. 137) показал, что α-сульфокислота не гидролизует минеральными кислотами при температурах ниже 65—70 °С, а β-сульфокислота — ниже 113—115 °С. Следовательно, ниже 70 °С сульфирование нафталина — реакция необратимая, начальное соотношение образовавшихся изомеров остается неизменным и преобладающим продуктом является α-сульфокислота. Выше 115 °С гидролизуются оба изомера, но скорость гидролиза β-сульфокислоты примерно в 50 раз меньше (см. стр. 138). В этих условиях устанавливается равновесие, с одной стороны, между двумя изомерными сульфокислотами и, с другой стороны, между нафталином и серной кислотой. Между 70 °С и 113 °С обе реакции практически необратимы. Сульфирование нафталина дает смесь, богатую α-сульфокислотой, способной к гидролизу, в то время как β-сульфокислота не гидролизует и поэтому ее относительное количество постепенно увеличивается до тех пор, пока не исчезнет вся α-сульфокислота, а также серная кислота. Этот результат был достигнут Спрысковым²⁵ в опыте, продолжавшемся 1444 ч (около 2 месяцев) при 100 °С. В этом опыте было взято 1,08 моль нафталина на 1 моль 100%-ной серной кислоты и получено 1,06% сульфонон и смол, 1,8% дисульфокислот и моноссульфокислота, состоящая из 97,8% β- и 2,2% α-изомера. Наряду с этим осталось 0,1—0,5% от количества серной кислоты, введенной в реакцию. Возможно, что в этом опыте был достигнут предел. Во всяком случае ясно, что таким образом была доказана практическая необратимость для данных условий реакции сульфирования нафталина при 100 °С. Это подтверждают данные Спрыскова²⁵, который показал, что при нагревании гидрата нафталин-β-сульфокислоты одного или с соляной кислотой при 100 °С даже через 130 ч не обнаруживается гидролиз, между тем как гидрат α-сульфокислоты быстро гидролизует до тех пор, пока образовавшаяся серная кислота не достигнет концентрации 60%, после чего концентрация минеральной кислоты начинает уменьшаться, — по-видимому в результате сульфирования нафталина. Можно полагать, что и в данном случае по истечении достаточно продолжительного времени вся α-сульфокислота превратится в чистую β-сульфокислоту.

Как мы видели, ниже 113 °С равновесие между двумя изомерами не может существовать, но при более высоких температурах оно устанавливается с прогрессирующей скоростью.

Спрысков²⁶ установил, что при 122°C равновесие между α - и β -изомерами устанавливается только по истечении по крайней мере 500 ч, при 140°C — через 30 ч, а при 163°C — в течение примерно 4 ч. (Эти данные не относятся к равновесию реакции сульфирования нафталина серной кислотой, которое при указанных температурах устанавливается, если нет большого избытка нафталина, соответственно через 200, 30 и 4 ч²⁷). Количество α -сульфокислоты в смеси изомеров при тех же температурах, по крайней мере при применении эквимолекулярного количества нафталина и 100%-ной серной кислоты, составляет 4% при 122°C, 6,5% при 140°C и 9% при 163°C. Таким образом, количество α -сульфокислоты, содержащееся в смеси изомеров в состоянии равновесия, увеличивается с температурой в соответствии с принципами термодинамики. Но это противоречит данным более ранних работ, например Ювса¹⁵, которому не удалось достичь состояния равновесия при температурах ниже 150°C. То, что Ювс и другие исследователи получали значительно большие количества α -сульфокислоты (15—18%) при 163°C, когда равновесие уже достигалось, Спрысков²⁶ объясняет повышением концентрации отработанной кислоты вследствие испарения воды при работе в открытом аппарате. Он показал, что с понижением концентрации отработанной кислоты (путем увеличения загрузки нафталина) с 57 до 43% относительное количество α -сульфокислоты также уменьшается (с 18 до 6—7%). Дальнейшее уменьшение концентрации отработанной кислоты уже не вызывает изменений. Такие эксперименты следует проводить в закрытых аппаратах, так как 163°C — это температура кипения 70%-ной серной кислоты.

Спрысков²⁷ приводит также константу равновесия сульфирования нафталина при разных температурах:

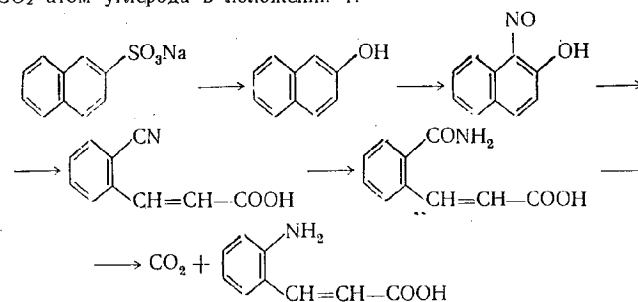
$$K = \frac{[C_{10}H_7SO_3H][H_2O]}{[C_{10}H_8][H_2SO_4]}$$

Иоффе не удалось определить величину K при 100°C, так как при этой температуре равновесие не устанавливается. Спрысков нашел, что константа равновесия при 122°C, 140°C и 163°C имеет значения соответственно около 90, 60 и 40, но эти данные недостаточно точны. При увеличении загрузки нафталина с 1 до 1,5 моль константа равновесия уменьшается при 140°C от 64,6 до 31,1, а при 163°C — от 43,4 до 21,7 (в каждом случае применялась 100%-ная серная кислота). Слабое влияние гидратирования серной кислоты [уравнения (II) и (III), стр. 131] на константу равновесия реакции сульфирования объясняется, по мнению Спрыскова, значительной диссоциацией гидратов при 120—160°C. Тепловой эффект реакции моносulf-

фирования нафталина²⁸ при 16—20°C (главным образом α -сульфирования) равен 5,07 ккал на 1 моль для жидких исходных веществ и продуктов реакции*.

Гидролиз нафталинсульфокислот. Спрысков²⁹ установил, что если α -сульфокислоту нафталина нагревать с водой при 100°C в течение 4 ч, то степень гидролиза зависит от количества воды. При большом разбавлении гидролиз идет очень медленно, но если концентрация α -сульфокислоты увеличивается до 1 моль на 0,6 моль воды, гидролиз достигает максимальной величины 8,5%, а затем падает до 4,7% при количестве воды 0,28 моль. В аналогичных опытах с 78%-ной серной кислотой отщепления сульфогруппы не наблюдается, т. е. скорость сульфирования превышает скорость гидролиза; 60%-ная серная кислота в количестве, эквивалентном 2,5 моль воды на 1 моль сульфокис-

* Хотя изомеризация нафталин- α -сульфокислоты в β -изомер при нагревании с серной кислотой открыта более 90 лет назад [V. Merz, W. Weith, Ber., 3, 195 (1870)] и обратимость процесса показана в 1909 г. [P. C. I. Euwes, Rec. trav. Chim., 28, 298 (1909)], вопрос о механизме оставался спорным. Только в последние годы Н. Н. Ворожцовым мл. было однозначно показано, что превращение протекает по межмолекулярному механизму с промежуточным образованием нафталина. Им изучена изомеризация 1-нафталинсульфокислоты-1- SO_3H при 160°C в смеси с 3,7 моль 100%-ной серной кислоты (с учетом гидратной воды сульфокислоты концентрация H_2SO_4 в смеси составляла 91%). При протекании процесса по внутримолекулярному механизму изомеризация должна была бы приводить к β -изомеру, также меченому в положении 1. Превращение по межмолекулярному механизму с промежуточным образованием нафталина должно было бы давать эквимолекулярную смесь 2-сульфокислот нафталина, меченых в положениях 1, 4, 5 и 8. Для определения положения «метки» выделенная из реакционной смеси 2-нафталинсульфокислота расщеплялась по схеме, позволяющей удалять в виде CO_2 атом углерода в положении 1:



Найдено, что отношение молярных радиоактивностей CO_2 и транс-о-карбамоилкоричной кислоты равняется 0,25:1 [Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Коптюг, А. М. Колмагоров, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 5, № 2, 232 (1960); ЖОХ, 31, № 10, 3330 (1961)]—Прим. ред.

ты, является особо эффективным гидролизующим агентом для α -сульфоокислоты при 100°C (15,7% в течение 4 ч).

При нагревании с водой α -сульфоокислота не гидролизуетс^я при 78°C; в 20%-ной соляной кислоте гидролиз начинается при температуре около 65°C; в 52,5%-ной серной кислоте он становится значительным при 72°C. β -Сульфоокислота при нагревании с водой не гидролизуетс^я при 117°C, но в 30%-ной соляной кислоте при 113°C гидролиз замечен. В одинаковых условиях гидролиз α -кислоты протекает в 50 раз быстрее, чем гидролиз β -кислоты. Преимущественный гидролиз α -сульфоокислоты 16%-ной соляной кислотой при 180°C (1,0—1,5 ч) может быть использован как метод анализа смеси α - и β -кислот¹⁴³.

Моносulьфоокислоты нафталина

При сульфировании нафталина на моносulьфоокислоту всегда получается смесь α - и β -сульфоокислот. Фирц и Вейссенбах³³, проводившие сульфирование при 0°C, нашли в сульфомассе 2% β -сульфоокислоты. Однако Спрысков¹⁴⁴, сульфуруя нафталин моногидратом при 0°C и при 56°C (10 ч), получил только 85% α -сульфоокислоты. В технике α -сульфоокислоту обычно получают при 40—80°C; при этой температуре образуется около 15% β -изомера. В производстве β -сульфоокислоты нафталин сульфуруют 93—100%-ной серной кислотой при 160—165°C; при этом количество α -изомера достигает 15—18%, но оно может быть уменьшено разными способами (стр. 142). Применение олеума приводит к образованию дисульфоокислот, а сульфирование SO_3 в хлороформе при 0—10°C дает α -сульфоокислоту с прекрасным выходом³⁰. Продукты присоединения SO_3 к пиридину, диоксану и тиоксану являются более мягкими реагентами для сульфирования нафталина. При сульфировании нафталина ангидро-N-сульфоокислотой пиридиния при 140—170°C получается смесь, богатая α -изомером³¹. Хорошим реагентом для получения α -сульфоокислоты при низкой температуре является хлорсульфоновая кислота, но при применении избытка этого реагента образуются ди- и трисульфоокислоты и сульфохлориды. Необычным сульфлирующим агентом является легко плавящаяся соль $\text{NaN}_3(\text{SO}_4)_2$, при применении которой в количестве 1,5 части на 1 часть нафталина получается при 100°C (8 ч) 62% α - (10 ч), 76% α - и 5% β -; при 160°C (7—8 ч) 71% α - и 9% β -; при 170°C 73% α - и 6% β -; при 180°C 75% α - и 3% дисульфоокислот³².

Обычно моносulьфоокислоты нафталина разделяют в виде их солей; соли β -сульфоокислоты, как правило, менее растворимы (табл. 6). Небольшие количества α -сульфоокислоты, содер-

жащиеся в сульфомассе при получении β -сульфоокислоты, обычно удаляют путем гидролиза паром; при этом теряется некоторое количество β -сульфоокислоты.

Таблица 6

Растворимость солей нафталин- α - и нафталин- β -сульфоокислот¹³⁸ при 10—11 °C

Соль	α -Сульфоокислота		β -Сульфоокислота	
	части воды на 1 часть соли	части 85%-ного этанола на 1 часть соли	части воды на 1 часть соли	части 85%-ного этанола на 1 часть соли
Калиевая	13	108	15	115
Кальциевая	16,5	19,5	76	437
Бариевая	87	350	290	1950
Свинцовая	27	11	115	305

Определение относительных количеств α - и β -сульфоокислот в смеси основано на трудной растворимости некоторых солей β -сульфоокислоты, на более легком гидролизе α -сульфогруппы или на удалении ее путем восстановления или бромирования (см. стр. 127)*.

Нафталин- α -сульфоокислота получается сульфированием нафталина концентрированной серной кислотой при температуре, не превышающей 75°C. Чистая кислота получена в лаборатории Фирцем и Вейссенбахом следующим способом³³:

Порошкообразный нафталин (128 г) быстро вносят в серную кислоту (100%-ная; 260 г) при 0°C. Смесь хорошо перемешивают; вводят в качестве затравки небольшое количество технической α -сульфоокислоты и через час разбавляют водой (1—2 л). На следующий день раствор фильтруют и упаривают при остаточном давлении 20 мм и температуре ниже 35°C до тех пор, пока плотность его не достигнет 1,29—1,30 г/см³. Из такого раствора при 0°C постепенно выпадает дигидрат α -сульфоокислоты. Через 24 ч его отфильтровывают через хлопчатобумажный фильтр и растворяют в небольшом количестве 0,1 от веса осадка) горячей воды. Прибавляют соляную кислоту (30—35%-ную) в количестве, достаточном для того, чтобы довести содер-

* В практике редко приходится иметь дело с индивидуальными нафталин-сульфоокислотами и их солями. Растворимость технических солей нафталин-сульфоокислот подчиняется своим законам, так как растворы их часто обладают коллоидными свойствами. Некоторые нафталинполисульфоокислоты (1,6-; 1,3,5-) обладают пептизирующим действием, следствием чего является повышение растворимости солей как моно-, так и полисульфоокислот нафталина [А. Королев, А. Чуксанова, И. Билик, Анил.-крас. пром., 5, 322 (1935); Вег., 69, 946 (1936)]. Позднее те же свойства были обнаружены и у других сульфокислот. С увеличением молекулярного веса сульфокислот возрастает легкость образования мицелл [J. Chem. Soc., 1941, 843; H. M. Hubbard, C. A. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., 76, 4300 (1954)].—Прим. ред.

жание HCl до 20%. Около 50% чистой α -сульфокислоты выделяется через 24 ч при 0°C; повторением операции из раствора можно выделить дополнительное количество продукта.

Известны 2 способа сульфирования нафталина на α -сульфокислоту, применявшиеся «И. Г.» В производстве анилиновой соли нафталин- α -сульфокислоты³⁴ нафталин (660 кг) загружают в серную кислоту (96%-ная; 1100 кг) при температуре ниже 20°C, после чего в течение 2 ч температура повышается до 35°C. Прибавляют серную кислоту (310 кг) и нагревают до 60°C со скоростью 5°C в час. Затем в течение часа нагревают до 75°C и выдерживают при этой температуре 30 мин. Следующий способ применялся на заводе «И. Г.» в Людвигсгафене для получения технической сухой натриевой соли нафталин- α -сульфокислоты³⁵.

Нафталин (кристаллический, 1700 кг) загружают в серную кислоту (98%-ная; 2450 кг) в течение 10 мин и в продолжение 3 ч повышают температуру до 70—75°C. Сульфомассу вливают тонкой струей в 6000 л воды (или промывных вод от предыдущей операции), содержащей сульфат натрия (980 кг). К раствору при 90—95°C прибавляют известь до слабощелочной реакции по бриллиантовому желтому, но не по лакмусу. Суспензию фильтруют горячей. Гипс на пучк-фильтре промывают горячей водой и промывают горячие воды. Гипс на пучк-фильтре промывают горячей водой и промывают горячие воды (плотность до 1,037 г/см³, в горячем состоянии) присоединяют к ные воды. Остальные промывные воды сохраняют для разбавления продук-фильтрату. Следующих операций сульфирования. Содержащуюся в растворе кальциевую соль нафталинсульфокислоты превращают в натриевую путем обработки кальцинированной содой (65 кг) при температуре кипения и фильтруют при 70°C для отделения CaCO₃. К фильтрату прибавляют соляную кислоту (около 15 кг) до слабощелочной реакции по бриллиантовому желтому и упаривают в выпарном аппарате Виганда более чем наполовину. Продукт сушат на двухвальцовой сушилке и размалывают. Это белый порошок, состоящий из натриевой соли нафталин- α -сульфокислоты (77,5%), β -сульфоната (10,2%), дисульфоната (5,7%), сульфата натрия (2,9%) и воды (3,7%). Выход 3210 кг, или 1,89 части на 1 часть нафталина.

α -Сульфокислоту можно очистить осаждением β -кислоты в виде труднорастворимой соли двухвалентного железа³⁶ или прибавлением к смеси при 80—90°C сульфата магния (10%-ный избыток) в присутствии 16—20% серной кислоты с последующим отделением магниевой соли β -кислоты фильтрованием при 15—20°C.

Нафталин- α -сульфокислота обычно кристаллизуется из водных растворов в виде дигидрата $\text{HA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (не расплывается), плавящегося при 90°C; безводную кислоту получают высушиванием над P₂O₅ при 77°C и остаточном давлении 10 мм в течение 4—6 ч, т. пл. 139—140°C³⁷. Это сильная кислота³⁸: $K = 6,8 \cdot 10^{-1}$.

Соли нафталин- α -сульфокислоты (НА) имеют состав: $\text{KA} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaA}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{PbA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (данные о растворимости приведены в табл. 6); AgA (растворимость 10,3 г

в 100 г воды при 20°C); $\text{AlA}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; NH_4A (в 100 г воды при 20°C растворяется 45,91 г, в 100 г метилового спирта — 34,45 г, в 100 г этилового спирта — 9,22 г).

Следующие соли кристаллизуются с 6 молей воды (в скобках указана растворимость безводных солей в воде в г/л при 17°C³⁸): MgA_2 (69,78), ZnA_2 (6,59), CdA_2 (45,08), MnA_2 (4,79), CoA_2 (64,17), NiA_2 (49,78). Растворимость натриевой соли $\text{NaA} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на безводную соль): в 100 г 20%-ной соляной кислоты при 0°C — 2,23 г; в 100 г воды при 0°C — 8,0 г, при 96°C — 38,9 г; в 100 г 15%-ного раствора NaCl при 0°C — 0,33 г, при 26°C — 0,47 г.

Соли нафталин- α -сульфокислоты с аминами: с анилином — т. пл. 183°C; с *o*-толуидином — т. пл. 273°C; с *n*-толуидином — т. пл. 181°C; с бензилизотиомочевинной — т. пл. 138°C; с α -нафтиламином — т. пл. 229°C; с β -нафтиламином — т. пл. 200—201°C. Метилловый эфир нафталин- α -сульфокислоты — т. пл. 78°C; фениловый эфир — т. пл. 75°C.

Нафталин- α -сульфохлорид (т. пл. 68°C) может быть получен с выходом 93% обработкой натриевой соли сульфокислоты (высушенной при 120°C; 1000 г) пятихлористым фосфором (600 г) при 100°C³⁹. Амид α -нафталинсульфокислоты имеет т. пл. 150°C; анирид — т. пл. 153°C; *o*-толуидид — т. пл. 134°C; *n*-нитроанирид — т. пл. 205°C.

Ангидрид нафталин- α -сульфокислоты (α -C₁₀H₇SO₂)₂O получен обработкой нафталина SO₃ в растворителе, например в диметилсульфате или хлорокиси фосфора⁴⁰.

При сульфировании нафталин- α -сульфокислоты серной кислотой при низких температурах получается нафталин-1,5-дисульфокислота, при более высоких температурах — нафталин-1,6-дисульфокислота. При сплавлении со щелочами образуется α -нафтол. Нитрование приводит к получению главным образом 5-нитро- и 8-нитропроизводных. При галоидировании наблюдается тенденция к отщеплению сульфогруппы и образуется преимущественно 1,5-дигалонданафталин.

Нафталин- α -сульфокислота гидролизуеться значительно легче, чем ее β -изомер (см. стр. 137—138).

Нафталин- β -сульфокислоту получают в промышленности сульфированием нафталина концентрированной серной кислотой при 160—163°C. Лабораторный способ получения, подробно описанный Фогелем⁴¹, заключается в следующем:

Расплавленный нафталин (100 г) нагревают при перемешивании до 160—165°C и в течение 5—6 мин приливают серную кислоту (концентрированную; 166 г). Размешивают в продолжение 5 мин и выливают в холодную воду (750 мл). Кипятят с активированным углем и фильтруют. К фильтрату небольшими порциями прибавляют бикарбонат натрия (40 г), нагревают

Растворимость свободной нафталин- β -сульфокислоты в 20%-ной соляной кислоте при 0°C составляет 0,22 г в 100 г раствора. Растворимость натриевой соли в воде (граммы в 100 г раствора) при 0°C — 3,2, при 25°C — 5,58, при 65°C — 14,60, при 96°C — 22,5. Соли нафталин- β -сульфокислоты с аминами имеют следующие т. пл.: с анилином — т. пл. 269°C; с *o*-толуидином — т. пл. 213°C; с *p*-толуидином — т. пл. 221°C; с бензил-изотномочевниной — т. пл. 191°C; с α -нафтиламином — т. пл. 240—242°C; с β -нафтиламином — т. пл. 276—279°C.

Хлорангидрид нафталин- β -сульфокислоты имеет т. пл. 79°C; фторангидрид — т. пл. 87—88°C; бромангидрид — т. пл. 96—97°C; сульфамид — т. пл. 217°C; сульфанилид — т. пл. 263—264°C; метиловый эфир нафталин- β -сульфокислоты — т. пл. 53—54°C; этиловый эфир — т. пл. 10—11°C; фениловый эфир — т. пл. 98—99°C.

Большая часть товарного нафталин- β -сульфоната перерабатывается в β -нафтол сплавлением с NaOH. Сульфирование нафталина на β -сульфокислоту без ее выделения является промежуточной стадией в производстве 1,6-, 2,6- и 2,7-дисульфокислот нафталина (см. ниже). При нитровании и 1,3,6-трисульфокислот нафталина (см. ниже). При нитровании образуются 6- и 7-сульфокислоты 1-нитронафталина, являющиеся промежуточными продуктами в производстве кислот Кле-вее. При галоидировании атаке подвергаются положения 5 и 8. При конденсации β -сульфокислоты с формальдегидом и спиртами получают ценные поверхностно-активные вещества.

При дальнейшем сульфировании 20%-ным олеумом получают смеси ди- и трисульфокислот нафталина, состав которых определен Фирц-Давидом и Рихтером⁵¹ путем перевода их в сульфохлориды. Сульфирование нафталина при 20°C в течение 8 ч или при 40°C в течение 6 ч дает смесь 1,6-дисульфокислоты (75—80%) и 1,7-дисульфокислоты (20—25%); при 100°C в течение 2 ч — смесь 1,6-дисульфокислоты (5—10%); сульфокислоты (15—20%) и 1,3,6-трисульфокислоты (55—60%); при 130°C в течение 2 ч — смесь 1,6-дисульфокислоты (5—10%), 1,7-дисульфокислоты (15—20%), 2,7-дисульфокислоты (5—10%), 2,6-дисульфокислоты (следы), 1,3,6-трисульфокислоты (5—10%); при 160°C в течение 2 ч — смесь 1,6-дисульфокислоты (следы), 2,7-дисульфокислоты (70—75%), 2,6-дисульфокислоты (15%), 1,3,6-трисульфокислоты (10—15%); 1,7-дисульфокислота отсутствует.

Сульфирование нафталина до дисульфокислот

При сульфировании нафталина до дисульфокислот картина оказывается значительно более сложной, чем при сульфировании до моносулфокислот. Правило Армстронга и Винна до-

пускает образование 6 дисульфокислот. Все они получаются вместе; разделение и определение их весьма затруднительны. К тому же и в данном случае происходит изомеризация. Однако ввиду большого технического значения нафталиндисульфокислот способы получения индивидуальных продуктов разрабатаны вполне удовлетворительно.

Сопоставление данных о сульфировании нафталина до моносулфокислоты и о природе ядра нафталина, в котором α -положения обычно более реакционноспособны (стр. 24—26), с тем, что известно о сульфировании бензола, дает возможность разобраться в причинах образования различных изомерных нафталиндисульфокислот. При сульфировании бензолмоносулфокислоты в жестких условиях получается *m*-дисульфокислота, так как орто- и пара-положения (хиногенные положения) наиболее сильно дезактивированы имеющимся заместителем. В молекуле нафталина хиногенными по отношению к положению 1 являются положения 2, 4, 5 и 7 (см. «Нафтохиноны», стр. 444), а по отношению к положению 2 — только положения 1, 6 и 8 (1,2- и 2,6-нафтохиноны сравнительно стойкие соединения); положение 3 ведет себя аномально вследствие фиксации двойных связей (см. стр. 17—18 сл.). Таким образом, по аналогии с бензолом, можно ожидать, что сульфогруппа в положении 2 будет дезактивировать положения 1, 6 и 8. Кроме того, необходимо учитывать правило Армстронга и Винна, исключающее возможность вступления второй сульфогруппы в пери- (1,8)-положение к первой, что, вероятно, объясняется пространственными затруднениями.

Можно полагать, что вступление двух сульфогрупп протекает ступенчато, причем первая сульфогруппа вступает в α -положение, а затем при температуре выше 120°C происходит изомеризация в результате гидролиза и повторного сульфирования, как описано выше. Вторая сульфогруппа входит преимущественно в незамещенное, менее дезактивированное кольцо. При более низких температурах сульфогруппа, находящаяся в положении 1, дезактивирует в незамещенном кольце положения 5 (α) и 7 (β); положение 8 (пери) не может быть замещено, а остающееся положение 6 является β -положением. Поэтому нельзя рассчитывать на то, что сульфирование нафталин- α -сульфокислоты пойдет легко. И действительно, Ланц установил, что в одинаковых условиях α -сульфокислота сульфuriруется в 5—15 раз медленнее, чем β -кислота (сравни нитрование α - и β -нитронафталина). Сульфирование 1-сульфокислоты идет главным образом в единственно доступное α -положение другого кольца, т. е. в положение 5, и в некоторой степени в нехиногенное положение 6; 1,7- и 1,3-дисульфокислоты образуются лишь в незначитель-

ных количествах. Положение 5 хотя и является хиногенным, однако 1,5-нафтохинон весьма неустойчив (см. стр. 20). Содержащаяся в нафталин- α -сульфоокислоте в небольшом количестве β -сульфоокислота легко сульфировается в данных условиях, так как во втором ядре дезактивируются положения 6 и 8, а одно из остающихся положений (5) является α -положением. Таким образом, основным продуктом сульфирования β -сульфоокислоты при низких температурах является 2,5- (или соответственно 1,6-) дисульфоокислота, которая получается в небольших количествах также и при сульфировании α -сульфоокислоты в указанных условиях. Кроме того, образуется некоторое количество 2,8- (или 1,7-) дисульфоокислоты и в меньшем количестве 2,4- (или 1,3-) и 2,7-дисульфоокислоты. При повышении температуры происходит изомеризация; имеющиеся данные показывают, что механизм ее таков же, как при сульфировании до моносоединения, т. е. состоит из стадий гидролиза и вторичного сульфирования.

Важнейшие работы по получению дисульфоокислот нафталина были проведены Фирц-Давидом^{51, 53} и Ланцем⁵². Армстронг и Винн не выделили из продуктов сульфирования нафталина 1,3- и 1,7-дисульфоокислоты, хотя последняя образуется в большом количестве. Нафталин-1,3-дисульфоокислота была выделена впервые Чуксановой⁵⁴ (с выходом около 8%), а 1,7-дисульфоокислота (с выходом 20%) Уфимцевым⁵⁵ при сульфировании β -сульфоокислоты олеумом на холоду. Таким образом, все шесть дисульфоокислот, существование которых допускается правилом Армстронга и Винна (стр. 127), были получены сульфированием нафталина.

Фирц-Давид⁵¹ показал, что при дальнейшем сульфировании нафталин- β -сульфоокислоты 20%-ным олеумом получается смесь изомеров, состав которой зависит от температуры сульфирования. От 50 до 100°C образуются 1,6- и 1,7-дисульфоокислоты в постоянном отношении 80:20. Около 110°C появляется 2,7-дисульфоокислота, а около 115°C — 2,6-дисульфоокислота; первая образуется с большей скоростью. В то же время в смеси уменьшается содержание 1,6- и 1,7-дисульфоокислот, которые потом вообще исчезают (первая при 160°C, вторая — при 140°C). Из остальных продуктов практическое значение имеет только 1,3,6-трисульфоокислота, появляющаяся в указанных условиях (продолжительность сульфирования 2 ч) при температуре ниже 100°C; при 160°C выход ее достигает 10—15%.

Получение дисульфоокислот сульфированием нафталина (или α -сульфоокислоты) протекает сложнее. При температуре ниже 40°C образуется 70% 1,5- и 30% 1,6-дисульфоокислоты. Между 120°C и 135°C исчезает 1,5-дисульфоокислота, уступая место

2,7-дисульфоокислоте. При 140°C появляется 2,6-дисульфоокислота⁵³. Спрысков⁵⁶ утверждает, что при 163°C равновесная смесь содержит 49% 2,7-, 31% 2,6-, 9% 1,6- и 11% смеси 1,3- и 1,7-дисульфоокислот. Таким образом, здесь также происходит наблюдающееся при моносульфировании превращение α -сульфоокислот в β -сульфоокислоты, которое дополняется явлением постепенной изомеризации одной β , β -дисульфоокислоты (2,7-) в другую β , β -дисульфоокислоту (2,6-). Изомеризация кислоты 2,7- в кислоту 2,6- указывает на меньшую способность последней к гидролизу; этого и следовало ожидать, учитывая отмеченную Спрысковым⁵⁶ закономерность: чем труднее образуются изомеры, тем труднее они гидролизуются. Ланц⁵² установил, что скорость образования дисульфоокислот возрастает в 2—5 раз при повышении температуры на каждые 10°C, что 1,5- и 1,6-дисульфоокислоты десульфорируются примерно с одинаковой скоростью, а 2,6- и 2,7-дисульфоокислоты десульфорируются значительно медленнее.

При обработке нафталина хлорсульфоновой кислотой при низких температурах получается 1,5-дисульфоокислота или дисульфоохлорид, в зависимости от соотношения реагентов.

Определение отдельных изомерных дисульфоокислот не легкое дело. Смесь 1,6- и 1,7-дисульфоокислот можно проанализировать, используя меньшую растворимость 1,7-дисульфоохлорида в бензоле, или исчерпывающим сульфированием до 1,3,6-три- и, соответственно, до 1,3,5,7-тетрасульфоокислоты; последняя не образует аминсоединения при нитровании и последующем восстановлении⁵⁵. При сульфировании смеси дисульфоокислот олеумом 1,5-, 1,7- и 2,6-изомеры превращаются в 1,3,5,7-тетрасульфоокислоту, хлорангидрид которой почти нерастворим в бензоле; из 1,6- и 2,7-дисульфоокислот образуется 1,3,6-трисульфоокислота, хлорангидрид которой растворим в бензоле (10,7 г в 100 г); 1,3-дисульфоокислота превращается на 75% в тетрасульфоокислоту. На этом основан метод анализа^{14b}.

Метод, основанный на трудной растворимости бензидиновых солей⁵⁷, может быть использован для определения 2,6- и 1,5-дисульфоокислот; соответствующие соли осаждаются при 65°C на 100 и 99%. Этим методом можно определять и 2,7-дисульфоокислоту при условии введения поправки на некоторую растворимость ее бензидиновой соли; при 0°C осаждается 96,5% этой соли. Затем соли титруют щелочью. Бариевые и свинцовые соли 1,5- и 2,6-дисульфоокислот также значительно менее растворимы, чем соответствующие соли других изомеров. Из сульфомассы, полученной сульфированием нафталина при 130°C, Фирц-Давид и Рихтер⁵¹ выделили все 6 сульфоохлоридов дробной кристаллизацией. В опубликованной ими статье имеются микрофотогра-

фин кристаллов отдельных соединений. Идентификация нафталиндисульфокислот изучалась также другими авторами*.

Дисульфокислоты нафталина

Нафталин-1,5-, -1,6-, -2,6- и -2,7-дисульфокислоты получают сульфированием нафталина, однако 2,6-изомер не представляет большой практической ценности. Нафталин-1,3- и нафталин-1,7-дисульфокислоты получают косвенными методами, хотя они и образуются при сульфировании. Из остальных изомеров нафталин-1,2-, -1,4- и -1,8-дисульфокислоты лучше всего получать из соответствующих нафтиламинсульфокислот.

Камминг и Мьюр^{141, 142} установили, что при действии на диазосоединения, полученные из нафтиламинсульфокислот, аммиачного раствора закиси меди реакция идет двумя различными путями в зависимости от способа приготовления реагента (см. стр. 558). При прибавлении диазосоединения, полученного из 1,2-, 1,4-, 1,5-, 1,8- или 2,6-нафтиламинсульфокислоты, к аммиачному раствору сернистой меди (окисной), предварительно восстановленному сернистым ангидридом, выделяется азот и получается раствор соответствующей нафталиндисульфокислоты. Последняя может быть выделена в виде дихлорангидрида или ангидрида, обычно с небольшим выходом. В случае 2-нафтиламин-6-сульфокислоты образуется также некоторое количество 2,2'-азонафталин-6,6'-дисульфокислоты. Реакция с диазотированной 2-нафтиламин-1-сульфокислотой идет иначе, чем с другими изомерами, — образуется 2,2'-динафтил-1,1'-дисульфокислота. Относительно 2,3-дисульфокислоты не имеется никаких указаний.

Нафталин-1,2-дисульфокислота не имеет технического значения. Она получена из диазотированной 1-нафтиламин-2-сульфокислоты: а) обработкой этилксантогенатом калия, омылением щелочью образовавшегося эфира этилксантогеновой кислоты, окислением тионафтола воздухом в 1,1'-динафтилдисульфид-2,2'-дисульфокислоту и обработкой последней перманганатом в щелочной среде⁵⁸; б) действием SO_2 в присутствии порошкообразной меди и окислением образовавшейся сульфино-

* Для идентификации нафталиндисульфокислот представляют интерес работы польских специалистов, наблюдавших образование аддуктов нафталиндисульфокислот, в частности 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,6- и 2,7- с α, β -ненасыщенными соединениями [такими, как $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHNO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$] типа 1 моль дисульфокислоты + 2 моль ненасыщенного соединения. В работе даны т. пл. многих аддуктов [М. Яничевский, Е. Пытлаж, и М. Богуцка, Roczn. chem., 35, № 5, 1487 (1961)]. — Прим. ред.

вой кислоты перманганатом в щелочной среде⁵⁹ (см. 1,7-изомер); в) обработкой аммиачным раствором сульфита закисной меди (см. выше).

При обработке PCl_5 нафталин-1,2-дисульфокислота образует ангидрид (т. пл. 200°C), а не хлорангидрид.

Нафталин-1,3-дисульфокислота может быть получена в весьма небольшом количестве при сульфировании нафталина до дисульфокислот. Ее трудно отделить от других изомеров, однако Чуксанова⁵⁴ выделила 3,4 г хлорангидрида этой кислоты (экстракцией смеси хлорангидридов бензолом и осаждением эфиром) из продукта сульфирования нафталина (16 г) серной кислотой состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64 г) в течение 4 ч при 130°C . Нафталин-1,3-дисульфокислота была получена с хорошим выходом дезаминированием различных нафтиламиндисульфокислот. Фирц-Давид и Рихтер применяли для этой цели доступную аминокс-Г-кислоту⁵¹:

2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислоту очищают осаждением из водного раствора концентрированной соляной кислотой и кристаллизацией моноватриевой соли. Соль (высушенную при 100°C ; 33 г) растворяют в едком натре (1 н. раствор; 100 мл), прибавляют соляную кислоту (концентрированную; 30 мл) и диазотируют нитритом натрия (7 г в 20 мл воды). Полученную суспензию разбавляют насыщенным раствором поваренной соли (200 мл) и быстро фильтруют. Осадок промывают сначала насыщенным, затем насыщенным раствором соли и в заключение этиловым спиртом. Еще влажную пасту диазосоединения медленно нагревают с обратным холодильником на водяной бане с этиловым спиртом (300 мл), водой (30 мл) и порошком меди (1 г) или (лучше) закисью меди (10 г). Начинается выделение азота, которое продолжается без дальнейшего нагревания, пока не образуется желтый раствор. Его кипятят до исчезновения реакции сочетания с Р-кислотой, затем фильтруют, нейтрализуют едким натром, выпаривают досуха и в заключение сушат при 100°C . 2-Нафтол-6,8-дисульфокислоту экстрагируют 10—15 частями этилового спирта. Выход натриевой соли нафталин-1,3-дисульфокислоты 27 г (80% от теоретического).

Бариевая ($\text{BaA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), калиевая ($\text{K}_2\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и все другие соли нафталин-1,3-дисульфокислоты очень хорошо растворимы в воде; натриевая соль растворяется в 0,75 части воды при 18°C и в 10,8 части метилового спирта, но не растворяется в этиловом спирте. Растворимость свободной дисульфокислоты в 24%-ном растворе NaCl при 20°C составляет 7,4 г в 100 г. Величины растворимости магниевой, кальциевой и бариевой солей в 100 г воды при 20°C составляют соответственно¹⁴⁸ 20,2; 26 и 32,86 г. Дисульфохлорид имеет т. пл. $137,2\text{—}137,5^\circ\text{C}$; дисульфамид — т. пл. $292\text{—}293^\circ\text{C}$; дисульфанилид — т. пл. $205,2\text{—}205,8^\circ\text{C}$.

При нагревании с водным едким натром при $200\text{—}220^\circ\text{C}$ нафталин-1,3-дисульфокислота превращается в 1-нафтол-3-сульфокислоту. В более жестких условиях получается о-толуиловая

кислота в результате окисления промежуточно образующегося 1,3-диоксинафталина⁶⁰; последний может быть получен с хорошим выходом при прибавлении в плав восстановителей (см. стр. 367—368).

Нафталин-1,4-дисульфокислота получается из 1-нафтиламин-4-сульфокислоты теми же способами, какими получают 1,2-дисульфокислоту (см. выше)^{58, 59, 61, 141, 142}. Калневая соль

$(K_2A \cdot \frac{1}{3}H_2O)$ представляет собой хорошо растворимые иглы. Дисульфохлорид имеет т. пл. 162°C, легко растворим в бензоле; дисульфамид — т. пл. 273°C. При нитровании нафталин-1,4-дисульфокислоты образуется 1-нитронафталин-5,8-дисульфокислота.

Нафталин-1,5-дисульфокислота (кислота Армстронга) имеет наибольшее техническое значение из всех дисульфокислот нафталина. Она является основным продуктом сульфирования нафталина или его α -сульфокислоты при низких температурах (при этом образуется также некоторое количество 1,6-изомера). Так, она получается сульфированием нафталина 23%-ным олеумом при охлаждении¹⁴⁶; при прибавлении по каплям раствора нафталина в CS_2 к хлорсульфоновой кислоте¹⁴⁷; обработкой нафталина в хлороформе при 0—10°C серным ангидридом (3 моль) и разложением продукта присоединения льдом³⁰. При сульфировании нафталин- α -сульфокислоты 20%-ным олеумом при 56°C (5 ч) образуется 75% нафталин-1,5-дисульфокислоты¹⁴⁴. Описан способ, удобный для получения этой кислоты в лаборатории⁵³:

Нафталин (128 г) вносят в серную кислоту (100%-ная; 300 г) и при перемешивании постепенно прибавляют олеум (64% SO_3 ; 300 г); при этом температура повышается до 30°C. Раствор перемешивают в течение 8 ч при 40°C, затем выливают на лед и частично нейтрализуют содой. Избыток серной кислоты осаждают карбонатом бария. Из отфильтрованного раствора натриевой соли дисульфокислоты упариванием и прибавлением соляной кислоты и хлористого бария выделяют чистую трудно растворимую бариевую соль. Свободную кислоту получают прибавлением H_2SO_4 к суспензии соли, фильтрованием, концентрированием фильтрата до начала кристаллизации и прибавлением 2 объемов соляной кислоты (38%).

Следующий способ получения нафталин-1,5-дисульфокислоты применялся на заводе «И. Г.» в Леверкузене⁶²:

Нафталин (чешуированный; 200 кг) загружают в олеум (20% SO_3 ; 720 л), не допуская подъема температуры выше 35°C. Прибавляют олеум (20% SO_3 ; 720 л) и нафталин (200 кг) и затем попеременно олеум (65% SO_3 ; девять раз по 275 кг) и нафталин (семь раз по 200 кг и потом 2 раза по 100 кг). В заключение прибавляют олеум (65% SO_3 ; 525 кг). Всего загружают 2000 кг нафталина, 2760 кг олеума 20%-ного и 3000 кг 65%-ного. Повышают температуру до 55°C и поддерживают ее на этом уровне в течение 6 ч. Продолжительность процесса 40—42 ч. Вязкую массу быстро вливают в

воду (4500 л) при перемешивании; температура повышается до 110°C. Половину разбавленной сульфомассы перекачивают при 75°C в раствор (4500 л), приготовленный из промывных вод от предыдущей операции и 1500 кг безводного сульфата натрия (плотность 1,37—1,40 г/см³, 10 мл соответствуют 39—41 мл 1 н. NaOH). К полученной суспензии прибавляют еще 1200 кг сульфата натрия и вводят вторую половину разбавленной водой сульфомассы. Температура повышается до 100—105°C; объем 13500 л. Суспензию охлаждают до 70°C и фильтруют. Осадок промывают при 60—70°C раствором готового продукта (750 кг) в воде (2000 л) до нейтральной реакции. Получают пасту с содержанием около 70% кислоты Армстронга в виде динатриевой соли; сухой продукт содержит 88—90% 1,5- и 0,5% 1,6-дисульфокислоты. Выход 53—54% от теоретического. Из фильтрата выделяют нафталин-1,6-дисульфокислоту (см. ниже).

В производстве часть нафталин-1,5-дисульфокислоты выделяют в виде пасты свободной кислоты («Кислота Армстронга экстра»). Для этого разбавленную сульфомассу перекачивают в воду (8100 л), охлаждают ниже 18°C, фильтруют и промывают серной кислотой (40%-ной) до получения светлого фильтрата. Паста содержит 70% нафталин-1,5-дисульфокислоты и 30% серной кислоты и воды. Выход 53% от теоретического.

Нафталин-1,5-дисульфокислота была получена также из 1-нафтиламин-5-сульфокислоты (см. стр. 558) и выделена в виде дисульфохлорида (выход 11%)^{141, 142}. Тетрагидрат $H_2A \cdot 4H_2O$ не расплывается, растворим (в расчете на безводную кислоту) в 0,98 ч. воды при 20°C. Безводная кислота (высушенная при 125°C) имеет т. пл. 240—245°C.

Соли нафталин-1,5-дисульфокислоты: $Li_2A \cdot 2H_2O$; $Na_2A \cdot 2H_2O$ (растворяется в 9 ч. воды при 18°C); $K_2A \cdot 2H_2O$ (в 15 ч.); $CaA \cdot 2H_2O$ (в 40 ч.); $SrA \cdot H_2O$ (в 96 ч.); $BaA \cdot H_2O$ (в 470 ч., а при 100°C приблизительно в 250 ч.); $PbA \cdot 3H_2O$ (в 82 ч.); $MgA \cdot 6H_2O$ (в 21 ч.)⁵³. Соли с аминами: с *о*-толуидином — т. пл. 338—339°C (разл.); с *м*-толуидином — т. пл. 312°C; с *п*-толуидином — т. пл. 332°C; с *п*-хлоранилином — т. пл. 338—339°C; с 2,4-ксилидином — т. пл. 338—340°C; с 4-нитро-*о*-толуидином — т. пл. 275°C; с *п*-анизидином — т. пл. 322—323°C⁶³; с 2-бензил-2-тиопсевдомочевинной (бензилизотиуроиневая соль) — т. пл. 257°C.

Ангидрид нафталин-1,5-дисульфокислоты образуется при обработке кислоты олеумом при температуре ниже 50°C. При обработке ангидрида аммиаком получается смесь нафталин-1,5-дисульфамида и нафталин-1-сульфамид-5-сульфокислоты. Ангидрид образуется также в процессе получения дисульфокислоты из нафталина, но легко подвергается гидролизу^{64, 150}.

Нафталин-1,5-дисульфохлорид, т. пл. 184°C, может быть получен из динатриевой соли дисульфокислоты (132,8 г) и PCl_5 (204,3 г) нагреванием при 110°C в течение 1 ч; выход 65—88%⁶⁵; он легко получается также хлорсульфированием нафталина при низких температурах. Дисульфамид — т. пл. 340°C; дисульф-анилид — т. пл. 248—249°C.

Можно открыть 0,01% нафталин-1,5-дисульфокислоты с помощью раствора бромид-бромата по образованию желтого осадка дибромнафталина¹¹.

Щелочным плавлением нафталин-1,5-дисульфокислоты получают, в зависимости от условий, технически важные продукты: 1-нафтол-5-сульфокислоту или 1,5-диоксинафталин. Дальнейшим сульфированием нафталин-1,5-дисульфокислоты получают нафталин-1,3,5-трисульфокислоту. При нитровании образуются 4- и 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты. Обычно нитруют непосредственно сульфомассу; содержащаяся в ней 1,6-дисульфокислота превращается при этом в 8-нитронафталин-1,6-дисульфокислоту. Нафталин-1,5-дисульфокислота применяется для стабилизации diaзосоединений (см. стр. 92).

Нафталин-1,6-дисульфокислота. При производстве нафталин-1,5-дисульфокислоты (см. выше) получается также 1,6-дисульфокислота в количестве, достаточном для удовлетворения потребности в ней. Ее можно получить сульфированием β -сульфокислоты нафталина при низкой температуре (непосредственно сульфомассы, или выделяя из нее β -сульфокислоту). Выход по второму способу 55—60%, по первому 40—45%⁵³. При этой реакции образуется также нафталин-1,7-дисульфокислота (см. ниже).

Нафталин (128 г) сульфуют серной кислотой (100%-ной; 200 г) при 165°C в течение 30 мин. Затем реакционную массу охлаждают до 30°C, прибавляют олеум (10% SO₃; 275 г) и сульфуют на дисульфокислоту при 40°C в течение 9 ч. Серную кислоту и нафталин-1,5-дисульфокислоту отделяют в виде Ba-солей, после чего к фильтрату прибавляют соду, фильтруют и упаривают. Получают Na-соль нафталин-1,6-дисульфокислоты⁵³ с выходом 40—45%*.

Большая часть технического продукта получается из фильтрата, остающегося при производстве нафталин-1,5-дисульфокислоты, например, по следующему способу «И. Г.»⁶⁶:

Фильтрат (5000 л) от производства кислоты Армстронга (стр. 150—151) вливают в чан, содержащий суспензию мела (плотность 1,270 г/см³; 4000—4500 л), сульфат натрия (безводный; 500 кг) и активированный уголь (50 кг) при 60°C таким образом, что температура повышается до 75°C и поддерживается на этом уровне. Осадок гипса отфильтровывают и промывают живацей на этом уровне. Сульфат натрия отфильтровывают и упаривают до плотности 1,16 г/см³. Соединяют продукты 2 таких операций (прибавляют раствор

* Интересно отношение нафталин- α -сульфокислот, отмеченное на примере нафталин-1,6-дисульфокислоты, к спутникам технической серной кислоты. Безводная натриевая соль нафталин-1,6-дисульфокислоты не подвергается изменению при нагревании ее до 155°C в чистой 100%-ной H₂SO₄. Если же к кислоте добавить весьма малое количество сульфата окисного железа или SeO₂, то после трехчасового нагревания получается смесь нафталин-2,6- и -2,7-дисульфокислот [Н. Н. Ворожцов, А. А. Чуксанова, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 8, 4 (1939)]. — Прим. ред.

гипохлорита натрия (50 кг), нагревают до 50°C и загружают кальцинированную соду (200—250 кг). Карбонат кальция отфильтровывают и промывают теплой водой (300 л). Фильтрат и промывные воды подкисляют серной кислотой (8—10 л) до pH 5—6. Раствор упаривают с 8000 л до 6000 л и направляют на вальцовую сушилку. Высушенный продукт, содержащий 4% воды, сушат затем до содержания влаги менее 2%. Выход нафталин-1,6-дисульфокислоты 97,5% от общего количества дисульфокислот, содержащихся в растворе; выход в расчете на нафталин 44,8—45,8% от теоретического.

Растворимость нафталин-1,6-дисульфокислоты и ее солей: H₂A · 4H₂O (т. пл. около 125°C с разл.) растворяется (в расчете на безводное вещество) при 18—20°C в 0,61 ч. воды; Na₂A · 7H₂O — в 3 ч.; K₂A (безводн.) — в 5 ч.; (NH₄)₂A · 2H₂O — примерно в 2 ч.; CaA · 4H₂O — в 10 ч.; SrA · 5H₂O — в 10 ч.; BaA · 3,5H₂O — в 16 ч.; PbA · 4H₂O — в 12 ч.; ZnA · 6H₂O — в 3 ч.; CoA · 6H₂O — в 5 ч.; NiA · 6H₂O — в 5 ч.; CuA · 4H₂O — в 2 ч.; MgA · 6H₂O. Растворимость натриевой соли в 25%-ном растворе поваренной соли⁶⁷ при 15°C составляет 1%. Соль нафталин-1,6-дисульфокислоты с анилином имеет т. пл. 298—299°C (разл.); с *o*-толуидином — т. пл. 223—224°C; с *n*-толуидином — т. пл. 314—315°C; бензилизотиурониевая соль имеет т. пл. 235°C. Дисульфохлорид (т. пл. 129°C) легко растворяется в бензоле; дисульфамид имеет т. пл. 297—298°C.

Дальнейшее сульфирование нафталин-1,6-дисульфокислоты приводит к получению нафталин-1,3,6-трисульфокислоты; 1%-ная серная кислота при 180°C способна частично гидролизовать нафталин-1,6-дисульфокислоту в нафталин⁶⁸. При сплавлении со щелочами образуется 1,6-диоксинафталин. В технике нафталин-1,6-дисульфокислота применяется главным образом для получения 8-нитронафталин-1,6-дисульфокислоты.

Нафталин-1,7-дисульфокислота выделена впервые из продуктов сульфирования нафталин- β -сульфокислоты при низкой температуре только в 1934 г.⁵⁵ Она образуется в значительных количествах (25—30%), наряду с 40—45% 1,6-, 15—20% 2,7-, 5% 2,6- и 5% 1,5-изомера, при внесении нафталина в холодную 100%-ную серную кислоту при перемешивании в течение 2 ч с последующим нагреванием при 130°C в течение 4 ч⁵¹. При более высокой температуре 1,7-кислота исчезает; так, при сульфировании нафталина в продолжение 5 ч при 160°C получается смесь, не содержащая нафталин-1,7-дисульфокислоты. Состав смеси: 1,6- (5—10%), 2,7- (45—50%), 2,6-нафталиндисульфокислоты (15—20%) и 1,3,6-нафталинтрисульфокислота (20—25%).

Выделить нафталин-1,7-дисульфокислоту из сложных смесей трудно⁵¹. Однако при сульфировании β -кислоты олеумом на холоду образуются только 2 продукта: 1,6- (80%) и 1,7-нафта-

линдисульфокислота (20%) и разделение их облегчается благодаря различной растворимости их хлорангидридов в бензоле: нафталин-1,6-дисульфохлорид очень хорошо растворим, между тем как растворимость нафталин-1,7-дисульфохлорида при 18°C составляет только 6,9%⁵⁵. Прямой метод получения нафталин-1,7-дисульфокислоты описан Фирц-Давидом и Рихтером⁵¹:

1-Нафтиламин-7-сульфокислоту (перекристаллизованная, моногидрат; 120 г) превращают в натриевую соль, прибавляя раствор NaOH. К полученному раствору (около 720 мл) прибавляют нитрит натрия (35 г в 300 мл воды). Смесь вливают в течение 30 мин при перемешивании в стакан, содержащий соляную кислоту (2 н.; 600 мл), при 0—5°C. После выдержки при 0°C в течение 30 мин суспензию, которая должна быть кислой и показывать положительную реакцию на подкрахмальную бумажку, фильтруют. Осадок промывают небольшим количеством воды. Влажную пасту диазосоединения вносят в течение 30 мин при энергичном перемешивании в водный насыщенный раствор SO₂ (500 мл), содержащий 50 мл конц. H₂SO₄ и порошкообразную медь (50 г), при 5°C. Происходит быстрое выделение азота. Смесь охлаждают, пропускают через нее SO₂ до отрицательной пробы на сочетание с Р-кислотой, после чего фильтруют. К фильтрату прибавляют NaCl (150 г) и серную кислоту (концентрированная; 100 мл) и перемешивают в течение 1 ч, при этом количественно осаждается сульфино-сульфокислота. Продукт не сушат, а нейтрализуют по фенолфталеину и окисляют, прибавляя перекись водорода (30%-ная; 50 мл). После стояния в течение ночи окисление заканчивается; нафталин-1,7-дисульфокислоту (динатриевую соль) получают, концентрируя раствор. Выход 55 г (33%).

Нафталин-1,7-дисульфокислота получена также из 2-нафтиламин-8-сульфокислоты через ксантогенат (ср. с нафталин-1,2- и нафталин-1,4-дисульфокислотами) и из 1-нафтиламин-4,6- и 1-нафтиламин-3,5-дисульфокислот дезаминированием⁶⁹. Нафталин-1,7-дисульфохлорид имеет т. пл. 122,5°C.

Нафталин-1,8-дисульфокислота не имеет технического значения. Она может быть получена из диазотированной 1-нафтиламин-8-сульфокислоты через ксантогенат⁵⁸ (ср. с нафталин-1,2-дисульфокислотой), или обработкой аммиачным раствором закиси меди (стр. 558), или следующим методом¹⁶⁰:

1-Нафтиламин-8-сульфокислоту (24 г) диазотируют обычным способом. Нерастворимое диазосоединение отфильтровывают, промывают и обрабатывают при 5°C раствором дисульфида, приготовленным из Na₂S·9H₂O (26 г) серы (3,5 г) в 10%-ном растворе NaOH (50 мл). Через 3 ч раствор подкисляют HCl, нагревают для удаления H₂S, фильтруют и обрабатывают BaCl₂. Бариевую соль 1,1'-динафтилдисульфид-8,8'-дисульфокислоты превращают в динатриевую соль нагреванием с раствором соды, затем окисляют в щелочном растворе перманганатом калия. Выход 54%.

При нагревании с водой до 122°C или с 38%-ной H₂SO₄ при 100°C (5 ч) нафталин-1,8-дисульфокислота гидролизуетс¹⁵⁰. При обработке PCl₅ нафталин и нафталин-α-сульфокислоту¹⁵⁰. При обработке PCl₅ (или лучше хлорсульфоновой кислотой при 55—60°C) нафталин-1,8-дисульфокислота превращается в ангидрид, который имеет т. пл. 332°C (из дихлорэтана).

Нафталин-2,6-дисульфокислота получается в небольшом количестве при получении дисульфокислот сульфированием нафталина при высоких температурах. Фирц-Давид и Хаслер⁵³ установили, что оптимальный выход получается при сульфировании нафталина (128 г) 100%-ной H₂SO₄ (600 г) при 180°C в течение 8 ч; при этом образуются также 2,7- (65%) и 1,6-изомеры (10%). Хейд⁷⁰ нашел, что чистая нафталин-2,7-дисульфокислота в присутствии 95%-ной серной кислоты при 160°C постепенно превращается в нафталин-2,6-дисульфокислоту. Максимальное количество последней достигает 42% по истечении 19 ч, после чего оно заметно уменьшается. В сообщениях других исследователей нет указаний на такой высокий выход, поэтому результаты Хейда вызывают некоторые сомнения. Спрысков⁵⁶ установил, что в равновесной смеси дисульфокислот при 160°C количество 2,6-изомера составляет 31%*.

Следующий способ применялся на заводе «И. Г.» в Хёхсте⁴⁶:

Чистый нафталин (т. заст. 79,8°C; 400 кг) загружают в течение 20—25 мин в смесь 100%-ной H₂SO₄ (1200 кг) и воды (4 л), предварительно нагретую до 135°C; при этом температура повышается до 160—165°C. Затем реакционную смесь нагревают в течение 30 мин до 175°C и выдерживают при 170—175°C в продолжение 5 ч, после чего прекращают перемешивание и оставляют реакционную смесь охлаждаться до 110—120°C на 10—12 ч (после этого содержание кислоты в 100 г реакционной смеси должно быть эквивалентно 56 г H₂SO₄). Реакционную смесь передевливают в смесь воды (1300 л) и раствора NaCl (24%-ный; 700 л) и устанавливают температуру 90°C. При этом начинает осажаться 2,6-дисульфокислота. Чтобы осадить ее полностью в хорошо фильтрующейся форме, прибавляют NaCl (180 кг) и сульфат натрия (безводный, молотый; 200 кг), продолжают перемешивать в течение 1 ч, подогревают до 95°C и фильтруют. Осадок на фильтре отжимают по возможности досуха и промывают водным раствором (400 кг) сульфата натрия (безводный, 120 кг). После этого паста не должна содержать 2,7-кислоты. Выход нафталин-2,6-дисульфокислоты 192—195 кг, считая на 100%-ную (21,3—21,6% теоретического). Ее анализируют в виде соли с β-нафтиламином. Из фильтрата выделяют нафталин-2,7-дисульфокислоту.

Растворимость солей нафталин-2,6-дисульфокислоты (H₂A): Na₂A·H₂O растворяется (в расчете на безводное вещество) в 8,4 ч. воды при 19°C; K₂A — в 19,2 ч. при 18°C; CaA — в 16,2 ч. при 18°C; BaA·H₂O очень трудно растворима⁷¹; 0,19 г безвод-

* В патенте СССР 116975, выданном фирме «Импириал Кемикал Индастриз Лимитед» (Англия) 22 октября 1957 г., приведен следующий метод получения нафталин-2,6-дисульфокислоты. Смесь 664 вес. ч. динатриевой соли 2,7-нафтилиндисульфокислоты и 43,2 вес. ч. окиси ртути нагревают 6 ч в герметически закрытом аппарате при 425°C в атмосфере углекислоты. После охлаждения реакционную массу экстрагируют водой и алиquotную часть экстракта обрабатывают водным раствором хлористого S-бензилиурония; в результате получают бис-(S-бензилиуроний)-нафталин-2,6-дисульфонат с выходом, соответствующим содержанию в продукте по меньшей мере 15% динатриевой соли 2,6-нафтилиндисульфокислоты.—Прим. ред.

ной свинцовой соли растворяется в 100 мл воды при 25 °С. Соли нафталин-2,6-дисульфокислоты с аминами: с анилином — т. пл. выше 345 °С; с *o*-толуидином — т. пл. 338 °С (разл.); с *p*-толуидином — т. пл. выше 360 °С; бензиллизотиурониевая соль имеет т. пл. 256 °С. Дисульфохлорид — т. пл. 228—229 °С; дисульфамид — т. пл. 303—305 °С.

Нафталин-2,6-дисульфокислота применяется главным образом для производства 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты нитрованием и последующим восстановлением. При сilyвлении нафталин-2,6-дисульфокислоты со щелочами получают 2-нафтол-6-сульфокислоту и 2,6-диоксинафталин. При сульфировании образуется нафталин-1,3,7-трисульфокислота.

Нафталин-2,7-дисульфокислота всегда является основным продуктом сульфирования нафталина при высокой температуре. При 160 °С она медленно превращается в равновесную смесь, содержащую около 30% 2,6-изомера (см. выше). В литературе⁷² имеются указания, что нафталин-2,7-дисульфокислота с относительно небольшим содержанием других изомеров получается с высоким выходом непрерывным методом, по которому пары нафталина пропускают через башню с кварцевой насадкой, орошаемую 80—95%-ной серной кислотой, нагретой до 220—225 °С. 2,7-Изомер составляет 75—85% от общего содержания дисульфокислот.

При производстве нафталин-2,6-дисульфокислоты по способу «И. Г.» нафталин-2,7-дисульфокислота остается в фильтрате, так как ее динатриевая соль, в противоположность натриевой соли 2,6-дисульфокислоты, хорошо растворима в горячем растворе поваренной соли. Динатриевая соль нафталин-2,7-дисульфокислоты выделяется при понижении температуры, а большая часть 1,6-изомера остается при этом в растворе⁴⁶.

Основной фильтрат и промывной раствор от производства нафталин-2,6-дисульфокислоты (см. выше) соединяют вместе и медленно перемешивают в течение 48 ч без охлаждения. Продукт начинает выделяться в хорошей кристаллической форме. Когда температура понизится до 35—40 °С, суспензию перекачивают в кислотоупорный чан вместе с 500 л насыщенного раствора поваренной соли, применявшегося для промывки. Суспензию охлаждают в течение 2—3 ч до 20 °С и фильтруют. Осадок на фильтре не отсасывают досуха, а сначала заливают его раствором NaCl (24%-ный; 250 л) и через час после этого отжимают по возможности досуха. Пасту, содержащую около 40% воды, сушат при 120 °С и размалывают. Если продукт направляется на сплавление со щелочами для производства 2-нафтол-7-сульфокислоты, осадок отмывают от кислоты раствором NaCl и применяют в виде пасты с содержанием 35—40% нафталин-2,7-дисульфокислоты и 40% воды. Сухой продукт содержит 63—65% нафталин-2,7-дисульфокислоты, 3—5% нафталин-2,6-дисульфокислоты, 6—8% хлористого натрия и 10—13% сульфата натрия. Выход нафталин-2,7-дисульфокислоты составляет 380 кг в пересчете на 100%-ный продукт (42,2% от теоретического). Ее определяют в виде соли с *p*-фенилендиаминном.

Чистую нафталин-2,7-дисульфокислоту можно легко получить из продажной кальциевой соли перекристаллизацией из воды, многократной дробной кристаллизацией из водного спирта с постепенно уменьшающимся содержанием воды и осаждением кальция серной кислотой; для удаления оставшихся следов CaSO₄ раствор после осаждения выпаривают досуха, растворяют в 95%-ном этиловом спирте и фильтруют⁷⁰.

Растворимость солей нафталин-2,7-дисульфокислоты: Na₂A · 6H₂O растворяется (в расчете на безводную соль) при 18 °С в 2,2 ч. воды; K₂A · 2H₂O в 1,4 ч.; CaA · 6H₂O в 6,2 ч.; BaA · 2H₂O в 82,2 ч.; PbA · 2H₂O легко растворима⁷¹. Таким образом, свинцовые и калиевые соли являются наиболее подходящими для разделения 2,7- и 2,6-нафталиндисульфокислот. Соли нафталин-2,7-дисульфокислоты с аминами: с анилином — т. пл. 251—252 °С; с *o*-толуидином — т. пл. 238 °С; с *p*-толуидином — т. пл. 229 °С; бензиллизотиурониевая соль имеет т. пл. 211 °С. Дисульфохлорид — т. пл. 162 °С; дисульфамид — т. пл. 243 °С.

Пасту натриевой соли применяют для производства 2-нафтол-7-сульфокислоты; в более жестких условиях получается 2,7-диоксинафталин. Из сухого продукта получают кислотный зеленый Ж (Naphthalene grüne V фирмы «И. Г.», Lissamine Green V фирмы I. C. I.; C. I. 44025) конденсацией с тетраэтилдиаминобензгидролом и окислением продукта конденсации. При сульфировании нафталин-2,7-дисульфокислоты олеумом образуется нафталин-1,3,6-трисульфокислота, а продолжительное нагревание 2,7-дисульфокислоты с серной кислотой вызывает частичное превращение ее в 2,6-дисульфокислоту.

Сульфирование нафталина до полисульфокислот

При исчерпывающем сульфировании нафталина могут получиться, в соответствии с ограничениями Армстронга и Винна, только два продукта — 1,3,6-трисульфокислота и 1,3,5,7-тетрасульфокислота, являющаяся продуктом сульфирования двух других могущих образоваться трисульфокислот, а именно: 1,3,5- и 1,3,7-изомеров (см. схему на стр. 127). Отсутствие других продуктов исчерпывающего сульфирования подтверждено Шмидом⁷³ и в последнее время Спрысковым^{74, 145}.

Продукты сульфирования нафталина до трисульфокислот подробно не изучались, но Ланц⁷⁵ установил, что нафталин-1,5-дисульфокислота при сульфировании превращается в 1,3,5-трисульфокислоту; соответственно нафталин-2,6-дисульфокислота — в 1,3,7-трисульфокислоту, а 1,6- и 2,7-дисульфокислоты дают 1,3,6-трисульфокислоту. При дальнейшем сульфировании 1,3,5-

и 1,3,7-трисульфокислоты образуют 1,3,5,7-тетрасульфокислоту, между тем как 1,3,6-трисульфокислота не способна сульфироваться дальше. 1,7-Дисульфокислота при исчерпывающем сульфировании количественно превращается в 1,3,5,7-тетрасульфокислоту, в то время как 1,3-изомер дает⁷⁶ эту же кислоту с выходом 75%.

Обычно при получении трисульфокислот нафталина сначала сульфировуют углеводород в условиях, благоприятных для образования требуемой в качестве промежуточного продукта дисульфокислоты. При этом часто сначала сульфировуют серной кислотой, а затем прибавляют олеум; сульфирование на разных стадиях ведут при различных температурах. Применяя серную кислоту, можно ввести в ядро нафталина третью сульфогруппу; по данным Спрыскова⁷⁷, концентрация отработанной кислоты при сульфировании на трисульфокислоту при 163°C равна 77%. Третья сульфогруппа вступает в ядро нафталина значительно медленнее, чем вторая; это — эндотермическая реакция.

Нафталинтрисульфохлориды получают обычными методами из трисульфонов или действием хлорсульфоновой кислоты на нафталин или соли нафталиндисульфокислот.

В трех получаемых прямым сульфированием нафталинтрисульфокислотах две функциональные группы находятся в мета-положении друг к другу, и получаемые из них триоксинафталины при щелочном плавлении разрушаются с образованием окси-*о*-толуиловых кислот и уксусной кислоты (стр. 58)⁷⁸.

Частичный анализ смеси ди- и трисульфокислот нафталина может быть выполнен путем использования различной растворимости три- и тетрасульфохлоридов. Хлорангидрид 1,3,5,7-тетрасульфокислоты растворяется в бензоле лишь в незначительной степени (0,2 г в 100 г при 20°C); нафталин-1,3,7-трисульфохлорид трудно растворим в бензоле (0,85 г в 100 г при 20°C), а 1,3,5- и 1,3,6-изомеры растворимы значительно лучше (14,6 г и 10,7 г соответственно в 100 г при 20°C). Таким образом, 1,3,7-изомер может быть отделен количественно. Кроме того, смесь, получаемая при дальнейшем сульфировании, состоит только из 1,3,5,7-тетрасульфокислоты и 1,3,6-трисульфокислоты, так что содержание 1,3,6-кислоты можно определить путем обработки сульфохлоридов бензолом. Спрысков⁷⁶, предложивший этот метод, анализирует двойные смеси трисульфохлоридов по диаграммам плавкости⁷⁹. Нафталин-1,3,5- и нафталин-1,3,6-трисульфокислоты образуют эвтектическую смесь, содержащую 74% 1,3,5-изомера и плавящуюся при 127°C; смесь 1,3,5- и 1,3,7- (61% 1,3,5-изомера) плавится при 121°C; смесь 1,3,6- и 1,3,7- (35% 1,3,6-изомера) имеет т. пл. 144°C.

Полисульфокислоты нафталина

Нафталин-1,3,5-трисульфокислота получается при сульфировании нафталина до трисульфокислот в условиях, способствующих максимальному образованию как промежуточного продукта 1,5-дисульфокислоты. 1,3,5-Кислоту можно получить также сульфированием 1,5-дисульфокислоты олеумом или из диазотированной 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты⁵⁸:

Нафталин (900 кг) и 65%-ный олеум (2880 кг) загружают одновременно в течение 32 ч в 100%-ную серную кислоту (1575 кг) при 30—35°C. Смесь нагревают 1 ч при 50°C, затем 1 ч при 70°C и, наконец, 7 ч при 90°C. При этом, кроме 1,3,5-кислоты, образуется также некоторое количество 1,3,6-кислоты⁸⁰.

Нафталин-1,3,5-трисульфокислота очень хорошо растворима в воде. Ее натриевая соль $\text{Na}_3\text{A} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в иглах (из спирта); трисульфохлорид (т. пл. 146°C) может быть получен обработкой нафталин-1,5-дисульфохлорида хлорсульфоновой кислотой; лучший выход (84—85%) получается при 78—100°C и большом избытке ClSO_3H .

Сплавлением солей нафталин-1,3,5-трисульфокислоты со щелочами могут быть получены 1-нафтол-3,5-дисульфокислота и 4,8-диоксинафталин-2-сульфокислота. При обработке 1,3,5-трисульфокислоты раствором NaOH при 250°C она окисляется в окси-*о*-толуиловую кислоту⁷⁸. В технике 1,3,5-кислота применяется в виде раствора для производства 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты (см. ниже) нитрованием с последующим восстановлением.

Нафталин-1,3,6-трисульфокислота получается сульфированием нафталина, β -сульфокислоты или 1,6- или 2,7-дисульфокислот нафталина олеумом^{81, 82}. Ее можно получить также дезаминированием 1-нафтиламин-2,4,7-⁸³ или 2-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты⁸⁴. По способу «И. Г.»⁸⁰ сульфирование проводят в условиях, способствующих промежуточному образованию β -сульфокислоты, а затем 1,6-дисульфокислоты нафталина:

Нафталин (1000 кг) загружают в 100%-ную серную кислоту (1300 кг). Реакционную массу нагревают до 80—85°C и выдерживают при этой температуре в течение часа, затем нагревают до 145°C и выдерживают 1 ч. По охлаждении до 85°C прибавляют 100%-ную серную кислоту (965 кг), затем в течение 8—9 ч при 40°C загружают олеум (65%-ный; 2560 кг). Смесь нагревают до 145°C, выдерживают 2,5 ч, после чего охлаждают до 50—60°C, загружают олеум (65%-ный; 300 кг) и заканчивают сульфирование при 150—155°C в течение 3 ч. Реакционную массу нитруют для производства 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты (см. ниже).

Недавно было опубликовано сообщение о том, что при сульфировании β -сульфокислоты на 1,3,6-кислоту оптимальной яв-

$C_{10}H_7SO_2H$, затем в дисульфиды $C_{10}H_7-S-S-C_{10}H_7$ и, наконец, в нафталинтиолы, или тионафтолы $C_{10}H_7-SH$. Сульфиды общей формулы $C_{10}H_7-SR$, где R может быть $C_{10}H_7$ или другой арил или алкил, можно рассматривать как сернистые аналоги эфиров фенола; они могут быть получены из нафталинтиолов. Сульфоны* $C_{10}H_7-SO_2R$, где R — арил или алкил, можно рассматривать как продукты дегидратации сульфокислот и углеводородов



или как продукты окисления сульфидов. Промежуточной стадией при окислении является сульфоксид $C_{10}H_7SOR$.

Нафталинсульфиновые кислоты

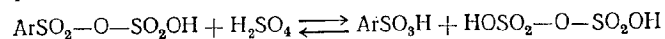
Сульффиновые кислоты нафталина $C_{10}H_7SO_2H$ имеют небольшое значение. Обычно их получают действием мягкого восстановителя на соответствующий сульфохлорид. Подходящими реагентами являются металлы, например цинк, амальгама натрия или другого металла, кальций и железо в нейтральной или щелочной средах, а также растворы сульфидов, сульфитов и арсенитов щелочных металлов. Восстановление цинком или железом в уксусной кислоте можно остановить на стадии образования соли сульффиновой кислоты, например $(C_{10}H_7SO_2)_2Zn$. Это относится и к восстановлению хлористым оловом при комнатной температуре, однако присутствие минеральной кислоты вызывает дальнейшее восстановление в дисульфид или тиофенол. Смесь всех трех продуктов часто получается при электролитическом восстановлении сульфохлоридов; обычно при этом восстанавливается и нитрогруппа, если она имеется.

Другие способы получения нафталинсульфиновых кислот заключаются во взаимодействии реактива Гриньяра или диазо-

* По В. О. Лукашевичу [ДАН СССР, 112, № 5, 872 (1957)] в процессах образования сульфонов, сульфохлоридов и ангидридов сульфокислот, получающихся при сульфировании соединений ароматического ряда, важную роль играют смешанные ангидриды $ArSO_2-O-SO_2OH$, продукты присоединения SO_3 к арилсульфокислотам. Смешанный ангидрид, реагируя с исходным веществом, образует сульфон:



Серная кислота разрушает смешанные ангидриды в силу устанавливающегося равновесия:



чем и объясняется резкое снижение количеств сульфонов при повышении содержания H_2SO_4 в реакционной смеси.—Прим. ред.

соединения с SO_2 ; в последнем случае необходимо присутствие меди (реакция Гаттермана).

Нафталин-α-сульфиновая кислота (т. пл. 96 °C) получается обработкой при 0 °C раствора нафталина в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ хлористым водородом, а затем SO_2 с последующим разложением продукта реакции едким натром⁹¹; восстановлением нафталин-α-сульфохлорида цинковой пылью в спирте⁹², или амальгамой натрия в эфире⁹³, или горячим раствором сернистого натрия⁹⁴; из диазотированного α-нафтиламина реакцией Гаттермана⁹⁵; из α-нафтилмагнийгалогенида и SO_2 в эфире⁹⁶.

Нафталин-α-сульфиновая кислота выделяется из водного спирта в виде гидрата $HA \cdot H_2O$ (т. пл. 87 °C); растворима в воде, но трудно растворима в разбавленных кислотах и эфире. Натриевая соль, т. пл. 75 °C; $KA \cdot \frac{1}{2}H_2O$; $BaA_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, растворяется в 201 ч. воды при 14 °C, в 50 ч. воды при 100 °C; FeA_3 , оранжево-желтого цвета, не растворяется в воде. Соли серебра, одно- и двухвалентной ртути, свинца, олова и трехвалентного железа нерастворимы; бруциновая соль, т. пл. 168 °C. Метилловый эфир, т. пл. 44 °C.

При кипячении с водой нафталин-α-сульфиновая кислота превращается в сульфокислоту и $1,1'-C_{10}H_7-SO_2-S-C_{10}H_7$. Разбавленные кислоты при 180 °C гидролизуют сульффиновую кислоту до нафталина и SO_2 . При обработке галогенами образуются сульфогалогениды; с цинком и HCl получается α-нафталинтиол.

Нафталин-β-сульфиновая кислота получается восстановлением соответствующего сульфохлорида цинком и этиловым спиртом⁹² или амальгамой натрия⁹³ или из хлористого диазония реакцией Гаттермана⁹⁵. Иглы, т. пл. 105 °C (98 °C), растворима в воде, спирте и эфире. $KA \cdot \frac{1}{2}H_2O$; $MgA_2 \cdot 6H_2O$, растворима в спирте; $CaA_2 \cdot 3H_2O$, растворима в воде и спирте; BaA_2 , иглы, растворяется в 21,5 ч. воды при 15 °C, в 16 ч. при 100 °C; FeA_3 , желтого цвета, нерастворима в воде; соль с 2-бензил-2-тиопсевдомочевинной — т. пл. 168—169 °C. Метилловый эфир нафталин-β-сульфиновой кислоты — т. пл. 42 °C (44 °C). Реакции аналогичны реакциям нафталин-α-сульфиновой кислоты.

Другие сульффиновые кислоты. Перечисленные ниже сульффиновые кислоты получены восстановлением соответствующих сульфохлоридов теплым раствором сульфита щелочного металла, содержащим соду или бикарбонат натрия:

5-нитронафталин-1-сульфиновая кислота⁹⁷, т. пл. 140 °C;

8-нитронафталин-1-сульфиновая кислота^{97, 98}, разлагается при 110 °C;

5-хлорнафталин-1-сульфиновая кислота⁹⁷;

4-ацетиламинонафталин-1-сульфиновая кислота⁹⁹, т. пл. 176 °С (разл.);
 5-ацетиламинонафталин-1-сульфиновая кислота⁹⁷, разлагается при 145 °С;
 8-нитро-5-ацетиламинонафталин-1-сульфиновая кислота⁹⁷, разлагается при 130 °С;
 8-аминонафталин-1-сульфиновая кислота⁹⁷, т. пл. 143 °С (разл.);
 (бензоилпроизводное, т. пл. 126—127 °С);
 * 1-нафтол-5-сульфиновая кислота¹⁰⁰;
 * 2-нафтол-6-сульфиновая кислота¹⁰¹;
 1-бромнафталин-2-сульфиновая кислота¹⁰⁴, т. пл. 146 °С; хлорангидрид, т. пл. 110 °С;
 1-иоднафталин-2-сульфиновая кислота¹⁰⁵, т. пл. 143 °С.

Кроме того, 2,1- и 1,2-цианнафталинсульфиновые кислоты получены восстановлением соответствующих сульфохлоридов цинком и водой¹⁰². Нафталин-1,4-дисульфиновая кислота (т. пл. 156—157 °С, с разл.) получена восстановлением нафталин-1,4-дисульфохлорида цинковой пылью в водном этиловом спирте⁹¹, а 1,5-дисульфиновая кислота (т. пл. 174—175 °С, разл.) восстановлением нафталин-1,5-дисульфохлорида¹⁰³ водным раствором сернистого натрия при 100 °С.

Нафталинтиолы

Нафталинтиолы (нафтилмеркаптаны, тионафтолы) $C_{10}H_7SH$ имеют некоторое техническое значение как пластификаторы для резины и как промежуточные продукты в производстве красителей. Их получают энергичным восстановлением соответствующих сульфохлоридов или сульфиновок кислот металлами, например цинком или оловом, в присутствии минеральной кислоты. Тиолы могут быть получены из диазотированных аминов реакцией Лейкарта, т. е. обработкой диазосоединения этилксантогенатом калия, омылением полученного эфира щелочью и подкислением. Более новый метод получения α -нафталинтиолов (см. ниже) заключается в осернении нафталина и каталитическом гидрировании полученного продукта. Всегда необходимо следить, чтобы нафтилмеркаптан не содержал примеси более стойкого дисульфида $R-S-S-R$, легко образующегося в результате окисления меркаптана воздухом. О методах контроля см. ниже при описании способа «И. Г.» получения β -нафталинтиола.

α -Нафталинтиол был впервые получен наряду с некоторым количеством дисульфида восстановлением нафталин- α -сульфохлорида цинком¹⁰⁶ и H_2SO_4 . Восстановление может быть проведено ступенчато: сульфохлорид обрабатывают суспензией

* Восстанавливается соответствующий карбэтоксиксинафталинсульфохлорид, затем карбэтоксигруппа омыляется.

цинковой пыли в воде при 60—70 °С, затем в охлажденный раствор сульфидата цинка прибавляют разбавленную соляную кислоту и нагревают¹⁰⁷. Можно также начинать восстановление цинком и уксусной кислотой, а заканчивать цинком и соляной кислотой; продукт выделяют перегонкой с паром и экстракцией дистиллята эфиром¹⁰⁸, выход 60%. α -Нафталинтиол получен электролитическим восстановлением сульфохлорида в спиртовом растворе серной кислоты¹⁰⁹; из диазотированного α -нафтиламина через ксантогенат¹¹⁰; разложением соляной кислотой продукта взаимодействия α -нафтилмагнийбромиды с серой в эфире¹¹¹, а также обработкой диазотированной 1-нафтиламин-8-сульфокислоты раствором Na_2S_2 , гидролизом и восстановлением полученного дисульфида¹¹².

В производственном масштабе α -нафталинтиол можно получать обработкой нафталина хлористой серой в присутствии $ZnCl_2$ или $AlCl_3$ и каталитическим гидрированием или восстановлением полученного продукта¹¹³. При гидрировании диннафтилполисульфидов (28% S; 121 ч.) также получается α -нафталинтиол (57 ч.)¹¹⁴.

α -Нафталинтиол — жидкость с неприятным запахом, кристаллизующаяся при сильном охлаждении; т. кип. 208,5 °С при 200 мм; 152,5—153,5 °С при 15 мм, 106 °С при 1,5 мм; при атмосферном давлении он начинает разлагаться при 285 °С на 1,1'-динафтилсульфид и H_2S . Летуч с паром. В присутствии щелочей легко окисляется воздухом в дисульфид. α -Нафталинтиол применялся в качестве пластификатора для резины и как промежуточный продукт в производстве красителей.

4-Меркапто-1-нафтол (т. пл. 114 °С) получен из соответствующей нафтолсульфокислоты следующим образом: защитив оксигруппу путем превращения ее в карбэтоксигидроксильную, превращают сульфокислоту в сульфохлорид, восстанавливают сульфохлорид и подвергают гидролизу¹¹⁵. 5-Меркапто-1-нафтол (т. пл. 131—132 °С) получен таким же методом¹¹⁶. 4-Амино-1-нафталинтиол (т. пл. 91—93 °С) получен из нафтионовой кислоты ацилированием аминогруппы, превращением в сульфохлорид, восстановлением цинковой пылью в кислоте и омылением ацетиламиногруппы¹¹⁷.

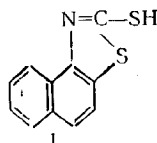
β -Нафталинтиол получен из нафталин- β -сульфохлорида¹¹⁸ — восстановлением оловом и HCl ; цинковой пылью и водой с последующим добавлением разбавленной соляной кислоты¹⁰⁷; амальгамой алюминия¹¹⁹; красным фосфором и KJ в фосфорной кислоте¹²⁰ и электрохимическим способом¹⁰⁹; из 1,1'-динафтил-2,2'-дисульфохлорида — восстановлением цинком и HCl ¹⁰⁵; из диазотированной 2-нафтиламин-1-сульфокислоты — обработкой раствором полисульфида натрия, кислотным гидролизом и восстановлением полученного дисульфида¹¹²; из диазотированного β -нафтиламина — через ксантогенат¹¹⁰; из 1,1'-динафтилдисульфида восстановлением цинком и минеральной кислотой¹¹⁰ или

KSH в присутствии спирта; вместе с другими продуктами из нафталин-β-сульфоната натрия — путем обработки KSH в стальном аппарате под давлением¹²¹. Предложено при получении β-нафталинтиола из нафталинсульфохлорида прибавлять несмешивающийся с водой растворитель¹²², что было осуществлено в описанном ниже способе «И. Г.»¹²³:

Нафталин-β-сульфохлорид (100%-ный; 750 кг) загружают в течение 2 ч при 70°C в суспензию цинковой пыли (1000 кг) в воде (3750 л). Температура повышается до 85°C и реакционную смесь выдерживают при этой температуре 1,5 ч для завершения реакции образования сульфидата цинка. Реакционную смесь охлаждают до 75°C и в нее передвигают о-дихлорбензол (1200 кг), после чего температура понижается до 70°C. В течение 2 ч приливают 100%-ную серную кислоту (200 л), затем прибавляют одновременно 100%-ную серную кислоту (390 л) и соляную кислоту (2200 л) при включенном обратном холодильнике; температура повышается до 80—90°C. Реакционную смесь перемешивают в течение 5 ч при 95°C, затем дают ей отстояться. Тионафтол находится в верхнем маслянистом слое. Из этого слоя отбирают пробу и проверяют наличие в ней дисульфида. Для этого в пробс, отмытой от кислоты, определяют титрованием NaOH с фенолфталеином содержание тионафтола до и после обработки кипящей кислотой и цинком. Разный расход NaOH на титрование показывает, что восстановление не закончено. По завершении реакции отделяют горячий верхний слой и отмывают кислоту водой, подогретой до 50°C. Выход 1400—1600 кг раствора, содержащего около 407 кг β-нафталинтиола (76% от теоретического).

β-Нафталинтиол имеет т. пл. 81°C, т. кип. 288°C/760 мм. 153,5°C/15 мм; довольно легко летит с паром, трудно растворим в воде. Таллиевая соль — т. пл. 165—168°C. При перегонке под атмосферным давлением разлагается на 2,2'-динафтилсульфид и H₂S. β-Нафталинтиол окисляется воздухом в присутствии щелочи в 2,2'-динафтилдисульфид. Применяется как пластификатор для резины и как полупродукт для производства β-нафтилмеркаптоуксусной кислоты. При взаимодействии с оксалилхлоридом β-нафталинтиол образует¹³⁴ нафтодиофурандин-1,2.

6-Меркапто-2-нафтол (т. пл. 137°C) получен из О-карбэтоксн-2-нафтол-β-сульфохлорида восстановлением и гидролизом¹⁰¹. 1-Амино-2-нафталинтиол, промежуточный продукт в производстве тиониндигонных красителей, может быть получен гидролизом 2-меркаптонафто-(1',2')-тиазола (1) едкой щелочью, например, при 185°C в автоклаве в течение 12 ч.



Аминонафталинтиол может быть выделен в виде нерастворимой цинковой соли после отделения образовавшегося карбоната¹²⁴. Меркаптонафто-тиазол (1) получают аналогично меркаптобензтиазолу, например нагреванием

α-нафтамина с сероуглеродом и серой под давлением при 200—210°C в течение 6 ч¹²⁵.

1,5-Нафталиндитиол (т. пл. 119°C) получен восстановлением нафталин-1,5-дисульфохлорида SnCl₂ и соляной кислотой. Цинк и кислота менее эффективны¹⁰³. 2,6-Нафталиндитиол (т. пл. 185—187°C) получен с выходом 55% восстановлением нафталин-2,6-дисульфохлорида SnCl₂ и HCl в уксусной кислоте при 80—90°C¹⁴⁰. 1,6-Нафталиндитиол (т. пл. 196—196,5°C) получен с выходом 65% таким же способом.

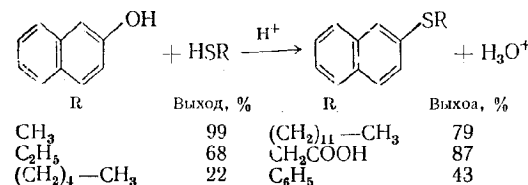
Нафтилсульфиды

Алкилнафтилсульфиды получают обычно из нафталинтиолов и галонных алкилов^{126, 127} или алкилсульфатов¹²⁹. Метил-α-нафтилсульфид — т. кип. 166—168°C/20 мм; этил-α-нафтилсульфид — т. кип. 167—167,5°C/15 мм; метил-β-нафтилсульфид — т. пл. 59—60°C, т. кип. около 173°C/15 мм*.

Арилнафтилсульфиды могут быть получены нагреванием свинцовых солей нафталинтиолов или бензолтиолов с бромпроизводным соответствующего углеводорода¹²⁸. α-Нафтилфенилсульфид плавится при 41,8°C, т. кип. 220,5°C/11 мм.

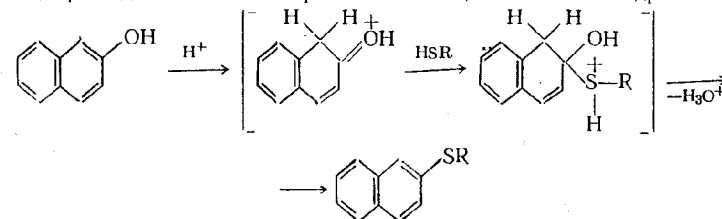
1,1'-Динафтилсульфид (т. пл. 108—109°C) образуется при перегонке α-нафталинтиола под атмосферным давлением¹¹⁰ или

* При нагревании до 110—120°C нафтолов с меркаптанами в присутствии небольших количеств кислотных катализаторов образуются нафтилсульфиды:



Реакция распространена и на такие нафтолы, как α-нафтол, 6-бром-2-нафтол, 1,5-диоксинафталин.

Механизм реакции включает образование кислоты, сопряженной с нафтолом, присоединение к ней меркаптана и отщепление иона гидроксония:



[F. M. Furman, I. H. Thelin, D. W. Hein, W. B. Hardy, J. Am. Chem. Soc., 82, 1450 (1960)]. Прим. ред.

при нагревании меркаптида свинца в вакууме¹²⁶. Его получают сухой перегонкой калиевой соли нафталин- α -сульфокислоты с KCNS ¹³⁰ или восстановлением этилового эфира α -тионафтойной кислоты $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{-COSC}_2\text{H}_5$ никелем Ренея¹³¹.

2,2'-Диокси-1,1'-динафтилсульфид (т. пл. 214—215 °C) образуется при нагревании β -нафтола с избытком серы в разбавленном растворе едкой щелочи¹³². Сочетается с диазосоединениями, образуя азопроизводные β -нафтола^{132, 133}.

2,2'-Динафтилсульфид (т. пл. 151 °C) получается нагреванием соответствующего дисульфида с порошкообразной медью или нагреванием свинцовой соли β -нафталинтиола¹²⁶.

1,2'-Динафтилсульфид (т. пл. 60—61 °C, т. кип. 290—291 °C/15 мм) получен нагреванием свинцовой соли β -нафталинтиола с α -бромнафталином при 220—240 °C.

Нафтилдисульфиды

Дисульфиды упоминались выше как промежуточные продукты при получении нафталинтиолов. Они легко могут быть получены окислением нафталинтиолов в щелочном растворе воздухом. Техническое значение их невелико.

1,1'-Динафтилдисульфид (т. пл. 91 °C) получается окислением щелочного раствора α -нафталинтиола воздухом¹¹⁰.

2,2'-Диокси-1,1'-динафтилдисульфид (т. пл. 165 °C) образуется при осернении 2-нафтола или при окислении 1-меркапто-2-нафтола перекисью водорода в спирте; в смеси с сульфидом он получается также при нагревании β -нафтола с серой в водных растворах щелочей.

4,4'-Диокси-1,1'-динафтилдисульфид (т. пл. 152 °C) получается окислением 4-меркапто-1-нафтола спиртовой перекисью водорода.

2,2'-Динафтилдисульфид (т. пл. 139 °C) может быть получен окислением β -нафталинтиола в мягких условиях.

Нафтилсульфоны

Сьютер¹³⁵ опубликовал ценный обзор по сульфонам*. Нафтилсульфоны не имеют большого значения и поэтому здесь описываются кратко.

* Новые интересные свойства сульфонов открыты в последние годы. При нагревании, в частности, метил- и этил-(1-хлорнафтил-8)-сульфонов с концентрированной соляной кислотой соответственно при 200 и 220—230 °C происходит необратимая миграция алкилсульфонильного остатка в соседнее β -положение. При нагревании метил-(1-хлорнафтил-8)-сульфона с хлористым алюми-

Нафтилсульфоны могут быть получены энергичным окислением сульфидов или сульфоксидов нафталина, например: хромовым ангидридом, азотной кислотой, перекисью водорода в уксусной кислоте; алкилированием или арилированием сульфидов; из сульфохлоридов и углеводов реакцией Фриделя—Крафуса; взаимодействием сульфокислоты и углеводорода в условиях, способствующих отнятию воды. Образование сульфонов в качестве побочных продуктов при сульфировании нафталина, особенно при высоких температурах, является результатом этой последней реакции. Выходы можно увеличить азетропной отгонкой воды по мере ее образования, непрерывно вводя в реакционную смесь дихлорэтан¹³⁶, или прибавлением водоотнимающего средства, например пятиокси фосфора.

1,1'-Динафтилсульфон (т. пл. 187 °C) получен нагреванием 1,1'-динафтилдисульфида в уксусной кислоте с разбавленной хромовой кислотой.

2,2'-Динафтилсульфон (т. пл. 177 °C), по данным ряда исследователей, является побочным продуктом сульфирования нафталина при высоких температурах. Может быть получен окислением 2,2'-динафтилдисульфида в CH_3COOH хромовой кислотой. Умеренно раствором в горячем бензоле и в уксусной кислоте. Сульфированием 2,2'-динафтилсульфона можно получить 5-сульфо-, 7,7'- и 5,5'-дисульфо-2,2'-динафтилсульфоны¹³⁷.

1,2'-Динафтилсульфон (т. пл. 122,5—123 °C) выделен из продуктов сульфирования нафталина при 180—200 °C. Лучше получать его окислением соответствующего сульфида хромовой кислотой.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- R o d d, et al., Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., Vol. VIII, London (1947), pp. 270—2, 280—7.
G r o g g i n s, Sulphonation, in G r o g g i n s (Ed.), Unit Processes in Organic Synthesis, 4th ed., London (1953).
И. С. Иоффе, Сульфирование органических соединений, изд. Военно-морской медицинской академии, Ленинград, 1944, стр. 217—68.
Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, части I, II, III, Издательство, 1950—1951.
S c h u l t z, Die Chemie des Steinkohlenteers, 4th ed., Vol. I, Brunswick (1926), pp. 341—350.

нием при 125 °C с одновременным пропусканием HCl образуется метил-(2-хлорнафтил-8)-сульфон, т. е. происходит миграция хлора [Н. Н. Ворожцов, мл., В. А. Коптюг, Т. Н. Герасимова, Хим. наука и пром., 4, 414, 807 (1959)].—Прим. ред.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Brande, Quart. J. Science, 1819, 8, 289.
2. Faraday, Phil. Trans. Royal Soc. London, 1826, 116, II, 140.
3. Berzelius, Ann., 1838, 28, 9.
4. Kimberley, Ann., 1860, 114, 129.
5. Armstrong, Wynne, Ber., 1891, 24(R), 718.
6. Fierz-David, Richter, Helv., 1945, 28, 257.
7. Lantz, Chimie et Industrie, 1932, 27, 775.
8. Matsui, Sakurada, C. A., 1932, 26, 5264.
9. Kerkhof, Rec. trav. chim., 1932, 51, 739.
10. Lantz, Bull. soc. chim., 1935, [v] 2, 1913.
11. А. П. Терентьев, Е. М. Терентьева, Ученые зап. МГУ, 1936, № 6, 199, 207.
12. Lantz, Bull. soc. chim., 1945, [v] 12, 245.
13. Regnault, J. pr. Chem., 1937, [i] 12, 99; Ann. chim., 1837, [ii] 65, 87.
14. Merz, Weith, Ber., 1870, 3, 195.
15. Euwes, Rec. trav. chim., 1909, 28, 298.
16. Lantz, Compt. rend., 1935, 201, 149.
17. И. С. Иоффе, ЖОХ, 1933, 3, 437, 505, 963.
18. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1938, 8, 1857.
19. Guyot, Chimie et Industrie, 1919, 2, 879.
20. Courtot, Rev. gen. mat. col., 1929, 33, 177.
21. И. С. Иоффе, Анил.-крас. пром., 1933, 3, 296.
22. Б. П. Федоров, А. А. Спрысков, ПОХ, 1936, 2, 100.
23. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1944, 14, 833.
24. А. А. Спрысков, Н. А. Овсянкина, ЖОХ, 1946, 16, 1057.
25. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1946, 16, 2126.
26. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1947, 17, 1309.
27. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1947, 17, 591.
28. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1948, 18, 98; ср. Sierbin, Przemysl. Chem., 1953, 9, 72.
29. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1950, 20, 1043.
30. Courtot, Bonnet, Compt. rend., 1926, 182, 855.
31. Baumgarten, Ber., 1926, 59B, 1976.
32. Gebler, C. A., 1927, 21, 1450.
33. Fierz, Weissenbach, Helv., 1920, 3, 312.
34. В. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frame 340.
35. В. I. O. S. Documents, FDX. 166, Frames 385—387.
36. Ф. пат. 765771 (1934).
37. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1950, 20, 2101.
38. Ephraim, Seger, Helv., 1925, 8, 724.
39. Joy, Bogert, J. Org. Chem., 1936, 1, 236.
40. Англ. пат. 623593 (1949).
41. A. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, London (1948), pp. 529—535.
42. И. С. Каюков и др., авт. свид. № 78370 (1949).
43. Othmer, Jacobs, Buschmann, Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 326.
44. И. Я. Гришин, А. А. Спрысков, Анил.-крас. пром., 1932, 2, 19.
45. Thomas, et al., Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 408.
46. В. I. O. S. Final Report 1152.
47. Пат. США 2568154 (1951).
48. А. И. Киприянов, Зав. лаб., 1934, 3, 414.

49. А. И. Чуксанова, И. М. Билик, Анил.-крас. пром., 1933, 3, 459.
50. Ephraim, Pfister, Helv., 1925, 8, 229.
51. Fierz-David, Richter, Helv., 1945, 28, 257.
52. Lantz, Bull. soc. chim., 1945, 12, 253, 262.
53. Fierz-David, Hasler, Helv., 1923, 6, 1133.
54. А. А. Чуксанова, ДАН СССР, 1940, 26, 445.
55. Ufimtsev, Krivoslyukova, J. pr. Chem., 1934, [ii] 140, 172.
56. А. А. Спрысков, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1953, 23, 1182.
57. А. А. Спрысков, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1952, 22, 1620.
58. Герм. пат. 70296 (1893) (Frld., 3, 421); Armstrong, Wynne, Chem. News, 1893, 67, 299.
59. Gattermann, Ber., 1899, 32, 1146.
60. Герм. пат. 79028 (1894) (Frld., 4, 147).
61. Janczewski, Suszko, Przemysl. Chem., 1952, 8, 234; C. A., 1954, 48, 5840.
62. В. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frames 336—338.
63. Forster, Hishiyama, J. Soc. Chem. Ind., 1932, 51, 297T.
64. Blangey, Fierz-David, Helv., 1949, 32, 631.
65. И. Цезарь, Синтезы органических препаратов, Сборник 4, Издательский, 1953, стр. 522.
66. В. I. O. S. Final Report 1149, pp. 130—131.
67. Н. А. Толмачев, Анил.-крас. пром., 1935, 5, 219.
68. Ambler, Scanlan, Ind. Eng. Chem., 1927, 19, 417.
69. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 62, 162; 1893, 67, 299; 1896, 73, 55.
70. Heid, J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 844.
71. Ebert, Merz, Ber., 1876, 9, 595.
72. Ambler, Lynch, Haller, Ind. Eng. Chem., 1924, 16, 1264.
73. Schmid, Dissertation, Eidgen. Tech. Hochschule, Zürich (1920); C. A., 1922, 16, 2141.
74. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1952, 22, 2035.
75. Lantz, Bull. soc. chim., 1947, 95.
76. А. А. Спрысков, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1953, 23, 265.
77. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1948, 18, 941.
78. Герм. пат. 91201 (1897) (Frld., 4, 148).
79. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1952, 22, 2091.
80. U. S. Dept. of Commerce, O. T. S. Reports, P. B. 102210; Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 2034.
81. Герм. пат. 38281 (1885) (Frld., 1, 385).
82. Яп. пат. 2471 (1951), 4575 (1952); C. A., 1953, 47, 4916, 11245.
83. Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc., 1890, 6, 125.
84. Dressel, Kothe, Ber., 1894, 27, 1202, 2154.
85. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательский, 1957, стр. 189—190.
86. А. А. Спрысков, ЖОХ, 1952, 22, 661.
87. В. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frames 341—342.
88. Герм. пат. 79054 (1894), 80461 (1895) (Frld., 4, 589, 605).
89. Fierz, Schmid, Helv., 1921, 4, 382.
90. Пат. США 2402641 (1946).
91. Knoevenagel, Kenner, Ber., 1908, 41, 3319.
92. Otto, Rössing, Troeger, J. pr. Chem., 1893, [iii] 47, 94.
93. Gessner, Ber., 1876, 9, 1500.
94. Герм. пат. 224019 (1910) (Frld., 10, 115).
95. Gattermann, Ber., 1899, 32, 1141.
96. Rosenheim, Singer, Ber., 1904, 37, 2154.

97. Reissert, Ber., 1922, 55, 863.
98. Erdmann, Süvern, Ann., 1893, 275, 306.
99. Child, Smiles, J. Chem. Soc., 1926, 2707.
100. Rennert, Ber., 1915, 48, 468.
101. Zincke, Dereser, Ber., 1918, 51, 352.
102. Герм. пат. 216269 (1909) (Frđl., 10, 462).
103. Corbellini, Albenga, Gazz., 1931, 61, 111.
104. Cohen, Smiles, J. Chem. Soc., 1929, 211.
105. Barber, Smiles, J. Chem. Soc., 1928, 1145.
106. Schertel, Ann., 1864, 132, 91.
107. Bourgeois, Rec. trav. chim., 1899, 18, 441.
108. Knüsli, Gazz., 1949, 79, 621.
109. Fichter, Tamm, Ber., 1910, 43, 3033.
110. Leuckart, J. pr. Chem., 1890, [ii] 41, 216.
111. Taboury, Compt. rend., 1898, 138, 982; Bull. soc. chim., 1903, [iii] 29, 762.
112. Герм. пат. 433103 (1926) (Frđl., 15, 325).
113. Пат. США 2402645 (1946).
114. Пат. США 2402686 (1946).
115. Zincke, Ruppertsberg, Ber., 1915, 48, 120.
116. Rennert, Ber., 1915, 48, 459.
117. Zincke, Schutz, Ber., 1912, 45, 473.
118. Billeter, Ber., 1875, 8, 463; Klason, Carlson, Ber., 1906, 39, 739.
119. Gebauer-Fulnegg, J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 1387.
120. Kiss, Vinkler, Acta Univ. Szeged., Chem. et Phys., 1950, 3, 75; C. A., 1953, 47, 110.
121. Schwalbe, Ber., 1906, 39, 3103.
122. Пат. США 2216840 (1941).
123. B. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frame 569.
124. Пат. США 2454260 (1948).
125. Kimijima, Miyama, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1943, 46, 264.
126. Kraft, Schönherr, Ber., 1889, 22, 823.
127. Taboury, Bull. soc. chim., 1904, [iii] 31, 1187.
128. Bourgeois, Ber., 1891, 24, 2264; 1895, 28, 2327.
129. Staudinger, Goldstein, Schlenker, Helv., 1921, 4, 355.
130. Armstrong, Ber., 1874, 7, 407.
131. Hauptmann, et al., Ann., 1952, 576, 45.
132. Henriques, Ber., 1894, 27, 2999.
133. Герм. пат. 308909 (1923) (Frđl., 13, 549).
134. Герм. пат. 402994 (1921) (Frđl., 14, 917).
135. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, Часть III, Издательство, 1951, стр. 92—121.
136. Фр. пат. 893369 (1944).
137. В. В. Козлов, Г. С. Тубьянская, ДАН СССР, 1947, 58, 233—236.
138. Merz, Zeit. für Chem., 1868, 363.
139. Lauer, Ber., 1937, 70B, 1288.
140. Marvel, Caesar, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1097.
141. Cumming, Muir, J. Royal Technical College, Glasgow, 1936, 3, 562.
142. G. D. Muir, Thesis: The Formation of Dinaphthylsulphonic Acids and Their Derivatives, Royal Technical College, Glasgow (1937).
143. Shingu, Matsushita, C. A., 1954, 48, 1782.
144. А. А. Спрысков, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1953, 23, 1712.
145. А. А. Спрысков, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1953, 23, 254.

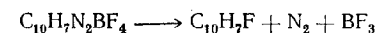
146. Герм. пат. 45776 (1888) (Frđl., 2, 253).
147. Armstrong, J. Chem. Soc., 1871, 24, 174.
148. А. А. Спрысков, О. С. Иванова, Сборник статей по общей химии, 1953, 1, 564—567.
149. Hayashi, C. A., 1955, 49, 2390.
150. Б. И. Караваев, М. А. Спрысков, ЖОХ, 1956, 26, 501.

применение фтора, разбавленного азотом, в присутствии позолоченной или посеребренной медной стружки.

Фторнафталины

Вступление фтора в молекулу нафталина сообщает инертность образующимся соединениям. Атомы фтора во фторнафталинах весьма инертны и более устойчивы к гидролизу, чем атомы хлора. Полифторнафталины рекомендуются в качестве теплоносителей и изоляционных жидкостей.

Моно- и дифторнафталины обычно получают косвенными методами, из которых наибольшее значение имеет метод Шимана, т. е. термическое разложение борфторида диазония:



Раньше практиковалось только диазотирование соответствующего нафтиламина в концентрированной фтористоводородной кислоте. Дальнейшим улучшением метода Шимана является введение 4,4 *моль* HF на 1 *моль* борной кислоты на стадии получения борфтористоводородной кислоты, применяемой для образования борфторида диазония⁹⁴. Таким способом из α -нафтиламина получен α -фторнафталин с 57%-ным выходом.

α -Фторнафталин представляет собой маслообразную жидкость, т. заст. -13°C ; т. кип. $215-216^\circ\text{C}/760\text{ мм}$ (слегка разлагается). $91^\circ\text{C}/13\text{ мм}$; $d_4^{25}=1,1340$. Он образуется при диазотировании α -нафтиламина в концентрированном растворе HF или при гидролизе 5-фторнафталин-1-сульфохлорида. Бильц и Шиман⁵ получили его следующим образом:

α -Нафтиламин (14 г) диазотируют в охлажденной до 0°C соляной кислоте и полученный раствор диазосоединения обрабатывают борфтористоводородной кислотой (40%-ная); борфторид диазония отфильтровывают и промывают сначала этиловым спиртом, а затем эфиром; выход 62%; т. разл. 113°C . Это соединение разлагают нагреванием; неочищенный фторнафталин собирают в хорошо охлаждаемый приемник, промывают раствором едкого натра и перегоняют; выход 98%, считая на борфторид диазония.

α -Фторнафталин можно бромировать, нитровать и сульфировать (олеумом) в положение 4. Пикрат α -фторнафталина имеет т. пл. 113°C .

β -Фторнафталин (т. пл. 61°C ; т. кип. $212,5^\circ\text{C}/760\text{ мм}$, $90^\circ\text{C}/16\text{ мм}$; $d_4^{25}=1,137$) получен диазотированием β -нафтиламина в концентрированном растворе HF. Лучшее всего его получать по способу Шимана⁶:

Солянокислый β -нафтиламин (100 г) диазотируют при температуре от -14 до -4°C и превращают в борфторид диазония (см. α -фторнафталин); выход 130 г, т. разл. 108°C . При разложении сухого борфторида (122 г) по-

ГЛАВА V ГАЛОИДНАФТАЛИНЫ

Фторирование

Прямое фторирование нафталина мало изучено. Реакция сопровождается выделением огромного количества тепла и протекает необычным путем. Бигелоу¹ обнаружил, что при пропускании фтора, получаемого электролизом расплавленного фтористого калия, в охлажденный до 0°C раствор нафталина в четыреххлористом углероде происходит реакция, легко поддающаяся регулированию. Продукты реакции содержат до 52,4% фтора и представляют собой аморфные твердые вещества, устойчивые к действию дымящей азотной кислоты, хромовой кислоты и к каталитическому гидрированию.

Большинство известных фторнафталинов (см. ниже) было получено косвенными методами, например по реакции Шимана (видоизмененная реакция Зандмейера). Однако в последние годы полифторнафталины начали получать непосредственно из нафталина, хлорнафталинов и гидрированных нафталинов в паровой фазе. Фтор вытесняет атомы хлора в полихлорнафталинах постепенно, по одному, и, регулируя условия реакции, можно получать различные хлорфторнафталины. Для проведения реакции применяют не элементарный фтор, а фториды металлов. Так, например, CoF_3 является удовлетворительным фторирующим агентом для нафталиновых углеводородов при 350°C . При взаимодействии с насыщенным раствором нафталина в тетралине он дает с хорошим выходом технический октадекафтордекагидронафталин $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$. Чистое соединение² имеет т. заст. -14°C ; т. кип. $141,9^\circ\text{C}$; n_D^{25} 1,3085; d_4^{25} 1,920. Такое фторирование идет со значительно меньшим выделением энергии, чем фторирование газообразным фтором. Двухфтористое серебро AgF_2 является ценным фторирующим агентом³, но недостатком его является гигроскопичность, а потому и нестойкость на влажном воздухе; кроме того, AgF_2 вызывает некоторое разложение углеводорода при парофазном фторировании². Октафторнафталин C_{10}F_8 , т. кип. около 80°C (15 мм), был получен из октахлорнафталина фторированием с помощью BrF_3 и SbF_3 в присутствии цинка⁴. Худшие результаты дает

лучается неочищенный β -фторнафталин, т. пл. 58,5°C; выход 51 г 67% от теоретического, считая на амин. β -Фторнафталин перегоняют сначала с водяным паром, затем в вакууме и, наконец, кристаллизуют из этилового спирта или возгоняют; т. пл. 61°C.

При нитровании β -фторнафталина получается сначала 2-фтор-1-нитронафталин; сульфирование 15%-ным олеумом при 120°C дает 6-фторнафталин-2-сульфокислоту. Пикрат β -фторнафталина имеет т. пл. 100°C.

1,4-Дифторнафталин (т. пл. 31,5°C) получен Шиманом⁶ из 4-фторнафтиламина через борфторид диазония, а **1,5-дифторнафталин** (т. пл. 70,5°C)—из борфторида нафталин-1,5-бис-диазония⁶ с выходом 54,4%.

Хлорирование

Нафталин хлорируется легче, чем бензол, который поэтому может применяться как относительно инертный растворитель при этой реакции. Главным продуктом хлорирования является α -хлорнафталин, но одновременно всегда образуется в небольшом количестве и β -изомер (см. ниже).

При обычной или слегка повышенной температуре в отсутствие катализаторов происходит как реакция замещения, так и присоединения. Лоран⁷, впервые исследовавший хлорирование нафталина в 1833 г., вводил газообразный хлор в реакцию с твердым нафталином и идентифицировал среди полученных веществ продукты присоединения хлора к нафталину — жидкий нафталиндихлорид (1,4-дихлордигидронафталин) и кристаллический тетрахлорид (1,2,3,4-тетрахлортетралин). Фауст и Сааме⁸ пропускали хлор в расплавленный нафталин и получили смесь продуктов присоединения хлора к нафталину и хлорнафталину: нафталинтетрахлорид, монохлорнафталинтетрахлорид и дихлорнафталинтетрахлорид, а также моно- и дихлорнафталины. Лидс и Эверхарт⁹ получили ди- и тетрахлорид (выход последнего 45%) взаимодействием нафталина с хлором в конической колбе на солнечном свете, а Фишер¹⁰ еще ранее обнаружил, что те же продукты получаются при прибавлении нафталина и хлората калия к соляной кислоте. Полученный Лораном дихлорид, по всей вероятности, является 1,2-изомером, но может быть и 1,4-соединением. Он разлагается при температуре выше 40—50°C, образуя преимущественно α -хлорнафталин.

Нафталин-1,2,3,4-тетрахлорид (1,2,3,4-тетрахлортетралин) существует в нескольких формах. γ -Изомер (т. пл. 131—132°C) был получен прибавлением сухого нафталина к не содержащему железа жидкому хлору с последующим испарением избыт-

ка хлора, обработкой продукта небольшим количеством бензола и перекристаллизацией остатка из 92%-ного спирта¹¹.

Замещение в ядре нафталина удобнее всего осуществлять путем пропуска хлора в расплавленный нафталин или в раствор нафталина (в бензоле или четыреххлористом углероде) в присутствии таких переносчиков галоида, как железо или иод. α -Хлорнафталин (см. ниже) можно получать этим способом в производственном масштабе, проводя процесс в чугунном аппарате при 110—120°C. В этом процессе даже при применении эквимольного количества хлора получается и дихлорпроизводное. Парофазное хлорирование нафталина было впервые исследовано Ферреро и Вунепбергером¹², которые установили, что при 350°C выход монохлорнафталина достигает 90% и что присутствие 0,5% иода способствует монохлорированию. При более высоких температурах получают полихлорпроизводные.

Влияние температуры на соотношение двух образующихся монохлорнафталинов исследовано Вибо и Блоэмом¹³. При пропускании через заполненную стеклянной ватой реакционную трубку 0,25 моль паров нафталина (с содержанием 0,5% иода) и 0,18 моль хлора в час количество β -изомера в продуктах реакции увеличивалось по мере повышения температуры. При 232°C смесь содержала 9% β -изомера, но между 270°C и 350°C количество его возросло с 13% почти до 47%, после чего (вплоть до 520—530°C) соотношение изомеров асимптотически приближалось к 1:1. Выход монохлорнафталинов (считая на исходный нафталин) увеличился с 65% при 232°C до максимума 78—86% при 300°C, а затем при 527°C уменьшился до 45% с одновременным повышением выхода продуктов более высокой степени хлорирования до 18,5%. Эти результаты сходны с результатами бромирования нафталина (см. ниже), но хлорирование протекает при более низких температурах (на 150°C ниже, чем бромирование).

При энергичном каталитическом хлорировании получают смеси полихлорнафталинов, компоненты которых трудно идентифицировать. Эти смеси (галоваксы) благодаря их диэлектрическим свойствам имеют большое значение в производстве конденсаторов, где их применяют для пропитки прокладок из армированной тканью бумаги. Галоваксы получают пропусканием хлора в расплавленный нафталин при 90—150°C до достижения соответствующего привеса или плотности. Они обычно токсичны (вызывают дерматит и атрофию печени), но, как установлено, продукты, содержащие около 50% хлора, обладают наименьшей токсичностью и наилучшими электрическими свойствами. Таким продуктом, например, является нибрен воск Д88 фирмы «И. Г.» (49—51% хлора, т. пл. 94°C), состоящий преимущест-

венно из тетрахлорнафталина¹⁴. В качестве катализаторов в производстве этих восков фирма «И. Г.» применяла сурьму и хлорное железо. Активность катализаторов убывает в ряду: Sb, Fe, $AlCl_3$, Al_2O_3 ¹⁵.

Октахлорнафталин (т. пл. 198—203°C) был получен хлорированием нафталина в присутствии или в отсутствие катализаторов; температура сначала поддерживалась ниже 135°C, а затем повышалась до 200°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к расщеплению кольца. Хлорирование нафталина при 220—250°C дает четыреххлористый углерод и перхлориндан $C_{10}Cl_{10}$ с хорошим выходом¹⁶.

Электрохимическое хлорирование нафталина можно применять для получения α -хлорнафталина¹⁷. Хлористый сульфурил превращает нафталин в α -хлор- и 1,4-дихлорнафталины¹⁸. К числу реагентов, способных хлорировать нафталин, принадлежат также хлорноватистая кислота, $NOCl$, S_2Cl_2 , $PbCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ и CrO_2Cl_2 в уксусной кислоте. Последний из перечисленных реагентов вызывает одновременное окисление нафталина с образованием 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона.

Хлорнафталины

Хлорнафталины как индивидуальные соединения не находят большого применения в технике.

α -Хлорнафталин (т. заст. — 2,3°C; т. кип. 259,3°C/760 мм, 127,8°C/15 мм; $d_4^{25} = 1,1890$) получается в качестве главного продукта при хлорировании расплавленного нафталина при 100—140°C в присутствии таких катализаторов, как хлорное железо или иод. При этом лучшие результаты получаются в отсутствие кислорода, а в случае применения хлорного железа необходимо наличие следов воды¹⁹. Каталитическое хлорирование нафталина в паровой фазе при 270°C дает с хорошим выходом α -хлорнафталин наряду с некоторым количеством β -изомера (см. выше). Ферреро²⁰ исследовал влияние растворителей, применяемых при получении α -хлорнафталина, и нашел, что лучшие результаты дают те из них, которые не являются инертными к действию хлора и в то же время не слишком активно реагируют с хлором. Примерами таких растворителей являются хлорбензол, *n*-дихлорбензол, уксусная кислота; наилучший из них — хлорбензол при температуре кипения (126—128°C). В качестве переносчика хлора лучше всего применять иод в количестве 0,5%; соли трехвалентного железа промотируют полихлорирование. Некоторые исследователи, однако, считают, что при более низких температурах, в присутствии железа в качестве катализатора, можно с успехом проводить хлорирование в бен-

золе. Ниже описывается способ хлорирования без растворителя²¹, применявшийся фирмой «И. Г.»:

Нафталин (6000 кг) расплавляют в чугунном аппарате емкостью 8000 л и при перемешивании прибавляют железный катализатор (15 кг). Хлор пропускают при температуре 110—120°C до достижения плотности жидкости 1,2 г/см³ при 20°C. Содержимое аппарата продувают воздухом в течение 2 ч и нейтрализуют порошкообразным NaOH (50—80 кг) до полного отсутствия HCl в парах.

Неочищенный хлорнафталин (16 500 кг) перегоняют в вакууме (в приемнике 20—30 мм; в верхней части колонны 50—60 мм), собирая следующие фракции: а) предварительный погон (нафталин; 2500 кг), б) промежуточная фракция (2000 кг; 240—260°C), в) α -хлорнафталин (7000 кг; 250—262°C), г) промежуточная фракция (3000 кг; 262—280°C), д) дихлорнафталин (1700 кг). Фракции а) и д) возвращают в аппарат для хлорирования; промежуточные фракции б) и г) снова подвергают перегонке, присоединяя к следующей партии неочищенного хлорнафталина.

Другой препаративный метод заключается в получении α -хлорнафталина из α -нафтиламина по реакции Зандмейера (в литературе указан выход 71%)²² или путем нагревания двойной соли диазония с хлористым цинком в бензоле (выход 77%)²³. α -Хлорнафталин может быть также получен из α -нитронафталина при обработке последнего PCl_5 или Cl_2 ; из нафталин- α -сульфохлорида или α -нафтола нагреванием с PCl_5 ; изомеризацией β -хлорнафталина в присутствии $AlCl_3$.

При каталитическом окислении α -хлорнафталина получается фталевый ангидрид и 3-хлорфталевый ангидрид. При хлорировании различными способами α -хлорнафталин дает 1,4-дихлорнафталин и полихлортетралины. При бромировании и нитровании соответствующий заместитель вступает в первую очередь в положения 4, 5 и 8. Сульфирование при низких температурах дает 4-хлорнафталин-1-сульфокислоту, а при более высоких температурах образуются 5-хлорнафталин-1- и 5-хлорнафталин-2-сульфокислоты. Едкий натр (15%-ный раствор) при 300°C гидролизует α -хлорнафталин, превращая его в α -нафтол; водный раствор аммиака при 180—200°C в присутствии $CuCl_2$ дает α -нафтиламин. В присутствии $AlCl_3$ наблюдается изомеризация α -хлорнафталина в β -хлорнафталин (см. ниже). Пикрат α -хлорнафталина имеет т. пл. 137°C, стионат 112°C (128°C).

β -Хлорнафталин (т. пл. 59—60°C; т. кип. 256°C/760 мм; 119,6—119,8°C/11 мм; перегоняется с водяным паром; $d_4^{16} = 1,2656$). Он всегда образуется наряду с α -хлорнафталином при хлорировании нафталина при повышенных температурах в присутствии катализаторов. В паровой фазе при температуре выше 500°C соотношение изомеров α : β приближается к 1:1, но выход монохлорнафталинов не высок (см. стр. 177). Практически наиболее приемлемыми путями получения β -хлорнафталина являются: изомеризация α -хлорнафталина и диазотирова-

ние β -нафтиламина. О первом из этих методов в литературе имеется мало сведений, описан лишь способ, применявшийся на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене²⁴:

α -Хлорнафталин (83 кг) нагревают до 150°C и порциями по 100 г прибавляют $AlCl_3$ (всего 1 кг). Реакционную массу нагревают при 200°C в течение 1 ч и охлаждают. Таким образом проводят три операции, а при проведении следующих трех операций массу нагревают 2 ч при 220°C. Объединяют продукт от трех операций вместе, нейтрализуют (по бумажке конго) порошкообразным едким натром (4,7 кг) и перегоняют в вакууме. Основная фракция перегоняется при 128°C/16 мм, 116°C/10 мм или 114°C/8 мм. Дистилляты охлаждают до -10°C; выделившиеся кристаллы отфильтровывают и промывают метиловым спиртом (30 кг). Из 498 кг α -хлорнафталина получают 107 кг неочищенного β -хлорнафталина (т. заст. 51,9°C; т. пл. 54°C) и 215 кг регенерированного исходного продукта. Неочищенный β -хлорнафталин перегоняют при 114°C/8 мм, получая продукт с т. заст. 48,6°C, который затем дважды перекристаллизуют из метилового спирта. Выход β -хлорнафталина (т. заст. 55°C; т. пл. 56—57°C) составляет 39,5 кг.

Пропускание α -хлорнафталина над окисью алюминия или алюмосиликатом в токе HCl приводит к образованию равновесной смеси α - и β -изомеров¹²⁷, которая при 360°C содержит 55% β -хлорнафталина*.

Описан²⁵ лабораторный метод (фирмы «И. Г.») получения β -хлорнафталина, исходя из β -нафтиламина, с выходом 80—84% от теоретического. Раствор диазосоединения, полученного из 72 г амина, приливают при температуре 90°C в течение 45 мин к смеси, содержащей воду (75 мл), сульфат меди (кристаллический 25 г), медную бронзу (7 г) и соляную кислоту (32%-ная; 60 г); продукт отфильтровывают и очищают перегонкой. Описанный ниже производственный способ дает хороший выход²⁶:

β -Нафтиламин (300 кг) загружают в воду (2000 л), содержащую HCl (30%-ная, 300 кг), и нагревают до 100°C. Раствор охлаждают до 45°C, приливают HCl (30%-ная, 100 кг) и охлаждают полученную суспензию соляной кислотой амина до 4—5°C. Под поверхность суспензии вводят при перемешивании в течение 45 ч раствор нитрата натрия (147 кг в 430 л воды); при этом температура повышается до 14—15°C. Желтый раствор диазосоединения медленно (в течение 2 ч) вводят в соляную кислоту (30%-ную, 2750 кг), содержащую полухлористую медь (86 кг) и порошкообразную медь (10 кг). После 2-часового перемешивания при 32—40°C реакция заканчивается. Продукт отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции и перегоняют с водяным паром. Он применяется далее во влажном состоянии. Выход в пересчете на сухой продукт составляет 322 кг.

Применения токсичного β -нафтиламина можно избежать, если взять в качестве исходного продукта 2-нафтиламин-1-суль-

* Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Коптюг [Органические полупродукты и красители, Сборник статей, вып. 1, Госхимиздат, 1959, стр. 87; и ЖОХ, 28, 372 (1958)] показали, что изомеризация 1-хлорнафталина в 2-хлорнафталин на окиси алюминия и алюмосиликате при 355—365°C идет только в положение 2 относительно углерода, связанного до изомеризации с хлором, без промежуточного образования нафталина.—Прим. ред.

фокислоту, превратить ее в 2-хлорнафталин-1-сульфокислоту, высолить продукт и гидролизовать его 80%-ной серной кислотой; выход β -хлорнафталина 80—82%²⁷. При нагревании двойной соли диазония с хлористым цинком в бензоле в течение 5 ч выход β -хлорнафталина составляет 78%²³. β -Хлорнафталин можно получить нагреванием с PCl_5 β -нафтола (или его натриевой соли), β -нафтилсульфита, натриевой соли нафталин- β -сульфокислоты или β -нафтилсульфона, а также декарбоксилированием 6-хлор-1-нафтойной кислоты. Он был получен путем постепенного прибавления хлороформа к смеси индена и трет-бутилата калия при 0°C с последующим выделением продукта и обработкой его раствором КОН в этиловом спирте на паровой бане (выход 65%)¹²⁸.

При каталитическом окислении β -хлорнафталина кислородом воздуха получаются в равных количествах фталевый ангидрид и 4-хлорфталевый ангидрид. При галогенировании β -хлорнафталина галогены вступают в положения 5 и 8, однако при хлорировании можно получить 1,2,3,4,6-пентахлортетралин. При нитровании получается сначала 2-хлор-7-нитронафталин. Сульфирование β -хлорнафталина олеумом при 100°C дает преимущественно 7-хлорнафталин-1-сульфокислоту, а при 160—180°C — преимущественно 6-хлорнафталин-2-сульфокислоту.

Дихлорнафталины. Дихлорнафталины перечислены в табл. 7. Известны все десять возможных изомеров. Они были получены следующими методами:

- а) хлорированием α - и β -хлорнафталинов Cl_2 или SO_2Cl_2 ;
- б) по реакции Зандмейера из диазотированных хлорнафтиламинов или нафтилендиаминов; иногда вместо них можно применять диазотированный нитронафталин, в котором в процессе реакции происходит замена обеих групп хлором;
- в) нагреванием с PCl_5 перечисленных ниже соединений: хлорнафтола, хлорнафталинсульфохлорида или соли хлорнафталинсульфокислоты, нитронафтола, динитронафталина, хлорнитронафталина, соли нафтолсульфокислоты или диазотированной нафтиламинсульфокислоты;
- г) частичным дегидрохлорированием полихлортетралина спиртовым раствором КОН;
- д) дезаминированием дихлорнафтиламина (см. стр. 101—104);
- е) реже обработкой соли нафталинсульфокислоты хлоратом калия в соляной кислоте;
- ж) 1,5-дихлорнафталин образуется также при нагревании 1,8-дихлорнафталина с концентрированной соляной кислотой при 290°C*.

* 1,7-Дигалоиднафталин по В. А. Коптюгу, В. Г. Шубину, В. А. Плахову [ЖОХ, 31, № 12, 4023 (1961)] образуется при нагревании 1,8-дихлорнафталина и 1-хлор-8-бромнафталина с безводной β -нафталинсульфокислотой при 100°C. Происходит необратимая миграция одного из галоидов. Скорость изомеризации растет в ряду: 1,8-дихлорнафталин < 1-хлор-8-бромнафталин < 1,8-дибромнафталин.—Прим. ред.

Свойства дихлорнафталинов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Свойства дихлорнафталинов

Изомер дихлорнафталина	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Литература
1,2	35	295—298/760; 151—153/19	28
1,3	61—62	291/775	28
1,4	68	286—287/740; 147/12	11, 29
1,5	107	Летуч с водяным паром	30
1,6	49	Летуч с водяным паром	29
1,7	63,5—64,5	285—286	31
1,8	89—89,5	Летуч с водяным паром	32, 33
2,3	120	Летуч с водяным паром	11, 34
2,6	137—138	285	35, 36, 37
2,7	115—116	—	34, 38

Полихлорнафталины. Хлорнафталины, содержащие в молекуле три и более атомов хлора, могут быть получены теми же методами, что и дихлорнафталины. Температуры плавления полностью идентифицированных соединений указаны в табл. 8. Некоторые из трихлорнафталинов диморфны. Октахлорнафталин уже был упомянут ранее (стр. 178).

Таблица 8

Температуры плавления полихлорнафталинов

Изомер полихлорнафталина	Т. пл., °C	Изомер полихлорнафталина	Т. пл., °C	Изомер полихлорнафталина	Т. пл., °C
1,2,3	68 (84)	1,4,5	131	1,3,5,7	179
1,2,4	92	1,4,6	56 (66)	1,3,5,8	131
1,2,5	78,5	1,6,7	109,5	1,3,6,7	120
1,2,6	92,5	2,3,6	90—91 (145)	1,4,5,8	180
1,2,7	88 (84)	1,2,3,4	198	1,4,6,7	139
1,2,8	83	1,2,3,5	141	2,3,6,7	235*
1,3,5	103	1,2,3,7	115	1,2,3,4,5	168,5
1,3,6	80,5	1,2,4,6	111	1,2,3,4,6	147
1,3,7	113	1,2,4,7	143—144	1,2,3,5,7	171
1,3,8	89,5 (85)	1,2,6,8	127	1,2,3,4,6,8	194
				1,3,4,5,7,8	175—177*
				1,2,3,4,5,6,7,8	198—203

* Г. Реймнгер, Г. Кинг, Ber., 95, 1043 (1962). Прим. ред.

Бромирование

Бромирование нафталина протекает довольно легко, но медленнее, чем хлорирование. Атомы водорода в нафталине замещаются бромом приблизительно в семь раз быстрее, чем в бензоле³⁹.

При монобромировании в среде CS_2 , CCl_4 или водного раствора соды получается главным образом α -бромнафталин. Дибромирование дает преимущественно 1,4-дибромнафталин наряду с некоторым количеством 1,5-изомера⁴⁰⁻⁴². В уксусной кислоте нафталин легко бромруется; HBr ускоряет реакцию, а JBr — замедляет⁴³. Однако JBr можно применять (в уксусной кислоте) вместо брома для превращения нафталина в α -бромнафталин с выходом 55%⁴⁴. Действием N -бромсукцинимидом на нафталин в среде CCl_4 получается α -бромнафталин⁴⁵. Лучший выход достигается при применении диоксандибромидом; при 100%-ном избытке последнего выход 1,4-дибромнафталина количественный, тогда как бензол в этих условиях вовсе не бромируется⁴⁶.

При низких температурах происходит реакция присоединения; так, например, если нафталин обработать бромом в среде CCl_4 на холоду при освещении дуговой лампой, то получается нафталин-1,2,3,4-тетрабромид⁴⁷, т. пл. 111°C с выходом 39%.

Майо и Харди⁴⁸ нашли, что при бромировании нафталина в темноте в среде CCl_4 при 20—25°C происходит реакция присоединения (15%) наряду с замещением. Обе реакции ускоряются аскаридолом и замедляются в присутствии воздуха и изомилнитрита, причем реакция присоединения более чувствительна к действию указанных веществ. Под влиянием света более 80% брома может вступить в реакцию присоединения. Замещение протекает быстро в среде растворителей с высокой диэлектрической постоянной; на реакцию присоединения они оказывают меньшее влияние.

Вибо и его студенты⁴⁹⁻⁵³ исследовали бромирование нафталина в жидкой фазе и в парах при различных температурах. При пропускании паров нафталина с менее чем эквимолекулярным количеством паров брома над пемзой или стеклом содержание β -бромнафталина в смеси монобромнафталинов возрастает с 1,7% при 250°C примерно до 50% выше 500°C, после чего остается постоянным, но суммарный выход монобромнафталинов падает с 51% при 250°C до 3% при 650°C. Количество остальных продуктов (полигалоиднафталины) достигает максимума при 550°C, а затем уменьшается⁴⁹. Предполагается^{52, 53}, что при более низких температурах происходит реакция на

стенках*, а в газовой фазе при высоких температурах — цепная реакция.

Корвези и Шеффер⁵⁴, основываясь на данных Вибо, выдвинули кинетическую теорию некаталитического бромирования нафталина в паровой фазе и вывели соответствующие уравнения. Применение галогенидов трехвалентного железа в качестве катализаторов ускоряет бромирование в паровой фазе и приводит к образованию больших количеств β -бромнафталина. Равновесие между α - и β -изомерами при обычном бромировании достигается медленно, в присутствии же соединений трехвалентного железа оно наступает скорее. *Равновесная смесь* по мере повышения температуры содержит *все меньше и меньше* β -бромнафталина, а именно: 63,1% при 100°C; 62,3% при 150°C; 60,4% при 200°C; 58,8% при 250°C⁵². Указанные значения получаются при подходе к состоянию равновесия с обеих сторон. Железные катализаторы способствуют также образованию полибромпроизводных. Так, при бромировании в жидкой фазе при 85—215°C в отсутствие катализатора получается 3—7% β -изомера при суммарном выходе монобромнафталинов 50—60%, тогда как в присутствии катализатора образуется 22—48% β -соединения при суммарном выходе монобромнафталинов 37—42%⁵⁰. Вычислено, что разница в энергии активации α - и β -бромирования составляет 2498 кал/моль. В газовой фазе при температуре выше 500°C образуются равные количества α - и β -бромнафталинов; при этих температурах соотношение изомеров определяется не энергией активации, а только числом возможных столкновений молекул брома с атомами водорода в α - или β -положениях нафталина⁵¹. Много раньше было известно, что α -бромнафталин частично превращается в β -изомер⁵⁵ в присутствии $AlCl_3$ в среде CS_2 , а Фишер и Кук⁵⁶ сообщают, что этому превращению способствует также прибавление таких металлов, как сурьма, молибден, никель и вольфрам. Де-Ламар и Робертсон⁵⁷, исследовавшие бромирование нафталина в уксусной кислоте, сообщают, что происходящая при этом реакция достигает четвертого порядка, что может быть приписано Br_4 . Реакцию ускоряют кислоты, тогда как CCl_4 ее замедляет. Авторы обсуждают также влияние имеющихся в ядре атомов галоида на дальнейшее замещение. Как сообщают Киффер и Румпф⁵⁸, $LiBr$ при 260°C быстро обменивается бромом как с α -, так и с β -бромнафталином; равновесие достигается за 2 ч.

* По излагаемой здесь теории при температурах выше 350°C имеет место преимущественно подлинная газовая реакция с атомарным механизмом — цепная реакция с атомами брома. При более же низких температурах механизм реакции — молекулярный; бромирование в данном случае — типичное электрофильное замещение, катализируемое стенками сосуда. — *Прим. ред.*

Бромнафталины

α -Бромнафталин (т. пл. 6,2°C; т. кип. 281,1°C/760 мм, 143,9°C/15 мм) был впервые описан Лораном⁵⁹, который в 1835 г. получил его из нафталина и брома в присутствии воды. Подходящими для этой реакции растворителями являются CS_2 , CCl_4 и уксусная кислота, однако бромирование расплавленного нафталина идет гладко и без растворителя. О влиянии температуры и катализаторов, например $AlCl_3$ или $AlBr_3$, на количество образующегося β -бромнафталина было сказано выше. В качестве бромирующих агентов применялись также JBr^{44} и N -бромсукцинимид⁴⁵ (см. выше), S_2Br_2 , Se_2Br_2 и $BrCN$. При прибавлении нафталина (6,4 г) к диоксидбромиду (13 г) и нагревании в течение 2 мин при 50—60°C получается 7,8 г α -бромнафталина⁴⁶. Способ некаталитического бромирования нафталина в жидкой фазе кратко изложен в сборнике «Синтезы органических препаратов»⁶⁰:

К смеси нафталина (512 г) и CCl_4 (170 мл) при перемешивании и осторожном нагревании с обратным холодильником прибавляют по каплям бром (220 мл) в течение 12—15 ч. Нагревание продолжают до прекращения выделения HBr (около 6 ч), после чего при слегка пониженном давлении отгоняют CCl_4 . Остаток размешивают с порошкообразным $NaOH$ (20—30 г) при 90—100°C в течение 4 ч и жидкость перегоняют в вакууме. Выход бесцветного α -бромнафталина составляет 600—620 г (72—75% от теоретического).

α -Бромнафталин был получен также из α -нафтиламина диазотированием N_2O_3 в уксуснокислом растворе в присутствии HBr с последующим нагреванием (выход 20%)⁶¹; из натриевой соли нафталин-1-сульфокислоты и $SiBr_2$ (низкий выход); из α -нитронафталина и водной HBr при 195°C, а также дезаминированием 4-бром-1-нафтиламина. Реакции α -бромнафталина аналогичны реакциям соответствующего хлорпроизводного; об изомеризации в β -бромнафталин было сказано. Пикрат α -бромнафталина имеет т. пл. 134—135°C, стифнат — т. пл. 116—118°C.

Превращения α -галоиднафталинов были также изучены Н. Н. Ворожцовым с сотрудниками*.

β -Бромнафталин (т. пл. 62°C, т. кип. 281—282°C/760 мм, 146—147°C/18 мм) всегда присутствует в продуктах бромирования нафталина. При бромировании с применением таких катализаторов, как $AlCl_3$, при 100—200°C может быть получена равновесная смесь, содержащая более 60% β -бромнафталина

* Галоиднафталины вступают в реакцию обмена галоида с хлористым и бромистым водородом при 350°C на окиси алюминия с одновременной изомеризацией галоидпроизводного. Осуществлено превращение 1-хлорнафталина в бромнафталины, 1-бромнафталина и 1- и 2-фторнафталинов в хлорнафталины [Н. Н. Ворожцов мл., Н. М. Пржиалговская, ЖОХ, 24, 1787 (1954)]. — *Прим. ред.*

(см. стр. 184). Вибо⁵² предложил в качестве препаративного метода выделение β -изомера кристаллизацией и повторное превращение жидкой фракции в равновесную смесь. β -Бромнафталин можно получить из диазотированного β -нафтиламина нагреванием с раствором HBr или нагреванием диазонийбромидом с Cu_2Br_2 при 40–70°C. Диазонийпербромид при нагревании дает β -бромнафталин. Удовлетворительный лабораторный метод получения β -бромнафталина, заключающийся в превращении 2-нафтиламин-1-сульфокислоты в 2-бромнафталин-1-сульфокислоту и гидролизе последней серной кислотой, уже был описан выше (см. стр. 102). β -Бромнафталин получается также из β -нафтола (натриевая соль) нагреванием с PBr_3 при 170°C и из индена и бромформа¹²⁸ (ср. β -хлорнафталин).

Бромирование β -бромнафталина дает 1,7-дибромнафталин; нитрование дает преимущественно 8-нитропроизводное с примесью небольшого количества 1-нитропроизводного; сульфирование действием ClSO_3H тоже происходит главным образом в положение 8, давая 7-бромнафталин-1-сульфокислоту; одновременно образуется и некоторое количество 6-бромнафталин-2-сульфокислоты. Пикрат β -бромнафталина имеет т. пл. 84°C, стифнат — т. пл. 131,7°C.

Дибромнафталины. Известны все десять изомеров. По данным Армстронга⁴¹, ни на внешний вид, ни на температуры плавления этих соединений особенно полагаться нельзя, так как незначительные примеси приводят к значительным изменениям и того и другого. Свойства дибромнафталинов приведены в табл. 9. Дибромнафталины получают методами, аналогичными применяемым для получения дихлорнафталинов (стр. 181). Дополнительным методом, представляющим интерес, является нагревание пербромидом бромнафталиндиазония (ср. стр. 89).

Таблица 9

Свойства дибромнафталинов

Изомер ди- бромнафталина	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Литература
1,2	68	Летуч с водяным паром	62, 28
1,3	64	—	41
1,4	82–83	310 (разл.)	46, 63
1,5	131	325–326	42, 63
1,6	61–62	175/15 мм	64
1,7	75 (61)	—	65, 70
1,8	109–110	—	66
2,3	140	—	67
2,6	160	Летуч с водяным паром	68
2,7	140,5	Летуч с водяным паром	69

Полибромнафталины перечислены в табл. 10. Ни одного полибромнафталина, содержащего более четырех атомов брома, полностью не идентифицировано.

Таблица 10

Температуры плавления полибромнафталинов

Изомер три- бромнафталина	Т. пл., °C	Изомер тетра- бромнафталина	Т. пл., °C
1,2,4	113	1,2,3,4	196
1,2,6	118	1,2,4,7	165
1,3,6	96–98	1,3,5,8	310
1,4,5	85	1,3,6,8	315
1,4,6	86,5	1,4,5,8	308 (145)
		1,4,6,7	175

Иодирование

Как и фторнафталины, иоднафталины чаще получают не прямым галоидированием, а из соответствующих диазосоединений (см. стр. 103). В остальном эти два класса соединений различаются очень сильно. Фтор реагирует с нафталином очень энергично; иод не реагирует вовсе в отсутствие окислителя (например, такого, как азотная кислота), способного окислять образующуюся иодистоводородную кислоту. Связь углерод—фтор прочная, и реакция фторирования весьма экзотермична; связь углерод—иод слабая, и иодирование является реакцией эндотермической.

Датта и Чаттерджи⁷¹ иодированием нафталина иодом в бензоле в присутствии азотной кислоты получили α -иоднафталин (см. ниже); другой способ⁷² состоит в обработке нафталина иодом в циклогексане в присутствии серной кислоты и Ag_2SO_4 (см. ниже).

Иоднафталины

α -Иоднафталин (масло с т. кип. 305°C, 161–162°C/15 мм) получается при обработке нафталина (10 г) иодом (10 г) и азотной кислотой (концентрированная; 5 мл) в небольшом количестве бензола на водяной бане в течение 8 ч. Бензол выпаривают, а масло перегоняют с водяным паром; дистиллят, после удаления нитронафталина вымораживанием, перегоняют в вакууме (выход не указан)⁷¹. Метод, применимый только для иодирования нафталина, описан Баркером и Уотерсом⁷²:

Нафталин (0,1 моль) в циклогексане (130 мл) размешивают при комнатной температуре с Ag_2SO_4 (0,5 моль) в смеси серной кислоты (250 мл) и воды (250 мл) и прибавляют в течение 1 ч иод (0,105 г-атом). Спустя еще

1 ч реакционную массу разбавляют водой и после декантации удаляют из остатка иод путем обработки раствором Na_2SO_3 . Продукт экстрагируют эфиром и очищают вакуум-перегонкой. Выход 8,6 г (34% от теоретического).

α -Иоднафталин был получен также иодированием нафталина S_2J_2 в присутствии HNO_3 ; иодом в уксусной кислоте в присутствии нитрозилсерной кислоты и дымящей HNO_3 ; иодом в присутствии хлората серебра и окиси магния. Он был получен также из иодозонафталина; из диазотированного α -нафтиламина и HJ ; из 1,1-динафтилртути. Пикрат α -иоднафталина имеет т. пл. 127°C .

Бромированием α -иоднафталина в определенных условиях можно получить 4-бром-1-иоднафталин; хлор дает несколько продуктов, включая нестойкий иодохлорид $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{JCl}_2$, который самопроизвольно превращается в 4-хлор-1-иоднафталин. По-видимому, AlCl_3 не промотирует изомеризацию α -иоднафталина в β -иоднафталин, вместо этого получают нафталин, иод и смолы. Восстановители, например Na-Hg или HJ , превращают α -иоднафталин в нафталин.

β -Иоднафталин (т. пл. $54,5^\circ\text{C}$, т. кип. $308\text{—}310^\circ\text{C}/760\text{ мм}$, $170\text{—}172^\circ\text{C}/20\text{ мм}$) был получен в качестве побочного продукта при иодировании нафталина S_2J_2 в присутствии HNO_3 в среде петroleйного эфира. Лучше всего получать его из диазотированного β -нафтиламина, например кратковременным нагреванием с раствором KJ до 90°C с последующим охлаждением, декантированием, нагреванием полученного продукта до $100\text{—}110^\circ\text{C}$ для удаления влаги, взбалтыванием с горячим водным раствором NaHSO_3 и промывкой горячей водой; выход β -иоднафталина (т. пл. 52°C) 50%¹²⁴. Пикрат имеет т. пл. $98\text{—}99^\circ\text{C}$. При сульфировании ClSO_3H в среде CS_2 β -иоднафталин дает преимущественно 7-иоднафталин-1-сульфокислоту.

Дииоднафталины. Большинство из десяти возможных изомеров известно. 1,2-Дииоднафталин⁷⁴ (т. пл. 81°C), 1,3-дииоднафталин⁷³ (т. пл. 76°C), 1,4-дииоднафталин⁷⁴ (т. пл. $109\text{—}110^\circ\text{C}$) и 1,8-дииоднафталин⁷⁵ (т. пл. 109°C) были получены из иоднафтиламинов по реакции Зандмейера. 1,5-Дииоднафталин¹²⁵ (т. пл. 147°C) был получен аналогичным путем из диамина. 1,2-Дииоднафталин был получен из 1-нитро-2-нафтиламина через диамин⁶². 2,6- и 2,7-изомеры имеют соответственно т. пл. $203\text{—}204^\circ\text{C}$ и $185,5\text{—}186,5^\circ\text{C}$ ¹²⁹. Полииоднафталины неизвестны.

Галоиднафталинсульфокислоты

Галоиднафталинсульфокислоты, представляющие некоторый технический интерес, перечислены в табл. 11. Они были получены следующими методами (для удобства ниже говорится только о

хлорнафталинсульфокислотах, но аналогичные реакции применяются в тех случаях, когда это указано в таблице, также для фтор-, бром- и подпроизводных):

I. Заменой аминогруппы в нафтиламинсульфокислоте хлором, например по методу Зандмейера.

II. Сульфированием хлорнафталина концентрированной серной кислотой, или олеумом (IIa), или хлорсульфоновой кислотой (IIб), которую обычно растворяют в CS_2 .

III. Изомеризацией хлорнафталинсульфокислоты под влиянием тепла (способ большого значения не имеет).

IV. Дезаминированием аминоклорнафталинсульфокислоты, например кипячением соответствующего диазосоединения со спиртом (стр. 97).

V. Из нитронафталинсульфокислоты нагреванием с PCl_5 , в процессе которого нитрогруппа замещается хлором (способ большого интереса не представляет).

VI. Хлорированием нафталинсульфокислоты; для этой цели иногда применяют хлорат натрия в HCl (VIa).

VII. Нагреванием хлорнафталиндисульфохлорида с PCl_5 ; при этом одна из групп SO_2Cl (в α -положении) замещается хлором и получается дихлорнафталинсульфохлорид.

Перечисленные ниже кислоты были получены не совсем обычными методами:

5,7-Дихлорнафталин-1-сульфокислота получена кипячением 1,2,3,4-тетрахлортетралин-5-сульфокислоты с спиртовым раствором KOH ⁸⁹.

1-Хлорнафталин-2,7-дисульфокислота получена из диазотированной 1-хлор-2-нафтиламин-7-сульфокислоты ксантогенатным методом¹⁰⁷ (см. стр. 148).

5,8-Дибромнафталин-2-сульфокислота получена бромированием нафталин-1,6-дисульфокислоты с одновременной заменой α -сульфогруппы бромом^{90, 124}.

Таблица 11
Методы получения галоиднафталинсульфокислот и свойства их производных

Изомер галоиднафталинсульфокислоты	Методы получения и литературная ссылка	Сульфохлорид галоиднафталинсульфокислоты т. пл., $^\circ\text{C}$	Сульфамид галоиднафталинсульфокислоты т. пл., $^\circ\text{C}$
F	SO_3H		
3	1	97	133
4	1	86	204—205
5	1	122—123	196—197
Cl	SO_3H		
2	1	76	153
4	1	90, 80, 126, IIa ⁸² , IIб ^{30, 79, 84}	187
5	1	90, IIa, IIб, III ⁷⁰ , VIa ⁸⁰	226
6	1	70	214
7	1	I, IIa IIб ^{83, 84, 85}	235
8	1	90, 126, 88, V ⁸⁷ (см. стр. 102)	196—197
1	2	81	250
4	2	106	168
5	2	90, IIa ^{30, 82} , IV ⁸³ , VI	216

Продолжение табл. 11

Изомер галогиднафталин-сульфокислоты		Методы получения и литературная ссылка	Сульф-хлорид гал-иднафталин-сульф. кислоты т. пл., °C	Сульфамид гал-иднафталин-сульф. кислоты т. пл., °C
Cl	SO ₃ H			
6	2	I ⁹⁴ IIa, III ⁸⁵	110	184
7	2	I ^{81, 85, 93}	86,5	176
8	2	I ^{81, IV⁹³, VI}	94	185—186
3,7	1	II ⁶³⁴	136	269
4,5	1	I ^{98, II⁶³⁴}	116	229
4,6	1	II ^{632, 34}	118	226
4,7	1	IIa ⁸⁰ , II ⁶³⁴	151	217
5,6	1	II ⁹³ , II ⁶³⁴	106	223
5,7	1	II ⁶³⁴ (см. также стр. 189)	148,5	272
5,8	1	IV ¹⁰⁰	—	—
6,7	1	II ⁶³⁴	142	268
7,8	1	I ⁹⁶	138	221
1,5	2	I ⁹⁶	124	282
3,6	2	II ⁶³⁴	163,5	218
4,5	2	VI ⁹⁷	158	197
4,6	2	VII ⁹⁷	130	218
4,7	2	VII ⁹⁷	156	196
4,8	2	IIa ⁹⁸ , II ⁶	139,5	204
5,6	2	I ⁹³ , II ⁶	167	190
5,8	2	IIa ⁹⁸ , II ⁶³⁴	134	245
6,7	2 ²	II ⁶³⁴	178	—
6,8	2	II ⁶³⁴	121	228
7,8	2	I ^{81, 93}	124	227
6	1,3	I ¹⁰²	156	—
7	1,3	IIa, II ⁶¹⁰²	170	—
2	1,5	I ¹⁰²	158	—
4	1,5	I ¹⁰²	135	—
2	1,6	I ¹⁰²	124,5	—
3	1,6	I ¹⁰⁴ , IIa ¹⁰²	174	—
4	1,6	I ¹⁰⁵ , IIa ¹⁰⁵	107	—
8	1,6	I ¹⁰⁵	110	—
3	1,7	IIa ¹⁰²	148	—
4	1,7	I ¹⁰² , IIa ¹⁰⁶	126—127	—
5	1,7	I ⁷⁸ , IIa ⁷⁸	130	—
3	2,6	I ¹⁰²	176	—
1	2,7	(см. стр. 189)	144	—
3	2,7	I ¹⁰⁵	165	—
4	2,7	I ¹⁰⁷ , IV ⁸⁶	114 (127)	—
3,8	1,5	I ¹⁰³	—	—
3,8	1,6	I ¹⁰³	—	—
4	1,3,6	I ¹⁰² , IIa ¹⁰⁸	215	—
Br	SO ₃ H			
2	1	I ^{80, 128, 109}	98	145
4	1	IIa ^{110, 123} , II ⁶⁸⁴	86—87	195
5	1	I ¹¹¹ , VI	95	232—233
6	1	I ¹¹²	77	217

Продолжение табл. 11

Изомер галогиднафталин-сульфокислоты		Методы получения и литературная ссылка	Сульф-хлорид галогиднафталин-сульф. кислоты т. пл., °C	Сульфамид галогиднафталин-сульф. кислоты т. пл., °C
Br	SO ₃ H			
7	1	I ¹¹³ , II ^{684, 112}	147	209
8	1	I ^{80, 126}	110	—
1	2	I ¹¹⁴	93—94	—
4	2	I ¹⁰⁹	112,5	183,5
5	2	I ^{109, 115} , VI ¹⁰⁵	100	225
6	2	I ¹¹⁶ , II ⁶¹¹²	124	207
7	2	I ¹¹²	100	218
8	2	I ¹⁰⁹ , VI ¹⁰⁵	120—121,5	193
5,8	2	IIa ⁴⁰ , VI ¹¹⁷ (см. также стр. 189)	120	237—238
J	SO ₃ H			
2	1	I ^{1, 80, 126, 109}	110	156,5
4	1	I ^{80, 122}	124,5	206,5
5	1	I ^{80, 118}	114	239
6	1	I ¹¹⁹ , II ⁶¹¹⁹	92,5	213
7	1	I ¹¹⁹ , II ⁶¹¹⁹	164—165	240
8	1	I ^{80, 126}	115	187
1	2	I ¹²⁰	94	—
4	2	I ¹⁰⁹ (см. также стр. 104)	124	207
5	2	I ¹⁰⁹	102	229
6	2	I ¹²¹ , II ⁶¹¹⁹	140	220
7	2	I ¹¹⁹	100	210
8	2	I ¹⁰⁹	142	198,5

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Groggins, Newton, Halogenation, in Groggins (Ed.), Unit Processes, in Organic Synthesis, 4th ed., London (1953).

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

- Bigelow, Pearson, Cook, Miller, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 4614.
- Haszeldine, F. Smith, J. Chem. Soc., 1950, 3617; cp. Barbour, Barlow, Tatlow, J. Applied Chem., 1952, 2, 127.
- McBee, Bachtol, Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 380; пат. США 2459782 (1949); 2614129 (1952).
- Пат. США 2488216 (1949).
- Balz, Schiemann, Ber., 1927, 60, 1186.
- Schiemann, Gueffroy, Winkelmueller, Ann., 1931, 487, 270.
- Laurent, Ann. chim. phys., 1833, 52, 275; 1835, 59, 196.
- Faust, Saame, Ann., 1871, 160, 67.
- Leeds, Everhart, J. Am. Chem. Soc., 1880, 2, 205.
- Fischer, Ber., 1878, 11, 735.

11. Schutz, Hahnfeld, Ber., 1952, 85, 131.
12. Ferrero, Wunenberger, Helv., 1928, 11, 416.
13. Wibaut, Bloem, Rec. trav. chim., 1950, 69, 586.
14. B. I. O. S. Final Report 1736.
15. Horio, Onogi, Kimura, C. A., 1951, 45, 3964.
16. В. Швембергер, В. Гордон, ЖОХ, 1938, 8, 1353.
17. Bionda, C. A., 1947, 41, 7276.
18. Rege, Airan, Shah, C. A., 1943, 37, 5961.
19. De Witt, Ekeley, C. A., 1932, 24, 2974.
20. Ferrero, Fehlmann, Helv., 1929, 12, 583; J. pr. Chem., 1929, [ii] 122, 344; Ferrero, Corbaz, Helv., 1930, 13, 1009.
21. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I, pp. 274—275.
22. Bassilios, Shawky, Bull. soc. chim., 1952, 1022.
23. Ryohei Oda, C. A., 1951, 45, 7037.
24. B. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frames 1049—1051.
25. B. I. O. S. Documents, FDX. 682, Frames 1429—1430.
26. B. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frame 869.
27. Wahl, Bassilios, Bull. soc. chim., 1947, 482.
28. Weissberger, Sängewald, Hampson, Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 884.
29. Г. Б. Зильберман и др., ЖПХ, 1936, 9, 1832.
30. Ferrero, Bolliger, Helv., 1928, 11, 1144.
31. Nakata, Ber., 1931, 64, 2059.
32. Bergmann, Hirschberg, J. Chem. Soc., 1936, 331.
33. Hampson, Weissberger, J. Chem. Soc., 1936, 393.
34. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 61, 273.
35. Franzen, Stäuble, J. pr. Chem., 1922, [iii] 103, 352, 370.
36. Weissberger, Sängewald, Z. phys. Chem., 1933, B20, 145.
37. В. В. Козлов, А. Г. Кузнецова, ЖОХ, 1947, 17, 2244.
38. Morgan, Micklethwait, J. Chem. Soc., 1910, 97, 2557.
39. May, Roux, Виу-Ної, Daudel, Compt. rend., 1949, 228, 1865.
40. Guareschi, Ann., 1833, 222, 262.
41. Armstrong, Rossiter, Chem. News, 1892, 65, 58, 59.
42. Ю. С. Залькинд, С. Б. Фаерман, ЖРФХО, 1930, 62, 1021.
43. Oda, Tamura, C. A., 1938, 32, 2516.
44. Militzer, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 256.
45. Виу-Ної, Ann., 1944, 556, 1.
46. Л. А. Яновская, ДАН СССР, 1950, 71, 693.
47. Sampey, Cox, King, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 3697.
48. Mayo, Hardy, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 911.
49. Suver, Wibaut, Rec. trav. chim., 1945, 64, 65.
50. Wibaut, Sixma, Suver, Nijland, Proc. Koninkl. Nederland Akad. Wetenschap., 1948, 51, 776; C. A., 1949, 43, 2851.
51. Wibaut, Experientia, 1949, 5, 337.
52. Wibaut, Sixma, Suver, Rec. trav. chim., 1949, 68, 525.
53. Sixma, Wibaut, Rec. trav. chim., 1950, 69, 577.
54. Korvezee, Scheffer, Rec. trav. chim., 1950, 69, 496.
55. Roux, Ann. chim. phys., 1887, 12, 6.
56. Fisher, Clark, Can J. Research, 1939, 17B, 251.
57. De la Mare, Robertson, J. Chem. Soc., 1948, 100.
58. Kieffer, Rumpf, Bull. soc. chim., 1951, 584.
59. Laurent, Ann. chim. phys., 1835, [ii] 59, 196.
60. Кларк, Брезен, Синтезы органических препаратов, Сборник 1, Издательство, 1949, стр. 127.
61. Newman, Fines, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1221.
62. Clemo, Cockburn, Spence, J. Chem. Soc., 1931, 1265.

63. Ю. С. Залькинд, Л. Вейсбрут, М. Алексеева, ЖОХ, 1933, 3, 892.
64. Fieser, Riegel, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 2561.
65. Ю. С. Залькинд и др., ЖОХ, 1934, 4, 979, 1211.
66. Fieser, Seligmann, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 136.
67. Kenner, Ritchie, Wain, J. Chem. Soc., 1937, 1526.
68. Zalkind, Stetzuro, Ber., 1931, 64, 953.
69. Franzen, Stäuble, J. pr. Chem., 1921, [iii] 101, 58, 74.
70. Hodgson, Dean, J. Chem. Soc., 1950, 818.
71. Datta, Chatterjee, J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 435.
72. Barker, Waters, J. Chem. Soc., 1952, 150.
73. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1944, 538.
74. Meldola, J. Chem. Soc., 1885, 47, 497.
75. Scholl, Seer, Weitzenbock, Ber., 1910, 43, 2202.
76. Schiemann, Gueffroy, Winkel Müller, Ann., 1931, 487, 270.
77. Mauzelius, Ber., 1889, 22, 1844.
78. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1896, 73, 54.
79. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 61, 285.
80. Cumming, Muir, J. Royal Tech. Coll. Glasgow, 1934, 3, 223; 1936, 3, 562.
81. Cleve, Ber., 1892, 25, 2480.
82. Н. Н. Ворожцов, П. В. Карлаш, Анил-крас. пром., 1934, 4, 545; C. A., 1935, 29, 2530.
83. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1887, 55, 91; 1888, 57, 8.
84. Huntress, Carten, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 511.
85. Armstrong, Chem. News, 1888, 58, 295.
86. Герм. пат. 103983 (1899) (Frld., 5, 163).
87. Cleve, Ber., 1890, 23, 962.
88. Dikshit, Tilak, Proc. Indian Acad. Science, 1951, 33A, 78.
89. Cleve, Ber., 1891, 24, 3474.
90. С. В. Богданов, Г. И. Павловская, ЖОХ, 1949, 19, 1374.
91. Cleve, Ber., 1888, 21, 3273.
92. Герм. пат. 76396 (1894) (Frld., 4, 523).
93. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1889, 59, 189.
94. Forsling, Ber., 1887, 20, 80.
95. Пат. США 2606183 (1952).
96. Cleve, Chem. Ztg., 1893, 17, 398.
97. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1897, 76, 69.
98. Герм. пат. 229912 (Frld., 10, 175).
99. Widman, Ber., 1879, 12, 2229.
100. Фр. пат. 683792 (1929).
101. Widman, Ber., 1879, 12, 960.
102. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 62, 162.
103. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 1980.
104. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1891, 63, 124.
105. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 61, 92.
106. Герм. пат. 104902 (1899) (Frld., 5, 163).
107. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1895, 71, 254.
108. Герм. пат. 76230 (1894) (Frld., 4, 522).
109. Mercanton, Goldstein, Helv., 1945, 28, 319, 533.
110. Laurent, Ann., 1849, 72, 298.
111. Mauzelius, Öfversigt K. Vetenskaps-Akad. Förhandl., 1889, 561.
112. Sindall, Chem. News, 1889, 60, 57.
113. Forsling, Ber., 1889, 22, 619, 1402.
114. Cohen, Smiles, J. Chem. Soc., 1929, 211.

115. Cohen et al., J. Chem. Soc., 1934, 653.
116. Forsling, Ber., 1889, 22, 1400.
117. Jolin, Bull. soc. chim., 1877, 28, 517.
118. Mauzelius, Ber., 1889, 22, 2820.
119. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1889, 60, 58.
120. Barber, Smiles, J. Chem. Soc., 1928, 1144.
121. Houlding, Chem. News, 1889, 59, 226.
122. Blezinger, Fischer, Helv., 1937, 20, 218.
123. Armstrong, Williamson, Chem. News, 1886, 54, 256.
124. С. И. Сергиевская, Н. П. Волынский, ЖПХ, 1952, 25, 898.
125. Hodgson, Whitehurst, J. Chem. Soc., 1947, 80.
126. G. D. Muir, Thesis: The Formation of Dinaphthylsulphonic Acids and Their Derivatives, Royal Technical College, Glasgow (1937).
127. Н. Н. Ворожцов мл., А. М. Бескин, ЖОХ, 1954, 24, 657.
128. Parham, Reiff, Swartzentruber, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 1437; ср. Parham, Reiff, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1177.
129. Jancewski, Prajer, Roczniki Chem., 1954, 28, 681.

ГЛАВА VI

НИТРОНАФТАЛИНЫ

Общий обзор методов нитрования различных производных нафталина приведен выше (стр. 65—71). В настоящей главе более подробно рассматривается нитрование самого нафталина и описываются отдельные представители нитронафталинов, их галогидпроизводных и сульфокислот.

Нитрование нафталина впервые было осуществлено в 1835 г. Лораном¹. В 1851 г. Пириа² установил, что нитрование нафталина происходит при обработке его на холоду азотной кислотой (54%-ной) в течение нескольких дней. В 1865 г. Лаутеман и Агиар³ получили 1,3,8-тринитронафталин кипячением нафталина с дымящей азотной кислотой в течение двух недель. При действии одной азотной кислоты реакция не идет до конца, поэтому обычно применяют водоотнимающее средство, например серную кислоту (см. стр. 67). Реакционную воду можно также удалять азеотропной отгонкой, например с петролевым эфиром¹⁷⁴. Основным продуктом нитрования нафталина до моонитросоединения является α -нитронафталин, который в течение многих лет считался единственным продуктом реакции. Однако в 1922 г. Дэйвис⁴ выделил побочный продукт нитрования — 2,4-динитро-1-нафтол. Это подтвердил Фирц-Давид⁵, по данным которого при нитровании нафталина до моонитросоединения в различных условиях получается α -нитронафталин с примесью 4,5% β -нитронафталина, 0,4—3,6% 2,4-динитро-1-нафтола (наибольшее количество его образуется, когда нитрование ведут в присутствии NaNO_2) и небольших количеств 1,5- и 1,8-динитронафталинов. Динитронафтол образуется непосредственно из углеводорода; изменение условий проведения реакции мало влияет на количество образующихся побочных продуктов. Сравнительно недавно было опубликовано сообщение, что при нитровании нафталина нитрующей смесью (2 ч) с повышением температуры реакции от 70 до 140°C¹⁷⁷ количество β -изомера возрастает с 4,3 до 7,0%.

Высказано предположение^{6,7}, что при нитровании нафталина прежде всего происходит присоединение HNO_3 в положения 1 и 4. Нитрование чистой азотной кислотой в отсутствие окислов азота идет очень медленно или не идет совсем; прибавление

азотистой кислоты вызывает энергичную реакцию⁷. Нитрование не протекает через стадию образования нитрозосоединения; вероятно, нитрующим началом является⁸ двуокись азота NO_2 .

При дальнейшем нитровании α -нитронафталина получается смесь 1,8- и 1,5-динитронафталинов с преобладанием первого изомера. Так, при нитровании α -нитронафталина нитросмесью при 0°C образуется 69% 1,8- и 31% 1,5-динитронафталина¹⁷⁶. Наиболее обычным из тринитронафталинов (см. ниже), получаемых прямым нитрованием, является 1,3,8-изомер, образующийся из 1,8-динитронафталина. Из 1,5-динитронафталина получают 1,4,5- и 1,3,5-изомеры. В то время как при сульфировании (стр. 126) замещение в положении 1,8-(пери-) невозможно, при нитровании до полинитросоединений это правило не соблюдается, и нитрогруппа вступает преимущественно в периположение к другой нитрогруппе. Это наблюдали еще Армстронг и Винн, которые, кроме того, установили, что следующая нитрогруппа не вступает в соседнее положение к уже имеющейся нитрогруппе.

α -Нитронафталин может быть получен нагреванием нафталина с нитратами щелочных металлов и бисульфатом⁹; электрохимическим нитрованием разбавленной азотной кислотой, сопровождающимся частичным окислением¹⁰; нагреванием¹¹ при 130°C с азотной кислотой, пиридином и ZnCl_2 ; обработкой нитрозилсерной кислотой в дымящей азотной кислоте при 30°C¹²; действием NO_2 в концентрированной серной кислоте¹³. С хлористым нитрозилом нафталин энергично реагирует с образованием смеси α -нитро- и α -хлорнафталина¹⁴.

Мононитронафталины

Нитрование нафталина при умеренных температурах приводит к образованию главным образом α -нитронафталина (см. выше) с примесью только около 5% β -изомера. Фирц-Давид⁵ получил мононитронафталины в таком соотношении обработкой нафталина 20%-ной азотной кислотой при 95—98°C, 95%-ной азотной кислотой в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида при 50—70°C, а также смесью азотной и серной кислот при 60°C. В производстве почти всегда применяют последний метод (см. стр. 67—69). В этих условиях образуется мало динитронафталинов, но с повышением температуры количество их увеличивается.

Фирц-Давид⁵ считал возможным техническое разделение двух изомеров, не применяемое, однако, в практике. Он построил диаграмму плавкости, по которой можно определить соотношение изомеров. Эвтектическая смесь, содержащая 56% α -нитронафталина, плавится при 18°C.

β -Нитронафталин нитруется легче, чем α -изомер. Ходжсон³⁴ приписывает это более электроотрицательному характеру β -нитрогруппы.

α -Нитронафталин. Метастабильная форма (т. пл. 52°C) быстро превращается в стабильную форму (т. пл. 57,8°C); светло-желтые иглы без запаха; т. кип. 304°C, при 12 мм — около 169°C; возгоняется при 30—40°C/0,01 мм. Прекрасно растворим в большинстве органических растворителей, лучше всего в ацетоне (131,6 в 100 г при 18°C и 327,6 г при 32°C). О получении его нитрованием нафталина см. выше. Способ, применявшийся фирмой «И. Г.», описан во второй главе (стр. 69). Фирц-Давид^{5, 15} получал чистый α -нитронафталин следующим образом:

Чистый, дважды перегнаный нафталин (33 г) тонко измельчают (сито 400 отверстий на 1 см²) и медленно вносят при хорошем перемешивании в смесь азотной кислоты (62%-ная; 26 г) и серной кислоты (80%-ная; 75 г) при 30—40°C. Смесь перемешивают 6 ч при 50°C, затем 1 ч при 60°C и охлаждают. Сырой α -нитронафталин отделяется в виде пористого слоя на поверхности; выход 40,75 г (94,2% от теоретического). Продукт промывают 2 раза водой при 70—80°C и 2 раза раствором едкого натра (2%-ным) для отделения 2,4-динитро-1-нафтола (0,25 г; 0,43%) и высушивают в расплавленном состоянии при 120°C. Динитронафталины и смолистые вещества отделяют перегонкой в вакууме; мононитронафталины отгоняются при 169—173°C/12 мм; т. пл. 42—54°C, т. заст. 51,2°C, содержание β -изомера 5,6%. Последний может быть отделен вторичной перегонкой с последующей повторной кристаллизацией из спирта, затем из лигроида и, наконец, снова из спирта. Возгонкой в глубоком вакууме отделяют последние следы нелетучего β -изомера.

α -Нитронафталин можно получить также из диазотированного α -нафтиламина, причем лучший выход (68%) достигается¹⁸ при введении кобальтинитрита диазония в суспензию Cu_2O в растворе NaNO_2 и CuSO_4 ; из 5-нитро- и 8-нитро-1-нафтиламинов диазотированием и нагреванием диазосоединений с этиловым спиртом¹⁹ или обработкой их CuOH в разбавленной серной кислоте²⁰; из 4-нитро-1-нафтиламина²¹ или 1-нитро-2-нафтиламина^{22, 23} обработкой соответствующих диазосоединений закисью меди в разбавленной кислоте и из 5-нитротетралина²⁴ бромированием и последующим нагреванием при 140—150°C.

Содержание динитронафталинов в техническом α -нитронафталине может быть определено путем прибавления разбавленного спиртового раствора едкого натра к раствору нитронафталина в ацетоне¹⁶ с последующим колориметрированием*.

* Указание неточно. При прибавлении спиртового раствора NaOH к ацетонному раствору нитронафталина изменение окраски вызывает только примесь 2,4-динитро-1-нафтола. В тех же условиях 1,5- и 1,8-динитронафталины не изменяют окраски раствора.—Прим. ред.

Содержание β -нитронафталина определяют по диаграмме плавкости (см. выше) или методом флуоресцентного анализа (после сульфирования и восстановления смеси нитросульфокислот)¹⁷.

При нитровании α -нитронафталина получается смесь 1,8- и 1,5-динитронафталинов. Дальнейшее нитрование приводит к образованию смеси тетранитронафталинов и в конце концов — к тетранитрометану²⁵. При сульфировании α -нитронафталина получается 5-нитронафталин-1-сульфокислота. При галоидировании, как правило, атаке подвергаются положения 5 и 8, однако если вводить хлор в расплавленный α -нитронафталин, происходит в значительной степени вытеснение нитрогруппы и образуется смесь хлорнафталинов. Почти весь α -нитронафталин, поступающий в продажу, перерабатывается в α -нафтиламин восстановлением в кислой среде. При восстановлении цинковой пылью и едким натром получают азо-, азокси- и гидразо-соединения. При действии сульфитов образуются, в разном соотношении, нафтионовая кислота, 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислота, нафталин-1-сульфокислота и α -нафтилсульфаминовая кислота. При нагревании α -нитронафталина с серой получается зеленое аморфное соединение «тионафталин»²⁶ $C_{10}H_6S$, т. пл. 155°C.

β -Нитронафталин (т. пл. 78,7°C, т. кип. 312,5°C/734,4 мм) в отличие от α -нитронафталина не возгоняется; летит с водяным паром. В техническом α -нитронафталине он содержится в количестве около 5% (см. выше); но получают его косвенными методами.

При нитровании гексахлорпентадиенового аддукта (1 молекула нафталина и 2 молекулы гексахлорпентадиена) атакуется исключительно β -положение в ядре нафталина (выход 99%) и диссоциация полученного продукта при нагревании до 200—270°C приводит к β -нитронафталину¹⁷⁸. Его получают также заменой аминогруппы в β -нафтиламине на нитрогруппу, например путем обработки кобальтинитрита нафталин-2-диазотриазоном натрия и соединениями меди^{18, 27} (стр. 105—106) или прибавлением соли диазония или диазотата к смеси нитрита натрия и сульфита закиси-окиси меди^{28, 29, 30, 31}. β -Нитронафталин можно получить также дезаминированием соответствующего нитронафтиламина. По данным Ходжсона³², при получении β -нитронафталина из 2-нитро-1-нафтиламина через диазосоединение (приливании диазороствора к суспензии $CuOH$ при перемешивании) выход его составляет 85%, тогда как при дезаминировании порошком меди в метаноле выход не превышает 35%³³.

При восстановлении β -нитронафталина в кислой среде получается β -нафтиламин, в щелочной — 2,2'-азо- и 2,2'-азокси-

нафталин, 2,2'-диамино-1,1'-динафтил и динафтопиридазин. При нитровании β -нитронафталина образуются 1,6- и 1,7-динитронафталины и 1,3,8-тринитронафталин; количества этих соединений при нитровании нитросмесью при 0°C составляют соответственно 42, 52 и 9%¹⁷⁶. При сульфировании¹⁷⁸ атакуются положения 5 и 8 в отношении 90:10, при бромировании — положение 5.

Динитронафталины

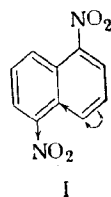
Известны все 10 динитронафталинов. Смесь 1,5- и 1,8-изомеров с преобладанием последнего получается при нитровании α -нитронафталина или чаще непосредственно из нафталина нитрованием его нитросмесью при 80—100°C; 1,6- и 1,7-динитронафталины образуются при нитровании довольно трудно доступного β -нитронафталина. Обычно их получают, как и другие изомеры, из нитронафтиламинов путем замещения аминогруппы нитрогруппой или дезаминированием динитронафтиламинов.

Обзор по нитрованию динитронафталинов составлен Ходжсоном³⁴. Подобно сульфогруппе, нитрогруппа дезактивирует то кольцо, с которым она связана, и полинитрование в некоторых отношениях поэтому сходно с полисульфированием. Основное отличие этих реакций заключается в невозможности для вновь вступающей сульфогруппы (в отсутствие OH или NH_2 группы) занять пери-(1,8-)положение к уже имеющейся сульфогруппе, что можно объяснить размерами этих групп. При полинитровании наблюдается противоположная тенденция. Армстронг и Винн утверждают, что:

- а) вновь вступающая группа не может занять положение, соседнее с уже имеющейся нитрогруппой;
- б) вновь вступающая группа, при прочих равных возможностях, стремится занять пери-положение к нитрогруппе, стоящей в α -положении.

Вероятные места вступления нитрогрупп при полинитровании можно рассматривать по аналогии с бензолом, с учетом хиногенных положений, как это было сделано при рассмотрении сульфирования (стр. 145). В 1,8-динитронафталине, например, наименее дезактивированы положения 3 и 6 и при нитровании образуется 1,3,6,8-тетранитронафталин. При наличии двух возможностей для вступления нитрогруппы она идет в α -положение, обладающее большей активностью в соответствии с природой нафталинового ядра (глава I). Аномальным случаем является нитрование 1,5-динитронафталина. Его молекула имеет симметричное строение с центральной двойной связью и в ней не дезактивированы только положения 3 и 7. Несмотря на это основным продуктом реакции является 1,4,5-тринитронафталин, хотя при нитровании и образуется немного 1,3,5-изомера.

Это привело Ходжсона³⁴ к заключению, что распределение электронной плотности в молекуле 1,5-динитронафталина соответствует схеме I, т. е. благоприятствует электрофильному (катионидному) замещению в положение 4.



I

β, β' -Динитронафталины, т. е. 2,6- и 2,7-изомеры, образуют тетранитронафталины легче, чем другие динитропроизводные. Действительно, ввести только одну нитрогруппу в 2,6-динитронафталин не удастся. Ходжсон³⁴ объясняет это более электроотрицательным характером β -нитрогрупп при большей легкости замещения в (свободных) α -положениях.

Продукты, получающиеся при дальнейшем нитровании динитронафталинов, приведены в табл. 12, причем основной продукт реакции помещен на первом месте.

Таблица 12

Продукты нитрования динитронафталинов³⁴

Исходный динитронафталин	Образующийся тринитронафталин	Образующийся тетранитронафталин
1,3	1,3,8	1,3,6,8
1,4	1,4,5	1,3,5,8; 1,4,5,8
1,5	1,4,5; 1,3,5	1,3,5,8; 1,4,5,8
1,6	1,3,8	1,3,6,8
1,8	1,3,8	1,3,6,8
2,6	Не образуется	1,3,5,7
2,7	1,3,6	1,3,6,8

Восстановлением одной нитрогруппы динитронафталина можно получить нитронафталин. В гетеронуклеарных α, β -динитронафталинах, например 1,6- и 1,7-изомерах, при восстановлении в кислой среде атака подвергается главным образом α -нитрогруппа, в то время как сернистый натрий (или аммоний) восстанавливает β -нитрогруппу. Объяснение этого различия дает Ходжсон^{35, 36}. 1,3-Динитронафталин восстанавливается реагентами обоих типов с образованием смеси 3-нитро-1- и 4-нитро-2-нафтиламинов, в которой всегда преобладает первый. 1,2-Динитронафталин восстанавливается хлористым оловом в 1-нитро-2-нафтиламин³⁷. Описано восстановление 1,3-, 1,5-, 1,6- и 2,7-динитронафталинов в нитронафталины сернистым натрием в метиловом спирте в присутствии бикарбоната натрия³⁸. Восстановление 1,8-динитронафталина этим методом приводит к образованию сернистых красителей. Восстановлением 2,3-динитронафталина гидросульфидом натрия в метиловом спирте получен 3-нитро-2-нафтиламин¹⁸¹.

1,2-Динитронафталин (т. пл. 161—162°C) получен из 5,6-динитротетралина³⁹ бромированием при 100°C и последующим нагреванием при 140—180°C и из 2-нитро-1-нафтиламина диазотированием и обработкой соли диазония⁴⁰ или кобальтинитрита диазония⁴¹ раствором нитрита натрия в присутствии соединений меди. Лучший выход (53%) получен путем выделения сульфата диазония и обработки его насыщенным раствором NaNO_2 в присутствии сульфита закиси-окиси меди³⁰. При такой же обработке сульфата 1-нитро-2-нафтилдазония выход составляет 15%.

1,3-Динитронафталин (т. пл. 148°C) получен из 5,7-динитротетралина^{39, 180} (см. 1,2-динитронафталин); из 1-хлор-2,4-динитронафталина обработкой порошкообразной медью в кипящем нитробензоле^{42, 180} или в бензойной кислоте⁴³ при 150—200°C, а также нагреванием с гидразином⁴⁴; из 2,4-динитро-1-нафтиламина диазотированием в концентрированной H_2SO_4 с обработкой полученного диазосоединения закисью меди или порошкообразной медью в уксусной кислоте или в спирте (выход 66—82%)⁴⁵⁻⁴⁷; из 4-диметиламинонафтил-(1)-борной кислоты действием концентрированной азотной кислоты⁴⁸.

При обработке 1,3-динитронафталина хлористым оловом в HCl и уксусной кислоте или сернистым аммонием или натрием получается смесь 3-нитро-1- и 4-нитро-2-нафтиламинов, в которой преобладает первый изомер. При более полном восстановлении образуется 1,3-нафтилендиамин.

1,4-Динитронафталин (т. пл. 134°C) получен из 5,8-динитротетралина⁴⁹ (см. 1,2-динитронафталин). Удобнее получать его из 4-нитро-1-нафтиламина, например, обработкой соответствующего диазосоединения в CH_3COOH и H_2SO_4 нитритом натрия и медной бронзой³⁹ или диазотированием в азотной кислоте (плотность 1,4 г/см³) и обработкой охлажденным до 0°C раствором CuSO_4 и NaNO_2 ⁴⁰. В сборнике «Синтезы органических препаратов» опубликован следующий способ⁵⁰:

Раствор 4-нитро-1-нафтиламина (10 г) в уксусной кислоте (100 мл) медленно прибавляют при перемешивании к охлажденному раствору NaNO_2 (10 г) в серной кислоте (концентрированная, 50 мл), поддерживая температуру ниже 20°C. Через 30 мин прибавляют эфир (700 мл) и в течение часа выдерживают при 0°C. Сернокислую соль диазония отфильтровывают и промывают эфиром, а затем этиловым спиртом. Осадок растворяют в ледяной воде (100 мл). Раствор прибавляют при перемешивании к смеси NaNO_2 (100 г) и сульфита закиси-окиси меди в воде (400 мл). [Требуемое количество сульфита закиси-окиси меди получают смешиванием насыщенных водных растворов сульфата окисной меди (кристаллической; 50 г) и сульфита натрия (50 г) с последующей промывкой образовавшегося осадка.] Для разрушения пены прибавляют эфир (4—5 мл). Перемешивают в течение часа. Осадок промывают для удаления кислоты, высушивают и экстрагируют кипящим этиловым спиртом 95%-ным; 3 раза по 150 мл). Упариванием экс-

тракта получают 1,4-динитронафталин, т. пл. 130—132 °С, с выходом 6,0—7,0 г (52—60%). Очищенный продукт (т. пл. 134 °С) получают перегонкой с паром или перекристаллизацией из водного этилового спирта.

1,5-Динитронафталин (т. пл. 219 °С) трудно растворим в большинстве органических растворителей. Одним из лучших растворителей является пиридин (0,78; 2,8 и 10 г в 100 г, соответственно, при 16, 50 и 110 °С). 1,5-Динитронафталин получают исключительно нитрованием нафталина или α -нитронафталина. При этом образуется смесь 1,5- и 1,8-динитропроизводных с преобладанием последнего. Изомеры могут быть разделены физическими или химическими методами.

а) *Кристаллизация из соответствующего растворителя.* Смесь изомеров можно растворить в серной кислоте (5 ч) при 95—100 °С и отфильтровать 1,5-изомер при 40 °С⁵¹. Можно выделить 1,5-изомер непосредственно из реакционной смеси, полученной при нитровании; для этого смеси дают охладиться до определенной температуры и отфильтровывают 1,5-динитронафталин (см. ниже). По другому способу⁵¹, раствор в анилине (3,6 ч) охлаждают до 20 °С. В качестве растворителя применяют также дихлорэтан (описание процесса см. ниже) или пиридин.

б) *Обработка восстановителями.* При обработке сернистым натрием или полисульфидом 1,5-динитронафталин восстанавливается в 5-нитро-1-нафтиламин, между тем как 1,8-изомер остается неизменным⁵². Цинк с CH_3COOH и HCl также восстанавливает в диаминосоединение только 1,5-динитронафталин⁵³. Эти методы представляют интерес, если требуется получить 1,8-динитронафталин.

в) *Обработка сульфитами.* Кипящий раствор сульфита натрия превращает 1,8-динитронафталин в растворимые соединения, оставляя 1,5-изомер неизменным⁵⁴. Так, из смесей, содержащих 25, 50 и 75% 1,5-динитронафталина, этим методом выделено соответственно 23, 48 и 74% последнего⁵⁵.

Удобный способ получения 1,5-динитронафталина в лаборатории описан Ходжсоном⁵⁶. По способу «И. Г.»⁵⁷, изомеры разделяют дробной кристаллизацией из дихлорэтана:

В нитрующую смесь, приготовленную из 1850 кг 98%-ной H_2SO_4 , 1220 кг 53%-ной HNO_3 и 50 кг 98%-ной HNO_3 , загружают при 30 °С чистый нафталин (590 кг) пятью равными порциями в течение 21 ч. После загрузки четвертой порции температура достигает 37—38 °С, после пятой 44 °С. Нагревают до 80 °С в течение 4 ч и выдерживают при этой температуре в продолжение 1 ч, после чего реакционную смесь перекачивают в воду (7000 л). По охлаждению до 30 °С фильтруют. Осадок промывают и сушат при 70—80 °С. Выход технического продукта, состоящего из 1,5-динитронафталина (20%), 1,8-изомера (53%) и смол (27%), составляет 80%. Технический продукт (1000 кг) нагревают с дихлорэтаном (4180 л) при 75—81 °С в течение 1—1,5 ч, отгоняя дистиллят (200—300 л) до полного удаления воды. Затем нагревают с обратным холодильником при 84 °С (1—1,5 ч) до полного рас-

творения. Раствор быстро охлаждают до 60 °С и далее медленно до 50 °С. При этой температуре отфильтровывают 1,5-динитронафталин, промывают его дихлорэтаном (6 раз по 300 л) и, добавив еще 400 л дихлорэтана, передают в сушилку Венулет для удаления растворителя. Чтобы уменьшить опасность взрыва, прибавляют воду (100—200 л) и кальцинированную соду (4 кг). После отгонки растворителя водную суспензию фильтруют и промывают осадок. Выход 1,5-динитронафталина (технически чистого) около 230 кг. Из дихлорэтановых маточных растворов выделяют 1,8-динитронафталин (см. ниже).

1,5-Динитронафталин получен также из 5-нитро-1-нафтиламина через кобальтинитрит диазония⁴¹.

1,5-Динитронафталин восстанавливается в кислой среде, например оловом и соляной кислотой, в 1,5-нафтилендиамин; сернистым аммонием или натрием — в 5-нитро-1-нафтиламин, цинком и NH_4Cl в этиловом спирте — в 5,5'-динитро-1,1'-азоксинафталин⁵⁸; при нагревании¹⁷⁹ с серой и гидроокисью кальция азот 1,5-динитронафталина превращается количественно в NH_3 . Нагреванием 1,5-динитронафталина с олеумом и восстановителем, например серой или цинком, и последующим кипячением с разбавленной кислотой получают нафтазарин (5,8-диокси-1,4-нафтохинон, см. стр. 459—460). Продукты нитрования см. табл. 12. Бромированием получают 1,4,5,8-тетрабромнафталин; нагреванием с пятихлористым фосфором — 1,5-дихлорнафталин. Обработка олеумом при 40—50 °С приводит к образованию 4-нитро-8-нитро-1-нафтола. Производство технического 1,5-динитронафталина превышает спрос. Его используют для получения нафтазарина; кроме того, он находит некоторое применение в производстве взрывчатых веществ.

1,6-Динитронафталин (т. пл. 166,5 °С, т. кип. около 360 °С и около 235 °С/10 мм) образуется наряду с 1,7-динитронафталином при нитровании β -нитронафталина. Он выделяется при охлаждении раствора смеси динитронафталинов в концентрированной серной кислоте⁵⁹.

1,6-Динитронафталин получен из 5-нитро-2-нафтиламина, причем лучший выход (55%) достигнут при обработке сернокислой соли диазония сульфитом закиси-окиси меди и нитритом натрия³⁰; из 1,6-динитро-2-нафтиламина дезаминированием, например обработкой диазосоединения порошкообразной медью в этиловом спирте^{33, 45}; из 3,8-динитро-1-нафтиламина таким же способом с применением Si_2O в этиловом спирте (выход 50%)¹⁸¹.

При восстановлении 1,6-динитронафталина в кислой среде хлористым оловом получается 6-нитро-1-нафтиламин, при восстановлении сернистым натрием 5-нитро-2-нафтиламин. Обработка олеумом при 40—50 °С приводит к образованию 4-нитро-30-7-нитро-1-нафтола⁶⁰.

1,7-Динитронафталин (т. пл. 156 °С) является одним из продуктов нитрования β-нитронафталина. Может быть получен из 8-нитро-2-нафтиламина обработкой диазосоединения в смеси уксусной и серной кислот водным раствором NaNO_2 и медной бронзой (выход 22%)³⁹ или через кобальтинитрит диазония⁴¹; обработкой диазотированного 4,6-динитро-1-нафтиламина²³ или 3,5-динитро-1-нафтиламина¹⁸¹ Cu_2O в метиловом или этиловом спирте. Восстанавливается хлористым оловом в кислой среде в 7-нитро-1-нафтиламин и сернистым аммонием в 8-нитро-2-нафтиламин.

1,8-Динитронафталин (т. пл. 172 °С) трудно растворим в большинстве органических растворителей, но лучше, чем 1,5-изомер (см. выше); хорошо растворяется в ацетоне (19 г в 100 г при 50 °С) и в пиридине (23,6 г в 100 г при 50 °С и около 67 г при температуре кипения). Это основной продукт динитрования нафталина (наряду с некоторым количеством 1,5-изомера). При количественном нитровании α-нитронафталина образуется 36% 1,5- и 64% 1,8-динитронафталина⁵⁶. Соотношение двух изомеров в смеси можно определить по температуре застывания⁵⁶. О методах их разделения уже было сказано (см. 1,5-динитронафталин); кроме того, Ходжсон описывает соответствующие лабораторные методы выделения 1,8-изомера^{61, 62}. По способу «И. Г.»⁵⁷, применяется дробная кристаллизация из дихлорэтана. После отделения 1,5-динитронафталина (см. выше) 1,8-изомер выделяют из фильтрата следующим образом:

Из фильтрата отгоняют часть дихлорэтана до объема не менее 1700 л, охлаждают до 20—25 °С и перемешивают в продолжение 2 ч. Отфильтровывают 1,8-динитронафталин, промывают дихлорэтаном (6 раз по 300 л), перемешивают с дихлорэтаном (600 л) и передают в сушилку Венулет. Прибавляют воду (100—200 л) и отгоняют органический растворитель. Водную суспензию фильтруют, промывают и передают пасту на восстановление. Выход 525 кг.

1,8-Динитронафталин получен из нафталин-α-сульфокислоты⁶³ и из 8-нитро-1-нафтойной кислоты⁶⁴ путем обработки азотной кислотой; из 4,5-динитро-1-нафтойной кислоты декарбоксилированием с медным катализатором^{65, 66}; из 1,8-динитро-2-нафтиламина⁶⁷ и из 4,5-динитро-2-нафтиламина⁶⁸ диазотированием и кипячением диазосоединений со спиртом.

1,8-Динитронафталин не восстанавливается ни железом, ни сульфидами щелочных металлов (см. 1,5-динитронафталин), но сернистый аммоний при 165 °С, а также олово и HCl (с трудом) восстанавливают его в 1,8-нафтилендиамин, в то время как восстановление сернистым аммонием в анилине при 80 °С приводит к образованию нафтилен-1,8-динимина⁶⁹. Нафтазарин (5,8-диокси-1,4-нафтохинон) получают нагреванием 1,8-динитро-

нафталина с серной кислотой и цинком или серой при 200 °С или с серной кислотой и анилином при 130 °С и последующим кипячением образовавшихся промежуточных соединений с водной или разбавленной кислотой. При хлорировании 1,8-динитронафталина получается главным образом 1,4,5-трихлорнафталин; при обработке олеумом при 40—50 °С образуется 4-нитрозо-5-нитронафтол. Нитрование приводит к образованию 1,3,8-три-, а затем 1,3,6,8-тетранитронафталина. Нагревание с азотной кислотой (плотность 1,15 г/см³) при 150 °С вызывает расщепление одного кольца с образованием нитрофталевой и нитробензойной кислот⁷⁰. При нагревании 1,8-динитронафталина с сульфидами или с щелочным раствором глюкозы получают синие или черные красители.

2,3-Динитронафталин (т. пл. 174,5—175 °С) получен обработкой 6,7-динитротетралина бромом и нагреванием при 190 °С^{49, 181}. Динитронафталин с т. пл. 159 °С, полученный Ходжсоном и Тёрнером⁷¹, без сомнения, представляет собой другой изомер¹⁸¹.

2,6-Динитронафталин (т. пл. 279 °С) получен из диазотированного 2,6-динитро-1-нафтиламина обработкой Cu_2O в метиловом спирте⁷²; из диазотированных 2,6-нафтилендиамина⁷³ и 6-нитро-2-нафтиламина³⁰ обработкой NaNO_2 в присутствии сульфита закиси-окиси меди; из кобальтинитрита 6-нитронафталин-2-диазония обработкой NaNO_2 и соединениями меди⁴¹. Нитрованием его нельзя получить тринитропроизводное; образуются сразу тетранитронафталины, главным образом 1,3,5,7-изомер (стр. 200).

2,7-Динитронафталин (т. пл. 234 °С) получен декарбоксилированием 3,6-динитронафталевой кислоты нагреванием с медной бронзой в хинолине (лучше синтетическом)^{74, 75, 76}. Имеется указание, что выход составляет 60%⁷⁷.

Тринитронафталины

1,2,3-Тринитронафталин (т. пл. 190 °С) получен из 2,3,4-тринитро-1-нафтиламина диазотированием и обработкой Cu_2O в этиловом спирте⁷⁸.

1,2,4-Тринитронафталин (т. пл. 258 °С) получен обработкой диазотированного 2,4-динитро-1-нафтиламина раствором NaNO_2 и сернокислой окисной медью⁴⁰.

1,3,5-Тринитронафталин (т. пл. 122 °С) образуется наряду с 1,4,5-изомером, но в меньшем количестве при мононитровании 1,5-динитронафталина⁷⁹ (см. 1,4,5-тринитронафталин).

1,3,6-Тринитронафталин (т. пл. 186 °С) может быть получен нитрованием 2,7-динитронафталина нитрующей смесью⁸⁰.

1,3,8-Тринитронафталин (т. пл. 218 °С) трудно растворим в

большинстве органических растворителей. Получен нитрованием нафталина при минус 55°C⁵; нитрованием 1,8-динитронафталина нитросмесью при температуре не выше 75°C (выход 60%)⁸¹; нитрованием 1,3- или 1,6-динитронафталина (выход 70%)⁸⁰; нагреванием 1-хлор-2,4,5-тринитронафталина с медью в нитробензоле⁴²; дезаминированием 2,4,5-тринитро-1-нафтиламина или 1,6,8-тринитро-2-нафтиламина путем диазотирования и кипячения диазосоединения с этиловым спиртом⁸². При нитровании 1,3,8-тринитронафталина образуется 1,3,6,8-тетранитронафталин. Восстановление 1,3,8-тринитронафталина сульфидами в метиловом спирте в присутствии NaHCO₃ дает 4,5-динитро-2-нафтиламин.

1,4,5-Тринитронафталин (т. пл. 149°C) является основным продуктом мононитрования 1,5-динитронафталина^{79, 83}. Он более растворим в ацетоне и пиридине, чем образующийся в меньшем количестве 1,3,5-тринитронафталин.

Тетранитронафталины

1,3,5,7-Тетранитронафталин (т. пл. 260°C) является основным продуктом нитрования 2,6-динитронафталина даже в мягких условиях^{73, 80}. Два другие соединения идентифицированы как 1,2,6,8- и 1,2,4,6-изомеры (т. пл. соответственно 138°C и 215°C)⁷³, однако строение этих соединений подвергается сомнению из теоретических соображений^{80, 84}.

1,3,5,8-Тетранитронафталин (т. пл. 194—195°C) образуется при нитровании 1,5-динитро- и 1,3,5-тринитронафталинов⁷⁹. При нитровании 1,3⁸⁴, 1,8^{84, 85} и 2,7-динитронафталинов⁸⁰ или 1,3,8-тринитронафталина³ получается **1,3,6,8-тетранитронафталин** (т. пл. 203°C), при восстановлении которого хлористым оловом в кислой среде получается 3,6-динитро-1,8-нафтилендиамин.

1,4,5,8-Тетранитронафталин (т. пл. около 340—345°C, с разл.) первоначально был описан как 1,2,5,8-изомер. Образуется в небольших количествах при нитровании 1,5-динитронафталина^{79, 83}.

Галоиднитронафталины

Монохлормононитронафталины описаны каждый отдельно; данные о методах получения и свойствах остальных галоиднитронафталинов приведены в табл. 13. Их получают следующими методами, для удобства рассматриваемыми на примере хлорнитронафталинов (применимость методов для получения других галоидпроизводных видна из таблицы):

1. *Нитрование хлорнафталинов*. Из α -хлорнафталина получается смесь 4,1-, 5,1- и 8,1-хлорнитронафталинов. По мере повышения температуры нит-

рования от 0 до 85°C количество 4-хлор-1-нитронафталина повышается с 46 до 62%, в то время как количество 5-хлор-1-нитронафталина уменьшается с 19 до 1,5%. Содержание 8,1-изомера остается постоянным (около 36%)^{86, 87}. 4-Хлор-1-нитронафталин может быть удален из смеси путем аммонолиза (превращения в соответствующий нитронафталин); при последующей обработке серной кислотой сульфuriруется только 1,8-изомер⁸⁷. При введении двух нитрогрупп главным продуктом является 4-хлор-1,8-динитронафталин⁸⁸. Нитрование β -хлорнафталина дает 7-хлор-1-нитронафталин (см. ниже).

II. *Реакция Зандмейера* (стр. 101). Исходными полупродуктами являются нитронафталины. Это наиболее обычный метод получения различных галоиднитронафталинов.

III. *Дезаминирование хлорнитронафталинов*, например обработкой диазосоединений этиловым спиртом или соединением меди (см. стр. 97—99).

IV. *Хлорирование нитронафталинов*. В α -нитронафталин галоид вступает в положение 5 и 8, но при хлорировании наблюдается также тенденция к замещению нитрогруппы. β -Нитронафталин хлорируется преимущественно в положение 5; при бромировании получается 5-бром-2-нитронафталин и еще один изомер, для которого определена⁸⁹ т. пл. 98—102°C (по всей вероятности, он является 8-бромпроизводным, т. пл. 104—105°C).

V. *Замещение аминогруппы в хлорнафталинах нитрогруппой*, например обработкой диазосоединения нитритом натрия в присутствии сульфита закиси-окиси меди или через кобальтнитрит диазония.

VI. *Замещение сульфогруппы нитронафталинсульфокислот атомом хлора*. Для этого на нитронафталинсульфокислоту действуют хлоратом натрия в присутствии ди- или трихлорбензола. Способ применяется сравнительно редко.

VII. *Получение 1-хлор-2,4-динитронафталина* из 2,4-динитро-1-нафтола нагреванием его с диметил- или с диэтиланином и *n*-толуолсульфохлоридом^{90, 91}.

VIII. *Получение 4-хлор-1,8-динитронафталина* обработкой 5-хлор-1-нафтойной кислоты дымящей азотной кислотой⁹².

IX. *Получение 2-бром-1,3-динитронафталина* при обработке 6-бром-5,7-динитротетралина бромом в тетралине с последующим нагреванием до 200°C. Таким же способом получен 1-бром-2,4-динитронафталин из 5-бром-6,8-динитротетралина⁸⁹.

X. *Получение 2-хлор-1,8-динитронафталина* наряду с другими продуктами при нитровании 2-хлорнафталин-1-сульфокислоты на холоду⁹⁴.

Таблица 13.
Температуры плавления и методы получения галоиднитронафталинов

Изомер галосиднитро- нафталина		Другое наименование галосиднитронафталина		Темп. пл. °C	Методы получения (см. стр. 206—207) и литературные ссылки
F	NO ₂	F	NO ₂	49—52 80 98 —	[111] [112] [182] О получении монохлормо- нонитронафталинов см. стр. 209—211
2	1	—	—		
4	1	1	4		
4,8	1	1,5	4		
Cl	NO ₂	Cl	NO ₂		
—	—	—	—		

Продолжение табл. 13

Изомер галоиднитро-нафталина	Другое наименование галоиднитронафталина	Темп. пл. °C	Методы получения (см. стр. 206—207) и литературные ссылки
Cl	NO ₂	Cl	NO ₂
3,4	1	1,2	4
4,7	1	1,6	4
4,8	1	1,5	4
5,8	1	1,4	5
6,8	1	1,3	8
1,4	2	—	—
4,8	2	1,5	3
5,6	2	1,2	6
4	1,3	1	2,4
2	1,5	—	—
4	1,5	1	4,8
2	1,6	—	—
2	1,7	—	—
2	1,8	—	—
3	1,8	2	4,5
4	1,8	1	4,5
2,6	1,5	—	—
4,8	1,5	1,5	4,8
4,5	2,7	1,8	3,6
4	1,3,5	1	2,4,8
4	1,3,8	1	2,4,5
7	1,3,8	2	1,6,8
4	1,3,6,8	1	2,4,5,7
Br	NO ₂	Br	NO ₂
2	1	—	—
3	1	2	4
4	1	1	4
5	1	1	5
6	1	2	5
7	1	2	8
8	1	1	8
1	2	—	—
3	2	2	3
4	2	1	3
5	2	1	6
6	2	2	6
7	2	2	7
8	2	1	7
2,4	1	1,3	4
5,8	1	1,4	5
1,3	2	—	—
1,4	2	—	—
5,6	2	1,2	6
5,8	2	1,4	6
6,8	2	1,3	7

Продолжение табл. 13

Изомер галоиднитро-нафталина	Другое наименование галоиднитронафталина	Темп. пл. °C	Методы получения (см. стр. 206—207) и литературные ссылки
Br	NO ₂	Br	NO ₂
7,8	2	1,2	7
5,7,8	1	1,2,4	8
1,3,4	2	—	—
5,6,8	2	1,2,4	6
Br	NO ₂	—	—
2	1,3	—	—
4	1,3	1	2,4
4	1,5	1	4,8
2	1,7	—	—
4	1,8	1	4,5
3,4	1,8	1,2	4,5
4,5	2,7	1,8	3,6
7	1,3,8	2	1,6,8
8	1,5,7	1	2,4,8
4	1,3,5,8	1	2,4,5,8
4	1,3,6,8	1	2,4,5,7
J	NO ₂	J	NO ₂
2	—	—	—
3	1	2	4
4	1	1	4
5	1	1	5
6	1	2	5
7	1	2	8
8	1	1	8
1	2	—	—
3	2	2	3
4	2	1	3
5	2	1	6
6	2	2	6
7	2	2	7

Монохлормононитронафталины

2-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 99—100°C) получен из 1-нитро-2-нафтиламина реакцией Зандмейера^{95, 96}.

3-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 105°C) получается диазотированием 2-хлор-4-нитро-1-нафтиламина в смеси серной и уксусной кислот и обработкой диазосоединения этиловым спиртом⁹⁷.

4-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 87—87,5°C) получен из α-хлорнафталина нитрованием^{86, 88} и из 4-нитро-1-нафтиламина реакцией Зандмейера^{96, 175}. Другое соединение с т. пл. 61°C также было идентифицировано как 4-хлор-1-нитронафталин^{93, 88}. Эти два соединения не удается непосредственно

превратить одно в другое¹⁸³, и какова связь между ними, точно не выяснено*.

5-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 111°C т. кип. 181°C/2 мм) получен⁸⁶ вместе с 4-хлор- и 8-хлор-1-нитронафталинами нитрованием α -хлорнафталина нитрующей смесью при 0—35°C. Он образуется⁹⁹ в качестве побочного продукта (наряду с 8-хлор-1-нитронафталином) при хлорировании α -нитронафталина в присутствии FeCl_3 при 60—70°C. Может быть получен из 5-нитро-1-нафтиламина реакцией Зандмейера^{86, 99}, а также из 5-нитронафталин-1-сульфокислоты перегонкой с бихроматом калия и соляной кислотой¹⁰⁰ или обработкой NaClO_3 и разбавленной соляной кислотой при 30—95°C в присутствии ди- или трихлорбензола¹⁰¹.

6-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 100—105°C) получен из 5-нитро-2-нафтиламина реакцией Зандмейера⁶⁸.

7-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 116°C) получается обработкой β -хлорнафталина в CH_3COOH азотной кислотой в продолжение 2—3 дней при комнатной температуре¹⁰².

8-Хлор-1-нитронафталин (т. пл. 94—94,6°C, т. кип. выше 360°C/760 мм, 175°C/2 мм) получается^{103, 99} каталитическим хлорированием α -нитронафталина при 40—70°C; нитрование α -хлорнафталина приводит к образованию смеси 4-нитро-, 5-нитро- и 8-нитро-1-хлорнафталинов; наибольший выход 8-нитросоединения получается при применении дымящей HNO_3 в избытке 100%-ной H_2SO_4 при высокой температуре⁸⁶. 8-Хлор-1-нитронафталин получен из 8-нитро-1-нафтиламина реакцией Зандмейера¹⁰⁴ и из 8-нитронафталин-1-сульфокислоты обработкой NaClO_3 и соляной кислотой в присутствии ди- или трихлорбензола¹⁰¹. Описан способ очистки 8-хлор-1-нитронафталина¹⁰⁵.

При восстановлении 8-хлор-1-нитронафталина в кислой среде получается 8-хлор-1-нафтиламин. Нитрование приводит к образованию 4-хлор-1,5-динитронафталина. При гидролизе водой или разбавленной щелочью получается 8-хлор-1-нафтол. При нагревании с PCl_5 образуется 1,8-дихлорнафталин.

1-Хлор-2-нитронафталин (т. пл. 80,5—81°C) получается из 2-нитро-1-нафтиламина реакцией Зандмейера^{95, 96, 175}; из 1-хлор-2-нафтиламина обработкой диазосоединения раствором нитрита натрия в присутствии сульфита закиси-окиси меди¹⁰⁶ и из 3,4-динитро-1-нафтиламина нагреванием с HCl в CH_3COOH при 80°C (выход 58%)¹⁸⁶. Гидролиз 1-хлор-2-нитронафталина рас-

* Бассилиос с сотр. [Rec. trav. chim., 80, № 4, 358—364 (1961)] опровергает данные Францена и Хельверта, [Ber., 53, 319 (1920)], утверждая, что изомер с т. пл. 61°C в действительности является смесью 1-нитро-нафталина с 1-хлор-4-нитронафталином.—Прим. ред.

твором KOH в метиловом спирте приводит к образованию 2-нитро-1-нафтола; при действии спиртового раствора NH_3 при 180°C получается 2-нитро-1-нафтиламин.

3-Хлор-2-нитронафталин (т. пл. 79°C) получен диазотированием 3-хлор-2-нитро-1-нафтиламина в CH_3COOH и H_2SO_4 и нагреванием полученного раствора с метиловым спиртом¹⁰⁷.

4-Хлор-2-нитронафталин (т. пл. 129,5°C) может быть получен из диазотированного 3-нитро-1-нафтиламина реакцией Зандмейера¹⁹⁸ или обработкой диазотированного 4-хлор-2-нитро-1-нафтиламина этиловым спиртом без добавок или в присутствии CuOH (выход 94%)^{21, 22, 72}.

5-Хлор-2-нитронафталин (т. пл. 118—120°C) получен из 6-нитро-1-нафтиламина реакцией Зандмейера⁷².

6-Хлор-2-нитронафталин (т. пл. 170—172°C) получен таким же способом из 6-нитро-2-нафтиламина^{110, 185}.

7-Хлор-2-нитронафталин (т. пл. 136°C) получен таким же способом из 7-нитро-2-нафтиламина¹¹⁰.

Нитронафталинсульфокислоты

Нитронафталинсульфокислоты представляют интерес главным образом как промежуточные продукты при получении нафталинсульфокислот. Они очень хорошо растворимы и их редко выделяют; поэтому технические методы их получения часто приводятся в главе VII при описании соответствующих нафталинсульфокислот.

В большинстве известных изомеров нитрогруппы находятся в α -положениях. Мононитронафталинмоносульфокислоты получают сульфированием α -нитронафталина или нитрованием нафталин- α - или нафталин- β -сульфокислоты.

Сульфирование α -нитронафталина олеумом при умеренных температурах приводит к получению 5-нитронафталин-1-сульфокислоты с примесью небольших количеств 5- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот. Нафталин- α -сульфокислота при мононитровании превращается преимущественно в 5- и 8-нитронафталин-1-сульфокислоты, нафталин- β -сульфокислота главным образом в 5- и 8-нитронафталин-2-сульфокислоты¹³⁷. Нитрованием нафталин-1,5-дисульфокислоты можно получить 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоту. Нитрование различных ди- и трисульфокислот нафталина изучал Ланц¹³⁸. Он установил, что при нитровании азотной кислотой в 90%-ной серной кислоте в молекулу дисульфокислоты вступают две нитрогруппы, а в молекулу трисульфокислоты — одна нитрогруппа.

Для нитрования 1,6- и 2,7-дисульфокислот и 1,3,6-трисульфокислоты нафталина не требуется большого избытка азотной

кислоты, но для нитрования 1,5- и 2,6-дисульфокислот, а также 1,3,5- и 1,3,7-трисульфокислот требуются более жесткие условия. Повышение концентрации серной кислоты до 100% ограничивает вступление нитрогрупп: в этих условиях в дисульфокислоты вступает только одна нитрогруппа, а трисульфокислоты совсем не нитруются. Сравнение реакций нитрования и сульфирования полинитронафталинов, нафталинполисульфокислот и нитронафталинсульфокислот произведено Ходжсоном¹³⁹.

2-Нитронафталин-1-сульфокислота получена¹⁴⁰ из 2-нафтиламин-1-сульфокислоты диазотированием и обработкой диазосоединения нитритом натрия в присутствии сульфита закиси меди*.

4-Нитронафталин-1-сульфокислота получается в небольшом количестве при нитровании нафталин- α -сульфокислоты нитро-смесью. После выделения 5-нитро-1-сульфокислоты в виде кальциевой соли 4-нитронафталин-1-сульфокислоту отделяют от основного продукта реакции (8-нитропроизводного) превращением в сульфохлориды и дробной кристаллизацией смеси из бензола и лигроина¹⁴¹. 4-Нитронафталин-1-сульфохлорид получен также из 4-нитро-1-нафтиламина реакцией Гаттермана через сульфиновою кислоту с последующей обработкой хлором¹⁴². Обработкой сульфиновою кислоты (т. пл. 132,5°C) перекисью водорода можно получить свободную 4-нитронафталин-1-сульфокислоту¹⁴³. Ее калиевая соль КА трудно растворима в холодной воде; $\text{CaA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в 37 ч. воды при 17°C и в 16 ч. при 100°C; $\text{BaA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в 66 ч. холодной и в 33 ч. кипящей воды. Сульфохлорид — т. пл. 99°C; сульфамид — т. пл. 188°C. Соли восстанавливаются сернистым аммонием в 1-нафтиламин-4-сульфокислоту.

5-Нитронафталин-1-сульфокислота является основным продуктом (около 80%) сульфирования α -нитронафталина олеумом. Имеются указания, что при применении хлорсульфоновой кислоты получается продукт, не содержащий изомеров¹⁰⁰, и обрабатывается меньше смолистых веществ¹⁴⁴. Описан метод очистки через соль глицина¹⁴⁵. 5-Нитронафталин-1-сульфокислота образует в небольшом количестве наряду с 8- и 4-нитроизомерами при нитровании нафталин- α -сульфокислоты. $\text{HA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ очень хорошо растворима в воде, но трудно растворяется в разбавленной H_2SO_4 . Бариевая и кальциевые соли $\text{BaA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaA}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трудно растворимы; $\text{KA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяется в 25 ч. воды при 17°C. Сульфохлорид — т. пл. 113°C; сульфамид — т. пл. 225°C.

* 3-Нитро-1-сульфокислота получена из 4-амино-3-нитро-1-сульфокислоты заменой диазогруппы на водород [Н. И. Табачникова, Н. Н. Кандашова, ЖОХ, 31, № 6, 1916 (1961)]. — Прим ред.

6-Нитронафталин- и 7-нитронафталин-1-сульфокислоты получают обработкой β -нитронафталина олеумом при охлаждении льдом. Их разделяют дробной кристаллизацией хлорангидридов из бензола; первый из них более растворим¹⁴⁶. 6-Нитронафталин-1-сульфохлорид имеет т. пл. 127°C, сульфамид — т. пл. 223—224°C. 7-Нитронафталин-1-сульфохлорид имеет т. пл. 169—170°C, сульфамид — т. пл. 261—262°C.

8-Нитронафталин-1-сульфокислота — основной продукт (60—70%) нитрования нафталин- α -сульфокислоты¹⁴¹; одновременно образуются небольшие количества 4- и 5-нитросоединений (см. 5- и 8-нафтиламин-1-сульфокислоты). Выход повышается, если нитрование проводится в присутствии CuSO_4 . 8-Нитронафталин-1-сульфохлорид, разлагающийся при 165°C, можно получить непосредственно нитрованием нафталин- α -сульфохлорида и дробной кристаллизацией из бензола и уксусного ангидрида¹⁴⁷. 8-Нитронафталин-1-сульфокислоту можно очистить в виде метилового эфира (т. пл. 124°C); ее сульфамид имеет т. пл. 190,5—191,5°C. При обработке 8-нитронафталин-1-сульфокислоты хлоратом натрия в разбавленном растворе соляной кислоты¹⁴⁸ (лучше в присутствии ди- или трихлорбензола¹⁰¹) или гипохлоритом или хлором¹⁴⁸ получается 1-хлор-8-нитронафталин.

1-Нитронафталин-2-сульфокислота получена наряду с другими соединениями обработкой диазотированной 1-нафтиламин-2-сульфокислоты нитритом натрия и медью или сульфитом закиси-окиси меди¹⁴⁹.

$\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 104,7°C; сульфохлорид — т. пл. 120,5°C; сульфамид — т. пл. 214,3°C; анилиновая соль — т. пл. 201,9°C.

4-Нитронафталин-2-сульфокислота получается в небольшом количестве при нитровании нафталин- β -сульфокислоты. Из реакционной смеси выделяют 5-нитросоединение в виде бариевой соли, затем отделяют 4-нитронафталин-2-сульфокислоту от 8-нитроизомера дробной кристаллизацией сульфохлоридов из уксусной кислоты¹⁵⁰. Ее соли: КА (после высушивания при 100°C) — $\text{BaA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbA}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — трудно растворимы. Сульфохлорид — т. пл. 140°C; сульфамид — т. пл. 225°C.

5-Нитронафталин-2-сульфокислота. При нитровании нафталин- β -сульфокислоты получают приблизительно равные количества 5-нитронафталин- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот и небольшое количество 4-нитроизомера. 5-Нитронафталин-2-сульфокислоту выделяют в виде бариевой соли¹⁵⁰ или дробной кристаллизацией сульфохлоридов из сероуглерода, в котором 8-нитропроизводное трудно растворимо¹⁵¹, или из бензола¹³⁷. Сульфохлорид (т. пл. 125,5°C) получается при прибавлении нафталин- β -сульфохлорида к азотной кислоте (плотность 1,475 г/см³)

5-Нитронафталин-2-сульфокислота образуется в относительно небольшом количестве при сульфировании α -нитронафталина. $\text{BaA}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяется в 782 ч. воды при 22°C; $\text{CaA}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; КА растворяется в 29 ч. воды при 20°C. Сульфамид — т. пл. 180°C.

8-Нитронафталин-2-сульфокислота получается вместе с 5-нитроизомером (см. выше) в примерно одинаковом количестве при нитровании нафталин- β -сульфокислоты или ее хлорангидрида. Она образуется в небольшом количестве при обработке α -нитронафталина олеумом и может быть выделена из реакционной смеси следующим образом: сульфомассу разбавляют и отфильтровывают 5-нитронафталин-1-сульфокислоту; фильтрат обрабатывают известью, упаривают, отделяют трудно растворимые кальциевые соли 5-нитронафталин-1- и 5-нитронафталин-2-сульфокислот и обрабатывают раствор углекислым калием. Отфильтрованные калиевые соли превращают в сульфохлориды и разделяют их дробной кристаллизацией из уксусной кислоты, в которой 8-нитронафталин-2-сульфохлорид менее растворим, чем 5-нитро-2-сульфохлорид¹⁵².

Свободная кислота прекрасно растворяется в воде, но в минеральной кислоте растворима хуже, чем 5-нитронафталин-2-сульфокислота. $\text{KA} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ очень хорошо растворима; $\text{BaA} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ растворяется (считая на безводную соль) в 377 ч. воды при 17°C и в 9,1 ч. при кипении. Сульфохлорид — т. пл. 167°C; сульфамид — т. пл. 222°C.

4,5-Динитронафталин-1-сульфокислота получается нитрованием 5-нитронафталин-1-сульфокислоты при 15—20°C¹⁵⁴ (см. также 4,5-нафтилендиамин-1-сульфокислота).

4,5-Динитронафталин-2-сульфокислота может быть получена сульфированием 1,8-динитронафталина олеумом при 100—110°C¹⁵³ или введением двух нитрогрупп в нафталин- β -сульфокислоту обработкой нитрующей смесью при температуре ниже 10°C¹⁵⁵. В последнем случае образуется также 1,5-динитронафталин-2-сульфокислота, но она остается в растворе при осаждении 4,5-динитроизомера прибавлением раствора соли. Сульфохлорид имеет т. пл. 145°C; сульфамид разлагается при 272°C.

4,8-Динитронафталин-2-сульфокислота. При обработке 1,5-динитронафталина (см. стр. 203) олеумом реакция протекает с осложнениями¹⁵⁶, однако, по данным патента¹⁵⁷, 4,8-динитронафталин-2-сульфокислота образуется в результате такой реакции при 100—110°C. Ее можно получить нитрованием 8-нитронафталин-2-сульфокислоты нитросмесью при 0—15°C¹⁵⁸. Сульфохлорид имеет т. пл. 118°C.

6-Нитронафталин-1,3-дисульфокислота получена сульфированием β -нитронафталина¹⁷⁸ (20 г) 30%-ным олеумом (100 г) при 60°C в течение 24 ч. После отделения серной кислоты в виде BaSO_4 продукт выделяют выпариванием раствора. Полученное (с выходом 97,7%) гигроскопичное твердое вещество содержит 95,1% 6-нитронафталин-1,3-дисульфокислоты и небольшое количество 7-нитронафталин-1,3-дисульфокислоты.

2-Нитронафталин-1,4-дисульфокислота была получена в 1961 г.*.

5-Нитронафталин-1,4-дисульфокислота получается при нитровании нафталин-1,4-дисульфокислоты при 10—15°C¹⁵⁹.

3-Нитронафталин-1,5-дисульфокислота получается наряду с 4-нитроизомером при нитровании нафталин-1,5-дисульфокислоты. Свободную от изомеров 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоту получают, прибавляя по каплям безводную нитросмесь к суспензии 1,5-дисульфокислоты нафталина в олеуме при температуре ниже 30°C; сульфомассу разбавляют и выделяют продукт в виде магнелиевой соли¹⁶⁰. Его можно выделить также в виде соли двухвалентного железа¹⁶¹. Изучалась зависимость выходов обоих изомеров от условий нитрования¹⁶². Хлорангидрид 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты, т. пл. 158°C.

4-Нитронафталин-1,5-дисульфокислота получается вместе с 3-нитросоединением (см. выше) нитрованием нафталин-1,5-дисульфокислоты. Натриевая и калиевая соли 4-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты более растворимы, чем соответствующие соли 3-нитро-1,5-дисульфокислоты¹⁶³. Хлорангидрид 4-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты имеет т. пл. 177°C.

3-Нитронафталин-1,6-дисульфокислота — см. следующий изомер.

8-Нитронафталин-1,6-дисульфокислота получается с примесью 3-нитроизомера при нитровании нафталин-1,6-дисульфокислоты¹⁶⁴ (см. 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислота). Обычно смесь кислот восстанавливают без выделения. Дикалиевая соль почти нерастворима в разбавленном растворе КОН. При обработке 8-нитро-1,6-дисульфокислоты раствором бисульфита натрия получается 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота; действие концентрированного раствора едкого натра приводит к образованию 4-нитрозо-1-нафтол-2,5-дисульфокислоты.

4-Нитронафталин-2,6-дисульфокислота получается нитрованием нафталин-2,6-дисульфокислоты (см. 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислота). 4-Нитронафталин-2,6-дисульфохлорид является

* 2-Нитронафталин-1,4-дисульфокислота — метод получения через 4-хлор-3-нитро-1-сульфокислоту описан в 1961 г. [Н. И. Табачникова, Н. Н. Карандашова, ЖОХ, 31, № 6, 1916 (1961)]. — *Прим. ред.*

единственным продуктом нитрования нафталин-2,6-дисульфохлорида¹⁶⁵.

$\text{BaA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трудно растворима; $\text{CaA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2A и $\text{Na}_2\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворимы, но менее, чем соответствующие соли 4-нитронафталин-2,7-дисульфокислоты, описанной ниже. 4-Нитронафталин-2,6-дисульфохлорид кристаллизуется из бензола с 1 молекулой растворителя, т. пл. 190—192 °С; дисульфамид — т. пл. выше 300 °С.

4-Нитронафталин-2,7-дисульфокислота получается нитрозированием нафталин-2,7-дисульфокислоты¹⁶⁶ (см. 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислота). Если для нитрования применяется сульфомасса, полученная сульфированием нафталина при высокой температуре, то в конечном продукте содержится некоторое количество 4-нитронафталин-2,6-дисульфокислоты, образующейся из нафталин-2,6-дисульфокислоты. 4-Нитронафталин-2,7-дисульфохлорид получается нитрованием нафталин-2,7-дисульфохлорида нитросмесью на холоду; одновременно образуется некоторое количество 4,5-динитронафталин-2,7-дисульфохлорида¹⁶⁵. Сульфохлориды разделяют дробной кристаллизацией из бензола, в котором 4,5-динитронафталин-2,7-дисульфохлорид менее растворим.

$\text{BaA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ трудно растворима; $\text{K}_2\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — очень хорошо растворимы. 4-Нитронафталин-2,7-дисульфохлорид, т. пл. 140—141 °С, дисульфамид, т. пл. 286—287 °С (разл.).

3,8-Динитронафталин-1,5-дисульфокислота получена, без примеси изомеров, нитрованием нафталин-1,5-дисульфокислоты при температуре ниже 30 °С¹⁶⁷.

3,8-Динитронафталин-1,6-дисульфокислота получена таким же способом из нафталин-1,6-дисульфокислоты или ее 8-нитропроизводного¹⁶⁷.

4,8-Динитронафталин-2,6-дисульфокислота получается нитрованием нафталин-2,6-дисульфокислоты или ее 8-нитропроизводного при 20—30 °С¹⁶⁸. Ниже описан способ «И. Г.»⁵⁷:

Нафталин-2,6-дисульфокислоту (760 кг — количество, эквивалентное 130 кг NaNO_2) загружают в течение 6 ч в 100%-ную серную кислоту (3500 кг) при температуре ниже 40 °С; затем при такой же температуре приливают олеум (65% SO_3 ; 850 кг). Сульфомассу передают в нитратор и при 25 °С в течение 6 ч прибавляют нитросмесь (87% HNO_3 ; 11% H_2SO_4 ; 2% H_2O всего 490 кг). По окончании нитрования реакционную смесь выливают на лед (7000 кг) и прибавляют поваренную соль (1400 кг). Раствор охлаждают, отфильтровывают динитронафталиндисульфокислоту и промывают ее раствором поваренной соли. (Пасту перерабатывают в 4,8-нафтилендиамин-2,6-дисульфокислоту, см. стр. 299).

4,5-Динитронафталин-2,7-дисульфокислота, свободная от изомеров, получается введением двух нитрогрупп в нафталин-

2,7-дисульфокислоту действием азотной и серной кислот при 20—30 °С¹⁶⁹. Хлорангидрид ее получается нитрованием нафталин-2,7-дисульфохлорида; он может быть очищен перекристаллизацией из бензола¹⁷⁰.

K_2A , $\text{K}_2\text{A} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ очень хорошо растворимы. 4,5-Динитронафталин-2,7-дисульфохлорид имеет т. пл. 218,5—219,5 °С; дисульфамид — т. пл. 306 °С.

8-Нитронафталин-1,3,6-трисульфокислота получается нитрованием нафталин-1,3,6-трисульфокислоты¹⁷¹. Обычно ее не выделяют. Имеет значение как промежуточный продукт в производстве 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Аш-кислота см. стр. 431).

Хлорнитронафталинсульфокислоты были получены главным образом нитрованием хлорнафталинсульфокислот. Клеве¹⁷² получил хлорангидриды многих из них нитрованием хлорнафталинсульфохлоридов. 7-Хлор-3-нитронафталин-1-сульфокислота получена только реакцией Зандмейера из диазотированной 6-нитро-2-нафтиламин-8-сульфокислоты¹⁷³.

В табл. 14 приведены температуры плавления хлорангидридов изомерных хлорнитронафталинсульфокислот*.

Таблица 14

Температуры плавления хлорангидридов
хлорнитронафталинсульфокислот

Изомер исходной хлорнитронафталин-сульфокислоты	Хлорангидрид т. пл., °С		
	-Cl	NO_2	SO_3H
4	5	1	127
6	5	1	112
5	6	1	118
4	8	1	150
5	8	1	134
7	8	1	190
8	1	2	129
1	5	2	151
6	5	2	161
8	5	2	116
1	7	2	182
4	8	2	130
5	8	2	161
7	8	2	219

Другие галоиднитронафталинсульфокислоты не описаны.

* С. В. Богдановым и Н. И. Табачниковой [ЖОХ, 31, № 6, 1912 (1961)] описан метод получения 4-хлор-3-нитро-1-сульфохлорида, т. пл. 149,5—151 °С. Прим. ред.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Laurent, *Ann. chim. phys.*, 1835, 59, 376.
2. Piria, *Ann.*, 1851, 78, 32.
3. Lautemann, Aguiar, *Bull. soc. chim.*, 1865, [ii] 3, 256.
4. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 1588.
5. Fierz-David, Sponagel, *Helv.*, 1943, 26, 98.
6. Oddo, *Gazz.*, 1925, 55, 174.
7. А. И. Титов, *ЖОХ*, 1941, 11, 1125.
8. А. И. Титов, Н. Г. Лаптев, *ДАН СССР*, 1949, 66, 1101.
9. Nägeli, *Bull. soc. chim.*, 1899, [iii] 21, 786.
10. Fichter, Pluss, *Helv.*, 1932, 15, 236, 246.
11. Battigay, Brandt, *Bull. soc. chim.*, 1922, [iv] 31, 910.
12. Varma, Kulkarni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 143; Varma, Menon, *J. Indian Chem. Soc.*, 1926, 3, 328.
13. Pinck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2536.
14. Steinkopf, Kühnel, *Ber.*, 1942, 75B, 1823.
15. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957, стр. 157.
16. English, *Anal. Chem.*, 1948, 20, 745; cf. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 694—696.
17. English, Eppert, *Anal. Chem.*, 1951, 23, 717.
18. Hodgson, Marsden, *J. Chem. Soc.*, 1944, 22.
19. Noetting, *Rev. gén. science*, 1921, 32, 400.
20. Hodgson, Leigh, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1942, 744.
21. Hodgson, Birtwell, Marsden, *J. Chem. Soc.*, 1944, 112.
22. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1942, 748.
23. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 391, 394.
24. v. Braun, Hahn, Seeman, *Ber.*, 1922, 55, 1687.
25. McKie, *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, 1925, 44, 430T.
26. Герм. пат. 48802 (1890); Herzfelder, *J. Chem. Soc.*, 1895, 67, 640.
27. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 127.
28. Hantzsch, Blagden, *Ber.*, 1900, 33, 2544.
29. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 556.
30. Hodgson, Mahadevan, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1392.
31. Hodgson, Heyworth, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1512.
32. Hodgson, Leigh, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1942, 744.
33. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1944, 10.
34. Hodgson, Ward, *J. Soc. Dyers & Colourists*, 1947, 63, 141.
35. Hodgson, J. Soc. Dyers & Colourists, 1943, 59, 246.
36. Hodgson, Birtwell, *J. Soc. Dyers & Colourists*, 1945, 61, 171.
37. Blanksma, Dissertation, Amsterdam, 1900, 10, 15; *Rec. trav. chim.*, 1900, 19, 112; 1901, 20, 116, 124.
38. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1945, 794.
39. Veselý, Dvořák, *Bull. soc. chim.*, 1923, [iv] 33, 319.
40. Contardi, Mor, *Rend. ist. Lombardo*, 1924, [iii] 57, 646; C. A., 1925, 19, 827.
41. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 127.
42. Rindl, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1911.
43. W. T. Smith, Jnr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2855.
44. Müller, Weisbrod, *J. pr. Chem.*, 1925, [ii] 111, 307.
45. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 86.
46. Hodgson, Birtwell, *J. Chem. Soc.*, 1943, 433.
47. Hodgson, Radcliffe, *J. Chem. Soc.*, 1949, S233.
48. Snyder, Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 234.
49. Chudožilov, *Collection Czechoslov. Chem. Communications*, 1929, 1, 302; 360.
50. Х. Ходжсон, А. Махадеван, Э. Уорд, Синтезы органических препаратов, Сборник 4, Издательство, 1953, стр. 206.
51. Б. П. Федоров, А. А. Спрысков, *ЖОХ*, 1948, 21, 1041.
52. Hodgson, Walker, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1346; 1934, 180.
53. Б. П. Федоров, А. А. Спрысков, А. П. Ермолина, *Зав. лаб.*, 1947, 13, 420.
54. Герм. пат. 221383 (1910) (Frdl., 10, 184).
55. Pascual, Carreras, *Ion*, 1943, 3, 407; C. A., 1944, 38, 1491.
56. Hodgson, Hathway, *J. Chem. Soc.*, 1945, 123.
57. B. I. O. S. Final Report 1152.
58. Walker, *Ann.*, 1902, 321, 61.
59. Veselý, Jakeš, *Bull. soc. chim.*, 1923, [iv] 33, 952.
60. Graebe, *Ann.*, 1904, 335, 139.
61. Hodgson, Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1945, 202.
62. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1109.
63. Kerkof, *Rec. trav. chim.*, 1932, 51, 739.
64. Ekstrand, *Ber.*, 1885, 18, 73.
65. Rule, Pursell, Brown, *J. Chem. Soc.*, 1934, 168.
66. С. И. Сергиевская, А. С. Елина, *ЖОХ*, 1943, 13, 868.
67. Gaess, *J. pr. Chem.*, 1891, [ii] 43, 22; Scheid, *Ber.*, 1901, 34, 1813.
68. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1942, 723.
69. Н. Н. Воржцов, В. В. Козлов, *ЖОХ*, 1937, 7, 739.
70. Beilstein, Kurbatov, *Ann.*, 1880, 202, 213.
71. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 635.
72. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 391.
73. Chatt, Wynne, *J. Chem. Soc.*, 1943, 33.
74. Rule, Brown, *J. Chem. Soc.*, 1934, 171.
75. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1945, 590.
76. Hodgson, Dean, *J. Chem. Soc.*, 1950, 818, 822.
77. James, Woodcock, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3418.
78. Hodgson, Hathway, *J. Chem. Soc.*, 1944, 561.
79. Dimroth, Ruck, *Ann.*, 1926, 446, 123.
80. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1946, 533.
81. Hodgson, Ward, Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1945, 454.
82. Staedel, *Ber.*, 1881, 14, 898, 901; *Ann.*, 1883, 217, 153, 174.
83. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1951, 215.
84. Will, *Ber.*, 1895, 28, 367.
85. Dhar, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 1001.
86. Ferrero, Carflisch, *Helv.*, 1928, 11, 795.
87. Bassilios, *Bull. soc. chim.*, 1951, 651.
88. Bassilios, Shawky, *Bull. soc. chim.*, 1952, 1022.
89. Fieser, Riegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2561.
90. Ullmann, Bruck, *Ber.*, 1908, 41, 3932.
91. Veselý, Pastak, *Bull. soc. chim.*, 1925, [iv] 37, 1444.
92. Ekstrand, *Ber.*, 1885, 18, 2881.
93. Veselý, Chudožilov, *Bull. soc. chim.*, 1925, [iv] 37, 1436.
94. Wahl, Bassilios, *Compt. rend.*, 1947, 224, 1569.
95. Hodgson, Kilner, *J. Chem. Soc.*, 1926, 7.
96. Hodgson, Walker, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1620.
97. Hodgson, Elliott, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1705.
98. Franzen, Helwert, *Ber.*, 1920, 53, 319.
99. Vorozhtov, Kozlov, *Ber.*, 1936, 69, 412.
100. Armstrong, Williamson, *Proc. Chem. Soc.*, 1886, 2, 233.
101. Friedländer, Karamessinis, Schenk, *Ber.*, 1922, 55, 45.

102. Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc., 5, 71; Chem. News, 1889, 59, 225.
103. Ullmann, Consonno, Ber., 1902, 35, 2802.
104. Ward, Day, J. Chem. Soc., 1951, 782.
105. Cason, Wordie, J. Org. Chem., 1950, 15, 617.
106. Hoogeveen, Rec. trav. chim., 1931, 50, 37.
107. Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1936, 1151.
108. Hodgson, Birtwell, J. Chem. Soc., 1944, 75.
109. Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1935, 1850.
110. Hodgson, Ward, J. Chem. Soc., 1947, 327.
111. Schiemann, Ley, Ber., 1936, 69, 960.
112. Schiemann, Winkelmüller, Ann., 1931, 487, 270, 281.
113. Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1939, 345.
114. Cleve, Bull. soc. chim., 1878, [ii] 29, 499.
115. Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc., 6, 16; Chem. News, 1890, 61, 94.
116. Atterburg, Ber., 1876, 9, 926.
117. Widman, Bull. soc. chim., 1877, [ii] 28, 505.
118. Hodgson, Crook, J. Chem. Soc., 1936, 1500; однако ср. ссылку 113.
119. Ceillier, Wahl, Compt. rend., 1949, 228, 1299.
120. Hodgson, Crook, J. Chem. Soc., 1936, 1338.
121. Scheid, Ber., 1901, 34, 1813.
122. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1945, 543.
123. Piggott, Slinger, J. Chem. Soc., 1952, 259.
124. Atterburg, Ber., 1876, 9, 1730.
125. Kam, Rec. trav. chim., 1926, 45, 564.
126. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1944, 385.
127. MeLeis, Campbell, J. Chem. Soc., 1937, 1103.
128. Lock, Monatsh., 1950, 81, 850.
129. Ю. Залькинд, Ф. Филинов, ЖОХ, 1934, 4, 979.
130. Meldola, Streatchfield, J. Chem. Soc., 1893, 63, 1057.
131. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1945, 842.
132. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1944, 21.
133. Meldola, Desch, J. Chem. Soc., 1892, 61, 765.
134. Merz, Weith, Ber., 1882, 15, 2712.
135. Chudožilov, Chem. Listy, 1925, 19, 187.
136. Hodgson, Crook, J. Chem. Soc., 1937, 571.
137. Н. Н. Ворожцов, К. А. Грибов, ЖОХ, 1932, 2, 929.
138. Lantz, Bull. soc. chim., 1939, 6, 280.
139. Hodgson, Ward, J. Soc. Dyers & Colourists, 1947, 63, 177.
140. И. С. Травкин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1938, № 3—4, 73—75.
141. Cleve, Ber., 1890, 23, 958.
142. Brunetti, J. pr. Chem., 1930, 128, 44.
143. Н. Н. Ворожцов, В. В. Козлов, И. С. Травкин, ЖОХ, 1939, 9, 522.
144. Erdmann, Ann., 1888, 247, 315.
145. Stein, Moore, Biochemical Preparations, 1949, 1, 20.
146. Kappeler, Ber., 1912, 45, 634.
147. Steiger, Helv., 1934, 17, 794.
148. Герм. пат. 343147 (1921) (Frld., 13, 328).
149. Н. Н. Ворожцов, В. В. Козлов ЖОХ, 1932, 2, 939.
150. Cleve, Ber., 1886, 19, 2179.
151. Erdmann, Süvern, Ann., 1893, 275, 236.
152. Palmaer, Ber., 1888, 21, 3260.
153. Герм. пат. 117268 (1900) (Frld., 6, 179).

154. Герм. пат. 70019 (1893) (Frld., 3, 454).
155. Герм. пат. 67017 (1893) (Frld., 3, 456).
156. Eckstein, Ber., 1902, 35, 3403.
157. Герм. пат. 117268 (1900) (Frld., 6, 179).
158. Герм. пат. 85058 (1895) (Frld., 4, 580).
159. Герм. пат. 70857 (1893) (Frld., 3, 425); Gattermann, Ber., 1899, 32, 1156.
160. Англ. пат. 514129 (1939); пат. США 2191820 (1940); герм. пат. 702398 (1941).
161. Фр. пат. 734616 (1932).
162. А. А. Чуксанова, Е. В. Соколова, ЖПХ, 1945, 18, 55.
163. Герм. пат. 65997 (1892) (Frld., 3, 444).
164. Schultz, Ber., 1890, 23, 77; Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc., 1891, 7, 27; Friedländer, Ber., 1895, 28, 1535.
165. Alén, Bull. soc. chim., 1883 [ii] 39, 64; Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 61, 93.
166. Герм. пат. 27346 (1883) (Frld., 2, 431); Armstrong, Wynne, Proc. Chem. Soc., 1895, 11, 82.
167. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 1982.
168. Герм. пат. 61174 (1892); 126198 (1901) (Frld., 3, 483; 6, 445).
169. Герм. пат. 67062, 69190 (1893) (Frld., 3, 466, 465).
170. Alén, Öfversigt K. Vetenskaps-Akad. Förhandl., 1883, 8, 13.
171. Герм. пат. 56058 (1891) (Frld., 2, 260).
172. Cleve, Ber., 1884, 17, 398, 758.
173. Jacchia, Ann., 1902, 323, 127.
174. Пат. США 2435314, 2435544 (1948).
175. Ю. О. Габель, Л. Ф. Шнейер, ЖОХ, 1946, 16, 2113.
176. Ward, Hawkins, J. Chem. Soc., 1954, 2975.
177. Ikegami, Hiyama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section, 1954, 57, 332.
178. Danish, Silverman, Tajima, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 6147.
179. Datta, J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 394.
180. Vertalier, Sannié, Bull. soc. chim., 1954, 234.
181. Ward, Coulson, Hawkins, J. Amer. Soc., 1954, 4541.
182. Zahn, Zuber, Ber., 1953, 86, 172.
183. Bassilios, Shawky, Bull. soc. chim., 1954, 151.
184. Matthewson, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 294.
185. James, Woodcock, J. Chem. Soc., 1953, 2089.
186. Sihlbom, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 1709.

ГЛАВА VII

НАФТИЛАМИНЫ

Нафтиламины и нафтиламинсульфокислоты имеют очень важное значение в производстве азокрасителей как диазо- и азосоставляющие (стр. 118). Кроме того, ди- и трисульфокислоты нафтиламинов являются полупродуктами в производстве аминафтаолсульфокислот, получаемых в результате замены части сульфогрупп на оксигруппы путем щелочного плавления.

Методы аминирования

Прямое аминирование в химии нафталина большого значения не имеет. При нагревании нафталина с солянокислым гидроксиламином и хлористым алюминием в течение 5 ч при 100 °С образуются в малых количествах α - и β -нафтиламины¹. При нагревании углеводорода с натрийамидом и фенолом при 220 °С получают α -нафтиламин и 1,5-нафтилендиамин наряду с некоторым количеством бензола². При нагревании нафталина с сульфатом двухвалентного железа, серной кислотой и гидроксиламином при 100 °С получается смесь нафтиламинсульфокислот; при более высоких температурах образуются хинонимины³. Замена соли двухвалентного железа сульфатом ванадила приводит к получению аналогичной смеси⁴. При обработке α -ацетилнафталина азидом натрия при 55—60 °С в присутствии трихлоруксусной кислоты как катализатора получается с 90%-ным выходом N-ацетил- α -нафтиламин; выход β -изомера при аналогичной реакции составляет 95%⁵.

Двумя наиболее важными техническими методами получения аминопроизводных нафталина являются восстановление нитросоединений, в том числе и каталитическое восстановление водородом (гидрирование), и обработка нафтелов аммиаком и сульфитом аммония. Первый из этих методов применяется для получения α -аминосоединений, а второй, известный как реакция Бухерера и уже описанный выше (стр. 45—53), особенно полезен для получения производных β -нафтиламина вследствие трудной доступности соответствующих β -нитронафталинов. Среди большого числа известных восстановителей⁶, несомненно, самым важным в технике является порошкообразное железо

в присутствии малых количеств кислоты или кислых солей⁶. Последние берут в количестве менее 2% от теоретического, так как, по-видимому, каталитическое действие оказывает образующаяся соль двухвалентного железа. Химический и электронный механизм реакции предложен Гроггинсом, а также Людером и Цуффанги⁷. Необходимо применять по меньшей мере двухкратное против требуемого теорией количество порошкообразного железа, а если оно плохого качества, то восстановление можно довести до конца прибавлением малого количества тонкодисперсного железа. Восстановление нитронафталинсульфокислот обычно ведут при температуре кипения и реакцию регулируют скоростью прибавления раствора нитросоединения к суспензии железа. Восстановление протекает экзотермично, и как только реакция началась, нагревания больше не требуется. Перемешивание должно быть интенсивным, особенно если нитросоединение не содержит способствующих растворимости групп. В случае особо трудно растворимых в воде нитронафталинов, когда восстановление идет медленно, можно применять смешивающийся с водой растворитель, например этиловый спирт, или восстанавливать это соединение в бензольном растворе железом, которое было предварительно активировано (протравлено) небольшим количеством концентрированной соляной кислоты.

Другие методы восстановления, в которых применяется цинк или хлористое олово в кислой среде, слишком дороги для технического использования, но часто применяются в лабораторной практике. Сульфиды щелочных металлов восстанавливают предпочтительно β -нитрогруппу в гетеронуклеарных α,β -динитронафталинах, тогда как α -нитрогруппу в этих соединениях приходится восстанавливать в кислой среде⁷. Отсутствие свободной едкой щелочи при восстановлении сульфидами обеспечивается путем прибавления солей магния или бикарбоната натрия.

Способ получения α -нафтиламина гидрированием α -нитронафталина уже и теперь имеет техническое значение, которое, вероятно, будет возрастать по мере снижения цены на водород. Для гидрирования нитросоединений было предложено большое число катализаторов, в том числе никель, медь и олово⁸. Никелевая чернь, приготовленная восстановлением карбоната или окиси никеля, не катализирует реакцию гидрирования α -нитронафталина в жидкой фазе, тогда как прибавление малых количеств палладия промотирует быструю реакцию⁸. При гидрировании α -нитронафталина в паровой фазе при температуре около 300 °С медный катализатор дает более высокие выходы, чем ванадат никеля, меди или свинца⁹.

Другим полезным в некоторых случаях методом получения аминов является аминирование галоиднафталинов. Эта реакция идет очень легко, когда в орто- и пара-положениях имеются нитрогруппы, как, например, при получении 2,4-динитро-1-нафтиламина обработкой 1-хлор-2,4-динитронафталина аммиаком в кипящем спирте.

Нафтиламины можно получать из нафтолов не только по реакции Бухерера, но и другими методами. В старых литературных источниках (до 1904 г.) описано получение производных нафтиламина нагреванием соответствующих нафтолов с аммиаком при высоких температурах под давлением. В большинстве случаев, вероятно, можно было бы осуществить те же превращения с помощью реакции Бухерера при более низких температурах и с лучшими выходами, получая при этом более чистые продукты. Однако в тех случаях, когда в молекуле нафтола присутствуют нитрогруппы и бисульфит вызвал бы побочные реакции (см. стр. 246), следует применять один аммиак (или соединения, выделяющие аммиак в условиях реакции, например мочевины). Эти методы применялись для получения 2,4-динитронафталина из 2,4-динитронафтола. Этот же продукт был получен действием аммиака на динитронафтиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты на холоду, при этом одновременно с гидролизом эфира происходит и аминирование. При нагревании различных производных нафтолов с ариламином и его солянокислой солью оксигруппа замещается ариламиногруппой.

Нафтиламины

α -Нафтиламин (т. пл. 49°C, т. кип. 300,8°C, плотность 1,100 г/см³) может быть получен в виде бесцветных игл, краснеющих на воздухе (имеются сведения, что стойкость к окислению воздухом сильно возрастает при прибавлении тиоацетамида в количестве 0,1%)³²⁷. Заметно сублимируется при комнатной температуре и летуч с водяным паром. Растворимость в воде 0,496 г/л при 20°C; растворим в этиловом спирте, в других органических средах и в жидких SO₂ и NH₃. Константа диссоциации в воде равна $9,9 \times 10^{-11}$ при 25°C. Образует соли с сильными кислотами; с уксусной и бензойной кислотой солей не образует.

α -Нафтиламин был выделен из каменноугольной смолы¹⁰. Он получается: при нагревании α -хлорнафталина с раствором аммиака и азотнокислой медью (выход 13%)¹¹; при нагревании α -нафтола с сухим аммиаком под давлением при 150—160°C в течение 60—70 ч¹², или с CaCl₂ и NH₃ при нагревании до 270°C в течение 8 ч¹³ (при этом в качестве побочного продук-

та образуется 1,1'-динафтиламин); при гидролизе различных α -нафтиламинсульфокислот, например продолжительным нагреванием с минеральными кислотами.

В технике α -нафтиламин получают восстановлением α -нитронафталина. α -Нафтиламин был впервые получен этим путем в 1842 г. Зинниным¹⁴, применявшим в качестве восстановителя сернистый аммоний и назвавшим свой продукт «нафталидамом». Самым лучшим и наиболее широко применяемым в промышленности восстановителем является железо с добавкой малых количеств соляной кислоты или хлористого железа^{6, 15, 16} (см. выше). Олово или цинк с HCl вызывают образование 4-хлор-1-нафтиламина, так же как и TiCl₃ с большим избытком концентрированной HCl в этиловом спирте¹⁷.

Лабораторный метод восстановления¹⁸:

α -Нитронафталин (5 г) в кипящем бензоле (200 мл) обрабатывают железом (предварительно активированным обработкой концентрированной HCl и высушенным; 50 г). К реакционной массе в течение 7 ч приливают воду (200 мл) и выделяют α -нафтиламин в виде солянокислой соли (выход 96%).

Технический метод восстановления α -нитронафталина описан Фирц-Давидом¹⁹. Фирма «И. Г.»²⁰ применяла способ, являющийся модификацией способа Витта¹⁵ и отличающийся тем, что амин выделяют экстрагированием бензолом, а не путем перегонки с водяным паром.

Раствор хлористого железа (500 л; количество, эквивалентное 100 кг HCl) и регенерированную чугунную стружку (800 кг) загружают в воду (1800 л) и нагревают до кипения. Прибавляют при кипении в течение 18 ч расплавленный α -нитронафталин (т. заст. 52—52,5°C; 3100 кг) вместе со свежерасмолотой чугунной стружкой (сито с отверстиями 0,05 мм; 3100 кг). После кипячения в течение еще 4—6 ч восстановление заканчивается. Реакционную массу экстрагируют при 50—60°C бензолом (6000 л), повторяя экстракцию, если потребуется, 5—8 раз. Первые, более концентрированные экстракты (плотность 0,90—0,96 г/см³) объединяют и бензол отгоняют. Неочищенный расплавленный амин (выход 98%) перегоняют в вакууме. Главную фракцию (выход 88%, считая на нитронафталин) чешуируют; она имеет т. заст. выше 45°C. Предварительный и конечный погоны перегоняют вместе с продуктом, полученным от следующей операции, или перерабатывают отдельно. Накопившиеся кубовые остатки снова перегоняют и оставшийся пек выбрасывают. Остаток железа отделяют от окиси железа и снова используют (из каждой операции регенерируется 800 кг).

Технический α -нафтиламин содержит некоторое количество β -нафтиламина наряду с небольшой примесью 1,5-нафтилендиамина и 1,1'-динафтиламина. Содержание β -изомера можно определить прибавлением: а) 20%-ного раствора NaOH или сухой соды к раствору смеси *n*-толилсульфонилпроизводных нафтиламинов в 2%-ном водном растворе KOH, б) NaOH к водному раствору смеси солянокислых солей аминов или в) HCl к бен-

зольному раствору свободных аминов. В каждом случае раньше выпадает в осадок β -нафтиламин или его производное²¹. Мелкие количества β -нафтиламина удаляют из технического продукта через ацетильное производное, которое в три раза лучше растворимо в 96%-ном этиловом спирте, чем соответствующее производное α -изомера²².

При окислении α -нафтиламина хромовой кислотой получают 1,4-нафтохинон и фталевая кислота²³. Окисление солей амина в водном растворе хлорным железом и другими реагентами дает нерастворимое аморфное соединение («нафтамен»), окрашенное в голубой цвет, постепенно переходящий в пурпурный²⁴. Эту реакцию используют как качественную пробу для обнаружения α -нафтиламина. Каталитическое окисление α -нафтиламина кислородом воздуха над V_2O_5 при 400—420 °C дает фталимид и фталевый ангидрид²⁵, а с тем же катализатором в водном растворе уксусной кислоты и HCl в присутствии воздуха при 160 °C образуются вещества, похожие на розиндулин²⁶. Восстановление α -нафтиламина натрием в спиртах дает сначала 5,8-дигидро-1-нафтиламин, а затем 5,6,7,8-тетрагидропроизводное; может образоваться также и некоторое количество 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтиламина. Последние два соединения образуются и при гидрировании на никелевом катализаторе. Реакция между свободным α -нафтиламином и галогенами протекает очень энергично, но редко приводит к галоиднафтилам, однако при действии брома в среде уксусной кислоты или концентрированной HCl получается 2,4-дибром-1-нафтиламин. При взаимодействии азотной кислоты с α -нафтиламином получается 2,4-динитро-1-нафтол; при низких температурах в концентрированной H_2SO_4 образуются 5-нитро-, 8-нитро- и 4-нитро-1-наф-

тиламины, что вызвано влиянием аммониевой группы $-NH_3^+$, направляющей заместители преимущественно в другое кольцо (стр. 245). Ацилированные α -нафтиламины легко галоидируются и нитруются в положения 4 и 2, но α -фталимидонафталин при обработке HNO_3 дает преимущественно 8-нитропроизводное. О диазотировании α -нафтиламина и его производных см. главу III. Сульфирование α -нафтиламина изложено отдельно (стр. 244).

α -Нафтиламин, подобно другим ароматическим аминам, ядовит, но токсические свойства выражены у него не так резко. Технический продукт, по-видимому, обладает некоторым канцерогенным действием, которое, возможно, следует отнести за счет присутствующего в качестве примеси β -изомера. Однако чистое соединение также проявляет незначительную канцерогенность.

С малым количеством спиртового раствора нитрита натрия в среде уксусной кислоты или этилового спирта α -нафтиламин дает желтое окрашивание, переходящее затем в красное или фиолетовое; с $Na_2CO_3(NO_2)_6$ в водном растворе он образует черный осадок; капля раствора солянокислой соли амина на фильтровальной бумаге дает с каплей диазотированной сульфаниловой кислоты фиолетово-красное окрашивание. Содержание амина обычно определяют диазотированием и сочетанием с β -нафтолом.

α -Нафтиламин применяется в качестве диазо- или азосоставляющей при получении многих азокрасителей (стр. 118). Путем кислотного гидролиза из него получают α -нафтол (см. ниже). Некоторые его производные, например N-фенил- α -нафтиламин, применяются в качестве антиоксидантов каучуков и резин.

Фтористоводородная соль α -нафтиламина, содержащая 4 моль HF, весьма устойчива и возгоняется без разложения. Пикрат имеет т. пл. 181—182 °C; продукт присоединения 1,3,5-тринитробензола — т. пл. 214 °C. Эльзевье²⁷ дает обширный перечень молекулярных соединений α -нафтиламина.

Производные α -нафтиламина. N-Формил- α -нафтиламин — т. пл. 137,5 °C; N-ацетил- α -нафтиламин плавится при 160 °C (лучше всего получается обработкой амина ацетилхлоридом в присутствии ацетата натрия, т. е. методом, обычно рекомендуемым для аминов)²⁸; N-бензоил- α -нафтиламин — т. пл. 159—160 °C; N,N-фталойл- α -нафтиламин $I-C_{10}H_7-N(CO)_2C_6H_4-$ — т. пл. 185 °C; N-фенилсульфонил- α -нафтиламин — т. пл. 170—171 °C; N-(*p*-толилсульфонил)- α -нафтиламин — т. пл. 157 °C*. N-Фенил- α -нафтиламин (т. пл. 60 °C) может быть получен нагреванием солянокислой соли анилина с α -нафтиламином или α -нафтолом; установлено, что лучшие результаты получаются в присутствии воды или HJ. Фирц-Давид²⁹ приводит следующий метод получения N-фенил- α -нафтиламина (применение сульфаниловой кислоты вместо минеральной обеспечивает получение более чистого продукта):

Смесь α -нафтиламина (143 г), анилина (175 г) и сульфаниловой кислоты (3 г) кипятят с обратным холодильником 42 ч (температура при этом повышается от 195 °C до 215 °C). Полученную реакционную массу подвергают фракционированной перегонке под уменьшенным давлением; фенил- α -нафтиламин перегоняется при 224 °C/12 мм; дифениламин либо вовсе не образуется, либо образуется в незначительном количестве.

* Действием эквимолекулярного количества эпихлоргидрина на 1- или 2-нафтиламин получены соответственно N-(γ -хлор- β -оксипропил)-1-нафтиламин или 2-нафтиламин. Избыток эпихлоргидрина приводит к получению N,N-бис-(γ -хлор- β -оксипропильных производных (Н. Н. Ворожцов, мл., С. И. Куткевичус, ЖОХ, 27, 2152 (1957)).—Прим. ред.

По способу фирмы «И. Г.» для получения фенил- α -нафтил-аминна на заводе в Людвигсгафене применялась *n*-толуолсульфокислота³¹⁸:

Смесь α -нафтиламина (1550 кг), анилина (1550 кг) и *n*-толуолсульфокислоты (35 кг) нагревают в перегонном кубе в течение 4 ч от 100°C до температуры 165—170°C, при которой начинается реакция. Вследствие выделения аммиака в реакторе развивается небольшое избыточное давление (10—15 мм). Содержимое аппарата нагревают 2 ч при 180°C, после чего температуру повышают со скоростью 1°C в час до достижения температуры 230—235°C, при которой реакция заканчивается. Реакционной массе дают охладиться до 170—180°C, после чего ее подвергают фракционированной перегонке под уменьшенным давлением. Предварительный погон (800 кг), содержащий анилин и α -нафтиламин, собирают, анализируют и используют снова. Когда температура застывания дистиллята достигнет 49—50°C, ведут прямую перегонку без колонны. Для применения в производстве красителя Виктория голубого продукт должен иметь т. заст. 51°C. В процессе производства загрузка на операцию увеличивается вследствие добавления предгона, а расход свежего α -нафтиламина уменьшается до 1524 кг. Выход фенил- α -нафтиламина с одной операции составляет около 2130 кг.

Более современным методом получения *N*-фенил- α -нафтиламина является конденсация α -нафтиламина с анилином в паровой фазе над гелем окиси алюминия при 300°C³³⁹. Фенил- α -нафтиламин применяется в производстве дифенилнафтилметановых красителей и в качестве антиоксиданта каучука. *N*-*o*-Толлил- α -нафтиламин имеет т. пл. 94—95°C; *N*-*p*-толил- α -нафтиламин — т. пл. 78°C.

N-Метил- α -нафтиламин (т. кип. 293—295°C) и *N*-этил- α -нафтиламин (т. кип. 187—189°C/15 мм) производятся из α -нафтиламина нагреванием его с метиловым или этиловым спиртом над Al_2O_3 или в присутствии иода; первый из них можно также получать восстановлением *N*-формил- α -нафтиламина натрием в ксилоле³⁰, а второй — гидрированием *N*-этилиден- α -нафтиламина (выход 88%)³¹. Оба продукта применяются в производстве грифенилметановых красителей.

1,1'-Динафтиламин (т. пл. 115°C, т. кип. 310—315°C/15 мм) получается при нагревании α -нафтиламина с его солянокислой солью при температуре около 200°C³² или при нагревании α -нафтола с $ZnCl_2 \cdot NH_3$ при 260°C¹³.

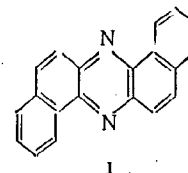
β -Нафтиламин (т. пл. 110°C, т. кип. 306,1°C/760 мм) летуч с водяным паром и растворим в горячей воде. Константа диссоциации основания $2,0 \times 10^{-10}$ при 25°C. Выделен из каменноугольной смолы¹⁰ и получен из β -нитронафталина восстановлением в кислой среде, например цинком и уксусной кислотой, или $NiCl_2$ в HCl . Восстановление в кислой среде 4-бром- или 1-бром-2-нитронафталина тоже приводит к β -нафтилмину.

Единственным промышленным методом получения β -нафтиламина является аминирование β -нафтола по реакции Бухера-

ра³³ (см. стр. 45—53), при котором выходы³⁴ достигают 97,9%. На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ³⁵:

β -Нафтол (чешуированный; 2800 кг) расплавляют с водой (50 л) при 120—125°C и спускают в стальной автоклав, в котором содержится смесь водного раствора аммиака (28%; 2750 кг) и жидкой двуокиси серы (200 кг). Реакцию ведут при давлении 15 ат и температуре приблизительно 180°C в течение 18—20 ч. Полученную реакционную массу вводят в смесь раствора едкого натра (50%-ный; 400 л) и горячей воды (2000 л); осторожным нагреванием в течение 4—5 ч регенерируют избыток аммиака, улавливая его в абсорберах с водяным орошением. Нижний водный слой, содержащий некоторое количество β -нафтола в виде натриевой соли, спускают в канализацию, а расплавленный β -нафтиламин промывают горячей водой (1500 л), содержащей едкий натр (50%-ный раствор $NaOH$; 100 л). Верхний (водный) слой удаляют и расплавленный амин сушат нагреванием при 130°C. В заключение его перегоняют при 180°C (при 8—10 мм) и чешуируют. Выход 91—92% от теоретического.

β -Нафтиламин был получен из β -нафтола и другими, менее эффективными методами, например нагреванием с NH_3 или комплексными соединениями аммиака с $CaCl_2$ или $ZnCl_2$ при 200—280°C¹³, или с формиатом натрия и NH_4Cl при 250°C³⁶. Эти процессы протекают с одновременным образованием 2,2'-динафтиламина. β -Нафтиламин образуется при нагревании натриевой соли нафталин- β -сульфокислоты с натрийамидом и нафталином при 200°C², а также при кипячении 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты с 75%-ной H_2SO_4 ³⁷. Окисление β -нафтиламина кислородом воздуха при облучении ультрафиолетовым светом дает дибензофеназин (I)³⁸:



Это же соединение получается в результате окисления β -нафтиламина гипохлоритом³⁹, нагревания этого амина с PbO_2 при 180°C⁴⁰ или обработки его S_2Cl_2 или SO_2Cl_2 и CaO в пиридине при температуре 0°C или ниже⁴¹. При каталитическом окислении β -нафтиламина в паровой фазе при высоких температурах получается фталимид и выделяется HCN ⁴².

При восстановлении β -нафтиламина натрием в амилловом спирте и при каталитическом гидрировании получается преимущественно 2-аминотетралин; при галоидировании и других реакциях атакуется в первую очередь положение 1; только в

присутствии сильных кислот, когда кольцо дезактивировано положительно заряженной группой $-\text{NH}_3^+$, заместители вступают в положения 5 и 8. Свободный β -нафтиламин реагирует очень энергично, и поэтому его обычно применяют в виде ацильных производных. N-Ацетил- и N-(*n*-толилсульфонил)- β -нафтиламин хлорируются и бромруются в уксусной кислоте или хлороформе сначала в положение 1, а затем в положение 6. При бромировании N-(*n*-толилсульфонил)- β -нафтиламина в пиридине реакция протекает аномально, и второй атом брома вступает в положение 3, давая N-(*n*-толилсульфонил)-1,3-дибром-2-нафтиламин (см. стр. 21). N-Ацилпроизводные нитруются в положения 1, 6, 8 и (иногда) 5. Сульфирование β -нафтиламина описано отдельно (стр. 244—246). Разбавленной соляной кислотой при 150°C и сернистой кислотой при 100°C β -нафтиламин гидролизует в β -нафтол. При нагревании с натрийамидом приблизительно при 200°C получается 1,6-нафтилендиамин и другие соединения.

β -Нафтиламин сходен с другими ароматическими аминами по токсическим свойствам. Кроме того, считают, что при длительном воздействии β -нафтиламин может оказывать канцерогенное действие. Раковая опухоль образуется преимущественно на эпителии мочевого пузыря⁴³, причем индукционный период составляет около 16 лет³²⁹. Из-за трудности полной защиты рабочих от этой опасности производство β -нафтиламина в Англии* прекращено³²⁹. Канцерогенное действие β -нафтиламина может быть следствием превращения его в организме человека в известное канцерогенное вещество — солянокислую соль 2-амино-1-нафтола³³⁰; с другой стороны, из «чистого» β -нафтиламина был выделен канцерогенный 3,4,5,6-дбензокарбазол³³¹.

Чувствительной качественной пробой на β -нафтиламин является цветная реакция его солянокислой соли с раствором фурфурола в уксусной кислоте, проводимая на фильтровальной бумаге. Количественно его обычно определяют титрованием в HCl стандартным раствором NaNO_2 при 0°C; о его определении в техническом α -нафтиламине см. стр. 255.

β -Нафтиламин применяется в качестве диазо- и азосоставляющей азокрасителей и в производстве антиоксидантов каучука.

Производные β -нафтиламина. β -Нафтиламин образует молекулярные соединения со многими неорганическими солями и нитро- и галондпроизводными бензола⁴⁴; солянокислая соль его

плавится при 254°C, продукт присоединения 1,3,5-тринитробензола имеет т. пл. 163°C.

N-формил- β -нафтиламин — т. пл. 129°C; N-ацетил- β -нафтиламин (т. пл. 134°C) может быть получен обработкой амина уксусным ангидридом или ацетилхлоридом; продолжительное кипячение с первым из них дает N-диацетилпроизводное (т. пл. 66,5°C); N-бензоил- β -нафтиламин — т. пл. 162—163°C; N-(*n*-толилсульфонил)- β -нафтиламин — т. пл. 133°C; N,N-фталил- β -нафтиламин — т. пл. 218°C.

N-Метил- β -нафтиламин — т. кип. 165—170°C/12 мм; N,N-диметил- β -нафтиламин — т. пл. 46°C, т. кип. 155—156°C/10 мм; N-этил- β -нафтиламин — т. кип. 315—316°C/760 мм и 167°C/10—12 мм; N,N-диэтил- β -нафтиламин — т. кип. 191—192°C/19 мм; β -нафтилглицин — т. пл. 134—135°C.

N-Фенил- β -нафтиламин (т. пл. 108°C, т. кип. 236—238°C/15 мм) образуется при кипячении β -бромнафталина и ацетанилида в нитробензоле в присутствии K_2CO_3 , KJ и медной бронзы⁴⁵, но чаще его получают из анилина и β -нафтиламина или β -нафтола методами, аналогичными применяемым для получения N-фенил- α -нафтиламина (см. выше). Так, при нагревании β -нафтола и анилина с KHSO_4 при 180—200°C или с арилсульфокислотой, например *n*-толуолсульфокислотой, при 190—250°C достигается 93%-ный выход N-фенил- β -нафтиламина⁴⁶. На заводе фирмы «И. Г.» в Людвигсгафене в производстве N-фенил- β -нафтиламина применяли серную кислоту³¹⁹.

В перегонный куб при температуре 125—130°C загружают сначала расплавленный β -нафтол (1940 кг), а затем анилин (1460 кг) и серную кислоту (96%-ная: 20 кг). (При последующих операциях к загрузке прибавляют регенерированный анилин.) Смесь нагревают в течение 1 ч до температуры 170°C, при которой начинается реакция с выделением воды, пары которой отгоняются вместе с небольшим количеством анилина. Температуру повышают сначала до 220°C в течение 4 ч, а затем до 240°C в течение еще 1 ч. Дефлегматор работает так, что весь анилин возвращается в куб, а вода отгоняется. Температуру повышают до 260°C за 30 мин, после чего реакция заканчивается. Содержимое аппарата перегоняют под уменьшенным давлением. Сначала перегоняется анилин, затем некоторое количество β -нафтола; отбор предгона заканчивают, когда температура застывания дистиллята достигнет 102°C. Главную фракцию (фенил- β -нафтиламин) собирают и чешуируют. Выход не сообщается; однако известно, что при аналогичном процессе, осуществляемом в большем масштабе, выход из 2760 кг β -нафтола составляет 4000 кг.

1,2'-Динафтиламин (т. пл. 110—111°C) получают нагреванием α -нафтиламина с β -нафтолом и CaCl_2 при 280°C; 2,2'-динафтиламин (т. пл. 172,2°C; т. кип. 471°C) образуется при аналогичной реакции¹³.

* В Советском Союзе производство β -нафтиламина прекращено в 1945 г.

Галоиднафтиламины

Галоиднафтиламины почти не имеют технического значения. Они представляют собой кристаллические соединения, летучие с водяным паром; обладают токсическими свойствами. Об относительной легкости удаления атома галоида в изомерных бромнафтиламинах см. стр. 20; о диазотировании галоиднафтиламинов см. стр. 80—81.

Галоиднафтиламины перечислены в табл. 15 и получают следующими методами:

I. Восстановление галоиднитронафталинов. Галоиднитронафталины восстанавливают, например, железом и HCl или H₂SO₄, оловом и HCl, гидросульфитом натрия в кипящем этиловом спирте или гидрируют над никелем Ренея.

II. Получение из α -нитронафталина. При восстановлении α -нитронафталина оловом или TiCl₃ в присутствии избытка HCl (одновременно в ядро вступает атом хлора) образуется 4-хлор-1-нафтиламин. Обработка α -нитронафталина SnCl₂ в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида дает N-ацетил-4-хлор-1-нафтиламин⁴⁷.

III. Получение из ариазогалоиднафталина восстановительным расщеплением азо-связи, например, цинком и CH₃COOH.

IV. Получение из диагалоиднафталина или его ацетильного производного путем обработки Sn и HCl, в результате которой удаляется один атом хлора (в α -положении). Аналогичным образом из тригалоиднафтиламинов можно получать ди- и моногалоиднафтиламины. Особенной подвижностью отличается атом брома в положении 1 у производных 2-нафталина.

V. Галоидирование нафтамина. Ацилпроизводное обрабатывают хлоратом натрия и кислотой (Va), или гипогалогенидом (Vb), или SO₂Cl₂ в бензоле (Vv), или свободным галоидом, например в уксусной кислоте, этиловом спирте или хлороформе (Vg); полученный продукт подвергают далее гидролизу. При синтезе более высокогалоидированных соединений исходят из менее галоидированного нафтамина (тогда нет необходимости в ацилировании). Необычным случаем является получение 1,3-дибром-2-нафтамина из *l*-толилсульфонил- β -нафтамина бромированием в пиридине и гидролизом полученного продукта серной кислотой⁴⁸ (стр. 21). При хлорировании α -нафтамина N-хлор-N-ацетиланилином или толуидином получается 4-хлорпроизводное; β -нафтамин в этих условиях хлорируется в положение 1⁴⁹ (Vd). Незащищенный нафтамин можно хлорировать в сильной кислоте, например в 80%-ной H₂SO₄, пропуская Cl₂ при 0°C, предпочтительно в присутствии иода, причем атомы хлора вступают в другое кольцо (Ve); из β -нафтамина в этих условиях получается 5,8-дихлорпроизводное. N-Ацетил- α -нафтамин иодируется в положение 4 иодом на холоду в среде CS₂ или хлористым иодом в уксусной кислоте; N-ацетил- β -нафтамин с хлористым иодом дает 1-иодпроизводное (Vж).

VI. 6-Хлор- и 7-хлор-1-нафтиламины были получены нагреванием оксимов 6-хлор- и 7-хлор-3,4-дигидро-1(2H)-нафталиенов в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, насыщенной HCl.

VII. Нагревание хлорнафтола с NH₃ или комплексным соединением аммиака с CaCl₂ при 200—300°C³.

VIII. Получение из хлорнафтаминсульфокислоты обработкой на холоду амальгамой натрия.

IX. 8-Галоид-1-нафтиламины были получены из азиминопроизводного 1,8-нафтилендиамина нагреванием с медной бронзой и HCl, HBr или HI.

X. 4-Бром-1-нафтамин был получен из N-бензилиден-1-нафталиндибромидом при обработке его водой⁸⁵ и, наряду с другими продуктами, при обработке 5,8-дигидро-1-нафтамина бромом в CHCl₃ при 0°C⁸⁶.

XI. Замена сульфогруппы в нафтаминсульфокислоте (или ее N-ацилпроизводном) путем обработки свободным галоидом (с последующим гидролизом ацильной группы, если таковая имеется).

XII. Дегидрогалоидирование полигалоидных производных ди- или тетрагидронафтамина (свободного или N-ацилированного), например обработкой раствором KOH в этиловом спирте (с последующим гидролизом ацильной группы, если таковая имеется).

XIII. Нагревание галоиднафтолазида с уксусным ангидридом и затем с водой. При этом получается ацетильное производное соответствующего галоиднафтамина. В 90%-ной H₂SO₄ азид образует свободный галоиднамин.

XIV. N-Ацетил-4- и N-ацетил-6-хлор-1-нафтиламины были получены путем перегруппировки Бекмана из оксимов 4-хлор- и 6-хлор-1-ацетилнафталинов.

XV. Полученные из N-ацетилнитронафтамина путем восстановления, реакции Зандмейера (стр. 101) и последующего гидролиза.

XVI. 3,4,7-Трибром-2-нафтамин был получен путем обработки амида 3,4,7-трибром-2-нафтойной кислоты сначала NaOCl в метиловом спирте, а затем NaOH.

Таблица 15

Методы получения галоиднафтиламинов и свойства их ацильных производных

Изомер галоид-нафтамина		Т. пл. °C	Ацетильное производное галоиднафтамина т. пл., °C	Бензильное производное галоиднафтамина	Методы получения и литературная ссылка
F	NH ₂				
2	1	82	—	—	[50]
4	1	48	—	—	[51]
Cl	NH ₂				
2	1	60	194—195	158	[52], III ⁵⁴ , IV ⁵⁵
3	1	62	197	162	[56]
4	1	98	191	226	[57], II ⁵⁸ , Va ⁵⁹ , 62, Vb ⁶¹ , Vd ⁵⁹ , XIV ⁶⁰
5	1	85	128	—	[63]
6	1	63—64	—	—	VI ⁶⁴ , XIV ⁶⁵
7	1	46	—	—	VI ⁶⁴ , VII ⁶⁶
8	1	98	137	—	[67, 68], VII ⁶³ , IX ⁶⁹
1	2	60	149—150	171	[70], Vg ⁷¹ , Vg ⁷² , Vd ⁴⁹
4	2	68	—	135	[63]
5	2	35—36	147—148	—	XV ⁷³
6	2	123	184—185	—	[73, 74, 337]
7	2	118—119	101—102	—	[74, 75]
8	2	69—70	—	—	XV ⁷³
2,4	1	83—84	214	212—213	Vb ⁶¹ , Vg ⁷⁶
4,7	1	95	—	—	[77]
4,8	1	113	163	—	[63]
5,7	1	116—117	—	—	VII ⁷⁸
5,8	1	104	202	—	[78, 80]

Продолжение табл. 15

Измер галоид-нафтиламина	Т. пл. °C	Ацетильные производные галоид-нафтиламина, т. пл., °C	Бензойные производные галоид-нафтиламина	Методы получения и литературная ссылка	
Cl	NH ₂				
1,4	2	92—93	212—213	—	Vf ⁸¹
1,5	2	124—125	180—181	—	XV ⁸¹
1,6	2	100—101	219—220	—	XV ⁸¹
1,8	2	71—72	146—147	—	XV ⁸¹
5,6	2	123—124	—	—	I ³³⁷
5,8	2	96	209	203	Ve ⁸²
Br	NH ₂				
2	1	65	198	179	I ⁵³
3	1	70	—	—	I ⁵⁶
4	1	102	193	—	I ⁸⁴ , Vf ⁵⁹ , X ⁸⁵ , 86, XI ⁸⁷ , XII ⁸⁶
5	1	69	215	—	I ⁸⁸ , 89
7	1	59—60	192	220	I ⁹⁰
8	1	89—90	138—139	—	I ⁹¹ , IX ⁹²
1	2	63—64	140	171	Vf ⁹³ , 94
3	2	173	177	—	IV ⁹⁵
4	2	72	185,5	142	I ⁵³
5	2	38	165,5	109	I ⁹⁶ , XIII ⁹⁷
6	2	128	192	218	I, IV ⁹⁸
7	2	118—119	—	—	I ⁷⁴
2,4	1	118—119	226	—	Vf ⁹⁹ , 100, XI ⁸⁷ , XII ⁸⁶
5,8	1	—	—	—	I ¹⁰¹
1,3	2	119,5	201	—	I ¹⁰² (см. также стр. 21) ⁴⁸
1,4	2	106—107	221—222	—	I ¹⁰³
1,6	2	122—123	212	—	Vf ⁹³ , 104, 326
3,6	2	187	195	161—162	IV ⁹⁸
5,8	2	105	215	216	XIII ⁹⁷
7,8	2	103—104	—	—	I ⁷⁴
5,7,8	1	155	232	225	I ¹⁰⁵
1,3,4	2	163	—	—	I ¹⁰²
1,3,6	2	143—144	250—251	—	Vf ⁹³ , 104, 48
3,4,7	2	157—158	205—206	—	XVI ⁸³
J	NH ₂				
2	1	85	230	212	I ⁵³
3	1	84	207	174	I ⁵⁶
4	1	82—84 (разл.)	196—197	—	I ¹⁰⁶ , 107, Vж ¹⁰⁸ , 103
5	1	75	—	—	I ¹⁰⁹
8	1	82	—	—	IX ¹¹⁰
1	2	108	разл. 167	—	Vж ¹¹¹ , 100
3	2	137	198	—	XIII ¹¹²
4	2	76	201	145	I ¹¹³
6	2	138	—	—	I ⁷⁴
7	2	116	—	—	I ⁷⁴

Нитронафтиламины

Нсацелированный α-нафтиламин можно нитровать только в концентрированной серной кислоте при низких температурах; при этом получаются 5-нитро- и 8-нитропроизводные. β-Нафтиламин в этих условиях тоже замещается в положениях 5 и 8. N-Ацил-α-нафтиламины обычно нитруются в положения 4 и 2, но когда аминогруппа защищена фталонильным остатком, нитрование происходит преимущественно в положении 8. N-Ацетил-β-нафтиламин нитруется главным образом в положение 1 и частично в положения 6 и 8.

Некоторые нитронафтиламины могут быть получены избирательным восстановлением одной нитрогруппы в динитронафтилинах (стр. 200). Препаративные методы получения четырнадцати моонитронафтиламинов были подобраны Ходжсоном¹¹⁴; он обсуждал также зависимость между их цветом и строением¹¹⁵ и реакции замещения¹¹⁶.

2-Нитро-1-нафтиламин (красно-желтого цвета, т. пл. 144°C) получается в смеси с 4-нитроизомером при нитровании N-ацетил-α-нафтиламина на холоду с последующим гидролизом. Ацетильные производные этих двух изомеров образуют молекулярное соединение C₂₄H₂₀O₆N₄, (т. пл. 171°C). Если последнее обработать горячим водноспиртовым раствором NaOH и оставить на 36 ч, то выпадает в осадок только 4-нитро-1-нафтиламин, а N-ацетил-2-нитро-1-нафтиламин остается в растворе^{117, 118}. Возможен другой путь разделения: сначала прибавить воду, а затем разделить смесь соединений перекристаллизацией из этилацетата, в котором N-ацетил-2-нитро-1-нафтиламин менее растворим, чем 4-нитро-1-нафтиламин¹¹⁹. Можно также выделить свободный амин из раствора в уксусной кислоте прибавлением соляной кислоты, оставив 2-нитро-1-нафтиламин в растворе в виде N-ацетильного производного. Еще один метод разделения двух аминов использован в следующем синтезе¹¹⁷.

N-Ацетил-α-нафтиламин (60 г) постепенно прибавляют к азотной кислоте (плотность 1,42 г/см³; 400 мл) при температуре 5—10°C. По истечении 30 мин реакционную массу при перемешивании выливают в воду (1 л); выход смеси изомеров 87%. Ацетильные производные (80 г) гидролизуют путем нагревания с обратным холодильником со смесью этилового спирта (250 мл) и H₂SO₄ (50%-ная; 250 мл) в течение 8 ч и осаждают смесь изомерных нитронафтиламинов прибавлением воды. Высушенную смесь изомеров растворяют в нитробензоле (7 г в 100 мл) и в полученный раствор вводят сухой хлористый водород до тех пор, пока не образуется густая паста и избыток хлористого водорода не начнет дымить на воздухе. Выпавший в осадок солянокислый 4-нитро-1-нафтиламин отфильтровывают, промывают сначала нитробензолом, а затем бензолом и сушат. Свободное основание получают путем растирания с водой; выход 55,0%.

2-Нитро-1-нафтиламин превращают в сульфат прибавлением концентрированной H₂SO₄ к нитробензольному фильтрату. Свободное основание выде-

ляют путем растирания с водой; выход 20,2%, отношение количеств 2- и 4-изомера равно 0,37. Чистый 2-нитро-1-нафтиламин можно выделить из смеси изомеров также перегонкой с перегретым паром при 160 °С. Для разделения свободных аминов можно использовать большую основность 4-нитро-1-нафтиламина, который извлекается из смеси кипящей разбавленной соляной кислотой¹²⁰.

2-Нитро-1-нафтиламин получен с высоким выходом из 1,2-динитронафталина обработкой его спиртовым раствором аммиака при комнатной температуре¹²¹; из 2-нитро-1-нафтола нагреванием с углекислым аммонием и разбавленным водным раствором аммиака при 120—130 °С¹²²; из β-нитронафталина действием гидроксилamina в спирте при 30 °С¹²³; из 1-хлор-2-нитронафталина действием спиртового раствора аммиака при 180 °С⁷¹; из 2-нитро-1-нафтиламин-4-сульфокислоты гидролизом 40%-ной H₂SO₄ при 108—112 °С (2 ч)³²³.

При восстановлении 2-нитро-1-нафтиламина в кислой среде получается 1,2-нафтилендиамин; галоидирование амина или его N-алкилпроизводного в среде CHCl₃ или CH₃COOH дает 4-галоид-2-нитро-1-нафтиламин; при щелочном гидролизе обоих соединений получается 2-нитро-1-нафтол.

N-Ацетил-2-нитро-1-нафтиламин — т. пл. 202—203 °С (о получении его см. выше). N-Бензоил-2-нитро-1-нафтиламин имеет т. пл. 174,5 °С; смесь его с 4-нитроизомером (6:5) образуется при обработке N-бензоил-α-нафтиламина азотной кислотой (плотность 1,45 г/см³) при 4—10 °С^{125, 126}; N-бензоил-2-нитро-1-нафтиламин отделяют, пользуясь его большей растворимостью в кипящем этиловом спирте или 5%-ном растворе NaOH. N-(*n*-Толлилсульфонил)-2-нитро-1-нафтиламин плавится при 154 °С.

3-Нитро-1-нафтиламин (оранжево-желтого цвета, т. пл. 137 °С) является изомером, получающимся в преобладающем количестве при гидрировании³²⁰ 1,3-динитронафталина, а также при его восстановлении SnCl₂ и HCl в уксусной кислоте, или сернистым аммонием, или Na₂S в водном метиловом спирте в присутствии NaHCO₃^{124, 127}. Два получаемых при этом изомера можно разделить избирательным ацилированием 4-нитро-2-нафтиламина малеиновым ангидридом¹²⁷ или уксусным ангидридом в CH₃COOH¹²⁴, или дробной кристаллизацией ацетильных производных из водной уксусной кислоты³²⁰. 3-Нитро-1-нафтиламин легко бромруется в среде CHCl₃ с образованием 2,4-дибром-3-нитро-1-нафтиламина. N-Ацетильное производное (т. пл. 259 °С) с HNO₃ при —6° дает N-ацетил-3,5- и N-ацетил-3,8-динитро-1-нафтиламины³²⁰; N-бензоил-3-нитро-1-нафтиламин имеет т. пл. 220 °С; N-(*n*-толилсульфонил)-3-нитро-1-нафтиламин — т. пл. 200 °С; N,N-ди-(*n*-толилсульфонил)-3-нитро-1-нафтиламин — т. пл. 264—266 °С.

4-Нитро-1-нафтиламин (светло-желтого цвета, т. пл. 196 °С) удобно получать нитрованием N-ацетил-α-нафтиламина и разделением смеси 2- и 4-нитроаминов до или после гидролиза ацетильной группы (см. 2-нитро-1-нафтиламин). Его получают также путем обработки α-нитронафталина гидроксилaminом в спиртовом растворе щелочи при 50 °С (выход 55—60%)^{128, 129, 130}; из N-(*n*-толилсульфонил)-α-нафтиламина нитрованием в нитробензоле с последующим гидролизом 93%-ной H₂SO₄ при комнатной температуре¹²⁵; из 4-нитро-1-нафтола действием карбоната аммония и разбавленного раствора аммиака при 140—160 °С¹²²; из 4-хлор-1-нитронафталина обработкой его спиртовым раствором аммиака³²² или 10%-ным NH₃ в этиленгликоле¹³¹ при 160 °С; окислением сульфата 4-нитрозо-1-нафтиламина перманганатом в кислой среде при 50 °С¹³². При бромировании 4-нитро-1-нафтиламина получается 2-бромпроизводное; при кипячении со щелочами — 4-нитро-1-нафтол. N-Фенилсульфонил-производное нитруется в уксусной кислоте, давая 2,4-динитросоединение. N-Ацетил-4-нитро-1-нафтиламин — т. пл. 192,5—193,5 °С; N-бензоил- — т. пл. 224 °С; N-фенилсульфонил — т. пл. 173 °С.

5-Нитро-1-нафтиламин (красного цвета, т. пл. 119—120 °С) можно получать из 1,5-динитронафталина восстановлением одной нитрогруппы с помощью NaHS (из Na₂S и NaHCO₃)¹³³, а также действием сернистого аммония или сернистого натрия. Так, например, динитросоединение (25 г, смоченное 10 мл этилового спирта) размешивают с горячей водой (450 мл), прибавляют при 95 °С в течение 15 мин раствор сернистого натрия (кристаллического; 27,5 г) в воде (50 мл), промывают осадок водой, экстрагируют его горячей соляной кислотой (7%-ная; 3 л) и подщелачивают экстракт аммиаком при 0 °С; выход 60,5%¹³⁴. При применении тонкоизмельченной смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов возможно избирательное восстановление одной нитрогруппы только в 1,5-изомере¹³⁵. Восстановление можно проводить и с помощью фенилгидразина в кипящем спирте¹³⁶. 5-Нитро-1-нафтиламин получается наряду с 8- и 4-нитроизомерами при нитровании α-нафтиламина в концентрированной H₂SO₄ при температуре ниже 0 °С^{91, 137, 328} или, лучше, при нитровании N,N-фталонил-α-нафтиламина (о последующем разделении трех изомеров см. стр. 238). Можно также получить 5-нитро-1-нафтиламин нитрованием 4-ацетиламинонафталин-1-сульфокислоты с последующим удалением сульфогруппы гидролизом разбавленной серной кислотой^{138, 139}.

При галоидировании N-ацетил-5-нитро-1-нафтиламина получается сначала 2-галоидпроизводное, а затем 2,4-дигалоидпроизводное; при нитровании — 4,5-динитро-1-нафтиламин.

N-Ацетил-5-нитро-1-нафтиламин имеет т. пл. 220°C; N-бензоил- — т. пл. 208°C; N-фенилсульфонил- — т. пл. 183°C; N-(*n*-толилсульфонил)- — т. пл. 171°C.

6-Нитро-1-нафтиламин (оранжево-красного цвета, т. пл. 167,5°C) может быть получен из 1,6-динитронафталина избираемым восстановлением α -нитрогруппы (см. стр. 203) действием SnCl_2 и HCl в CH_3COOH при температуре ниже 30°C; выход¹³⁴ около 60%. Галондируется и нитруется в положении 4 и 2. N-Ацетилпроизводное — т. пл. 232—233°C; N-(*n*-толилсульфонил)- — т. пл. 205,5°C.

7-Нитро-1-нафтиламин (красного цвета, т. пл. 133—134°C) был получен из 1,7-динитронафталина восстановлением одной нитрогруппы SnCl_2 — HCl ¹²¹; однако выход, считая на исходное сырье — β -нафтиламин, составляет только 1%³²⁴. Метод получения 1,7-динитронафталина из β -нафтиламина через 8-нитро-2-нафтиламин см. стр. 204. 7-Нитро-1-нафтиламин лучше получать из α -тетралона путем нитрования³²⁵, которое происходит преимущественно в положении 7, с последующей перегруппировкой ацетата оксима 7-нитро- α -тетралона при нагревании на водяной бане со смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида, насыщенной HCl ⁶⁴ (выход 45%)³²⁴. 7-Нитро-1-нафтиламин сочетается с диазотированным *n*-нитроанилином в положение 4. N-Ацетил-7-нитро-1-нафтиламин имеет т. пл. 213°C; N-формил- — т. пл. 218°C; N-(*n*-толилсульфонил)- — т. пл. 202°C.

8-Нитро-1-нафтиламин (красного цвета, т. пл. 96—97°C) был получен из 1,8-динитронафталина гидрированием над палладиевой чернью¹⁴⁰ и из α -нафтиламина нитрованием в H_2SO_4 при 0°C в присутствии мочевины (выход 32,5%)^{91, 141}. Ниже описан удобный метод получения 8-нитро-1-нафтиламина из α -нафтиламина с одновременным образованием 5- и 4-изомеров^{142, 143, 144}.

α -Нафтиламин (286 г) прибавляют малыми порциями к кипящему раствору фталевого ангидрида (297 г) в тетралине (500 мл) и нагревают 2 ч при температуре кипения, отгоняя образующуюся в результате реакции воду. N,N-Фталонил- α -нафтиламин промывают холодным бензолом и кристаллизуют из уксусной кислоты; т. пл. 185°C; выход 90%. Полученный продукт (300 г) прибавляют к азотной кислоте (300 мл кислоты с плотностью 1,4 г/см³ + 300 мл кислоты, плотностью 1,5 г/см³) при температуре ниже 15°C и перемешивают в течение 1 ч; реакционную массу постепенно при перемешивании переносят в воду (2 л) и образовавшуюся смесь нитропроизводных отфильтровывают. Затем их гидролизуют нагреванием с раствором аммиака в автоклаве при 120—130°C в течение 1 ч или, лучше, кипячением со спиртовым раствором гидразина. Смесь свободных аминов выделяют многократным экстрагированием холодной 10%-ной H_2SO_4 . В результате нейтрализации этих экстрактов аммиаком получают технический 8-нитро-1-нафтиламин, который очищают сначала экстрагированием 10%-ной H_2SO_4 , а затем перекристаллизацией из лигроида.

Основание и его ацетильное производное бромруются сначала в положение 4, а затем 2. Пикрат — т. пл. 139—141°C; N-ацетилпроизводное — т. пл. 187—188°C; N-бензоил- — т. пл. 181°C; N-фенилсульфонил- — т. пл. 198—199°C; N-(*n*-толилсульфонил)- — т. пл. 162—166°C.

1-Нитро-2-нафтиламин (оранжево-красного цвета, т. пл. 126—127°C) образуется наряду с малыми количествами 6- и 8-нитроизомеров при нитровании N-ацетил- β -нафтиламина в уксусной кислоте на холоду с последующим гидролизом соляной кислотой в этиловом спирте^{145, 146}. 1-Нитроизомер выпадает в осадок при разбавлении, тогда как 8- и 6-нитросоединения, являющиеся более сильными основаниями, остаются в растворе. По другому способу, смесь N-ацетилпроизводных разделяют дробной кристаллизацией из бензола, в котором 1-нитросоединение наиболее растворимо (выход 47—49%)¹⁴⁷. 1-Нитро-2-нафтиламин был получен также из 1,2-динитронафталина восстановлением SnCl_2 в смеси уксусной и соляной кислот¹²¹.

Ацетильное производное при гидролизе водным раствором NaOH дает 1-нитро-2-нафтол, а при нитровании в H_2SO_4 на холоду — смесь 1,5- и 1,8-динитро-2-ацетиламинонафталинов. *n*-Толлилсульфонилпроизводное бромруется в пиридине с образованием 3-бромпроизводного¹⁴⁸. N-Ацетилпроизводное имеет т. пл. 123,5°C; N-бензоил- т. пл. 170—171°C; N-фенилсульфонил- т. пл. 155,5°C; N-(*n*-толилсульфонил)- т. пл. 160—161°C.

3-Нитро-2-нафтиламин (ярко-красного цвета) был получен обработкой 2,3-динитронафталина Na_2S и NaHCO_3 в кипящем водном растворе метилового спирта¹⁴⁹, а также прибавлением теоретически необходимого количества Na_2S к кипящему раствору 2,3-динитронафталина в метиловом спирте¹⁵⁰. В одном литературном источнике указана т. пл. 86,5°C¹⁴⁹, а в другом 115,6°C¹⁵⁰; расхождение объясняется тем, что в первом случае исходным продуктом служил «2,3-динитронафталин» с т. пл. 159°C, полученный из «2,3-динитро-1-нафтиламина», а во втором — продукт с т. пл. 174,5—175°C, полученный из 6,7-динитротетралина. Как выяснилось позднее, только во втором случае был взят подлинный 2,3-динитронафталин³²⁰. N-Ацетилпроизводное — т. пл. 129—130°C¹⁵⁰.

4-Нитро-2-нафтиламин (алого цвета, т. пл. 98,5°C) получается в меньшем, чем другой изомер, количестве при восстановлении 1,3-динитронафталина сульфидом или SnCl_2 — HCl в уксусной кислоте (см. 3-нитро-1-нафтиламин). N-Ацетилпроизводное, — т. пл. 241°C; N-бензоил-, т. пл. 169°C; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 145°C; N-(4-нитро-2-нафтил)-моноамид малеиновой кислоты (т. пл. 193°C) получается при обработке 4-нитро-2-нафтиламина малеиновым ангидридом в CHCl_3 .

5-Нитро-2-нафтиламин (красного цвета, т. пл. 146 °С) получают восстановлением 1,6-динитронафталина сернистым аммонием¹²¹ или Na_2S ¹³⁴. Он является главным продуктом нитрования β -нафтиламина в концентрированной H_2SO_4 или в олеуме при 0 °С (выход 86,7%)^{141, 151}. При разбавлении реакционной массы он выпадает в осадок, а 8-нитропроизводное (выход 5%), являющееся более сильным основанием, остается в растворе. Приблизительно равные количества этих двух изомеров получают при нитровании N,N-фталойл- β -нафтиламина на холоду с последующим гидролизом^{142, 152}. N-Ацетил-5-нитро-2-нафтиламин (т. пл. 185,5 °С) может бромироваться и нитроваться в положение 1. N-Бензоилпроизводное, т. пл. 181,5 °С; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 158 °С.

6-Нитро-2-нафтиламин (желтого цвета, т. пл. 206—207 °С) был получен с малым выходом при нитровании N-ацетил- β -нафтиламина (см. 1-нитро-2-нафтиламин); его отделяют от более растворимого 8-нитро-2-нафтиламина дробной кристаллизацией из этилового спирта или экстрагированием 8-изомера холодной 0,1 н. соляной кислотой¹⁵³. 6-Нитро-2-нафтиламин получается с 28%-ным выходом при восстановлении 2,6-динитронафталина в среде кипящего бензола железом, предварительно протравленным концентрированной HCl ¹⁸, и может быть получен (вместе с некоторым количеством динитродинафтилдисульфида) восстановлением того же соединения сульфидом щелочного металла³²¹. N-Ацетилпроизводное бромруется в положение 1. N-Бензоилпроизводное, т. пл. 206 °С; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 192 °С.

7-Нитро-2-нафтиламин (т. пл. 184,5 °С) получается с 80%-ным выходом восстановлением одной нитрогруппы 2,7-динитронафталина сернистым натрием в присутствии NaHCO_3 в кипящем водном метиловом спирте^{133, 154}. Может бромироваться в положение 1. N-Ацетилпроизводное, т. пл. 221 °С; пикрат, т. пл. 203 °С.

8-Нитро-2-нафтиламин (красного цвета, т. пл. 103—104 °С) получается в малом количестве при нитровании N-ацетил- β -нафтиламина с последующим гидролизом (см. 1- и 6-нитро-2-нафтиламины). Является более сильным основанием, чем 6-нитро-изомер, из смеси с которым его экстрагируют холодной, приблизительно 0,1 н. соляной кислотой¹⁵³. 8-Нитро-2-нафтиламин образуется при восстановлении 1,7-динитронафталина сернистым аммонием в этиловом спирте^{121, 321}. N-Ацилпроизводные бромруются и нитруются сначала в положение 1, а затем в положение 6.

N-Ацетилпроизводное, т. пл. 195,5 °С; N-бензоил-, т. пл. 162 °С; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 139 °С.

2,3-Динитро-1-нафтиламин. Соединение (т. пл. 160—161 °С; ацетилпроизводное — т. пл. 275,5 °С), которому было приписано это строение, получается при обработке N-ацетил-3-хлор-1-нафтиламина азотной кислотой при 85—90 °С¹⁵⁵ или нитрованием N-ацетил-3-нитро-1-нафтиламина при —6 °С¹⁵⁶ с последующим гидролизом продукта реакции 50%-ной H_2SO_4 в этиловом спирте¹⁵⁵. Однако Уорд³²⁰ недавно установил, что нитрование N-ацетил-3-нитро-1-нафтиламина в этих условиях приводит к получению не 2,3-, а 3,5- и 3,8- динитропроизводных (см. ниже). Недавно сообщалось³⁸⁸, что подлинный 2,3-динитро-1-нафтиламин имеет т. пл. 233 °С (разл.) и получается в небольшом количестве в качестве побочного продукта, наряду с 3,4-динитро-1-нафтиламином (см. ниже), при нитровании 3-нитро-1-нафтиламина HNO_3 в среде уксусной кислоты в присутствии BF_3 при 65—70 °С. N-Ацетилпроизводное — т. пл. 254 °С (разл.).

2,4-Динитро-1-нафтиламин (т. пл. 242 °С) может быть получен аммонолизом 1-хлор-2,4-динитронафталина в кипящем этиловом спирте (выход 74%)^{157, 158}; нитрованием различных ацилпроизводных α -нафтиламина до динитросоединений (см. А ниже); действием спиртового раствора NH_3 на 2,4-динитронафтол в автоклаве при 190—200 °С (выход 67%)^{159, 160}; обработкой того же соединения мочевиной в кипящем нитробензоле (выход 77%)¹⁶²; из *n*-толуолсульфокислого эфира 2,4-динитро-1-нафтола действием NH_3 (см. Б ниже)¹⁵⁷.

А. N-(*n*-Толлилсульфонил)-1-нафтиламин (25 г) в ледяной уксусной кислоте (70 мл) обрабатывают азотной кислотой (плотность 1,42 г/см³; 15 мл) при 50 °С; температура повышается до 100 °С. N-(*n*-толилсульфонил)-2,4-динитро-1-нафтиламин выделяется при охлаждении (выход 88%)²¹. Он лучше всего гидролизует в свободный амин¹⁶¹ при постепенном прибавлении промытого на фильтре осадка к серной кислоте (плотность 1,84 г/см³; 66 мл) при температуре ниже 20 °С. По истечении 45 мин раствор выливают на лед, выделившийся продукт отфильтровывают и промывают (выход теоретический)¹⁶⁰.

Б. 2,4-Динитро-1-нафтол (32,2 г) растворяют в горячем диэтиланилине (84 г), к образовавшейся при охлаждении этого раствора суспензии прибавляют *n*-толуолсульфохлорид (26,6 г) и полученный раствор энергично перемешивают 10—15 мин. Внезапно образуется кристаллическая масса *n*-толуолсульфокислого эфира 2,4-динитро-1-нафтола, которую обрабатывают этиловым спиртом, фильтруют и промывают этиловым спиртом. Полученный эфир обрабатывают газообразным NH_3 в нитробензоле и растворитель удаляют перегонкой с водяным паром. Можно также растворить эфир (5 г) в диэтиланилине и прибавить концентрированный раствор NH_3 . Часть 2,4-динитро-1-нафтиламина при этом выпадает в осадок, а остальное количество его выделяют путем прибавления HCl .

Оба метода аминирования дают количественные выходы¹⁵⁷.

О диазотировании 2,4-динитро-1-нафтиламина см. стр. 87; диазосоединение в водной среде легко образует 4-нитро-1-диазо-16—317

2-нафтол, но замены 2-нитрогруппы на гидроксил можно избежать (см. стр. 80—81). N-Ацетилпроизводное имеет т. пл. 117 °C; N-бензоил-, т. пл. 252 °C; N-фенилсульфонил-, т. пл. 185—186 °C; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 165—166 °C.

2,6-Динитро-1-нафтиламин (т. пл. 226,6—228,5 °C) получается вместе с 4,6-динитросоединением, но с меньшим выходом, при нитровании ниже 5 °C N-ацетил-6-нитро-1-нафтиламина азотной кислотой с последующим гидролизом ацетильной группы кипящей смесью 50%-ной H_2SO_4 и этилового спирта. При охлаждении первым выделяется 4,6-изомер¹⁵⁶.

3,4-Динитро-1-нафтиламин (т. пл. 205 °C, разл.) является главным продуктом нитрования 3-нитро-1-нафтиламина азотной кислотой в CH_3COOH в присутствии BF_3 при температуре 65—70 °C. Его отделяют от 2,3-динитроизомера дробной кристаллизацией из CH_3COOH ³³⁸. N-Ацетилпроизводное — т. пл. 263 °C (разл.).

3,5- и 3,8-Динитро-1-нафтиламины (т. пл. 225—226 °C и соответственно 179,5—180,5 °C) были получены из N-ацетил-3-нитро-1-нафтиламина нитрованием азотной кислотой (плотность 1,5 г/см³) при температуре от —10 до —6 °C (1 ч 30 мин), с последующим гидролизом кислотой. Солянокислые соли аминов осаждают из бензольного раствора пропусканием сухого хлористого водорода. Смесь содержит около 35% 3,5- и 65% 3,8-изомера. Разделение изомеров основано на растворимости последнего и нерастворимости первого из них в лигронне. 3,5-Соединение затем осаждают водой из раствора его в этиловом спирте, а 3,8-изомер перекристаллизовывают сначала из водного пиридина, а затем из водного ацетона³²⁰. N-Ацетилпроизводные имеют т. пл. 260—262 °C (разл.) и соответственно 206—207 °C.

4,5-Динитро-1-нафтиламин (т. пл. 245—246 °C) получается аммонолизом 4-бром-1,8-динитронафталина¹⁶³ или нитрованием N-ацетил-5-нитро-1-нафтиламина в H_2SO_4 при 0 °C с последующим гидролизом серной кислотой в этиловом спирте¹⁶⁴. N-Ацетилпроизводное имеет т. пл. 245 °C.

4,6-Динитро-1-нафтиламин (т. пл. 178 °C) является основным продуктом, образующимся при нитровании N-ацетил-6-нитро-1-нафтиламина с последующим гидролизом¹⁵⁶ (см. 2,6-динитро-изомер).

4,8-Динитро-1-нафтиламин [т. пл. 193 °C (197 °C)] получен нитрованием N-ацетил-8-нитро-1-нафтиламина с последующим гидролизом продукта реакции 50%-ной H_2SO_4 ¹⁰⁵. Он может быть получен также аммонолизом 4-хлор-1,5-динитронафталина при 160 °C¹⁶⁵. N-Ацетилпроизводное — т. пл. 231 °C; N-бензоил-, т. пл. 224 °C.

1,4-Динитро-2-нафтиламин не выделен. Его N-(*n*-толилсульфонил)-производное (т. пл. 150 °C), получаемое обработкой N-(*n*-толилсульфонил)-4-нитро-2-нафтиламина азотной кислотой в CH_3COOH , можно гидролизовать в амин растворением в концентрированной H_2SO_4 при температуре ниже 10 °C¹⁶⁶.

1,5-Динитро-2-нафтиламин (т. пл. 193 °C) получают нитрованием N-ацетилпроизводных 1-нитро- и 5-нитро-2-нафтиламина. Так, например, N-(*n*-толилсульфонил)-5-нитро-2-нафтиламин (4 г) обрабатывают в CH_3COOH (40 мл) смесью азотной (плотность 1,5 г/см³; 4 мл) и уксусной (4 мл) кислот и полученный продукт, кристаллизующийся при охлаждении, гидролизуют, растворяя в H_2SO_4 (2 г в 6 мл) и выливая раствор в воду^{167, 168}. N-Ацетилпроизводное имеет т. пл. 200—201 °C; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 182 °C.

1,6-Динитро-2-нафтиламин (в литературе указаны т. пл. от 240 °C до 248 °C) получается нитрованием N-ацетил-β-нафтиламина до динитросоединения с последующим гидролизом. Так, например, нитрованием N-ацетил-β-нафтиламина в CH_3COOH до моонитросоединения с последующим удалением менее растворимого 1-нитросоединения (см. выше) получают смесь N-ацетил-6-нитро- и N-ацетил-8-нитро-2-нафтиламинов (4 г). Эту смесь медленно прибавляют к азотной кислоте (плотность 1,5 г/см³; 10 мл) и через 30 мин разбавляют уксусной кислотой (10 мл); 1,8-динитроизомер отфильтровывают, а N-ацетил-1,6-динитро-2-нафтиламин осаждают прибавлением воды. Ацетилпроизводное можно гидролизовать в амин спиртовым раствором HCl ¹⁶⁷. N-Ацетилпроизводное имеет т. пл. 230 °C; N-(*n*-толилсульфонил)-производное — т. пл. 197 °C.

1,7-Динитро-2-нафтиламин (т. пл. 248—249 °C) может быть получен нитрованием N-ацетил-7-нитро-2-нафтиламина с последующим гидролизом¹⁶⁹. N-Ацетилпроизводное плавится при 222 °C.

1,8-Динитро-2-нафтиламин (т. пл. 225—226 °C) получается вместе с 1,6-динитро-2-нафтиламином (см. выше) при нитровании N-ацетил-β-нафтиламинов до динитросоединений с последующим гидролизом (см. 1,6-динитроизомер). 1,8-Динитро-2-нафтиламин был также получен действием спиртового раствора NH_3 на соответствующее 2-хлорпроизводное¹⁷⁰. N-Ацетилпроизводное — т. пл. 237—239 °C; N-(*n*-толилсульфонил)-, т. пл. 221 °C.

4,5-Динитро-2-нафтиламин (т. пл. 232 °C) был получен с 25%-ным выходом при восстановлении одной нитрогруппы в 1,3,8-тринитронафталине с помощью Na_2S и $NaHCO_3$ в кипящем метиловом спирте¹⁷¹ (см. стр. 200). N-Ацетилпроизводное имеет т. пл. 296 °C.

Полинитронафтиламины

Три- и тетранитронафтиламины практического интереса не представляют; они охарактеризованы в табл. 16.

Таблица 16

Температуры плавления полинитронафтиламинов и их производных

Изомер		Т. пл., °C	N-Ацетилпроизводное т. пл., °C	N-(n-Толлилсульфонил)-производное т. пл., °C
NO ₂	NH ₂			
2,3,4	1	220	—	190
2,4,5	1	310 (разл.)	281	206 (разл.)
2,4,6	1	301—304 (разл.)	—	172,5
2,4,8	1	189—190 (разл.)	—	215
1,4,6	2	—	—	194
1,6,8	2	300 (разл.)	239—240	—
2,4,5,7	1	194	—	—
2,4,5,8	1	202	207	—

Сульфирование нафтиламинов

При сульфировании α - и β -нафтиламинов обычно получается смесь соединений, и поэтому большинство нафтиламинсульфокислот получают другими методами. Однако поскольку теоретические основы образования тех или других изомеров при сульфировании нафтиламинов представляют интерес, они кратко излагаются в данной главе.

По-видимому, на протекание процесса сульфирования влияют следующие факторы:

а) активирующее (орто-пара-направляющее) влияние NH_2 -группы и дезактивирующее влияние аммониевой ($-\text{NH}_3^+$) группы;

б) особенности нафталинового ядра (см. главу I), в котором α -положения обычно проявляют большую активность, чем β -положения, а соседние β -положения не обнаруживают в отношении друг друга свойств обычных орто-положений;

в) миграция сульфогруппы (возможно, через стадии гидролиза и повторного сульфирования) из более реакционноспособного в менее реакционноспособное положение (см. главу IV);

г) изомеризация через промежуточное образование сульфаминовой кислоты (N-сульфокислоты).

Следовательно, вопрос о механизме сульфирования сложен и окончательных выводов сделать еще нельзя.

При обработке α -нафтиламина концентрированной серной кислотой при высоких температурах главным продуктом реакции является 1-нафтиламин-4-сульфокислота, но продолжительное нагревание при 130°C приводит к образованию возрастающих количеств 5-, 4,7- и 6-сульфокислот. Действием олеума при низких температурах получается 5-сульфокислота с небольшой примесью 4-сульфокислоты; при 120°C получаются 4,6- и 4,7-дисульфокислоты.

В холодном олеуме α -нафтиламин, по-видимому, находится исключительно в форме сульфата, группа $-\text{NH}_3^+$ дезактивирует кольцо, в котором она находится. Протекание сульфирования только в положение 5, а не 5 и 8 (ср. сульфирование α -нитронафталлина), может являться результатом пространственных затруднений. При более высоких температурах и применении вместо олеума концентрированной серной кислоты некоторое количество α -нафтиламина может существовать в форме свободного амина, который легко сульфруется в положение 4- (пара-); отсутствие в продукте сульфирования 2-сульфокислоты может быть опять-таки вызвано пространственными затруднениями. Возможно, что при сульфировании образуются и какие-либо другие соединения, например нафтилсульфаминовая кислота или катион типа $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})^+$, претерпевающие внутримолекулярную перегруппировку¹⁷². Образование 6-сульфокислоты объясняется, по-видимому, упомянутым выше фактором «в». 1-Нафтиламин-2- и 1-нафтиламин-4-сульфокислоты получают в производстве специальными способами: 4-сульфокислоту — запеканием α -нафтиламинсульфата, а 2-сульфокислоту — из натриевой соли 4-сульфокислоты через промежуточное образование соли α -нафтилсульфаминовой кислоты¹⁷³.

β -Нафтиламин сульфруется концентрированной серной кислотой при 80°C в положении 5 и 8 с одновременным образованием некоторых количеств 6- и 7-сульфокислот. В этих условиях 1-сульфокислота не образуется. Следовательно, свободный нафтиламин, у которого положение 1 наиболее активно, в концентрированной кислоте, по-видимому, отсутствует. Сульфат

амина, содержащий дезактивирующую группу $-\text{NH}_3^+$, должен был бы сульфироваться в другое кольцо, главным образом в относительно активное положение 5- (альфа-) и в меньшей степени в дезактивированное (но тоже альфа-) положение 8. По мере повышения температуры сульфат амина должен был бы сильнее диссоциировать, что должно благоприятствовать замещению в положение 8. В действительности же Грин и Вакил¹⁷⁴ сообщают об уменьшении относительного количества 8-сульфокислоты при продолжительном нагревании выше 80°C; как им

удалось доказать, это объясняется гидролизом сульфокислоты и повторным сульфированием преимущественно в положение 5. При температуре выше 120°C гидролиз ускоряется, но становится заметным замещение в положения 6 и 7. Ниже 80°C температура мало влияет на ход сульфирования и продуктами реакции являются 2-нафтиламин-5- и 2-нафтиламин-8-сульфокислоты, получающиеся в количестве 60% и соответственно 40%; выше 160°C образуются преимущественно 6- и 7-сульфокислоты. При запекании 2-нафтиламинсульфата получается 2-нафтиламин-6-сульфокислота.

Ориентация сульфогрупп при дальнейшем сульфировании нафтиламинсульфокислот происходит в полном соответствии с электронными представлениями.

Реакция Пириа. В 1851 г. Пириа²⁴ обнаружил, что при обработке α -нитронафталина кипящим раствором бисульфита аммония образуется лишь малое количество α -нафтиламина, но много нафтиламинсульфокислот, главным образом нафтионовой кислоты. Аналогично действует и бисульфит натрия. Хантер и Спранг¹⁷⁵, применяя стандартный метод восстановления с последующим подкислением, получили 2% α -нафтиламина, 25% нафтионовой кислоты и 66% 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты. Исследовав таким же образом целый ряд других нитросоединений, они пришли к выводу, что в случае нитросоединений бензольного ряда присутствие в бензольном ядре метильной группы способствует образованию несulfированного амина, тогда как наличие карбоксильной группы, или второй нитрогруппы, или конденсированного кольца (как в соединениях нафталинового ряда) благоприятствует образованию сульфокислот. Если подкисления не производить, то главными продуктами реакции являются соли сульфаминовых (N-сульфо-) кислот. Подробный механизм реакции бисульфитного восстановления α -нитронафталина через стадии образования нитрозо-, гидроксил-, амино- и сульфаминсоединений был предложен Гольдблюмом и Монтона¹⁷⁶ на основании материального баланса образующихся серосодержащих веществ.

Нафтиламинсульфокислоты

Известны следующие методы получения нафтиламинсульфокислот: а) сульфирование нафтиламинов (см. выше); б) нитрование нафталинсульфокислот с последующим восстановлением продукта реакции; в) нагревание соответствующих нафтолсульфокислот с аммиаком и бисульфитом аммония (об ограничениях см. реакцию Бухерера, глава II); г) удаление сульфогруппы (обычно из α -положения) обработкой нафтиламинпо-

лисульфокислоты цинком и едким натром, амальгамой ртути или 75%-ной серной кислотой; д) аминирование галоиднафталинсульфокислот. Для получения 1-нафтиламин-2- и 1-нафтиламин-4-сульфокислот в производственном масштабе применяются специальные методы (см. ниже).

Нафтиламинмоносulfокислоты трудно растворимы в воде; ди- и трисульфокислоты легко растворимы, но их соли, содержащие одну свободную сульфогруппу, менее растворимы. Кислоты и их соли в водном растворе обнаруживают зеленую или голубую флуоресценцию. Диазосоединения нафтиламинмоносulfокислот трудно растворимы в воде.

Некоторые нафтиламинмоносulfокислоты применяются в производстве азокрасителей (см. стр. 112—113). Ди- и трисульфокислоты можно превращать путем щелочного плавления соответственно в аминафтаолмоно- и аминафтаолдисульфокислоты. При этом можно с известной точностью предсказать, которая из сульфогрупп будет замещена (см. стр. 56—57). Сульфогруппы в α -положении могут замещаться водородом (см. выше); если для этой цели применяется амальгама натрия или цинковая пыль с едким натром, то элиминируется предпочтительно сульфогруппы из положения 8. Нафтиламинсульфокислоты превращают в соответствующие нафтолсульфокислоты: а) нагреванием кислых растворов диазосоединений, б) при помощи бисульфитной реакции (см. стр. 45—53) и в) во многих случаях нагреванием исходной кислоты с водой в автоклаве при температуре около 200°C.

Данные о растворимости и константы диссоциации тринадцати известных нафтиламинмоносulfокислот опубликованы Брайсоном¹⁷⁷. Микрофотографические исследования многих технически важных нафтиламинсульфокислот проведены Уитмором и Джебхартом¹⁷⁸, получившими также оптические данные для бензольных производных. Соколов¹⁷⁹ дает величины растворимости в воде шести α -нафтиламинмоносulfокислот и их натриевых солей.

Нафтиламинсульфокислоты нелегко идентифицировать. Изомеры можно разделить (для аналитических целей) при помощи хроматографии на бумаге в системе растворителей, например, *n*-бутиловый спирт — уксусная кислота — вода, 4:1:5³³². Аминогруппу можно заменить хлором по реакции Зандмейера и полученную хлорнафталинсульфокислоту превратить в соответствующий дихлорнафталин нагреванием с PCl₅. Нафтиламинсульфокислоты образуют соли с ариламины только в том случае, если аминогруппа в них предварительно ацилирована. В табл. 17 указаны температуры плавления различных произ-

водных нафтиламинмоносульфокислот в соответствии со следующей схемой:

- I. Ацетиламинафталинсульфокислота, соль с пиридином^{177, 181}.
- II. То же, соль с *n*-толуидином^{177, 180, 181}.
- III. То же, соль с анилином¹⁸⁰.
- IV. То же, соль с *o*-толуидином¹⁸⁰.
- V. Соединение, полученное обработкой нафтиламинсульфокислоты хлористым 2-бензил-2-тиурином (в скобках указано число молей воды, присутствующей в кристаллическом соединении)¹⁸².
- VI. Хлорнафталинсульфамид, полученный диазотированием нафтиламинсульфокислоты, превращением ее по реакции Зандмейера в хлорнафталинсульфокислоту, затем в соответствующий сульфохлорид и обработкой последнего аммиаком¹⁸³.
- VII. *n*-Нитробензилпиридиниевая соль нафтиламинсульфокислоты, полученная обработкой соответствующей серебряной соли *n*-нитробензилбромидом в пиридине при температуре кипения¹⁸⁴.
- VIII. То же, *N*-ацетильное производное¹⁸⁴.
- IX. Диэтиламмониевые соли нафтиламинсульфокислот, полученные кипячением последних с диэтиламином в этиловом спирте в течение 10—30 мин и охлаждением; соли очень хорошо растворимы в воде, но могут быть перекристаллизованы из этилового или изобутилового спирта¹⁸⁵.

Таблица I

Температуры плавления производных нафтиламинмоносульфокислот

Изомер NH ₂ SO ₃ H	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1,2	—	205	—	—	—	—	—	—	—
1,3	189	—	—	—	195,1	187	176	193	221—222
1,4	175	232—233	—	260—261	разл. (20) 179,4 (—)	226	169	159,5	264—265
1,5	197	255	344	259	—	216	—	—	—
1,6	157—158	232	—	—	—	176	—	—	—
1,7	196	—	—	—	300	235	138	85	—
1,8	—	207	273	—	разл. (20)	—	142	—	180
2,1	—	178	—	—	—	—	—	—	—
2,4	185	—	—	—	—	—	—	—	173—174
2,5	—	119	—	—	330	—	218	172	190,5—
2,6	171	243	—	262	разл. (10)	—	разл.	—	192 203
2,7	—	265	—	—	—	—	—	—	209—210
2,8	183	—	—	—	—	—	—	—	—

α -Нафталинсульфаминавая кислота $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NHSO}_3\text{H}$ в свободном состоянии не выделена, но ее соли стойки в щелочном растворе. Они образуются, обычно вместе с другими продуктами, при восстановлении α -нитронафталина, α -нитрозонафталина или α -нафтилгидроксиламина сульфитом или гидросуль-

фитом; при нейтрализации смеси, полученной в результате обработки α -нафтиламина хлорсульфоновой кислотой в CCl_4 или CHCl_3 ¹⁸⁶; при нагревании α -нафтиламина с сульфаминовой кислотой при 100°C¹⁸⁷. Аммониевая и натриевая соли при нагревании превращаются в 1-нафтиламин-2-сульфокислоту, а под действием кислоты (даже уксусной) — в α -нафтиламин и серную кислоту.

β -Нафталинсульфаминавая кислота в свободном состоянии неизвестна. Соли ее получают методами, аналогичными описанным для α -изомера.

2-Аминонафталин-1-сульфокислота, 2-нафтиламин-1-сульфокислота (Тобиас-кислота) может быть получена сульфированием β -нафтиламина ClSO_3H в тетрахлорэтано¹⁸⁸ или SO_3 (не более 1 моль) в том же растворителе¹⁸⁹. Чаще ее получают по реакции Бухерера из 2-нафтол-1-сульфокислоты^{190, 191}. Ниже описан производственный способ получения Тобиас-кислоты, применявшийся на заводе фирмы «И. Г.» в Людвигсгафене¹⁹²:

Жидкую двуокись серы (466 кг) вводят под поверхность 20%-ной аммиачной воды (270 кг 100%-ного NH_3), регенерированной от предыдущей операции, при охлаждении в течение 4 ч (максимальная температура 40°C). Полученный раствор сульфита аммония (плотность 1,21—1,22 г/см³) вместе с дополнительным количеством 20%-ной аммиачной воды (из расчета 530 кг аммиака) переводят в автоклав и туда же загружают 2-нафтол-1-сульфокислоту (35%-ная паста, непосредственно с нутч-филтра; 1730 кг в пересчете на 100%-ную). Если в этой пасте содержится более 50 кг свободной кислоты в пересчете на H_2SO_4 , то берут соответственно большее количество аммиака. Содержимое автоклава нагревают до 150—152°C (8—10 ат) при перемешивании в течение 2,5—3 ч. При давлении выше 8 ат реакция заканчивается за 30 ч, при 7—8 ат — за 36 ч, а при 6—7 ат — за 48 ч. Реакционную массу выдавливают из автоклава за счет остаточного давления при 130—150°C в течение 3 ч в суспензию молотой извести (560 кг) в воде (2670 л), находящуюся в закрытом чане. При этом температура содержимого чана повышается до 70—80°C. Выделяющийся аммиак поглощают в абсорберах водой, которую часто меняют. Температуру реакционной массы медленно повышают с 90°C до 106°C и отгоняют остаток аммиака с паром (из 800 кг взятого аммиака 135 кг вступает в реакцию, 550 кг регенерируется и 115 кг теряется). Реакционную массу охлаждают до 80°C и фильтруют. Осадок промывают водой (500 л); промывные воды (до плотности 1,01 г/см³) присоединяют к маточнику и обрабатывают при 40—42°C соляной кислотой (плотность 1,16 г/см³; 1300 кг), вначале очень медленно. По окончании осаждения в жидкости должно содержаться не менее 0,7% свободного HCl . Суспензию (11 200—11 700 л) фильтруют и продукт промывают водой (3000 л), имеющей температуру 40°C, до полного удаления кислоты. Выход Тобиас-кислоты (70—80%-ная паста) составляет 1640 кг в пересчете на 100%-ную, или 95,5% от теоретического. В полученной Тобиас-кислоте содержится около 3% изомеров (определено титрованием иодом) и 0,3—0,5% β -нафтиламина. Продукт можно сушить (при 70°C) и размалывать.

Было предложено¹⁹³ очищать раствор натриевой или аммониевой соли путем экстрагирования примесей растворителем, например *o*-дихлорбензолом. Тобиас-кислоту можно опреде-

лять количественно сочетанием с диазотированной анилин-2,5-дисульфокислотой, поскольку при сочетании происходит вытеснение сульфогруппы из α -положения и образующуюся H_2SO_4 можно осадить хлористым барием. Присутствующие в качестве примесей изомеры сочетаются без удаления сульфогруппы¹⁹⁴.

По вопросу идентификации 2-нафтиламин-1-сульфокислоты см. табл. 17. Кислота трудно растворима в воде, но ее натриевая соль $NaA \cdot H_2O$ легко растворима. Она диазотируется и применяется в производстве азокрасителей (см. стр. 118). При сульфировании 20%-ным олеумом при 25°C, или 7,5%-ным олеумом при 30—40°C, Тобиас-кислота дает 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоту.

3-Аминонафталин-1-сульфокислота (2-нафтиламин-4-сульфокислота) получается нагреванием 2-нафтол-4-сульфокислоты с NH_3 под давлением¹⁹⁵. Смесь 2-нафтиламин-4-сульфокислоты с 2-нафтиламин-8-сульфокислотой образуется при кипячении 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты с цинковой пылью в разбавленном растворе $NaOH$ в течение 20 ч¹⁹⁶. Кислота $HA \cdot H_2O$ трудно растворима в воде; $NaA \cdot 4H_2O$ довольно трудно растворима в холодной воде; $KA \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Диазосоединение трудно растворимо в воде. Кислота сочетается с диазотированными аминами. При обработке 60%-ным раствором $NaOH$ при 230—280°C происходит расщепление кольца с образованием *о*-толуиловой кислоты¹⁹⁷.

4-Аминонафталин-1-сульфокислота, 1-нафтиламин-4-сульфокислота (нафтионовая кислота) была впервые получена в 1851 г. Пириа²⁴ по реакции, носящей его имя, т. е. путем обработки α -нитронафталина сульфитом аммония в водном этиловом спирте (см. стр. 246). Бисульфит натрия и α -нитронафталин при совместном нагревании дают нафтионовую кислоту наряду с меньшими количествами 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты и α -нафтиламина¹⁷⁶. Нафтионовая кислота образуется, наряду с небольшими количествами α -нафтиламина и α -нафталинсульфаминовой кислоты, при нагревании α -нитронафталина с гидросульфитом натрия и Na_3PO_4 при 60—75°C¹⁹⁸. Она может быть получена из α -нафтиламина: а) сульфированием 1 моль концентрированной H_2SO_4 при 180—200°C¹⁹⁹ или 3—5 моль при 100—130°C (при этом следует избегать продолжительного нагревания, так как оно ведет к образованию 5- и 6-сульфокислот²⁰⁰); б) нагреванием при 200°C с $KHSO_4$ ²⁰¹; в) нагреванием с H_2SO_4 и BF_3 при 75—80°C в течение 1 ч²⁰² или г) путем обработки хлорсульфоновой кислотой²⁰³ в среде концентрированной H_2SO_4 (при этом образуется также некоторое количество 1-нафтиламин-5-сульфокислоты). Нафтионовая кислота образуется так-

же при пропускании углекислого газа²⁰⁴ через кислый сульфат α -нафтиламина при 210°C, но производится она почти всегда нагреванием кислого сульфата в отсутствие воды в вакууме при 180—200°C^{205–207} (описание способа см. ниже). При более глубоком вакууме и большей продолжительности процесса²⁰⁸ выход улучшается*. Нафтионовая кислота была получена: из 4-хлор- и 4-бромнафталин-1-сульфокислот нагреванием с 25%-ным водным раствором аммиака при 200—210°C²⁰⁹; из 4-нитронафталин-1-сульфокислоты восстановлением сернистым аммонием²¹⁰; из 1-нафтол-4-сульфокислоты по реакции Бухерера при 100—150°C¹⁹¹ (см. стр. 45—53); из 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты путем удаления сульфогруппы из положения 8 кипячением с цинковой пылью в разбавленном растворе $NaOH$ ²¹¹, или с помощью амальгамы натрия²¹², или электрохимически²¹³.

Растворы нафтионата натрия, полученные методом запекания, можно очищать путем экстрагирования *о*-дихлорбензолом²¹⁴. Ниже описан способ фирмы «И. Г.»³¹⁵ с применением этого же растворителя в процессе самого запекания:

α -Нафтиламин (1700 кг) растворяют в *о*-дихлорбензоле (плотность 1,3 г/см³; содержание *n*-изомера 40%; 6500 л) и при охлаждении (при температуре ниже 95°C) прибавляют серную кислоту (96%-ную; 1225 кг). После двухчасового перемешивания реакционную массу в течение 4 ч нагревают до 145°C, затем в течение 12 ч до температуры кипения (178—180°C), после чего кипятят ее 7—9 ч. Дихлорбензол (1500 л) и воду (230—240 л) отгоняют в дистилляционной колонне с коксовой насадкой. Сырой плава содержит 89—90% 1-нафтиламин-4-сульфокислоты, 6,5—7,0% α -нафтиламина (растворенного в дихлорбензоле), 4,0—4,5% 2-нафтиламин-6-сульфокислоты и следы 1-нафтиламин-2-сульфокислоты.

Плава выливают в свежую или промывную воду (4000 л), содержащую соду (700 кг), добавляют дихлорбензол, регенерированный во время запекания, щелочную смесь кипятят 4 ч с обратным холодильником и затем оставляют на 9 ч при 90°C. После расслаивания дихлорбензольный слой сливают. Перемешивают с водой (4000 л) при 50°C в течение 3 ч, отделяют от воды и перегоняют при 130°C/80 мм для последующего повторного использования дихлорбензола. Остаток, содержащий нафтиламин (40—50 кг на каждые 1000 кг загрузки, с примесью 25% β -изомера), накапливают и время от времени перерабатывают. Верхний водный слой, полученный в результате промывки дихлорбензола, возвращают, вместе с предгоном в аппарат для разбавления перед выдавливанием в него следующей порции плава.

Водный раствор нафтионата (7500—8000 л) освобождают от дихлорбензола путем перегонки с водяным паром (4—5 ч) и передавливают в раствор А (см. ниже; 8000—9000 л). Полученный в результате этого раствор обрабатывают при 70°C поваренной солью (1875 кг) и охлаждают до 18°C. Если проба покажет полноту высаливания, реакционную массу перекачивают в аппарат для декантации. После осаждения относительно тяжелых игл наф-

* К. Венкатараман (Химия синтетических красителей, т. 1, Госхимиздат, 1956, стр. 221) указывает, что сульфат 1-нафтиламина целесообразно смешивать перед запеканием при 170—180°C с щавелевой кислотой (~3%) во избежание обугливания.—Прим. ред.

тионата верхний слой суспензии, содержащий изомеры (и некоторое количество мелких кристаллов нафтионата), декантируют и фильтруют. Получают пасту, содержащую изомеры. Фильтрат возвращают в аппарат для декантации, перемешивают с находящимся там нафтионатом и снова дают массе отстояться. Эту операцию повторяют 8—10 раз до тех пор, пока декантируемая жидкость не будет прозрачной. В заключение нафтионат перемешивают с 8%-ным раствором поваренной соли, который затем декантируют, повторяя эту операцию 2 или 3 раза (расходуется 6000—7000 л 8%-ного раствора соли), и фильтруют на нутчах. Полученный нафтионат натрия отжимают по возможности досуха и выгружают в бочки.

Раствор А готовят из фильтрата, поступающего с нутч-фильтров путем суспендирования в нем пасты, содержащей изомеры, полученной при фильтровании декантируемой жидкости. Образовавшуюся суспензию разбавляют водой, насыщают поваренной солью при 70°C и фильтруют. Из осадка, накопленного от нескольких операций, периодически выделяют нафтионат — путем растворения при 70°C, высаливания и фильтрования. Фильтраты присоединяют к последующей операции, а осадок перерабатывают, получая из него 2-нафтиламин-6-сульфокислоту (см. ниже).

Декантированную жидкость после фильтрования подкисляют и осадок отфильтровывают. Фильтрат выбрасывают. Осадок время от времени перерабатывают путем превращения в раствор нафтионата натрия, высаливания при 70°C и декантации, проводимой обычным путем. Регенерированный таким образом нафтионат, кристаллизующийся не в виде игл, а в виде листочков, обычно используют в производстве 1-нафтол-4-сульфокислоты. Суммарный выход нафтионата натрия составляет 89,5—90%, считая на загруженный нафтиламин.

При запекании сульфата α -нафтиламина в течение 4 ч при 203°C получается динафтилсульфон с выходом 91,8%³³⁵.

Нафтионовая кислота $\text{HA} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ трудно растворима в воде (в 3225 частях при 20°, в 438 частях при 100°C); натриевая, калиевая, кальциевая и бариевая соли легко растворимы в воде. О производных см. табл. 17, (стр. 248).

Нафтионовая кислота применяется в качестве диазосоставляющей многих азокрасителей, включая конго красный (см. стр. 118). Ее натриевая соль была предложена в качестве неоксичного кровоостанавливающего препарата^{215, 216}.

1-Нафтол-4-сульфокислоту получают нагреванием нафтионовой кислоты с 50%-ным раствором NaOH при 250°C или, лучше, по реакции Бухерера (стр. 52). При нагревании с HNO_3 получается 2,4-динитро-1-нафтол; при бромировании образуется сначала 4-амино-3-бромнафталин-1-сульфокислота, а при повышении температуры — 2,4-дибром-1-нафтиламин.

Нафтионат натрия при температуре 200—250°C превращается в натриевую соль 1-нафтиламин-2-сульфокислоты (см. ниже). При продолжительном нагревании нафтионовой кислоты с концентрированной H_2SO_4 при 130°C образуется сначала 1-нафтиламин-5-, а затем 1-нафтиламин-6-сульфокислота. При сульфировании на холоду 25%-ным олеумом нафтионовая кислота пре-

вращается в 1-нафтиламин-4,6- и 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты.

5-Аминонафталин-1-сульфокислота, 1-нафтиламин-5-сульфокислота (кислота Лорана, или пурпуриновая кислота) получается в малом количестве при нитровании нафталин- α -сульфокислоты и последующем восстановлении образовавшихся при этом 5- и 8-нитропроизводных (см. ниже способ фирмы «И. Г.»); при продолжительном (например, в течение 22 ч) нагревании α -нафтиламина с 5 частями концентрированной H_2SO_4 при 130°C, в процессе которого первоначально образовавшаяся нафтионовая кислота превращается в 5- и 6-моно- и 4,7-дисульфокислоты²¹⁷; при сульфировании хлоргидрата α -нафтиламина на холоду 20—25%-ным олеумом^{200, 218} (с одновременным получением некоторого количества нафтионовой кислоты²¹⁹); при восстановлении 5-нитронафталин-1-сульфокислоты, например порошкообразным железом и $\text{SiH}_3\text{COONH}_2$ ²¹⁷, или сернистым аммонием²²⁰, или электрохимическим путем²²¹; при обработке N-ацетил- α -нафтиламина 20%-ным олеумом с последующим кипячением разбавленной реакционной массы с целью гидролиза ацетильной группы²²² и, наконец, при аминировании 5-хлорнафталин-1-сульфокислоты нагреванием ее натриевой соли с 25%-ным водным раствором NH_3 при 200—210°C²⁰⁹.

По описанному ниже способу фирмы «И. Г.»²²³ 1-нафтиламин-5- и 1-нафтиламин-8-сульфокислоты разделяют методом, основанным на различной кислотности изомеров (при pH 3,7—5,3 большая часть 8-кислоты выделяется в чистом виде, а другой изомер остается в растворе²²⁴):

Нафталин (542 кг) загружают в серную кислоту (96%-ную; 800 кг) при 20°C и после двухчасового перемешивания при 25°C вводят в течение 2 ч дополнительное количество кислоты (490 кг), поддерживая при этом температуру 25—30°C. Приблизительно за 8 ч температура достигает максимума в 50°C, после чего реакционную массу переводят в нитратор, охлаждают и обрабатывают азотной кислотой (плотность 1,41 г/см³, 67,5% HNO_3 ; 392 кг) при 28—30°C в течение 10—12 ч. Нитросульфокислоты переводят в легко растворимые магниевые соли прибавлением нагретой до 60°C суспензии молотого доломита (17% MgO; 550 кг) в промывной воде от предыдущей операции. Спустя 1 ч массу в аппарате нейтрализуют мелом (1200 кг) и фильтруют в горячем состоянии. Промывные воды (1500 л) от промывки железного шлама от предыдущей операции кипятят с порошкообразным железом (550 кг) и серной кислотой (плотность 1,53 г/см³; 30 л). Затем приливают раствор нитросульфокислоты, следя за тем, чтобы кипение при этом не прекращалось. По окончании восстановления (через 3 ч) соли железа осаждают магниевой (30 кг) и отфильтровывают в горячем состоянии. Фильтрат обрабатывают при 90—95°C серной кислотой в количестве, необходимом для достижения pH=4,5; при этом выпадает в осадок чистая (98,8%-ная) 1-нафтиламин-8-сульфокислота; выход 48%. Ее отфильтровывают при 30°C и промывают. Фильтраты подкисляют до кислой реакции по конго красному с целью осаждения 5-сульфокислоты и остатков 8-сульфокислоты.

Полученную техническую 1-нафтиламин-5-сульфокислоту кипятят с магниезой (160 кг), магниевую соль отфильтровывают, растворяют в кипящей воде и обрабатывают серной кислотой (40%-ной). 1-Нафтиламин-5-сульфокислоту отфильтровывают при 75°C. Выход составляет 17% от теоретического, считая на нафталин.

Характеристика производных 1-нафтиламин-5-сульфокислоты дана в табл. 17. Кислота $\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяется приблизительно в 950 частях воды. Ее соли — $\text{BaA}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaA}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{KA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — легко растворимы в воде. Константа диссоциации кислоты $K = 2,4 \times 10^{-4}$ при 25°C.

При сульфировании 1-нафтиламин-5-сульфокислоты 35%-ным олеумом получается 1-нафтиламин-2,5,7-трисульфокислота; при нагревании с концентрированной азотной кислотой — 2,4-динитро-1-нафтол; применяя реакцию Зандмейера или реакцию Бухерера (см. стр. 45—53), из нее можно получить 1-нафтол-5-сульфокислоту; обработка 1-нафтиламин-5-сульфокислоты раствором NaOH при 250°C приводит к получению 1-амино-5-нафтола; при бромировании получается 2,4-дибром-1-нафтиламин-5-сульфокислота и недиазотирующееся соединение; при гидролизе 5%-ной H_2SO_4 при 200°C образуется α -нафтол.

6-Аминонафталин-1-сульфокислота, 2-нафтиламин-5-сульфокислота (кислота Даля) получается с выходом 60% наряду с 2-нафтиламин-8-сульфокислотой (40%) при сульфировании β -нафтиламина концентрированной серной кислотой или олеумом при температуре 20—80°C^{217, 225} (см. А ниже). При применении фтористого бора в качестве водоотнимающего агента количество 5-сульфокислоты в получаемой смеси продуктов составляет: 44% при 20°C, 52% при 50—55°C, 67% при 80°C²⁰². Натриевые соли легко разделяются экстрагированием этиловым спиртом, в котором соль 8-сульфокислоты нерастворима²⁰². 5-Сульфокислота может быть получена с высоким выходом²²⁶ сульфированием 2-нафтиламин-1-сульфокислоты до 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты с последующим гидролизом сульфогруппы в положении 1 (см. Б ниже). 2-Нафтиламин-5-сульфокислоту можно получить также восстановлением соответствующего нитросоединения оловом и HCl ²²⁷; нагреванием 2-нафтиламин-8- или (с образованием других изомеров) 2-нафтиламин-1-сульфокислоты с серной кислотой при 80—120°C¹⁷⁴.

А. Кислоты Даля²³⁸. В сульфуратор предварительно заливают серную кислоту (98%-ную; 1200 л). β -Нафтиламин (1750 кг) загружают пятью равными порциями, чередуя их с загрузками сначала серной кислоты (98%-ной; 2×900 л), а затем олеума (20% SO_3 ; 350+350+450 кг), в течение 24—28 ч при температуре ниже 35°C. Затем температуру повышают до 55°C и поддерживают на этом уровне в течение 12 ч. Полученную вязкую массу сливают в воду (1200 л), поддерживая температуру ниже 70°C, и охлаждают до 35°C. Смесь 2-нафтиламин-5- и 2-нафтиламин-8-сульфокислот отфильтро-

вывают и промывают водой. Выход 95% (о выделении 2-нафтиламин-8-сульфокислоты см. ниже).

Б. 2-Нафтиламин-5-сульфокислота²²⁹. Тобнакс-кислоту (сухую, 980 кг) загружают в смесь серной кислоты (98%-ной; 200 кг) и олеума (24% SO_3 ; 750 кг) и при температуре 25°C прибавляют олеум (65% SO_3 ; 800 кг). После 12-часового перемешивания реакционную смесь выливают в воду (4370 л) или в промывную воду (6100 л) от предыдущей операции. Температуру повышают с 80—90°C до 105—108°C и поддерживают на этом уровне в течение 3 ч, чтобы элиминировать в 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоте сульфогруппу в положении 1. Реакционную массу разбавляют до плотности 1,26 г/см³ (в горячем состоянии) и охлаждают до 25°C (объем 7200—8100 л). Продукт отфильтровывают и отмывают от кислоты водой (300 л); выход 95% от теоретического.

2-Нафтиламин-5-сульфокислота растворяется в 3000 частях холодной воды. Ее натриевая, бариевая и кальциевая соли вполне растворимы в воде. О производных см. в табл. 17. При сплавлении с KOH при 260—270°C получается 6-амино-1-нафтол; сульфирование олеумом на холоду приводит к получению 2-нафтиламин-5,7- и некоторого количества 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислот.

7-Аминонафталин-1-сульфокислота, 2-нафтиламин-8-сульфокислота (кислота Даля I, или Баденская кислота) получается в меньшем количестве наряду с 2-нафтиламин-5-сульфокислотой, образующейся в качестве главного продукта (см. выше), при сульфировании β -нафтиламина олеумом или серной кислотой при температурах от 20°C до 105°C^{174, 230}. Ее можно получить также из 2-нафтол-8-сульфокислоты нагреванием ее натриевой соли с NH_3 при 200—250°C под давлением²³¹ или, удобнее, по реакции Бухерера^{190, 191}; из 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты обработкой амальгамой натрия²¹² или цинковой пылью и разбавленным раствором NaOH (с образованием некоторого количества 2-нафтиламин-4-сульфокислоты)²¹¹; из 7-нитронафталин-1-сульфокислоты восстановлением оловом или SnCl_2 в HCl . На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене ее получали из пасты, содержащей смесь кислот Даля (см. выше А), следующим образом²²⁸:

Пасту размешивают с теплой водой и прибавлением соды (800 кг) доводят до едва заметной кислой реакции на лакмус. Полученный раствор (около 1200 л) обрабатывают поваренной солью (3400 кг) при 75°C. Неочищенную 2-нафтиламин-8-сульфокислоту отфильтровывают при 70°C и промывают насыщенным раствором поваренной соли (3500 л); выход 46%. Для очистки ее растворяют в воде (объем раствора 5800 л), повторно высыпают поваренной солью (500—750 кг), фильтруют при 55—60°C и промывают насыщенным раствором соли (3500 л). Продукт содержит 1—1,5% 2-нафтиламин-5-сульфокислоты; выход по стадии очистки 82%.

2-Нафтиламин-8-сульфокислоту можно очистить в виде натриевой соли путем экстрагирования этиловым спиртом, в кото-

ром она нерастворима. Кислота растворяется в 1700 частях холодной воды или в 200 частях кипящей воды. Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Относительно идентификации см. табл. 17.

При сплавлении 2-нафтиламин-8-сульфонокислоты с едкими щелочами при 260—270°C образуется 7-амино-1-нафтол; сульфирование на холоду 20%-ным олеумом приводит к получению 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты, а нагревание с 3 частями серной кислоты при 160°C в течение 1,5 ч дает смесь 2-нафтиламин-6- и 2-нафтиламин-7-сульфониклот; при нитровании нитросмесью получается смесь 5-нитро-, 6-нитро- и 4-нитро-2-нафтиламин-8-сульфониклот (выходы соответственно 30, 30 и 25%)³³³. 2-Нафтиламин-8-сульфониклота с диазосоединениями не сочетается, а образует с ними диазоаминосоединения. По реакции Бухерера из 2-нафтиламин-8-сульфониклота можно получить 2-нафтол-8-сульфониклота.

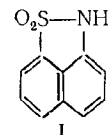
8-Аминонафталин-1-сульфониклота, 1-нафтиламин-8-сульфониклота (*пери-кислота*, или *кислота Шеллконфа*) получается восстановлением 8-нитронафталин-1-сульфониклота, например железом и CH_3COOH ²¹⁷, и гидролизом 1,8-сульфата 1-нафтиламин-2,4,8-трисульфокислоты 20%-ной HCl при 140—150°C²³². В производстве ее всегда получают методом Шеллконфа, т. е. нитрованием нафталин- α -сульфониклота и последующим восстановлением полученной при этом смеси 8- и 5-нитросоединений²³³, например железом и H_2SO_4 . Способ фирмы «И. Г.», по которому *пери-кислоту* осаждают из смеси в чистом виде при $pH=4,5$, уже был описан выше (см. 5-аминонафталин-1-сульфониклота). Небольшие количества *пери-кислоты* получают в производстве 1-нафтиламин-6- и 1-нафтиламин-7-сульфониклот (см. ниже), выделяя ее следующим образом²³⁴:

Фильтрат (7000 л) после выделения магнелийной соли 1-нафтиламин-6-сульфониклота (β -кислоты Клеве) обрабатывают при 40—45°C серной кислотой (плотность 1,71 г/см³), которую берут в количестве 8% по весу от пересчитанного на NaNO_2 содержания аминов в фильтрате. Реакционную массу охлаждают в течение 24 ч и выпавшую в осадок *пери-кислоту* отфильтровывают.

Кислота $\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворима в 4800 частях воды при 21°C или в 238 частях кипящей воды. Ее соли значительно хуже растворимы, чем соли 1-нафтиламин-5-сульфониклота. Натриевая соль растворима в 885 частях воды при 24°C и в 375 частях при 100°C. Кислота имеет $K=1,02 \times 10^{-5}$ при 25°C. Характеристику производных см. в табл. 17. Анирид (т. пл. 143,5—144,5°C) получен восстановлением соответствующего нитросоединения.

При сплавлении с едкой щелочью при 200°C соли *пери-кислоты* превращаются в 8-амино-1-нафтол; при нагревании с

9%-ным раствором NaOH при 220—260°C получается 1,8-диоксинафталин; дегидратация действием POCl_3 дает нафтсульфам (см. ниже); 40%-ный олеум превращает 1-нафтиламин-8-сульфониклота в сульфам 1-нафтиламин-2,4,8-трисульфокислоты. Сульфирование с введением одной сульфогруппы без дегидратации может быть осуществлено холодным 10%-ным олеумом, при этом получается 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислота. В концентрированной H_2SO_4 при 75—80°C *пери-кислота* медленно изомеризуется в нафтионовую²³⁵. *Пери-кислота* сочетается с диазотированными аминами, образуя азокрасители, но чаще для этой цели применяются ее *N*-арилпроизводные (см. ниже). Сульфам 1-нафтиламин-8-сульфониклота, 1,8-нафтсульфам (1)



имеет т. пл. 177—178°C. Его можно получить из 1-нафтиламин-8-сульфониклота дегидратацией с помощью POCl_3 при 130°C³⁴¹. Гетероциклическое кольцо очень устойчиво к гидролизу и не расщепляется при кипячении с едким натром. При нитровании нафтсульфата получается 2,4-динитропроизводное.

8-Фениламинонафталин-1-сульфониклота (*фенил-пери-кислота*) и **8-(*n*-толиламино)-нафталин-1-сульфониклота** (*толил-пери-кислота*) применяются в качестве азосоставляющих в производстве некоторых важных моноазокрасителей. Их получают из *пери-кислоты* и избытка анилина или *n*-толуидина в присутствии хлоргидрата амина совместным нагреванием при температуре около 170°C²³⁶. Реакцию можно вести и в отсутствие соли амина²³⁷. Реакционную массу подщелачивают и избыток амина удаляют перегонкой или экстрагированием амилловым спиртом или этилацетатом²³⁸. Продукт выделяют подкислением или высаливанием. Образовавшиеся в процессе реакции смолы можно удалить прибавлением магнелий и гидросульфита в конце отгонки избытка амина²³⁹.

1-Аминонафталин-2-сульфониклота, 1-нафтиламин-2-сульфониклота (*о-нафтионовая кислота*) была получена из α -нафтиламина нагреванием с сульфаминовой кислотой при 180—185°C^{186, 240} или с аминсульфониклотами, например сульфаниловой²⁴² или нафтионовой²⁴³, при 170—190°C. Натриевая соль 1-нафтиламин-2-сульфониклота получается при нагревании α -нафталинсульфаминовой кислоты (натриевой соли) в токе CO_2 при 185—190°C²⁴⁴, а также при нагревании сухого нафтионата

натрия в токе CO_2 при 200—250 °С, но из-за плохого распределения тепла в массе выход ее не высок²⁴⁵. В противоположность этому при нагревании нафтионата натрия в кипящем нафталине выход почти количественный^{246, 247}; значительно позднее в качестве среды для проведения этой реакции был предложен кипящий хинолин¹⁷³. Считают, что термическая перегруппировка нафтионата натрия протекает через промежуточное образование α -нафталинсульфаминовой кислоты¹⁷³. Образование из нафтионовой кислоты и α -нафтиламина (в кислой среде) происходит путем присоединения протона к связанному с серой атому углерода, в результате чего получается соединение хиноидной структуры³³⁵, которое затем сульфuriрует молекулу амина¹.

Усовершенствованием способа запекания нафтионата является применение растворителя, например хлорбензола, который можно в процессе нагревания отгонять, удаляя таким образом воду²⁴⁸, или проведение процесса в присутствии щелочного соединения, например Na_2CO_3 , которое, нейтрализуя образующиеся бисульфит и SO_2 , предотвращает дальнейшее разложение *о*-нафтионовой кислоты²⁴⁹.

На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене применялся способ сухого запекания, и продукт очищался превращением в труднорастворимую кальциевую соль²²⁸:

Нафтионат натрия (522 кг) нагревают в аппарате для запекания (емкостью 16 000 л) при 204 °С в течение 8 ч в вакууме. Продукты из 2 операций загружают в воду (5000 л) и прибавляют соду (5 кг); раствор медленно нагревают до 80 °С, выдерживают при этой температуре 10 ч, высаливают поваренной солью (250 кг), охлаждают и фильтруют. Промытую пасту (1500 кг) растворяют в воде (9000 л) при 100 °С и приливают известковое молоко (450 л, в которых содержится 100 кг CaO). Смесь кипятят 2 ч и фильтруют. К фильтрату прибавляют соду (70 кг) и уголь (100 кг). Затем снова фильтруют и фильтрат обрабатывают поваренной солью (50 кг). Продукт отфильтровывают при 18 °С. Остальное количество продукта получают из известкового шлама. Суммарный выход 59% от теоретического.

1-Нафтиламин-2-сульфокислота трудно растворима в воде (0,41 г и 3,10 г в 100 г соответственно при 20 °С и 100 °С). Кальциевая, бариевая и калиевая соли трудно растворимы в холодной воде. Натриевая соль растворяется в 60 частях холодной или 10 частях кипящей воды. *n*-Толуидиновая соль *N*-ацетилпроизводного имеет т. пл. 205 °С.

4-Аминонафталин-2-сульфокислота (1-нафтиламин-3-сульфокислота) может быть получена: из 4-нитронафталин-2-сульфокислоты восстановлением сульфатом закисного железа²⁵⁰ и

из 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты — восстановлением Na/Hg ^{212, 251}, гидролизом 75%-ной H_2SO_4 ²⁵², обработкой цинковой пылью в разбавленном растворе NaOH ²⁵³ (например, при нагревании в течение 22 ч с обратным холодильником; выход 81—87%)²⁵⁴ или электролизом щелочного раствора²⁵⁵. На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ²²⁸ получения 1-нафтиламин-3-сульфокислоты:

1-Нафтиламин-3,8-дисульфокислоту (722 кг в пересчете на 100%-ную) растворяют в воде (7500 л), содержащей едкий натр в количестве, достаточном для создания щелочной реакции. Раствор перекачивают насосом при температуре 40—45 °С через аппарат с мешалкой, где он взаимодействует с амальгамой натрия (0,2% Na), вводимой непрерывно из специальной камеры. Восстановление считается законченным, когда титр раствора по иоду перестает увеличиваться. Реакционную жидкость непосредственно используют для получения 1-нафтол-3-сульфокислоты (см. ниже).

Кислота трудно растворима в воде, но ее соли легко растворимы. Об идентификации см. табл. 17 (стр. 248).

1-Нафтиламин-3-сульфокислота сульфuriруется 20%-ным олеумом на холоду, образуя 1-нафтиламин-3,5-дисульфокислоту; при нагревании с водой под давлением получается 1-нафтол-3-сульфокислота; при нагревании с 60%-ным раствором NaOH при 250—280 °С образуется *о*-толуиловая кислота²⁵⁶, а при сплавлении с KOH — 4-амино-2-нафтол; при нагревании с NH_3 и NH_4Cl при 160—180 °С она превращается в 1,3-нафтилендиамин.

5-Аминонафталин-2-сульфокислота, 1-нафтиламин-6-сульфокислота (1,6-кислота Клеве) получается в качестве главного продукта, наряду с некоторым количеством 1-нафтиламин-5-сульфокислоты и 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты, при нагревании α -нафтиламина с 5 частями концентрированной H_2SO_4 в течение 22 ч при 125—130 °С²⁵⁷. В промышленности ее получают из нафталина сульфированием на β -сульфокислоту, нитрованием, в результате которого образуется смесь 5-нитро- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот, и последующим восстановлением^{217, 258}. По описанному ниже способу фирмы «И. Г.»²³⁴ нафталин сульфuriруют и полученный продукт нитруют; β -сульфокислота дает при этом приблизительно равные количества 5-нитро- и 8-нитропроизводных, тогда как присутствующая в малом количестве α -сульфокислота превращается в 8-нитронафталин-1-сульфокислоту; полученную смесь восстанавливают железом в очень разбавленной H_2SO_4 ; 1-нафтиламин-6-сульфокислоту выделяют в виде труднорастворимой магниевой соли; 1-нафтиламин-8-сульфокислоту осаждают из фильтрата частичным подкислением, а 1-нафтиламин-7-сульфокислоту (см. ниже) — дальнейшим прибавлением H_2SO_4 . Другой метод разделения, основанный на высаливании трудно растворимой натриевой соли 1,7-кислоты Клеве, описан Фирц-Давидом и Бланже²⁵⁹.

* Е. А. Шиллов с сотр. [ДАН СССР, 92, 93 (1953)] провел реакцию перегруппировки нафтионата натрия в соль 1,2-нафтиламинсульфокислоты в присутствии сульфата натрия, содержащего радиоактивную серу. Изомеризация проходит без обмена серы.—Прим. ред.

Серную кислоту (96%-ную, 590 кг) приливают к расплавленному нафталину (600 кг) при начальной температуре 85 °С в течение 40 мин. Температуру повышают до 160 °С и поддерживают на этом уровне 1 ч. β-Сульфомассу выливают при температуре 120 °С в смесь серной кислоты (96%-ной; 780 кг) и воды (10 л) и полученную массу охлаждают. Затем при температуре 34 °С в течение 15 ч приливают азотную кислоту (плотность 1,41 г/см³; 67,5%-ная; 420 кг). После прибавления около половины указанного количества азотной кислоты вводят серную кислоту (90%-ную; 50 кг). Полученную реакционную смесь перекачивают в суспензию доломита (20% MgO; 1000 кг) в промывной воде от предыдущей операции (4800 л), нейтрализуют мелом и фильтруют. Фильтрат (6000 л) обрабатывают серной кислотой (плотность 1,38 г/см³; 30 кг) и порошкообразным железом (600 кг) при температуре кипения. Затем прибавляют магнизию и железный шлак отфильтровывают. Продукты двух операций восстановления объединяют и упаривают до объема 8000 л и при температуре 23 °С отфильтровывают выпавшую в осадок магниевую соль 1-нафтиламин-6-сульфокислоты, которую промывают раствором сульфата магния (10 кг в 50 л воды). Выход 34%, считая на нафталин. Из фильтрата выделяют 1-нафтиламин-7- и 1-нафтиламин-8-сульфокислоты (см. ниже). Продукт, накопленный от 6 операций, очищают путем растворения в воде, фильтрования, нагревания фильтрата, подкисления, фильтрования в горячем состоянии и промывки полученного осадка горячей водой. Выход 25%, считая на нафталин.

Кислота $\text{HA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ очень трудно растворима (0,1%) в холодной воде. Ее натриевая, калиевая и кальциевая соли легко, а бариевая соль трудно растворимы в воде. Относительно идентификации см. табл. 17. При нагревании 1-нафтиламин-6-сульфокислоты с едкими щелочами образуются 5-амино-2-нафтол и 1,6-диоксинафталин. Сульфирование 10%-ным олеумом дает 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоту. 1-Нафтиламин-6-сульфокислота имеет большое значение в качестве средней азосоставляющей азокрасителей (см. стр. 118). Для этой цели часто применяют смесь кислот Клеве, так как красители, в частности черные полиазокрасители, получают при этом более концентрированными²⁵⁹. Присутствие пери-кислоты можно обнаружить диазотированием и нагреванием, при котором выпадает в осадок нерастворимый нафтсульфон²⁵⁹.

6-Аминонафталин-2-сульфокислота, 2-нафтиламин-6-сульфокислота (кислота Брэннера) получается наряду с равным количеством 2-нафтиламин-7-сульфокислоты при нагревании β-нафтиламина или его 5- или 8-сульфокислот с 3 частями H_2SO_4 при 170 °С в течение 2 ч^{219, 260, 261}. Она образуется в качестве главного продукта при нагревании β-нафтиламина с 3 частями KHSO_4 при 230 °С²⁰¹ или при запекании кислого сульфата амина при 200—210 °С в течение 2 ч²⁶². 2-Нафтиламин-6-сульфокислота получается наряду с другими продуктами при нагревании 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты с 100%-ной серной кислотой при 130 °С²²⁶. На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене основное количество 2-нафтиламин-6-сульфокислоты получали нагреванием 2-нафтол-6-сульфокислоты с NH_3 и сульфитом аммония^{190, 191, 263}

(ср. со способом получения 2-нафтиламин-1-сульфокислоты), но одновременно с этим небольшие количества ее выделяли в производстве нафтиновой кислоты²²⁸, где она образуется за счет небольшой примеси β-нафтиламина в α-изомере.

2000 кг пасты кислоты Брэннера, полученной в процессе производства приблизительно 100 т нафтиновой кислоты, разбавляют горячей водой (5000 л), подкисляют концентрированной HCl (500 л) до кислой реакции по конго, затем прибавляют известковое молоко до щелочной реакции, разбавляют горячей водой до объема 12 000 л, фильтруют при 95 °С, охлаждают до 18 °С и выкристаллизовавшийся продукт отфильтровывают. Пасту с фильтра, накопленную от трех таких операций, нагревают с водой (6000 л) до кипения и прибавлением HCl (300 л) осаждают кислоту Брэннера, которую затем отфильтровывают при 70 °С и промывают горячей водой. Выход 2000 кг пасты: количество содержащейся в ней кислоты эквивалентно 200 кг нитрита натрия.

Кислота Брэннера и ее соли значительно хуже растворимы в воде, чем 7-сульфокислота и ее соответствующие соединения, которые поэтому можно легко отделить. Кислота растворяется в 7000 частях холодной или 630 частях горячей воды; натриевая соль растворима в 40 частях холодной воды. О их идентификации см. табл. 17. Кислота Брэннера применяется в производстве азокрасителей (см. стр. 118). Она сульфировается 20%-ным олеумом при 20 °С с образованием 2-нафтиламин-1,6- и некоторого количества 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты.

7-Аминонафталин-2-сульфокислота, 2-нафтиламин-7-сульфокислота (амино-Ф-кислота) получается наряду с 2-нафтиламин-6-сульфокислотой в соотношении примерно 1:1 (см. выше) при нагревании β-нафтиламина с серной кислотой при 170 °С. Изомеры можно разделить в виде натриевых, медных или свинцовых солей, которые в случае 6-кислоты значительно хуже растворимы. 2-Нафтиламин-7-сульфокислоту можно получить из β-нафтиламина путем превращения его в 1-хлор-2-нафтиламин и сульфирования 2%-ным олеумом при 160 °С до 7-сульфокислоты с последующим удалением атома хлора обработкой Na/Hg ²⁶⁴, а также из 2-нафтол-7-сульфокислоты нагреванием с NH_3 и сульфитом аммония¹⁹⁰. На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене 2-нафтиламин-7-сульфокислоту получали в небольшом количестве при производстве 1-нафтиламин-6- и 1-нафтиламин-7-сульфокислот (см. выше); она выпадает в осадок вместе с первой из них в виде труднорастворимой магниевой соли. При последующей очистке 1-нафтиламин-6-сульфокислоты она остается в осадке, который смешивают с магниезией и горячей водой и отфильтровывают, а затем обрабатывают содой при температуре кипения. Таким образом получается натриевая соль 2-нафтиламин-7-сульфокислоты, кристаллизующаяся при

охлаждении. Ее отфильтровывают и промывают раствором поваренной соли; выход 0,5%, считая на нафталин²²⁸.

Амино-Ф-кислота растворяется в 5040 частях воды при 20°C или в 350 частях при 100°C. Натриевая соль растворима в 70 частях, бариевая соль в 400 частях холодной воды. Об идентификации см. табл. 17. При нагревании с 50%-ным раствором NaOH 2-нафтиламин-7-сульфокислота превращается в 7-амино-2-нафтол. Сульфирование ее олеумом на холоду дает смесь 2-нафтиламин-1,7-, 2-нафтиламин-4,7- и 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислот.

8-Аминонафталин-2-сульфокислота, 1-нафтиламин-7-сульфокислота (1,7-кислота Клеве) получается при гидролизе 1-нафтиламин-2,7-дисульфокислоты 80%-ной H_2SO_4 ²⁶⁵ или при нагревании 1-нафтол-7-сульфокислоты с NH_3 и бисульфитом аммония¹⁹¹. В промышленном масштабе ее получают нитрованием нафталин-β-сульфокислоты с последующим восстановлением нитрогруппы. По способу фирмы «И. Г.»²³⁴ фильтраты, полученные после выделения 1-нафтиламин-6- и 1-нафтиламин-8-сульфокислот (см. выше), подкисляют до кислой реакции по конго; выпавшую при этом 1-нафтиламин-7-сульфокислоту отфильтровывают и промывают сначала горячей, а затем холодной водой; выход 34%, считая на нафталин. Для очистки кислоту превращают в натриевую соль путем прибавления соды. Раствор натриевой соли охлаждают, продукт отфильтровывают и промывают раствором поваренной соли; выход 29%, считая на нафталин.

Кислота растворима в 220 частях воды при 25°C. Кальциевая, калиевая и натриевая соли ее легко растворяются в воде, но бариевая соль трудно растворима. Идентификацию см. в табл. 17. Под действием 60%-ного раствора NaOH при 250°C 1-нафтиламин-7-сульфокислота превращается в 8-амино-2-нафтол; олеумом при 50°C она сульфировается до 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты.

4-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота (1-нафтиламин-2,4-дисульфокислота) образуется при нагревании α-нитронафталина с бисульфитом натрия (реакция Пириа; см. стр. 246); ее получают путем обработки 1-нафтиламин-2,4,6-трисульфокислоты амальгамой натрия²¹². Диазосоединение под действием разбавленной HNO_3 превращается в 2,4-динитро-1-нафтол, а при обработке гипохлоритом в присутствии $NaHCO_3$ окисляется в 1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоту²⁶⁶.

5-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота (1-нафтиламин-5,7-дисульфокислота) может быть получена сульфированием N-ацетил-1-нафтиламин-5-сульфокислоты 30%-ным олеумом (8 частей) при 20—30°C с последующим гидролизом ацетильной группы кипячением разбавленной реакционной массы²⁶⁷. На за-

воде фирмы «И. Г.» в Леверкузене 1-нафтиламин-5-сульфокислоту сульфировали до 2,5,7-трисульфокислоты, а затем удаляли 2-сульфогруппу путем гидролиза кислотой²²⁸:

1-Нафтиламин-5-сульфокислоту (290 кг в пересчете на 100%-ную) загружают в смесь серной кислоты (100%-ной; 900 кг) и олеума (20% SO_3 ; 1800 кг) при 20°C. Затем прибавляют олеум (65% SO_3 ; 840 кг), поддерживая температуру ниже 40°C, и загружают новую порцию 1-нафтиламин-5-сульфокислоты (290 кг). Затем снова, при температуре ниже 40°C, прибавляют олеум (65% SO_3 ; 840 кг) и нагревают 4 ч при 120°C. Реакционную массу осторожно перекачивают в воду (7000 л) и в таком разбавленном состоянии нагревают 10 ч при 130°C, после чего охлаждают и фильтруют при 25°C. Пасту промывают раствором соли (плотность 1,19 г/см³) и очищают прибавлением извести и фильтрованием. Содержащуюся в фильтрате 1-нафтиламин-5,7-дисульфокислоту переводят в натриевую соль (20%-ный раствор) и используют непосредственно для щелочной плавки с целью получения 5-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты.

Кислота и ее натриевая соль легко растворимы в воде. Сплавлением с 75%-ным NaOH при 170—180°C получается 5-амино-1-нафтол-3-сульфокислота. При сульфировании 40%-ным олеумом при 120—130°C образуется 1-нафтиламин-2,5,7-трисульфокислота.

6-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота, 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислота (амино-И-кислота) образуется, наряду с малым количеством 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты, при сульфировании 2-нафтиламин-5-сульфокислоты 20%-ным олеумом при комнатной температуре²⁶⁸ и, наряду с некоторым количеством 2-нафтиламин-1,7 и 2-нафтиламин-4,7-дисульфокислот, — при обработке 2-нафтиламин-7-сульфокислоты 4 частями 25%-ного олеума при охлаждении²⁶⁹. Она образуется также при длительном кипячении 2-нафтиламин-1,5,7-трисульфокислоты с разбавленной кислотой²⁷⁰. Технический метод получения амино-И-кислоты основан на исчерпывающем сульфировании β-нафтиламина до смеси 6,8-ди- и 1,5,7-трисульфокислот; после отделения дисульфокислоты удаляют гидролизом 1-сульфогруппу в 1,5,7-трисульфокислоте. Соответствующая лабораторная методика получения амино-И-кислоты описана Фирц-Давидом²⁷¹; изложенный ниже способ применялся на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене²⁷²:

β-Нафтиламин (300 кг) загружают в олеум (20% SO_3 ; 800 л) и прибавляют еще олеума (20% SO_3 ; 800 л). После этого олеум (65% SO_3 ; 4600 кг) и β-нафтиламин загружают поочередно, порциями. Общее количество амина составляет 1600 кг и загрузка длится 24 ч при 30—35°C. Реакционную массу нагревают 1 ч при 70°C и 15 ч при 95°C, после чего ее медленно выливают в смесь (12 600 л) воды и промывных вод от предыдущей операции (см. ниже, 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота) при температуре ниже 35°C в течение 8 ч. Полученной суспензии дают отстояться в течение 3—5 ч при 20°C и отфильтровывают 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоту (см. далее). Фильтраты от двух операций разбавляют водой (15 000—16 000 л) до плотности

1,300 г/см³, нагревают при 105 °С в течение 3 ч и охлаждают до 18 °С. Выпавшую в осадок 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоту отфильтровывают и промывают смесью серной кислоты и раствора сульфата натрия. Пасту размешивают с известью и водой при 70 °С и прибавляют сульфат натрия, чтобы получить динатриевую соль. Сульфат кальция отфильтровывают и промывают горячей водой. Промывные воды используют при приготовлении кислого раствора сульфата натрия для промывки (см. выше) следующей порции продукта. Раствор натриевой соли 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты осветляют прибавлением небольшого количества NaOH. Отстоявшийся раствор по мере надобности сифонируют и направляют на щелочное плавление с целью получения И-кислоты. Выход 30,5% от теоретического.

2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислоту можно определять количественно в присутствии 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты титрованием гипобромитом натрия в среде HCl. Первая из них при этом взаимодействует с 1 моль Br₂, а вторая не изменяется. Диазотированный л-нитроанилин дает с первой окрашенное в красный цвет азосоединение, тогда как при взаимодействии его со второй кислотой образуется желтое диазоаминосоединение²⁷³.

Кислота и ее средние соли со щелочными металлами очень хорошо растворимы в воде, кислые же соли, особенно кислая калиевая соль, трудно растворимы на холоду. Амино-И-кислоту можно идентифицировать в виде соли с диэтиламино (т. пл. 302—303 °С, разл.), а также превращением в 6-хлорнафталин-1,3-дисульфанилид (т. пл. 206 °С).

Натриевая соль производится в больших количествах для последующего превращения ее путем щелочного плавления в 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислоту (И-кислоту); 2-нафтол-5,7-дисульфокислоту можно получить из нее по реакции Бухерера; обработка амальгамой натрия Na—Hg дает 2-нафтиламин-7-сульфокислоту.

7-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота, 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислота (амино-Г-кислота) образуется в результате длительного (несколько месяцев) воздействия 20%-ного олеума на 2-нафтиламин-8-сульфокислоту при стоянии при температуре ниже 20 °С²³⁸. Один из технических методов получения амино-Г-кислоты (см. выше, получение 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты) заключается в сульфировании β-нафтиламина олеумом с последующим разбавлением реакционной массы, при котором амино-Г-кислота выделяется, а 2-нафтиламин-1,5,7-трисульфокислота остается в растворе. Амино-Г-кислоту отфильтровывают и очищают следующим образом²⁷²:

Пасту неочищенной амино-Г-кислоты перемешивают с фильтратом (2000 л) от предыдущей операции (см. фильтрат А) и отфильтровывают. Фильтрат применяют для разбавления сульфомассы от следующей операции сульфирования (см. выше, 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислота), а отделенную пасту промывают сначала второй промывной водой от предыдущей операции (при этом получается фильтрат А), а затем раствором чистой амино-Г-

кислоты. Пасту загружают в разбавленный раствор NaOH (900 кг) при 70 °С и добавляют еще NaOH до полного растворения пасты. На следующий день прозрачный раствор (в 100 мл содержится количество продукта, эквивалентное 14—15 г NaNO₂) сифонируют и подают на плавку (более концентрированный раствор отстает слишком медленно). Выход 48,5% от теоретического, считая на β-нафтиламин.

Амино-Г-кислоту получают также из 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты реакцией с бисульфитом. Этот способ применялся на заводе фирмы «И. Г.» в Лёверкузене³¹⁷:

2-Нафтол-6,8-дисульфокислоту (паста калиевой соли; 4200 кг, что соответствует 550 кг NaNO₂) перемешивают с раствором регенерированного аммиака в автоклаве емкостью 6000 л. Автоклав герметизируют и вводят сначала безводный аммиак до общего количества 480 кг, считая на 100%-ный, а затем SO₂ (85 кг). Содержимое автоклава (5600—5700 л) нагревают до 185 °С в течение 12—15 ч и выдерживают при этой температуре 16—18 ч до завершения аминирования. Отбирают две пробы и после удаления из них SO₂ и NH₃ одну из проб диазотируют, а другую сочетают с диазотированным м-нитроанилином в содово-щелочной среде; результат первого титрования должен быть близок к теоретическому, а расход диазосоединения на второе титрование должен быть незначителен. При температуре 180—185 °С в автоклав подают насосом раствор NaOH (50%-ный; 50 кг) и после перемешивания спускают давление, улавливая NH₃ водой в абсорберах. Последние следы NH₃ отгоняют с водяным паром. Реакционную смесь, имеющую объем 3600 л, упаривают до 2500 л и направляют на плавку для получения из нее 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты (см. ниже). Выход 97—98% от теоретического.

2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота H₂A·4H₂O растворяется в 11 частях воды при 20 °С; средние соли ее со щелочными металлами при 20 °С легко растворимы, а кислые трудно растворимы (насыщенный раствор KHA·2H₂O имеет концентрацию 2,5%, а NaHA·4H₂C—7,5%). Кислота может быть идентифицирована в форме соли с диэтиламино (т. пл. 273—275 °С, разл.)¹⁸⁵, или путем превращения в 7-хлорнафталин-1,3-дисульфанилид (т. пл. 192 °С)¹⁸³.

2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота применяется в качестве диазосоставляющей для азокрасителей (стр. 118), но с диазосоединениями не сочетается. При сульфировании ее 40%-ным олеумом при 120—130 °С получается 2-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота; при нагревании с 75%-ным NaOH при 230—250 °С получается 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислота; продолжительная щелочная плавка при 260—320 °С приводит к образованию 5-окси-о-толуиловой кислоты²⁷⁴.

8-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота (1-нафтиламин-6,8-дисульфокислота) получают кипячением 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты с 75%-ной H₂SO₄²⁷⁵ и сульфированием N-ацетил-1-нафтиламин-8-сульфокислоты 25%-ным олеумом на холоду с последующим кипячением разбавленной сульфомассы для удаления ацетильной группы²⁷⁶. При втором способе менее раство-

римую натриевую соль 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты выделяют путем нейтрализации концентрированного раствора, после чего прибавляют кислоты для осаждения моноватриевой соли 1-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты. При нагревании с 50%-ным раствором КОН при 180—200 °С получается 8-амино-1-нафтол-3-сульфокислота. Диазотированием и элиминированием диазогруппы получают нафталин-1,3-дисульфокислоту (см. выше).

5-Аминонафталин-1,4-дисульфокислота (1-нафтиламин-5,8-дисульфокислота) получается восстановлением 5-нитронафталин-1,4-дисульфокислоты в кислой среде²⁷⁷. Кислота и ее кислая натриевая соль трудно растворимы в холодной воде. При нагревании кислоты с 75%-ным КОН при 150—160 °С получается 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислота, а с 60%-ным NaOH при 250 °С — 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислота.

2-Аминонафталин-1,5-дисульфокислота (2-нафтиламин-1,5-дисульфокислота) получается с высоким выходом при сульфировании 2-нафтиламин-1-сульфокислоты 20%-ным олеумом при 25 °С²⁷⁸ или 7,5%-ным олеумом при 30—40 °С²²⁶. Она производится этим способом как полупродукт для синтеза 2-нафтиламин-5-сульфокислоты (см. выше). 2-Аминонафталин-1,5-дисульфокислота образуется в малом количестве (наряду с 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислотой, являющейся главным продуктом) при аналогичном сульфировании 2-нафтиламин-5-сульфокислоты²⁶⁸. Полученное из нее диазосоединение в присутствии соды или щелочного раствора гипохлорита легко образует 2-диазо-1-нафтол-5-сульфокислоту. При щелочном плавлении при 220 °С она превращается в 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоту. Сульфогруппу в положении 1, и даже в положении 5, можно элиминировать нагреванием с серной кислотой, но при температуре выше 100 °С происходит постепенно прогрессирующая изомеризация в 2-нафтиламин-6- и 2-нафтиламин-7-сульфокислоты. 2-Нафтиламин-1,5-дисульфокислота сульфировается 40%-ным олеумом при 100 °С с образованием 2-нафтиламин-1,5,7-трисульфокислоты.

3-Аминонафталин-1,5-дисульфокислота, 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота (Ц-кислота) получается путем восстановления 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты (см. ниже). Ее получают с малым выходом, наряду с другими изомерами, из нафталина следующим путем²⁷⁹:

Нафталин (384 г) прибавляют к H₂SO₄ (100%-ной; 900 г) при перемешивании при температуре 5 °С, а затем вводят олеум (64% SO₃; 900 г), поддерживая температуру ниже 30 °С. Сульфирование проводится в течение 8 ч при 40 °С, после чего к сульфомассе прибавляют воду (10 г). Затем при температуре 15—20 °С прибавляют по каплям азотную кислоту (62%-ная;

305 г). На следующий день реакционную смесь выливают в воду (3,5 л). В смеси содержатся три нитронафталиндисульфокислоты: 3-нитро-1,5- и 4-нитро-1,5-изомеры, образовавшиеся из нафталин-1,5-дисульфокислоты, и 8-нитро-1,6-изомер — из нафталин-1,6-дисульфокислоты. 3-Нитронафталин-1,5-дисульфокислоту можно выделить из этой смеси в форме труднорастворимой соли закисного железа и восстанавливать отдельно железом и разбавленной кислотой. По другому способу, все три нитронафталиндисульфокислоты осаждают прибавлением поваренной соли (1250 г) или обрабатывают раствор известью и полученный фильтрат восстанавливают действием железа в кислой среде при температуре кипения. В последнем случае по окончании восстановления жидкость фильтруют, упаривают до 20%-ной концентрации и обрабатывают NaCl. При этом выпадает 4-аминонафталин-1,5-дисульфокислота в виде натриевой соли (выход около 42%). 8-Аминонафталин-1,6-дисульфокислоту (выход около 10%) осаждают из фильтрата в виде кислой натриевой соли путем прибавления HCl. Полученный после ее отделения новый фильтрат нейтрализуют и упаривают; при этом из него кристаллизуется натриевая соль 3-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты. Ее очищают переосаждением из водного раствора (плотность 1,20 г/см³) с помощью HCl (выход около 8%). Образующиеся в малых количествах 3-амино- и 4-аминонафталин-1,6-дисульфокислоты трудно отделить от 3-амино-1,5-изомера.

3-Аминонафталин-1,5-дисульфокислота и ее соли хорошо растворимы в воде. При сплавлении с КОН при 215 °С получается 3-амино-1-нафтол-5-сульфокислота. При гидролизе водой или 10%-ной H₂SO₄ при 170—185 °С образуется 2-нафтол-4-сульфокислота, тогда как при восстановлении Na/Hg получается 2-нафтиламин-8-сульфокислота, а при кипячении с цинковой пылью и разбавленным раствором NaOH — смесь 2-нафтиламин-4- и 2-нафтиламин-8-сульфокислот. 2-Нафтиламин-4,8-дисульфокислота может быть идентифицирована в форме ее S-бензилизотиурониевой соли (т. пл. 209—211 °С, разл.) или превращением в 3-хлорнафталин-1,5-дисульфанилид (т. пл. 235 °С).

4-Аминонафталин-1,5-дисульфокислота (1-нафтиламин-4,8-дисульфокислота) образуется в качестве главного продукта, если сульфировать нафталин до дисульфокислоты при низкой температуре и полученную сульфомассу, состоящую преимущественно из нафталин-1,5-дисульфокислоты, сначала нитровать, а затем восстановить (подробности см. выше при описании синтеза 3-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты). Она может быть получена также из 1-нафтиламин-8-сульфокислоты сульфированием 10%-ным олеумом при 100 °С²⁸⁰ и из 1-нафтол-4,8-дисульфокислоты по реакции Бухерера¹⁹¹ (см. также 8-аминонафталин-1,3-дисульфокислоту).

Средняя натриевая соль легко, а кислая натриевая соль дисульфокислоты трудно растворимы в воде. С диазотированным м-нитроанилином 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислота дает стойкое азосоединение, тогда как 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислота образует с ним лишь диазоаминосоединение²⁸¹. 1-Нафтиламин-

4,8-дисульфокислота может быть идентифицирована превращением в 4-хлорнафталин-1,5-дисульфанилид (т. пл. 233 °C).

При сплавлении с NaOH при 200 °C она превращается в 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоту; при нагревании с 60%-ным раствором NaOH при 250 °C — образует 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислоту.

Сульфированием нафтсультама 100%-ной серной кислотой при 45 °C получается растворимая в воде 1,8-нафтсультам-4-сульфокислота²⁸².

2-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота (2-нафтиламин-1,6-дисульфокислота) может быть получена из 2-нафтол-1,6-дисульфокислоты посредством аммиачно-бисульфитной реакции¹⁹¹ или, наряду с образующейся в меньшем количестве 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислотой, при перемешивании 2-нафтиламин-6-сульфокислоты с 4 частями 20%-ного олеума при 20 °C в течение 16—20 ч^{263, 283}. Средние соли ее со щелочными металлами легко растворимы в холодной воде, кислые натриевая и калиевая соли растворяются лишь с трудом. Дيازосоединение в теплом содовом растворе превращается в 2-диазо-1-нафтол-6-сульфокислоту (ср. стр. 87—88).

3-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота (2-нафтиламин-4,7-дисульфокислота) образуется с 25%-ным выходом, наряду с 2-нафтиламин-1,7- и 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислотами, при обработке 2-нафтиламин-7-сульфокислоты 25%-ным олеумом (4 части) на холоду. После осаждения 1,7-дисульфокислоты в форме калиевой соли фильтрат концентрируют, и менее растворимый из двух оставшихся 4,7-изомер кристаллизуется из смеси натриевых солей^{269, 284}. 2-Нафтиламин-4,7-дисульфокислота является побочным продуктом при восстановлении нитромассы, полученной в результате нитрования нафталин-1,6-дисульфокислоты (см. 8-аминонафталин-1,6-дисульфокислоту). Бариевая соль трудно растворима в холодной воде. При нагревании с раствором KOH при 180—200 °C 2-нафтиламин-4,7-дисульфокислота превращается в 3-амино-1-нафтол-6-сульфокислоту.

4-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота, 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислота (кислота Дая III) получается в качестве главного продукта, наряду приблизительно с 30% 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоты, при перемешивании нафтионовой кислоты с 25%-ным олеумом при комнатной температуре в течение 2—3 дней^{246, 285, 286}. Она может быть получена вместе с 4,6-дисульфокислотой нагреванием α -нафтиламина с 25%-ным олеумом при 120 °C²⁸⁵. 4,6-Изомер экстрагируется 85%-ным этиловым спиртом из высушенной смеси кальциевых солей²⁸⁵. 1-Нафтиламин-4,7-дисульфокислоту можно получить также по реакции Бухера из 1-нафтол-4,7-дисульфокислоты¹⁹¹ и из 1,8-динитронаф-

талина путем нагревания с 40%-ным раствором NaHSO₃ и NH₃ при 70—90 °C в течение 8 ч, последующего разложения HCl образовавшихся сульфаминовых кислот и отделения дробной кристаллизацией от более растворимой 1-нафтиламин-2,4,7-трисульфокислоты²⁸⁷. Ее получали с высоким выходом на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене сульфированием 1-нафтиламин-7-сульфокислоты²⁸⁸.

1-Нафтиламин-7-сульфокислоту (количество, эквивалентное 150 кг NaNO₂) загружают при температуре ниже 40 °C в 100%-ную серную кислоту (1550 кг) и после охлаждения, при температуре ниже 35 °C, прибавляют олеум (65% SO₃; 1260 кг). Сульфомассу размешивают в течение ночи и затем медленно выливают в холодную воду при энергичном перемешивании. Разбавленный раствор нагревают до 60 °C и обрабатывают поваренной солью (800 кг). Продукт отфильтровывают при 20 °C и промывают раствором соли (плотность 1,19 г/см³). Выход 92—94% от теоретического.

Бариевая и кальциевая соли трудно растворимы в воде. Кислота сочетается с диазосоединениями. При сульфировании 35%-ным олеумом при 80—90 °C она превращается в 1-нафтиламин-2,4,7-трисульфокислоту; в условиях реакции Бухера дает 1-нафтол-4,7-дисульфокислоту.

5-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота (1-нафтиламин-2,5-дисульфокислота) является продуктом сульфирования 1-нафтиламин-2-сульфокислоты на холоду 10%-ным олеумом или ClSO₃H²⁸⁹. Сама кислота легко растворима в воде, но ее соли со щелочными металлами трудно растворимы. При гидролизе серной кислотой при 160 °C образуется 1-нафтиламин-5-сульфокислота; под действием 50%-ного раствора NaOH она превращается в 5-амино-1-нафтол-6-сульфокислоту.

8-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота, 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислота (ϵ -кислота, или амино-Е-кислота). Эту кислоту всегда получают восстановлением соответствующего нитросоединения. В достаточном количестве она образуется в качестве побочного продукта в производстве 3-амино- и 4-аминонафталин-1,5-дисульфокислот (см. выше) из нафталин-1,6-дисульфокислоты, всегда присутствующей в 1,5-изомере. Можно также исходить непосредственно из нафталин-1,6-дисульфокислоты, которую нитруют, и полученный 8-нитроизомер (наряду с меньшим количеством 3-нитросоединения) восстанавливают²⁹⁰. На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене большие количества нафталина превращали в 1,6-дисульфокислоту и полученную сульфомассу нитровали и восстанавливали²²⁹.

Нафталин (800 кг) загружают в 100%-ную серную кислоту (1000 кг) и нагревают сначала 1 ч при 80—85 °C, затем в течение 2 ч до 145 °C, выдерживают при этой температуре 1 ч и охлаждают до 90 °C. После прибавления 100%-ной серной кислоты (840 кг) реакционную массу охлаждают и при

30—35 °С прибавляют олеум (65% SO_3 ; 1390 кг). Сульфирование завершают нагреванием в течение 1 ч при 80 °С. Сначала к сульфомассе при 40—45 °С приливают воду (270 л), затем при температуре 25—30 °С прибавляют очередную нитрующую смесь (87% HNO_3 , 11% H_2SO_4 и 2% H_2O ; 225 кг), воду (45 л) и снова нитрующую смесь (300 кг). Температуре дают за 12 ч повыситься до 35—40 °С и прибавляют доломит (550 кг, или 118 кг MgO). Реакционную массу нейтрализуют известью (6000 кг), упаривают до концентрации, эквивалентной 70—75 г/л NaNO_2 , и восстанавливают при температуре кипения порошкообразным железом (600 кг). Затем прибавляют магнезию (30 кг), отфильтровывают железный шлак, упаривают фильтрат до концентрации, эквивалентной 60—65 г/л NaNO_2 , подкисляют при 80 °С соляной кислотой (плотность 1,16 г/см³; 320 кг) до pH 3,0—3,5, охлаждают до 50 °С и перемешивают 1 ч. Кислую магниевую соль 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты отфильтровывают при 50 °С, промывают три раза, обрабатывают раствором соды (250 кг) и отфильтровывают выпавший в осадок углекислый магний. Фильтрат и промывные воды (4000 л) обрабатывают HCl при 70—80 °С, пока не начнется осаждение, а дальнейшее подкисление (до кислой реакции по конго) производят при перемешивании. Очищенную кислоту отфильтровывают при 35 °С и промывают; выход 32,6% от теоретического.

Кислота и ее средняя натриевая соль очень хорошо растворимы в воде, кислые соли менее растворимы, а бариевая соль трудно растворима. При кипячении с цинком и щелочью она превращается в 1-нафтиламин-3-сульфокислоту. Нагреванием с водой при 180 °С или через диазосоединение из нее можно получить 1-нафтол-3,8-дисульфокислоту. При сплавлении с едкой щелочью получается 8-амино-1-нафтол-6-сульфокислота, а нагревание с 10%-ным раствором NaOH при 250 °С дает 1,8-диоксинафталин-3-сульфокислоту. Действием NH_3 при 180 °С получается 1,3-диаминонафталин-8-сульфокислота.

2-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота (2-нафтиламин-1,7-дисульфокислота) может быть получена из 2-нафтол-1,7-дисульфокислоты по реакции Бухерера¹⁹¹ и, наряду с 2-амино-4,7- и 2-амино-5,7-изомерами, с выходом около 30% путем прибавления 2-нафтиламин-7-сульфокислоты к охлажденному до 0 °С 25%-ному олеуму с последующей дробной кристаллизацией калиевых солей²⁶⁹. Кислая калиевая соль трудно растворима в воде. Гидролиз в 20%-ной HCl приводит к образованию 2-нафтиламин-7-сульфокислоты. Диазосоединение под действием теплого раствора соды превращается в 2-диазо-1-нафтол-7-сульфокислоту.

4-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота, 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислота (кислота Даля II) может быть получена из 1-нафтол-4,6-дисульфокислоты по реакции Бухерера¹⁹¹; восстановлением 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты цинковой пылью и кипящим разбавленным раствором NaOH ²¹³; сульфированием 1-нафтиламин-6-сульфокислоты 25%-ным олеумом²⁹¹. (О получении из нафтионовой кислоты см. выше 4-аминонафталин-1,6-дисульфокислоту.) Кальциевая соль растворима в

85%-ном, но не растворима в 96%-ном этиловом спирте. При сплавлении с NaOH при 180—200 °С получается 5-амино-2-нафтол-8-сульфокислота, а при 200—220 °С — 4,7-диокси-нафталин-1-сульфокислота; сульфирование 35%-ным олеумом при 80—90 °С приводит к получению 1-нафтиламин-2,4,6-трисульфокислоты.

5-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота (1-нафтиламин-3,5-дисульфокислота) получается из 1-нафтиламин-3-сульфокислоты обработкой 20%-ным олеумом при температуре ниже 20 °С²⁹².

8-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота (1-нафтиламин-2,8-дисульфокислота) была получена из 1,8-сультама 1-нафтиламин-2,4,8-трисульфокислоты нагреванием с 40%-ной H_2SO_4 при 112—114 °С²⁹³. Она сочетается с диазосоединениями, но не образует реакционноспособного диазосоединения. Щелочной плавкой при 170—220 °С превращается в 8-амино-1-нафтол-7-сульфокислоту.

3-Аминонафталин-2,6-дисульфокислота (2-нафтиламин-3,7-дисульфокислота) может быть получена из 2-нафтол-3,7-дисульфокислоты по реакции Бухерера¹⁹¹ и из 2-нафтиламин-1,3,7-трисульфокислоты гидролизом разбавленной HCl ²⁶⁹. Свободная кислота и ее кислые соли трудно растворимы в холодной воде. При сульфировании олеумом при 80 °С она превращается в 2-нафтиламин-1,3,7-трисульфокислоту, а при более высоких температурах образуется смесь 3,5,7- и 3,6,7-трисульфокислот с 1,3,6,7-тетрасульфокислотой.

4-Аминонафталин-2,6-дисульфокислота (1-нафтиламин-3,7-дисульфокислота) получена восстановлением железом в кислой среде соответствующего нитросоединения, которое в свою очередь получается нитрованием нафталин-2,6-дисульфокислоты²⁹⁴. Она образуется также при обработке 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислоты Na/Hg ²¹² или цинковой пылью в кипящем разбавленном растворе NaOH ²¹¹. На заводе фирмы «И. Г.» в Лёверкузене нафталин превращали путем продолжительного сульфирования при высокой температуре в смесь 2,7- и 2,6-дисульфокислот, которую затем непосредственно подвергали нитрованию. При последующем восстановлении получалась смесь 4-аминонафталин-2,6- и 4-аминонафталин-2,7-дисульфокислот с преобладанием последней из них²²⁸.

Нафталин (600 кг) загружают при 125 °С в серную кислоту (96%-ную; 3000 кг) и нагревают в течение 14 ч при 160 °С. Сульфомассу перекачивают в нитратор и охлаждают до 60 °С, после чего в течение 1,5 ч прибавляют серную кислоту (плотность 1,71 г/см³; 728 кг). Затем при температуре 25—30 °С в течение 6 ч приливают нитрующую смесь (87% HNO_3 , 11% H_2SO_4 ; 2% H_2O ; 352 кг) вместе с водой (213 л). Реакционную массу перекачивают в известковую воду (3800 л), к которой добавлен также сульфат натрия (200 кг). Обработка известью продолжается до тех пор, пока реакционная масса не будет иметь нейтральную реакцию (суммарный расход извести 6000 кг). Гипс отделяют фильтрованием. Фильтрат и промывные воды мед-

массу выливают в воду (6000 л) или промывные воды от предыдущей операции, нейтрализуют мелом, фильтруют и осадок промывают горячей водой. Фильтрат обрабатывают Na_2CO_3 и снова фильтруют. Полученный раствор динатриевой соли сультама упаривают и применяют в производстве 8-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислоты; выход 1,8-сультама 96%.

1,8-Сультам производился фирмой «И. Г.» также из 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты. Сухую размолотую кислоту натриевую соль (706 кг) прибавляют к 100%-ной H_2SO_4 (1650 кг) при 35°C, охлаждают, прибавляют олеум (65% SO_3 ; 900 кг) при температуре ниже 40°C, перемешивают сначала в течение 4 ч при 80°C, а затем при 90—95°C и выделяют сультам так же, как и при получении из пери-кислоты³⁴⁰.

При сплавлении сультама с NaOH при 180°C образуется 8-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота. При гидролизе 20%-ной HCl при 140—160°C получается 1-нафтиламин-8-сульфокислота, а при гидролизе 40%-ной H_2SO_4 при 110°C — 1-нафтиламин-2,8-дисульфокислота.

6-Аминафталин-1,3,5-трисульфокислота (2-нафтиламин-1,5,7-трисульфокислота) получается при нагревании 2-нафтиламин-5-сульфокислоты или 2-нафтиламин-1,5- или 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты с 40%-ным олеумом на водяной бане²⁹⁷. Она является промежуточным продуктом в производстве 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты из β-нафтиламина (см. стр. 263) и производилась из последней на заводе фирмы «И. Г.» в Левенкузене следующим образом²⁹⁸:

2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислоту (сухую, молотую; 1100 кг) загружают в олеум (20% SO_3 ; 1000 кг) одновременно с олеумом (65% SO_3 ; 400 кг), после чего прибавляют дополнительное количество олеума (65% SO_3 ; 1800 кг). Реакционную смесь нагревают при 80°C в течение 36 ч или дольше — пока реакция не закончится. По окончании реакции осторожно, при охлаждении, прибавляют серную кислоту (98%-ную; 900 кг) и выливают сульфомассу на лед (8000 кг), наблюдая, чтобы температура не превышала 25°C. Затем нейтрализуют массу карбонатом кальция и отфильтровывают выпавший гипс. Полученную кальциевую соль превращают в натриевую прибавлением соды и отфильтровывают карбонат кальция. Раствор натриевой соли применяют в производстве 6-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислоты. Выход 90,7% от теоретического.

Кислота и ее соли легко растворимы в воде. При нагревании ее с 65%-ным NaOH при 160—220°C получается 6-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота. При продолжительном кипячении с разбавленными минеральными кислотами отщепляется сульфогруппа, соседняя с аминогруппой. Диазосоединение в присутствии соды превращается в 2-диазо-1-нафтол-5,7-дисульфокислоту.

7-Аминафталин-1,3,5-трисульфокислота (2-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота) получается при обработке 2-нафтиламин-4,8-

дисульфокислоты 40%-ным олеумом при 90—120°C²⁹⁹. При нагревании с 60%-ным NaOH при 180°C она превращается в 3-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислоту.

8-Аминафталин-1,3,5-трисульфокислота (1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота) получается восстановлением соответствующего нитросоединения, которое производится в промышленном масштабе путем нитрования нафталин-1,3,5-трисульфокислоты³⁰⁰. На заводе фирмы «И. Г.» в Левенкузене²³⁴ нафталин сульфировали на трисульфокислоту, получая при этом преимущественно 1,3,5-кислоту, а затем всю сульфомассу подвергали нитрованию и восстановлению. Попутно образующуюся нафталин-1,3,6-трисульфокислоту превращали в 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоту:

Нафталин (900 кг) и олеум (65% SO_3 ; 2880 кг) загружают попеременно в течение 32 ч в 100%-ную серную кислоту (1575 кг) при 30—35°C, после чего реакционную массу нагревают сначала 1 ч при 50°C, затем 1 ч при 70°C и, наконец, 7 ч при 90°C. Сульфомассу охлаждают до 60°C, разбавляют водой (360 л) и обрабатывают нитрующей смесью (86% HNO_3 ; 595 кг) при 30—35°C. После перемешивания в течение 1 ч при 40°C выливают массу в воду и нейтрализуют мелом (8000 кг). Гипс отфильтровывают и промывают, а фильтрат упаривают до объема 11 000 л, подкисляют HCl и восстанавливают порошкообразным железом (600 кг) при температуре кипения. Полученную реакционную массу обрабатывают магнием (30 кг) и отфильтровывают железный шлак. Раствор от двух таких операций упаривают до объема 14 000—15 000 л, прибавляют соляной кислоты (93 кг HCl на количество амина, эквивалентное 100 кг NaNO_2) до pH 4—5 и при 13—19°C отфильтровывают выделившуюся 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоту; выход 18,5%. Оставшуюся в фильтрате 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоту выделяют прибавлением при температуре 70—80°C поваренной соли и HCl (плотность 1,16 г/см³) соответственно 440 кг и 310 кг на количество амина, эквивалентное 100 кг NaNO_2 . 1-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоту отфильтровывают и очищают (соединяя по три операции одновременно) прибавлением соды (450 кг), фильтрованием, упариванием раствора до содержания амина 45 г/л в пересчете на нитрит и осторожным подкислением горячего раствора HCl до кислой реакции по конго. Очищенную 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоту отфильтровывают при 20°C. Выход сырого продукта 29,6%; чистого — 26,6%.

При кипячении с 75%-ной H_2SO_4 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота гидролизуется в 1-нафтиламин-6,8-дисульфокислоту, а при кипячении с цинком и разбавленным раствором NaOH — в 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоту. При щелочном плавлении трисульфокислота превращается в 8-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислоту.

2-Аминафталин-1,3,6-трисульфокислота (2-нафтиламин-1,3,6-трисульфокислота) была получена из 2-нафтол-1,3,6-трисульфокислоты нагреванием с аммиаком и сульфитом аммония³⁰¹.

4-Аминафталин-1,3,6-трисульфокислота (1-нафтиламин-2,4,7-трисульфокислота) может быть получена сульфированием 1-наф-

тиламин-4-³⁰², или 1-нафтиламин-7-сульфокислоты³⁰³, или 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты³⁰³ олеумом. При нагревании 1,8-динитронафталина с бисульфитом щелочного металла и амином при 80—90 °С образуются N-сульфопроизводные 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты и 1-нафтиламин-2,4,7-трисульфокислоты, причем N-сульфогруппа легко удаляется при кислотном гидролизе. После кристаллизации натриевой соли дисульфокислоты из фильтрата высаливают трисульфонат²⁸⁷. При нагревании с водой при 230 °С элиминируется сульфогруппа из положения 4, а при обработке кипящей 75%-ной H₂SO₄ — сульфогруппы из положений 2 и 4.

5-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (1-нафтиламин-5-сульфокислоты) получается нагреванием 1-нафтиламин-5-сульфокислоты с олеумом при 90—120 °С³⁰⁴ (см. стр. 262—263). Действием 50%-ного раствора КОН при 180—200 °С аминотрисульфокислота превращается в 5-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоту; при обработке Na/Hg или цинковой пылью в кипящем разбавленном NaOH получается 1-нафтиламин-2,7-дисульфокислота.

7-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (2-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты) может быть получена из 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты по реакции Бухерера. Она была получена из натриевой соли 8-нитронафталин-1,3,6-трисульфокислоты нагреванием с раствором NH₃ при 150—170 °С³⁰⁵, но в промышленных условиях ее обычно получают сульфированием 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты олеумом²³². На заводе «И. Г.» в Леверкузене сульфирование вели в присутствии сульфата натрия³⁰⁶:

Сульфат натрия (безводн.; 450 кг) и амино-Г-кислоту (сухую, молотую; 1050 кг, что эквивалентно 225 кг NaNO₂) загружают последовательно в олеум (65% SO₃; 2400 кг) при температуре ниже 50 °С в течение соответственно 2 и 5—6 ч. Сначала массу перемешивают 1 ч без охлаждения, а затем в течение 5 ч нагревают до 125 °С и выдерживают при этой температуре еще 12 ч или дольше — до завершения сульфирования. (Диазотированная проба должна сочетаться с Р-солью с образованием красного растворимого красителя; по истечении 30 мин не должны появляться хлопья). Сульфомассу выливают в 8000 л воды (или промывных вод от предыдущей операции) и нейтрализуют прибавлением 40%-ной суспензии мела при 70—75 °С. Гипс отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой (промывные воды применяют для разбавления сульфомассы при следующей операции сульфирования). Фильтрат обрабатывают содой при 90—95 °С, отфильтровывают карбонат кальция и полученный фильтрат подают непосредственно на щелочную плавку. Выход 94% от теоретического. Фильтрат можно также выпарить и продукт высушить при 100 °С.

Кислая калиевая соль 7-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислоты K₂HA·1½ H₂O мало растворима в воде (2,5%). При щелочном плавлении трисульфокислоты получается 7-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота; при кипячении с цинковой пылью и

разбавленным раствором NaOH удаляется сульфогруппа из положения 8.

8-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота, 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота (кислота Коха, или Т-кислота) образуется при обработке 8-нитронафталин-1,6-дисульфокислоты теплым раствором NaHSO₃³⁰⁷, но обычно ее получают нитрованием нафталин-1,3,6-трисульфокислоты с последующим восстановлением нитрогруппы³⁰⁸. На заводе фирмы «И. Г.» сульфомассу, полученную в результате сульфирования нафталина до трисульфокислоты, непосредственно нитровали и восстанавливали²³⁴:

Нафталин (1000 кг) загружают в 100%-ную серную кислоту (1300 кг) и нагревают сначала 1 ч при 80—85 °С, а затем 1 ч при 145 °С. После охлаждения до 85 °С прибавляют 100%-ную серную кислоту (965 кг) и в течение 8 ч приливают олеум (65% SO₃; 2560 кг). Затем нагревают массу в течение 2,5 ч при 145 °С, охлаждают до 60 °С, прибавляют дополнительное количество олеума (65% SO₃; 300 кг), нагревают 2—3 ч при 150—155 °С и охлаждают до 100 °С. После этого в течение 1 ч приливают воду (400 л) и перекачивают сульфомассу при 80 °С в нитратор. Нитрующую смесь (86% HNO₃; 690 кг) прибавляют в течение 10 ч при 35—40 °С, после чего реакционную массу медленно выливают в промывные воды (2000—2700 л) от предыдущей операции и нейтрализуют мелом (3500 кг в виде 40%-ной водной суспензии) при 60—90 °С. После фильтрования с целью отделения гипса раствор восстанавливают порошкообразным железом (850 кг) и уксусной кислотой (30 кг) при 90 °С, осаждают магнием (50 кг) соли железа и удаляют их фильтрованием. Фильтрат медленно обрабатывают поваренной солью (650 кг) и HCl (плотность 1,152 г/см³; 350 л) при 60 °С для получения кислой кальциево-натриевой соли в хорошо фильтрующейся кристаллической форме. Продукт отфильтровывают, промывают сначала раствором поваренной соли, а затем раствором Т-кислоты и очищают путем растворения в воде и обработки содой с последующим отфильтровыванием мела. Фильтрат упаривают до содержания в нем продукта в количестве, эквивалентном 55 г NaNO₂ в 1 л, и передают непосредственно на щелочное плавление для получения Аш-кислоты.

Установлено, что последнюю стадию сульфирования следует проводить при 160—170 °С (см. синтез нафталин-1,3,6-трисульфокислоты), а концентрация H₂SO₄ на стадии нитрования должна быть равной 96—97%. Известно также, что прибавление сульфата закисного железа перед восстановлением повышает выход приблизительно на 10%³³⁴.

Растворы солей Т-кислоты и щелочных металлов против обыкновения не обнаруживают флуоресценции. Т-кислота может быть идентифицирована в виде *n*-толуидиновой соли (т. пл. 292 °С, разл.) или превращением в 8-хлорнафталин-1,3,6-трисульфанилид (т. пл. 249 °С). Обычно она применяется в качестве полупродукта в производстве промышленно важной 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Аш-кислоты). При кипячении раствора диазотированной Т-кислоты получается сульфон 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты. При сульфировании Т-кислоты по-

лучается сультам 1-нафтиламин-3,4(?) , 6,8-тетрасульфокислоты; при кипячении с цинковой пылью и разбавленным раствором NaOH трисульфокислота превращается в 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоту. При нагревании Т-кислоты с NH_3 при 160—180 °C получается 6,8-диаминонафталин-1,3-дисульфокислота.

Сультам Т-кислоты получают десульфированием кислой натриевой соли сультама 1-нафтиламин-3,4(?) , 6,8-тетрасульфокислоты действием кипящей 20%-ной H_2SO_4 ^{292, 309}. Связь $\text{O}_2\text{S}-\text{NH}$ в сультаме гидролизует при кипячении с 50%-ной H_2SO_4 . При щелочном плавлении сультам Т-кислоты превращается в Аш-кислоту.

2-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (2-нафтиламин-1,3,7-трисульфокислота) образуется при многочасовом нагревании 2-нафтол-1,3,7-трисульфокислоты с 3 частями концентрированного водного раствора NH_3 в присутствии NH_4Cl при 190 °C под давлением²⁶⁹. Она может быть получена также сульфированием 2-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты 3—4 частями 40%-ного олеума при 80—90 °C^{269, 310}. Ее соли хорошо растворимы в воде. Сульфогруппу из положения 1 можно удалить путем обработки кипящими разбавленными минеральными кислотами; при сульфировании получается смесь 2-нафтиламин-3,5,7- и 3,6,7-трисульфокислот.

4-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (1-нафтиламин-2,4,6-трисульфокислота) получается нагреванием 1-нафтиламин-6-сульфо- или 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоты с олеумом или ClSO_3H при 50—100 °C³⁰³. Она гидролизует минеральными кислотами в 1-нафтиламин-2,6-дисульфокислоту, а при действии Na/Hg превращается в 2,4-дисульфокислоту.

5-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (1-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислота) была получена нитрованием нафталин-1,3,7-трисульфокислоты с последующим восстановлением продукта реакции³¹¹. При щелочном плавлении она превращается в 5-амино-1-нафтол-3,7-дисульфокислоту. При десульфировании цинковой пылью и кипящим разбавленным раствором NaOH, или Na/Mg на холоду она дает 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислоту.

6-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (2-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислота) получается наряду с 2-нафтиламин-3,6,7-трисульфо- и 2-нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислотой при сульфировании 2-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты 3—4 частями 40%-ного олеума при 130 °C и при нагревании 2-нафтиламин-1,3,7-трисульфокислоты с 40—50 частями 10—20%-ного олеума при 130—140 °C. Разбавленную сульфомассу кипятят для удаления сульфогруппы из положения 1 в тетрасульфокислоте, после чего 3,6,7-трисульфокислоту отделяют в виде кислой динат-

риевой соли, а 2-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислоту выделяют из упаренного фильтрата прибавлением NaCl ^{269, 310}.

Соли хорошо растворимы в воде. При нагревании с 30%-ным NaOH при 190 °C аминотрисульфокислота превращается в 6-амино-1-нафтол-3,7-дисульфокислоту.

7-Аминонафталин-1,3,8-трисульфокислота (2-нафтиламин-1,6,8-трисульфокислота) была получена осторожным сульфированием 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты 40%-ным олеумом при 80—90 °C³¹². Сульфохлорид — т. пл. 169°; сульфанилид — т. пл. 202°. Кислота, в которой две сульфогруппы находятся в периположении, очень нестойка, но, по-видимому, способна диазотироваться, так как из реакционной массы после диазотирования была выделена соответствующая нафтолтрисульфокислота.

7-Аминонафталин-2,3,6-трисульфокислота (2-нафтиламин-3,6,7-трисульфокислота) может быть получена сульфированием 2-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты (см. синтез 6-аминонафталин-1,3,7-трисульфокислоты) или кипячением 2-нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислоты с разбавленной минеральной кислотой, или нагреванием 2-нафтол-3,6,7-трисульфокислоты с NH_3 и NH_4Cl под давлением³¹³. Кислая динатриевая соль и бариевая соль плохо растворимы в холодной воде. При сульфировании 40%-ным олеумом при 100—130 °C кислота превращается в 2-нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислоту, а при нагревании с раствором NaOH при 180—240 °C — в 7-амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислоту.

8-Аминонафталин-1,3,5,6-тетрасульфокислота (1-нафтиламин-3,4,6,8-тетрасульфокислота) в литературе не описана. При нагревании 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты с 25%-ным олеумом при 70—80 °C было получено соединение, являющееся, как полагают, 1,8-нафтсультам-3,4,6-трисульфокислотой^{232, 309}. При кипячении с минеральной кислотой последняя превращается в 1,8-нафтсультам-3,6-дисульфокислоту, а при нагревании с раствором KOH при 100—130 °C — в 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоту.

8-Аминонафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислота (1-нафтиламин-2,4,6,8-тетрасульфокислота). Сультам этой кислоты (1,8-нафтсультам-2,4,6-трисульфокислота) получается при нагревании 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты с 25%-ным олеумом при 80—90 °C³¹⁶. При сплавлении с KOH получается 8-амино-1-нафтол-3,5,7-трисульфокислота.

2-Аминонафталин-1,3,6,7-тетрасульфокислота (2-нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислота) образуется при нагревании 2-нафтиламин-3,6,7-трисульфокислоты при 100—130 °C с 40%-ным олеумом в течение двух дней^{269, 310} и при нагревании 2-нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислоты с NH_3 при 180 °C под давлением^{269, 310}. Она образуется также, наряду с другими продуктами, при сульфи-

ровании 2-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты (см. синтез 2-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислоты). Горячая разбавленная кислота элиминирует сульфогруппу из положения 1.

2-Аминонафталин-1,3,6,8-тетрасульфокислота (2-нафтиламин-1,3,6,8-тетрасульфокислота) стала известна одной из первых среди β-нафтиламинполисульфокислот с двумя сульфогруппами в периположении (ср. 7-аминонафталин-1,3,8-трисульфокислота). Она была получена сульфированием 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты 40%-ным олеумом при 120 °C³¹². Кислота способна диазотироваться. Ее щелочные соли окрашены в интенсивный желто-оранжевый цвет^{314*}. Кислые соли нестойки в водном растворе даже при обычных температурах, так как легко теряют сульфогруппу, находящуюся в положении 1.

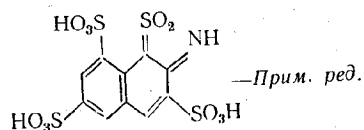
ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- a. Groggins, Amination by Reduction and Amination by Ammonolysis, in Groggins (Ed.), Unit Processes in Organic Synthesis, 4th ed., London (1953).
- b. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательский, 1957.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Graebe, Ber., 1901, 34, 1780.
2. Sachs, Ber., 1906, 39, 3006, 3021, 3023.
3. Англ. пат. 626661 (1949).
4. Пат. США 2585355 (1952).
5. P. A. S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 320.
6. Béchamp, Ann. chim., 1854, [iii] 42, 186.
7. Hodgson, J. Soc. Dyers and Colourists, 1943, 59, 246.
8. Б. А. Казанский, М. Ш. Промыслов, ЖОХ, 1946, 16, 811.
9. Rohrer, Christena, Brown, J. Phys. Chem., 1952, 56, 662.
10. Kruber, Ber., 1933, 66, 1653.
11. Groggins, Ind. Eng. Chem., 1936, 28, 1051.
12. Merz, Weith, Ber., 1881, 14, 2343; герм. пат. 14612 (1880) (Frdl., 1, 411).
13. Benz, Ber., 1883, 16, 8, 15.
14. Zinin, J. pr. Chem., 1842, 27, 140.
15. Witt, Chem. Ind., 1887, 10, 218.

* Допускается возможность существования орто-хиноидной группировки:



16. Paul, Z. angew. Chem., 1897, 10, 145.
17. Knecht, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1537.
18. Hazlet, Dornfeld, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1781.
19. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, ссылка b, стр. 157—159.
20. B. I. O. S. Final Report 1143, pp. 9—16.
21. Hodgson, Smith, J. Chem. Soc., 1935, 1854.
22. Fierz-David, Sponagel, Helv., 1943, 26, 98.
23. Monnet, Reverdin, Noelting, Ber., 1879, 12, 2305.
24. Piria, Ann., 1851, 78, 31, 64.
25. Ю. С. Залькинд, В. В. Кесарев, ЖОХ, 1937, 7, 879.
26. Hofmann, Hartmann, Kroll, Ber., 1924, 57, 945, 951.
27. Elsevier, 12B, 451—456.
28. Б. И. Ардашев, Е. С. Быч, ЖОХ, 1951, 21, 1503.
29. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, ссылка b, стр. 160.
30. Fischer, Herr, Ann., 1895, 286, 187.
31. Emerson, Robb, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 3145.
32. Girard, Vogt, Bull. soc. chim., 1872, [ii] 18, 67; Meyer, Hofmann, Monatsh., 1916, 37, 681, 706.
33. Bucherer, J. pr. Chem., 1904, [ii] 69, 49, 88.
34. Kane, Kuloor, Rao, C. A., 1950, 44, 8898.
35. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I.
36. Calm, Ber., 1882, 15, 609.
37. Green, Vakil, J. Chem. Soc., 1918, 113, 35.
38. Malaviya, Dutt, C. A., 1936, 30, 1056.
39. Meigen, Normann, Ber., 1900, 33, 2711.
40. Cleto, Dawson, J. Chem. Soc., 1939, 2597.
41. Reitzenstein, Andre, J. pr. Chem., 1913, [ii] 87, 97.
42. Pongratz, et al., Angew. Chem., 1941, 54, 22.
43. Manson, Young, Biochem. J., 1950, 47, 170.
44. Elsevier, 12B, 555—560.
45. П. П. Карпухин, П. И. Михайленко, О. А. Тиуренкова, Б. С. Леках, Труды Харьковского хим.-технолог. института им. С. М. Кирова, 1944, 4, 140—141.
46. Герм. пат. 848196 (1952).
47. de Kiewiet, Stephen, J. Chem. Soc., 1931, 82.
48. Bell, J. Chem. Soc., 1932, 2732.
49. С. И. Данилов, О. П. Козина, ЖОХ, 1949, 19, 309.
50. Schiemann, Ley, Ber., 1936, 69, 960.
51. Schiemann, Gueffroy, Winkelmueller, Ann., 1931, 487, 270, 283.
52. Waldmann, Postuwka, Maly, Ber., 1950, 83, 171.
53. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1944, 21, 538.
54. Charrier, Ferrer, Gazz., 1911, 41, II 717.
55. Cleve, Ber., 1887, 20, 448.
56. Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1934, 1705.
57. Atterberg, Ber., 1877, 10, 547.
58. Knecht, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1537.
59. Hodgson, Birtwell, J. Chem. Soc., 1943, 321.
60. Jacobs, Winstein, Rolls, Robson, J. Org. Chem., 1946, 11, 21.
61. Jadhav, Sukhtankar, J. Indian Chem. Soc., 1938, 15, 649.
62. Jacobs, Winstein, Linden, Seymour, J. Org. Chem., 1946, 11, 215.
63. Friedländer, Karamessinis, Schenk, Ber., 1922, 55, 45.
64. Schroeter, Ber., 1930, 63, 1308, 1317.

65. Jacobs, et al., *J. Org. Chem.*, 1946, 11, 229.
66. Erdmann, Kirchhoff, *Ann.*, 1888, 247, 366.
67. Steele, Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4528.
68. Cason, Wordie, *J. Org. Chem.*, 1950, 15, 617.
69. Герм. пат. 147852 (1903) (*Frld.*, 7, 131).
70. Hodgson, Leigh, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1942, 744.
71. Hoogveen, *Rec. trav. chim.*, 1931, 50, 37.
72. Franzen, Stäuble, *J. pr. Chem.*, 1921 [iii] 103, 352, 380, 387.
73. Clemo, Legg, *J. Chem. Soc.*, 1947, 545.
74. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 327.
75. James, Woodcock, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3418.
76. Schuloff, Polack, Riesz, *Ber.*, 1929, 62, 1846.
77. Cleve, *Bull. soc. chim.*, 1878 [ii] 29, 499.
78. Erdmann, Swechten, *Ann.*, 1893, 275, 283.
79. Widman, *Bull. soc. chim.*, 1877 [ii] 28, 505.
80. Герм. пат. 293318 (1916) (*Frld.*, 13, 288).
81. Clemo, Legg, *J. Chem. Soc.*, 1947, 539.
82. Goldstein, Viaud, *Helv.*, 1944, 27, 883.
83. Beech, Legg, *J. Chem. Soc.*, 1950, 961.
84. Guareschi, *Ann.*, 1884, 222, 262, 296.
85. Turcan, *Bull. soc. chim.*, 1932 [iv] 51, 500.
86. Rowe, Davies, *J. Chem. Soc.*, 1922, 121, 1000.
87. Ruggli, Braun, *Helv.*, 1933, 16, 858, 863.
88. Fries, Köhler, *Ber.*, 1924, 57, 496.
89. Schoesmith, Rubli, *J. Chem. Soc.*, 1927, 3098.
90. Ю. С. Залькинд, Ф. Филинов, *ЖОХ*, 1934, 4, 979.
91. Meldola, Streatfeild, *J. Chem. Soc.*, 1893, 63, 1054.
92. Fieser, Seligman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 136.
93. Claus, Philipson, *J. pr. Chem.*, 1891 [ii] 43, 47.
94. Langenbeck, Hölscher, *Ber.*, 1938, 71, 1465.
95. Sandin, Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2916.
96. von Braun, Hahn, Seemann, *Ber.*, 1922, 55, 1687.
97. Goldstein, Stern, *Helv.*, 1940, 23, 809, 818.
98. Franzen, Stäuble, *J. pr. Chem.*, 1921 [ii] 101, 58.
99. Franzen, Aaslund, *J. pr. Chem.*, 1917 [iii] 95, 160.
100. Condsen, Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1591.
101. Meldola, *Ber.*, 1879, 12, 1961.
102. Hodgson, Hathway, *J. Chem. Soc.*, 1944, 21.
103. Meldola, Streatfeild, *J. Chem. Soc.*, 1895, 67, 907.
104. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1951, 215, 221.
105. Hodgson, Crook, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1338.
106. Meldola, *J. Chem. Soc.*, 1885, 47, 497.
107. Morgan, Godden, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 1702.
108. Meldola, *Ber.*, 1878, 11, 1904.
109. Scholl, *Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien*, 1921, IIB 130, 405.
110. Scholl, Seer, Weitzenböck, *Ber.*, 1910, 43, 2202.
111. Wittstaedt, Schieber, *Ber.*, 1934, 67, 466.
112. Goldstein, Cornamusaz, *Helv.*, 1932, 15, 935.
113. Hodgson, Elliott, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1850.
114. Hodgson, Hathway, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1947, 63, 231.
115. Hodgson, Turner, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1943, 59, 218.
116. Hodgson, Hathway, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1945, 61, 283; 1946, 62, 241.
117. Hodgson, Walker, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1205.
118. Lellmann, Remy, *Ber.*, 1886, 19, 796; Lellmann, *Ber.*, 1887, 20, 891.

119. Morgan, Micklethwait, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 921, 928.
120. Hodgson, Bailey, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1183.
121. Vesely, Dvořák, *Bull. soc. chim.*, 1923 [iv] 33, 319.
122. Hodgson, Kilner, *J. Chem. Soc.*, 1926, 7.
123. Meisenheimer, Patzig, *Ber.*, 1906, 39, 2533, 2541.
124. Hodgson, Birtwell, *J. Chem. Soc.*, 1944, 75.
125. Hodgson, Walker, *J. Chem. Soc.*, 1934, 180.
126. Hübner, *Ann.*, 1881, 208, 278, 324.
127. Hodgson, Hathway, *J. Chem. Soc.*, 1944, 385.
128. Goldhahn, *J. pr. Chem.*, 1940 [ii] 156, 315; 157, 96.
129. Прайс, Воонг, Синтезы органических препаратов, Сборник 4, Издательство, 1953, стр. 376.
130. Ю. О. Габель, Д. Ф. Шпейер, *ЖОХ*, 1946, 16, 2113.
131. Ferrero, Caflisch, *Helv.*, 1928, 11, 795.
132. Н. Н. Ворожцов, В. В. Козлов, *ЖОХ*, 1939, 9, 587.
133. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1187.
134. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 318.
135. Hodgson, Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1945, 202.
136. Ruggli, Knapp, *Helv.*, 1930, 13, 763.
137. Morgan, Jones, *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, 1923, 42, 341T.
138. Nietski, Zübelen, *Ber.*, 1889, 22, 451.
139. Bucherer, Uhlmann, *J. pr. Chem.*, 1909 [ii] 80, 201, 224.
140. Vesely, Rein, *Collection Czechoslov.*, 1929, 1, 360.
141. Hodgson, Davey, *J. Chem. Soc.*, 1939, 348.
142. Hodgson, Crook, *J. Chem. Soc.*, 1946, 1844; *англ. пат.* 439632 (1935).
143. Hodgson, Ratcliffe, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1314.
144. Ward, Day, *J. Chem. Soc.*, 1951, 782.
145. Saunders, Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 636.
146. Liebermann, Jacobson, *Ann.*, 1882, 211, 36, 44, 64.
147. В. Хартман, Л. Смит, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 359.
148. Condsen, Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1591.
149. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 635.
150. Rij, Verkade, Werster, *Rec. trav. chim.*, 1951, 70, 236.
151. Friedländer, Szyemanski, *Ber.*, 1892, 25, 2076 *герм. пат.* 57491 (1891) (*Frld.*, 3, 508); *англ. пат.* 9768 (1890).
152. Hey, Lawton, *J. Chem. Soc.*, 1940, 374 381.
153. Hodgson, Ratcliffe, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1040.
154. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1945, 590.
155. Hodgson, Elliott, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1151.
156. Hodgson, Turner, *J. Chem. Soc.*, 1943, 391.
157. Ullmann, Bruck, *Ber.*, 1908, 41, 3932.
158. Talen, *Rec. trav. chim.*, 1928, 47, 346.
159. Witt, *Ber.*, 1886, 19, 2032.
160. Morgan, Evans, *J. Chem. Soc.*, 1919, 115, 1126.
161. Hodgson, Birtwell, *J. Chem. Soc.*, 1943, 433.
162. Кум, *J. pr. Chem.*, 1907 [ii] 75, 323.
163. Kerkof, *Rec. trav. chim.*, 1932, 51, 739, 752.
164. Hodgson, Hathway, *J. Chem. Soc.*, 1945, 543; *см. также герм. пат.* 145191.
165. Ullmann, Consonno, *Ber.*, 1902, 38, 2802.
166. Hodgson, Hathway, *J. Chem. Soc.*, 1945, 453.
167. Bell, *J. Chem. Soc.*, 1929, 2784.
168. Hodgson, Dean, *J. Chem. Soc.*, 1950, 820.
169. Hodgson, Ward, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1060.

170. Scheid, Ber., 1901, 34, 1813.
171. Hodgson, Ward, J. Chem. Soc., 1945, 794.
172. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 969.
173. Н. Н. Ворожцов и др., ЖОХ, 1940, 10, 894.
174. Green, Vakil, J. Chem. Soc., 1918, 113, 35.
175. Hunter, Sprung, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 1432, 1443.
176. Goldblum, Montonna, J. Org. Chem., 1948, 13, 179.
177. Bryson, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 522.
178. Whitmore, Gebhart, Ind. Eng. Chem., Analytical Edition, 1938, 10, 654.
179. П. И. Соколов, Анил.-крас. пром., 1935, 5, 149.
180. O. C. Dermer and V. H. Dermer, J. Org. Chem., 1942, 7, 581.
181. Ping Chen, Cross, J. Soc. Dyers and Colourists, 1943, 59, 144.
182. Chambers, Watt, J. Org. Chem., 1941, 6, 376.
183. Allen, Frame, J. Org. Chem., 1942, 7, 15.
184. Huntress, Foote, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1017.
185. Morita, Sugahara, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Section, 1951, 72, 621.
186. Ruijter de Wildt, Rec. trav. chim., 1904, 23, 173.
187. Quilico, Gazz., 1926, 56, 620.
188. Герм. пат. 392460 (1924) (Frdl., 14, 405); англ. пат. 175019 (1920).
189. Пат. США 1969189 (1934).
190. Bucherer, J. pr. Chem., 1904, [iii] 70, 357.
191. Герм. пат. 117471 (1900) (Frdl., 6, 190); англ. пат. 1387 (1900).
192. B. I. O. S. Documents, Microfilm FDX. 166, Frames 322—326; B. I. O. S. Final Report 986, pp. 393—395.
193. Пат. США 2058911 (1936).
194. К. Д. Щербачев, ПОХ, 1938, 5, 427.
195. Герм. пат. 78603 (1894) (Frdl., 4, 535).
196. Герм. пат. 233934 (1911) (Frdl., 10, 184).
197. Friedländer, Rüdft, Ber., 1896, 29, 1611; герм. пат. 79028 (1894) (Frdl., 4, 147).
198. Seyewitz, Bloch, Bull. soc. chim., 1907 [iv] 1, 325.
199. Nevile, Winther, Ber., 1880, 13, 1948.
200. Witt, Ber., 1886, 18, 56, 578.
201. Bischoff, Brodsky, Ber., 1890, 23, 1914.
202. Hennion, Schmidle, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 2468.
203. Corbellini, Giorn. Chim. ind. appl., 1927, 9, 356.
204. Langguth, Chim. et Ind., 1930, 24, 31.
205. Nevile, Winther, J. Chem. Soc., 1880, 37, 632.
206. Paul, Z. angew. Chem., 1896, 9, 685.
207. Huber, Helv., 1932, 15, 1372.
208. В. Ленхольд, В. Никифоров, ПОХ, 1936, 2, 285.
209. Герм. пат. 72336 (1893) (Frdl., 3, 435).
210. Cleve, Ber., 1890, 23, 960.
211. Герм. пат. 233934 (1911) (Frdl., 10, 184).
212. Герм. пат. 255724 (1912) (Frdl., 11, 217).
213. Герм. пат. 248527, 251099 (1912) (Frdl., 10, 186); англ. пат. 28173 (1911).
214. С. Иноземцев, ПОХ, 1937, 3, 92.
215. Dubois-Ferrière, C. A., 1951, 45, 4360.
216. Esteve, Langer, Oriol, Regne, C. A., 1952, 46, 5198.
217. Erdmann, Ann., 1893, 275, 262.
218. Maauzelius, Ber., 1887, 20, 3401.
219. Schultz, Ber., 1887, 20, 3159.
220. Schmidt, Saal, Ber., 1874, 7, 1367.
221. Fierz, Weissenbach, Helv., 1920, 3, 310.

222. Lange, Ber., 1887, 20, 2940.
223. B. I. O. S. Documents Microfilm FDX 673, Frames 100—101.
224. Герм. пат. 562513 (1931) (Frdl., 19, 777); пат. США 1912639 (1933); англ. пат. 389098 (1933).
225. Герм. пат. 32276 (1884) (Frdl., 1, 425).
226. Bucherer, Wahl, J. pr. Chem., 1921 [iii] 103, 135, 151.
227. Kappeler, Ber., 1912, 45, 635.
228. B. I. O. S. Final Report 1152.
229. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I.
230. Герм. пат. 20760 (1881), 29084 (Frdl., 1, 419, 421), англ. пат. 7712 (1884).
231. Герм. пат. 27378 (1883) (Frdl., 1, 416).
232. Dressel, Kothé, Ber., 1894, 27, 2137.
233. Герм. пат. 40571 (1885) (Frdl., 1, 393).
234. F. I. A. T. Final Report 1016.
235. Wahl, Vermeulen, Compt. rend., 1927, 184, 334.
236. Герм. пат. 70349, 71158 (1883) (Frdl., 3, 513, 515).
237. Пат. США 1988719 (1935).
238. Н. И. Буецельман, авт. свид. 43001 (1935).
239. А. Ф. Новоселов, А. И. Лапин, авт. свид. 52471 (1938).
240. Paal, Janicke, Ber., 1895, 28, 3164.
241. B. I. O. S. Documents FD 235/47, Frame 811.
242. Герм. пат. 75319 (1894) (Frdl., 3, 428).
243. Герм. пат. 77118 (1894) (Frdl., 3, 429).
244. Герм. пат. 79132 (1894) (Frdl., 4, 527).
245. Герм. пат. 56563 (1890) (Frdl., 2, 269); Cleve, Ber., 1891, 24, 3472.
246. Erdmann, Ann., 1893, 275, 220, 225.
247. Герм. пат. 72833 (1893) (Frdl., 3, 427).
248. Англ. пат. 621460 (1949).
249. Пат. США 2479990 (1949).
250. Cleve, Ber., 1888, 21, 3271.
251. Friedländer, Lucht, Ber., 1893, 26, 3032.
252. Герм. пат. 64979 (1892) (Frdl., 3, 425); Royle, Schedler, J. Chem. Soc., 1923, 123, 1643.
253. Герм. пат. 233934 (1911) (Frdl., 10, 184).
254. Casan, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 828.
255. Герм. пат. 248527, 251099 (1912) (Frdl., 10, 186; 11, 216).
256. Герм. пат. 79028 (1894) (Frdl., 4, 147).
257. Erdmann, Ann., 1893, 275, 200.
258. Cleve, Bull. Soc. chim., 1876 [ii] 26, 447.
259. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, ссылка b, стр. 164—166.
260. Герм. пат. 39924, 41505 (1886) (Frdl., 1, 427, 428).
261. Green, J. Chem. Soc., 1889, 55, 33.
262. Герм. заявка L. 3205 (1885) (Frdl., 1, 420).
263. Герм. пат. 115335 (1900) (Frdl., 6, 187).
264. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1889, 59, 141, 189.
265. Герм. пат. 62634 (1892) (Frdl., 3, 431).
266. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, ссылка b, стр. 159.
267. Герм. пат. 69555 (1893) (Frdl., 3, 433).
268. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 62, 163.
269. Dressel, Kothé, Ber., 1894, 27, 1193; герм. пат. 79243 (1894) (Frdl., 4, 541).
270. Герм. пат. 80878 (1895) (Frdl., 4, 578).
271. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, ссылка b, стр. 181—183.
272. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 97—99.
273. Н. И. Буницельман и др., ПОХ, 1937, 4, 86.
274. Герм. пат. 81281 (1895), 91201 (1897) (Frdl., 4, 149, 148).

275. Герм. пат. 83146 (1895) (Frđl., 4, 529).
276. Герм. пат. 75084 (1894), 80853 (1895) (Frđl., 3, 429; 4, 555).
277. Gattermann, Ber., 1899, 32, 1156.
278. Armstrong, Wunne, Chem. News, 1896, 73, 55.
279. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, ссылка б, стр. 197—199.
280. Герм. пат. 40571 (1885) (Frđl., 1, 394).
281. Н. И. Бунцельман, ПОХ, 1936, 2, 416.
282. König, Keil, Ber., 1922, 55 [B], 2149.
283. Forsling, Ber., 1888, 21, 3495.
284. Герм. пат. 79243 (1894) (Frđl., 4, 541).
285. Герм. пат. 41957 (1886) (Frđl., 1, 407).
286. Armstrong, Wunne, Chem. News, 1890, 61, 94.
287. Герм. пат. 215338 (1909) (Frđl., 10, 182).
288. B. I. O. S. Documents, FDX. 673, Frame 93.
289. Герм. пат. 56563 (1890) (Frđl., 2, 269).
290. Bernthsen, Ber., 1889, 22, 3328; герм. пат. 52724 (1890) (Frđl., 2, 255).
291. Англ. пат. 15223 (1893).
292. Armstrong, Wunne, Proc. Chem. Soc., 1895, 11, 240.
293. Герм. пат. 75170 (1894) (Frđl., 4, 557).
294. Герм. пат. 27346 (1883) (Frđl., 1, 431).
295. Г. И. Острожнинская, Анил.-крас. пром., 1935, 5, 138.
296. Герм. пат. 79566 (1894) (Frđl., 4, 530).
297. Герм. пат. 80878 (1895) (Frđl., 4, 578).
298. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 112.
299. Герм. пат. 89242 (1896) (Frđl., 4, 592).
300. Герм. пат. 80741, 82563 (1895) (Frđl., 5, 564, 519).
301. Petitcolas, Josué, Bull. soc. chim., 1952, 89.
302. Герм. пат. 22545 (1882) (Frđl., 1, 331).
303. Англ. пат. 15223 (1893); Frisch, Helv., 1930, 13, 768.
304. Герм. пат. 188505 (1907) (Frđl., 8, 1360).
305. Герм. пат. 176621 (1906) (Frđl., 8, 166).
306. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 113.
307. Герм. пат. 76438 (1894) (Frđl., 4, 529).
308. Герм. пат. 56058 (1891) (Frđl., 2, 260).
309. Герм. пат. 84139 (1895) (Frđl., 4, 532).
310. Герм. пат. 81762 (1895) (Frđl., 4, 542).
311. Герм. пат. 75432 (1894) (Frđl., 3, 484).
312. Petitcolas, Develotte, Bull. soc. chim., 1950, 1104.
313. Англ. пат. 17141 (1893).
314. Sureau, Roe, Bull. soc. chim., 1950, 1111.
315. B. I. O. S. Documents FDX. 235/47, Frames 820—827; cp. FDX. 673, Frame 933.
316. Герм. пат. 84140 (1895) (Frđl., 4, 534).
317. B. I. O. S. Documents FD. 4637/47, Frames 58—60.
318. B. I. O. S. Final Report 986, pp. 363—367.
319. B. I. O. S. Final Report 986, pp. 368—377.
320. Ward, Coulson, Hawkins, J. Chem. Soc., 1954, 4541.
321. Ward, Coulson, Hawkins, J. Chem. Soc., 1954, 2974.
322. Герм. пат. 117006 (Frđl., 6, 176).
323. С. В. Богданов, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1953, 23, 1757.
324. Hardy, Ward, Day, J. Chem. Soc., 1956, 1979.
325. von Braun, Ann., 1926, 451, 1.
326. Schurman, Becker, J. Org. Chem., 1953, 18, 211.
327. Пат. США 2664445 (1953).
328. Англ. пат. 725790 (1955).

329. Case, Hosker, McDonald, Pearson, British Journal of Industrial Medicine, 1954, 11, 75.
330. Clayson, C. A., 1954, 48, 5376.
331. Case, Pearson, C. A., 1954, 48, 5377.
332. Latinák, Collection Czechoslov., 1955, 20, 1371.
333. Blangey, Helv., 1956, 39, 977.
334. Hayashi, C. A., 49, 2390.
335. Skrowaczewska, C. A., 1954, 48, 7568.
336. Е. А. Шилов, М. Н. Богданов, А. Е. Шилов, ДАН СССР, 1953, 92, 93.
337. James, Woodcock, J. Chem. Soc., 1953, 2089.
338. Sihlbom, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 1709.
339. Tsutsumi, Yamamoto, C. A., 1956, 50, 271.
340. B. I. O. S. Documents FD. 235/47, Frame 812.
341. Dannenrth, J. Am. Chem. Soc., 1907, 29, 1320; Friedländer, Sander, Ber., 1924, 57, 641.

ГЛАВА VIII

НАФТИЛЕНДИАМИНЫ И ПОЛИАМИНОНАФТАЛИНЫ

Нафтилендиамины (диаминонафталины) и их сульфокислоты имеют меньшее техническое значение, чем нафтиламины. 1,5-Нафтилендиамин может применяться, подобно бензидину, в производстве дисазокрасителей. 1,8-Нафтилендиамин (см. ниже) может быть превращен в бидазосоединение лишь с применением специальных методов, так как при действии азотистой кислоты он легче образует нафтотриазин. С кетонами и карбоновыми кислотами¹ 1,8-нафтилендиамин образует перимидины. Другие гетеронуклеарные нафтилендиамины способны бидазотироваться, но 1,2- и 2,3-изомеры при действии азотистой кислоты образуют нафтотриазолы, а 1,4-нафтилендиамин окисляется в 1,4-нафтохинон. Нафтилендиаминсульфокислоты более устойчивы, чем незамещенные диамины, и некоторые из них применяются в производстве азокрасителей. Так, 4,8-нафтилендиамин-2,6-дисульфокислота, подобно 1,5-нафтилендиамину, производным которого она является, образует бидазосоединение, дающее при азосочетании субстантивные красители для хлопка². 1,5- и 2,7-Нафтилендиаминсульфокислоты сочетаются с диазотированными аминами. Красители из 1,4-нафтилендиаминсульфокислот получают диазотированием и сочетанием соответствующих моноацетилпроизводных, гидролизом ацетильной группы, диазотированием полученного аминазосоединения и сочетанием со второй азосоставляющей. 1,8-Нафтилендиаминсульфокислоты сочетаются с диазосоединениями, образуя красители, оттенки и прочности которых улучшаются при взаимодействии свободных аминогрупп с ацетоном³ или азотистой кислотой⁴; при этом получают производные диметилдигидроперимидина или нафтотриазина. Для производства азиновых красителей применялись 5-, 6-, 7- и 8-сульфокислоты 1,3-(диариламино)-нафталинов⁵.

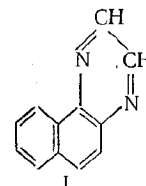
1,2-Нафтилендиамин (т. пл. 98,5°C, т. кип. 214°C/13 мм) трудно растворим в горячей воде. Лучше всего получается восстановлением арилазопроизводных β-нафтиламина, в частности 1-бензолазо-2-нафтиламина⁶, например, следующим способом⁷:

Анилин (90 г) диазотируют и сочетают с β-нафтиламином в водном этиловом спирте в присутствии ацетата натрия. Десятую часть полученного азосоединения в виде пасты растворяют в кипящей 20%-ной уксусной кислоте

(1 л) и прибавляют цинковую пыль до обесцвечивания раствора, который после фильтрования смешивают с разбавленной H₂SO₄. Выпавший в осадок сульфат 1,2-нафтилендиамина отфильтровывают, подщелачивают 10%-ным NaOH (150 мл) в присутствии небольшого количества гидросульфита натрия и отгоняют при 150—170°C/1 мм 1,2-нафтилендиамин (т. пл. 95—96°C).

1,2-Нафтилендиамин получен также восстановлением 2-нитро-1-нафтиламина^{8,9} и 1-нитро-2-нафтиламина¹⁰ в кислой среде, 2-нитрозо-1-нафтиламином¹¹ сернистым аммонием, 1,2-нафтохинондиоксима¹² SnCl₂ в этиловом спирте; нагреванием 1-арилазо-2-нафтиламинов (кроме диамина, получают и другие продукты); десульфированием 3-, 4- и 5-сульфокислот 1,2-нафтилендиамина амальгамой натрия^{13,14}.

1,2-Нафтилендиамин темнеет на воздухе. Он не диазотируется; при обработке нитритом натрия в разбавленной уксусной кислоте образует триазол. С соединениями, содержащими одну реакционноспособную группу, например с альдегидами или с муравьиной кислотой, он образует пятичленный цикл; при взаимодействии с соединениями, содержащими рядом два реакционных центра, например с глиоксалем, бензилом и замещенным о-бензохиноном, образуется шестичленный цикл. В простейшем случае, с глиоксалем (CHO)₂, получается 5,6-бензохиноксалин (I)¹⁵:



N,N'-Диацетилпроизводное 1,2-нафтилендиамина имеет т. пл. 234°C; его N,N'-дипропионилпроизводное — т. пл. 291°C; дихлоргидрат — т. пл. 267°C; продукт присоединения 1,3,5-тринитробензола к 1,2-нафтилендиамину плавится при 203—204°C.

1,3-Нафтилендиамин (т. пл. 96°C) получен восстановлением 1,3-динитронафталина оловом и HCl^{16,17} или SnCl₂¹⁰⁴, а также нагреванием 4-амино-2-нафтола с аммиаком¹⁷. Кроме того, он может быть получен из производных бензольного ряда реакциями, протекающими с замыканием кольца: а) обработкой концентрированной H₂SO₄ этилового эфира α-циан-β-имино-γ-фенилмасляной кислоты C₆H₅CH₂C(=NH)CH(COOC₂H₅)CN с последующим омылением полученного эфира и декарбоксилированием 1,3-диамино-2-нафтойной кислоты¹⁸ или б) декарбоксилированием того же исходного вещества и обработкой полученного 1-циан-2-имино-3-фенилпропана C₆H₅CH₂C(=NH)CH₂CN концентрированной H₂SO₄¹⁹. N,N'-Диацетилпроизводное 1,3-нафти-

лендиамин — т. пл. 264 °С (о получении его из 1,3-динитронафталина см. стр. 368).

1,4-Нафтилендиамин (т. пл. 120—121 °С) получен восстановлением в кислой среде 4-нитрозо-1-нафтиламина²⁰, 4-нитро-1-нафтиламина²¹ и 4,4'-динитро-1,1'-азонафталина²², а также замыканием кольца в этиловом эфире α -циан- γ -имино- γ -фенилмасляной кислоты под действием концентрированной H_2SO_4 на холоду с последующим омылением образовавшегося этилового эфира 1,4-диамино-2-нафтойной кислоты и декарбоксилированием²³. 1,4-Нафтилендиамин удобно получать из α -нафтиламина через 4-арилазопроизводное, например, следующим способом⁶:

4-Бензолазо-1-нафтиламин кипятят с водной суспензией цинковой пыли, обесцвеченный раствор фильтруют и приливают к разбавленной H_2SO_4 . Кристаллический сульфат диамина отделяют и нагревают его с раствором соды не более 5 мин. Смесь охлаждают и отфильтровывают 1,4-нафтилендиамин. (Можно также восстанавливать азокраситель гидросульфитом натрия.)²⁴

1,4-Нафтилендиамин легко окисляется воздухом и другими окислителями в 1,4-нафтохинон. N,N' -Диацетилпроизводное — т. пл. 304 °С; дибензоилпроизводное — т. пл. 280,5 °С; бис- n -толилсульфонилпроизводное — т. пл. 249—250 °С.

1,5-Нафтилендиамин (т. пл. 189,5 °С) содержится в смолистом остатке после дистилляции технического α -нафтиламина. Получен восстановлением 5-нитро-1-нафтиламина²⁵; аминированием 1,5-диоксинафталина NH_3 и NH_4Cl при 250 °С²⁶; нагреванием α -нафтола (или лучше α -нафтиламина) с амидом натрия при 230—250 °С²⁷; десульфированием 1,5-нафтилендиамин-2-сульфокислоты горячей разбавленной минеральной кислотой²⁸. Обычно его получают восстановлением или гидрированием 1,5-динитронафталина. Описан соответствующий лабораторный метод²⁹. На заводе «И. Г.» в Людвигсгафене восстановление вели порошковым железом в смеси ксилола с разбавленной уксусной кислотой по способу, существенно не отличающемуся от способа получения 1,8-нафтилендиамина³⁰ (см. ниже). Хорошим растворителем 1,5-динитронафталина при проведении этой реакции служит водный тетрагидрофуран¹⁰³.

1,5-Динитронафталин (20 г) растворяют в смеси воды (200 мл) и тетрагидрофурана (850 мл) и прибавляют к раствору порошкообразное железное опилок (60 г) и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (6 г). Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 3 ч, затем фильтруют. Тетрагидрофуран удаляют перегонкой и отфильтровывают выпавший в осадок 1,5-нафтилендиамин. Выход неочищенного продукта 71%; мелкие сероватые иглы с (т. пл. 187,5—188,5 °С).

Метод очистки технического сульфата диамина описан Бухером³¹.

1,5-Нафтилендиамин сульфидуется 5%-ным олеумом при 100—110 °С в 1,5-нафтилендиамин-2-сульфокислоту³¹; при нитровании в уксусной кислоте образуется 2,4,6,8-тетранитро-1,5-

нафтилендиамин³². Кипячение с раствором бисульфита натрия и последующая обработка щелочью приводят к образованию смеси 5-амино-1-нафтола и 1,5-диоксинафталина. Сочетанием 1,5-нафтилендиамина с диазотированным n -толуидином³³ или анилином³⁴ и восстановлением азосоединения оловом или $SnCl_2$ в HCl получается 1,2,5-триаминонафталин.

N,N' -Диформилпроизводное — т. пл. 280 °С; дибензоилпроизводное — т. пл. 350 °С; бис- n -толилсульфонилпроизводное — т. пл. 318 °С.

Сочетание 1,5-нафтилендиамина с одной молекулой диазотированного анилина всегда идет в положение 2, однако при всех значениях pH, при которых проводились исследования, наблюдалось также образование дисазосоединения³⁴.

1,6-Нафтилендиамин (т. пл. 78 °С; 85—86 °С) получен восстановлением 1,6-динитронафталина $SnCl_2$ с HCl в водном этиловом спирте³⁵; нагреванием 5-нитро-2-нафтиламина с железными опилками и уксусной кислотой^{36, 37}; десульфированием 2,5-нафтилендиамин-1-сульфокислоты путем кипячения с минеральными кислотами³⁸, или 4,7-нафтилендиамин-1-сульфокислоты³⁹, или 3,8-нафтилендиамин-1,5-дисульфокислоты²⁸ — действием амальгамы натрия. 1,6-Нафтилендиамин образуется также при нагревании β -нафтиламина с амидом натрия в нафталине примсрно при 200 °С²⁷. Он быстро темнеет на воздухе. N,N' -Диацетилпроизводное — т. пл. 263—265 °С; дибензоилпроизводное — т. пл. 265 °С.

1,7-Нафтилендиамин (т. пл. 117,5 °С) получен восстановлением 8-нитро-2-нафтиламина³⁶ и 7-нитро-1-нафтиламина²⁵ оловом в HCl ; нагреванием 1,7-диокси-2-нафтойной кислоты с раствором аммиака при 200—210 °С¹³. N,N' -Диацетилпроизводное — т. пл. 213 °С.

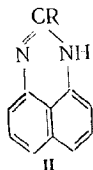
1,8-Нафтилендиамин (т. пл. 66,5 °С) получается нагреванием 1,8-диоксинафталина с раствором аммиака при 250—300 °С⁴⁰; обработкой 4,5-динитро-1-нафтойной кислоты оловом в HCl ⁴¹; обработкой 4-бром-1,8-динитронафталина $SnCl_2$, HCl и оловом в этиловом спирте при температуре кипения⁴². Обычно его получают восстановлением 1,8-динитронафталина в кислой среде, например по способу, применявшемуся на заводе «И. Г.»³⁷.

Смесь воды (800 л), железного порошка (850 кг) и уксусной кислоты (25 кг) нагревают до 80 °С, приливают ксилол (2000 л) и повышают температуру до 93 °С. Смесь ксилола (600—700 л) и 1,8-динитронафталина (70—80%-ной пасты с фильтра; 530 кг в расчете на 100%-ный) подают насосом в восстановительную смесь со скоростью, достаточной для поддержания температуры 95—96 °С (в течение 2,5—3 ч), перемешивают еще 3 ч при 95—96 °С, после чего восстановление, как правило, заканчивается. В течение 15 мин прибавляют $NaOH$ (плотность 1,53 г/см³; 41 кг). Через 30 мин пере-

ксилола (1500 л). Продукт экстрагируют ксилолом (2100 + 1500 + 1200 + 1000 л); экстракты фильтруют в горячем состоянии. Из первого экстракта после охлаждения выделяется 1,5-нафтилендиамин (т. пл. 175—185 °С); выход 30—35 кг. Отгонкой ксилола из экстрактов в сушилке Венулет получают 1,8-нафтилендиамин (т. заст. около 65 °С; содержание чистого вещества 90%).

Описан лабораторный метод получения 1,8-нафтилендиамина из чистого 1,8-динитронафталина или из смеси 1,5- и 1,8-изомеров²⁹.

1,8-Нафтилендиамин при стоянии приобретает коричневую окраску даже в отсутствие света и воздуха. Он сульфруется в положение 4; для получения бисдiazосоединения требуется применение специальных методов (стр. 83, 91), так как при обработке 1 моль азотистой кислоты образуется нафтотриазин. 1,8-Нафтилендиамин сочетается с диазотированным анилином в положение 4; если среда почти нейтральна, образуется дисазосоединение³⁴; при кипячении с раствором бисульфита и последующем прибавлении щелочи получается 8-амино-1-нафтол. Сочетанием 1,8-нафтилендиамина с диазотированными аминами и последующим восстановлением получают 1,4,5-триаминонафталин (см. ниже) и 1,4,5,8-тетрааминонафталин. При взаимодействии с муравьиной кислотой при температуре кипения образуется перимидин (II, R=H)⁴³:



При взаимодействии с другими кислотами, хлорангидридами или ангидридами кислот образуются производные перимидина. Так, метилперимидин (II; R=CH₃) вырабатывался «И. Г.» в Лёверкузене³⁰ путем обработки водного раствора солянокислого 1,8-нафтилендиамина уксусным ангидридом при 30—40 °С в течение 15 ч; выход 83%.

N,N'-Дибензоилпроизводное 1,8-нафтилендиамина имеет т. пл. 311—312 °С; бис-фенилсульфонилпроизводное — т. пл. 192—195 °С; бис-*n*-толилсульфонилпроизводное — т. пл. 207 °С.

2,3-Нафтилендиамин (т. пл. 199 °С) получается нагреванием 2,3-диоксинафталина с концентрированным раствором аммиака в стеклянной трубке при 240 °С в течение 12 ч⁴⁴ (создается довольно значительное давление, что может вызвать образование примесей)⁴⁵ или, лучше, нагреванием 3-амино-2-нафтола с аммиаком и раствором сульфата аммония в автоклаве при 170 °С в течение 9 ч (выход 40%)⁴⁵. Он образуется также в небольших

количествах (наряду с 1,6-нафтилендиамином, см. выше) при нагревании β-нафтиламина с амидом натрия в нафталине.

При обработке азотистой кислотой 2,3-нафтилендиамин образует триазол. С диазотированным анилином в уксуснокислой среде он сочетается в положения 1 и 4. С альдегидами, кетонами и хинонами он вступает в реакцию так же, как 1,2-нафтилендиамин (см. выше). N,N'-Диацетилпроизводное имеет т. пл. 262 °С (247 °С); дибензоилпроизводное — т. пл. 271 °С (разл.); пикрат — т. пл. 210 °С.

2,6-Нафтилендиамин (т. пл. 220 °С; 222 °С) получается следующим образом⁴⁶:

2,6-Диоксинафталин (20 г) нагревают с раствором сульфата аммония (40%-ный; 400 мл) и раствором аммиака (20%-ный; 260 мл) во вращающемся автоклаве при 140 °С в течение 6 ч. Продукт очищают промывкой раствором NaOH, превращением в хлоридат и обработкой активированным углем; выделенный свободный диамин перекристаллизовывают из 50%-ного водного пиридина. Выход 16 г; т. пл. 217—219 °С.

2,6-Нафтилендиамин может быть получен обработкой 3,7-нафтилендиамин-1-сульфокислоты амальгамой натрия⁴⁷ и восстановлением 6-нитро-2-нафтиламина Sn в HCl⁴⁸ или железом, активированным HCl, в бензоле (выход 28%)⁴⁹.

Прибавлением к раствору 2,6-нафтилендиамина в H₂SO₄ при 15 °С твердой нитрозилсерной кислоты, а затем уксусной кислоты было получено бисдiazосоединение, осаждающееся этиловым спиртом при температуре ниже 20 °С.

N,N'-Диацетилпроизводное имеет т. пл. 334—335 °С; дибензоилпроизводное — т. пл. 306 °С.

2,7-Нафтилендиамин (т. пл. 166—167 °С) получается: из 2,7-диоксинафталина нагреванием в течение 6 ч с аммиаком и сульфитом аммония⁵⁰ при 170—175 °С с последующей обработкой выделившегося твердого продукта реакцией раствором NaOH и переосаждением из соляной кислоты (выход 3,5 г из 5 г диоксинафталина)¹⁰⁵; из 7-амино-2-нафтола тем же методом (130—140 °С, выход 90%)⁵¹; из 2,7-динитронафталина восстановлением оловом в HCl⁵². 2,7-Нафтилендиамин образует бисдiazосоединение при диазотировании нитрозилсерной кислотой⁵³, лучше всего⁵⁴ путем прибавления ее к раствору диамина в H₃PO₄ при —3 °С. N,N'-Диацетилпроизводное — т. пл. 261 °С; дибензоилпроизводное — т. пл. 267 °С; «дипикрат» — т. пл. 210 °С; бис-*n*-толилсульфонилпроизводное — т. пл. 198 °С.

1,2,4-Триаминонафталин получен сочетанием 4-бензолазо-1-нафтиламина с диазотированным анилином в спиртовом растворе в присутствии CH₃COONa и восстановлением образовавшегося 2,4-бис-бензолазо-1-нафтиламина оловом в соляной кислоте⁵⁵ а также восстановлением 2,4-динитро-1-нафтиламина

SnCl_2 в HCl ⁵⁶. Он окисляется хлорным железом в 2-амино-1,4-нафтохинон-4-имин. Триацетилпроизводное — т. пл. 301°C.

1,2,5-Триаминонафталин — нестойкий продукт, получаемый из 1,5-нафтилендиамина (см. выше). Трибензоилпроизводное имеет т. пл. 282°C. Триацетилпроизводное (т. пл. 313—314°C) получается восстановлением N-ацетил-1,5-динитро-2-нафтиламина и обработкой продукта реакции уксусным ангидридом в уксусной кислоте⁵⁷.

1,2,6-Триаминонафталин получается восстановлением 1,6-динитро-2-нафтиламина оловом в соляной кислоте⁵⁸. Триацетилпроизводное имеет т. пл. 280°C (разл.); трибензоилпроизводное — т. пл. 277°C.

1,2,7-Триаминонафталин получен в виде солянокислой соли из 1-нитро-2,7-нафтилендиамина восстановлением оловом и HCl в этиловом спирте⁵⁹.

1,3,8-Триаминонафталин получен восстановлением 1,3,8-тринитронафталина HJ или PJ_3 ⁶⁰.

1,4,5-Триаминонафталин (т. пл. 156°C) получается сочетанием 1,8-нафтилендиамина с 1 моль диазотированного *n*-толуидина или анилина и восстановлением полученного азокрасителя оловом или SnCl_2 и HCl в этиловом спирте³³. Он очень нестойк на воздухе, особенно в присутствии щелочи. Трибензоилпроизводное имеет т. пл. 312°C; трис-*n*-толилсульфонилпроизводное — т. пл. 248°C.

1,3,5,7-Тетрааминонафталин получен восстановлением 1,3,5,7-тетранитронафталина SnCl_2 и HCl в этиловом спирте⁴⁶. Все четыре аминогруппы были продиазотированы⁴⁶ действием нитрозилсерной кислоты в H_3PO_4 при -5°C .

1,3,5,8-Тетрааминонафталин получен восстановлением 1,3,5,8-тетранитронафталина⁶¹. Он очень нестойк в присутствии воздуха и влаги.

1,3,6,8-Тетрааминонафталин получается восстановлением 1,3,6,8-тетранитронафталина⁶⁰.

1,4,5,8-Тетрааминонафталин может быть получен восстановлением 1,4,5,8-тетранитронафталина⁶¹, например, оловом в соляной кислоте³⁴. Тетрабензоилпроизводное — т. пл. 233°C.

Нафтилендиаминсульфокислоты

О применении нафтилендиаминсульфокислот в производстве красителей было кратко сказано на стр. 288. Методы получения их (табл. 18) в общих чертах заключаются в следующем:

I. Получение из аминафтаол- и диоксидафталинсульфокислот нагреванием с аммиаком и раствором бисульфита (реакция Бухерера, стр. 45—53).

II. Получение из тех же соединений методами, применявшимися до открытия реакции Бухерера, например нагреванием с концентрированным раствором аммиака под давлением при 180—200°C.

III. Получение из нафтиламинсульфокислот сочетанием с диазосоединениями и восстановлением полученных азокрасителей, например оловом (или SnCl_2) в соляной кислоте.

IV. Восстановление нитронафталин- или динитронафталинсульфокислот (или восстановление и гидролиз ацетиламинонитронафталинсульфокислот). В качестве восстановителя можно применять олово (или SnCl_2) и HCl , цинк и HCl , железо в воде или уксусной кислоте, цинк и NaOH .

V. Сульфирование нафтилендиамина; в качестве сульфировочного агента применялся олеум (до 25% SO_3) при 95—110°C.

VI. Запекание кислого сульфата 1,8-нафтилендиамина в вакууме при температуре выше 100°C дает 4-сульфокислоту (4,5-нафтилендиамин-1-сульфокислоту).

VII. Ди- и трисульфокислоты 1-нафтола и 1-нафтиламина, содержащие одну из сульфогрупп в положении 3, при нагревании с аммиаком и хлористым аммонием при температуре около 170°C превращаются в 1,3-нафтилендиаминсульфо- и 1,3-нафтилендиаминдисульфокислоты.

VIII. Обработкой 1,4-нафтохинондихлордимина сульфитом натрия получается 1,4-нафтилендиамин-2-сульфокислота.

IX. 5,7-Нафтилендиамин-2-сульфокислота получена гидролизом 2,4-нафтилендиамин-1,3,7-трисульфокислоты 2 н. HCl при температуре кипения.

X. 5,8-Нафтилендиамин-2-сульфокислота получена гидролизом ее N⁸-ацетилпроизводного разбавленной серной кислотой. Указанное ацетилпроизводное можно получить (а) сульфированием моноацетил-1,4-нафтилендиамина 20%-ным олеумом при 40—50°C⁶² и (б) (в смеси с N⁵-ацетилпроизводным) нитрованием 1-ацетиламинонафталин-6- и 1-ацетиламинонафталин-7-сульфокислот и восстановлением полученных нитросоединений⁶³.

XI. Имеется указание, что при кипячении 1,8-динитронафталина с раствором бисульфита натрия и аммиаком получают 4,5-нафтилендиамин-1,8-дисульфо- и 4,5-нафтилендиамин-1,3,8-трисульфокислоты (ср. с реакцией Пира, стр. 246).

XII. 3,4-Нафтилендиамин-1-сульфокислота получена из бисульфитного соединения 1-нитро-2-нафтола обработкой его $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и CH_3COONa при нагревании с обратным холодильником, подкислением и восстановлением полученной 1,2-нафтохинондиоксим-4-сульфокислоты цинковой пылью и аммиаком¹⁰⁶ при 50°C.

Таблица 18

Методы получения нафтилендиаминсульфокислот

Изомер (название по С. А.)	Другое название	Метод получения	Исходный материал и т. д.
Нафтилендиаминмоносульфокислоты			
N, N, S	N, N, S	I	Из 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты
2, 5, 1	1, 6, 5	III	Из 1-нафтиламин-4-сульфокислоты через 2-бензолазопроизводное ⁶⁵ или конго красный ²⁸ . Пиридиневая соль 3,4-диацетиламинонафталин-1-сульфокислоты имеет т. пл. 223—224°C; соответствующая соль с <i>n</i> -толуидином плавится при 213—214°C ⁶⁶
3, 4, 1	1, 2, 4	IV	Из 2-нитро-1-нафтиламин-4-сульфокислоты восстановлением Zn в HCl ¹⁰⁸
		XII	(См. текст)
3, 7, 1	2, 6, 4	IV	Из 6-нитро-2-нафтиламин-8-сульфокислоты ⁴⁷
4, 5, 1	1, 8, 4	IV	По способу «И. Г.» (Майнкур) ⁶⁷ , α -нитронафталин обрабатывают смесью моногидрата (содержащего безводный сульфат аммония) и олеума при 15—20°C. Сульфомассу нитруют при 35°C. Разбавленную реакционную массу нейтрализуют мелом и фильтруют. Фильтрат восстанавливают железным порошком с небольшой добавкой HCl. После отделения солей железа продукт выделяют выливанием раствора в серную кислоту, прибавлением NaCl и фильтрованием. Выход 38—40% теоретического
		V	Из 1,8-нафтилендиамина ⁶⁸
		VI	Из 1,8-нафтилендиамина ⁶⁹
4, 7, 1	1, 6, 4	II	Из 5-амино-2-нафтол-8-сульфокислоты ^{28, 70}
4, 8, 1	1, 5, 4	I	Из 4,8-диоксинафталин-1-сульфокислоты ⁸¹
		IV	Из <i>N</i> -ацетил-5-нитро-1-нафтиламин-4-сульфокислоты ^{71, 72}
5, 6, 1	1, 2, 5	III	Азосоединение, полученное сочетанием 1-нафтиламин-5-сульфокислоты с диазотированным анилином, восстанавливают в нейтральной среде при 95—98°C; выход 74% ⁷³ . По способу «И. Г.» ³⁰ азосоединение нагревают с раствором аммиака и цинковой пылью при 100—105°C с обратным холодильником в течение 2—3 ч. При этом отгоняются анилин и аммиак.

Продолжение табл. 18

Изомер (название по С. А.)	Другое название	Метод получения	Исходный материал и т. д.
N, N, S	N, N, S		Профильрованный раствор подкисляют HCl, охлаждают до 20°C и фильтруют. Осадок промывают и центрифугируют. Выход 76%. <i>n</i> -Толуидиновая соль диацетилпроизводного плавится при 188—189°C
5, 7, 1	1, 3, 5	IV	Из 5,7-динитронафталин-1-сульфокислоты восстановлением SnCl ₂ в HCl ⁷⁴
		VII	Из нафталин-1,3,5-трисульфокислоты обработкой NaOH при 140—150°C и нагреванием полученной 1-нафтол-3,5-дисульфокислоты с NH ₃ и NH ₄ Cl при 175°C в течение 12—20 ч ⁷⁶
5, 8, 1	1, 4, 5	III	Сочетанием 1-нафтиламин-5-сульфокислоты (в положение 4) с диазотированной 2-нитроанилин-4-сульфокислотой или с диазотированным 2,4-динитроанилином и восстановлением азосоединения SnCl ₂ в HCl ⁷⁶
		IV	Из 4-нитро-1-нафтиламин-5-сульфокислоты ⁷⁷
6, 8, 1	1, 3, 8	VII	Из 1-нафтиламин- или 1-нафтол-3,8 дисульфокислоты ⁷⁸
7, 8, 1	1, 2, 8	III	N ⁷ -Фенилпроизводное получено восстановлением азосоединения, приготовленного сочетанием 7-фениламинонафталин-1-сульфокислоты с диазотированной сульфаниловой кислотой ⁷⁹
1, 4, 2	—	III	Из 4-азопроизводных 1-нафтиламин-2-сульфокислоты ⁸⁰ и 1-нафтиламин-3-сульфокислоты ⁷⁶
		VIII	Из 1,4-нафтохинондихлордимина ⁸¹
1, 5, 2	—	IV	Из 5-нитро-1-нафтиламин-2-сульфокислоты ⁸²
		V	Из 1,5-нафтилендиамина ⁸¹
3, 4, 2	1, 2, 3	III	Из 2-азопроизводных 1-нафтиламин-3-сульфокислоты ^{14, 76}
4, 5, 2	1, 8, 3	IV	Из 4,5-динитронафталин-2-сульфокислоты ⁸³
4, 8, 2	1, 5, 3	IV	Из 4,8-динитронафталин-2-сульфокислоты ⁸¹
5, 6, 2	1, 2, 6	III	Восстановлением SnCl ₂ в HCl азокрасителя из 2-нафтиламин-6-сульфокислоты и диазотированного анилина ⁸⁵ . Пиридиневая соль диацетилпроизводного плавится при 229—230°C. Соответствующая соль с <i>n</i> -толуидином, т. пл. 249—250°C ⁸⁶
5, 7, 2	1, 3, 6	VII	Из 1-нафтол- или 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты ^{75, 78, 86}

Продолжение табл. 18

Изомер (название по С. А.)	Другое название	Метод получения	Исходный материал и т. д.
N, N, S	N, N, S	IX	Из 2,4-нафтилендиамин-1,3,7-трисульфокислоты ⁸⁷
5, 8, 2	1, 4, 6	III	Из 1-нафтиламин-6-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя гидросульфитом натрия (выход 93%) ⁸⁸
		X	Из N ⁸ -ацетил-5,8-нафтилендиамин-2-сульфокислоты ⁹² . Пиридиниевая соль диацетилпроизводного плавится при 247—248° С ⁸⁸
6, 7, 2	2, 3, 6	II	Из 6,7-диоксинафталин-2-сульфокислоты или из 3-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты ⁸⁹
6, 8, 2	1, 3, 7	VII (II)	Из 1-нафтол-3,7-дисульфокислоты нагреванием с аммиаком, NH ₄ Cl и раствором NaOH при 160—180° С ⁷⁸
7, 8, 2	1, 2, 7	III	Из 2-нафтиламин-7-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя SnCl ₂ в HCl ⁸⁵

Нафтилендиаминдисульфокислоты

N, N, S, S	N, N, S, S		
5, 6, 1, 3	1, 2, 5, 7	III	Из 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты сочетанием с диазотированной сульфаниловой кислотой и восстановлением азосоединения SnCl ₂ в HCl ⁹⁰
5, 7, 1, 3	1, 3, 5, 7	VII	Из 1-нафтол-3,5,7-трисульфокислоты ⁹¹
6, 7, 1, 3	2, 3, 5, 7	II	Из 3-амино-2-нафтол-5,7-дисульфокислоты ⁹²
6, 8, 1, 3	1, 3, 6, 8	VII	Из 1-нафтол- или 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты ⁹³
3, 8, 1, 5	1, 6, 4, 8	IV	Из 3,8-динитронафталин-1,5-дисульфокислоты ^{28, 94, 95}
3, 8, 1, 6	1, 6, 3, 8	IV	Из 3,8-динитронафталин-1,6-дисульфокислоты ^{28, 94}
7, 8, 1, 6	1, 2, 3, 8	III	Из 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азосоединения SnCl ₂ в HCl ⁹⁶
4, 5, 1, 8	1, 8, 4, 5	V	Из 1,8-нафтилендиамина реакцией с 20%-ным олеумом при 100° С ⁹⁷ или из 1,8-нафтилендиамин-4-сульфокислоты с 60%-ным олеумом при 70—80° С ⁹⁷
		XI	Из 1,8-динитронафталина ⁹⁸

Продолжение табл. 18

Изомер (название по С. А.)	Другое название	Метод получения	Исходный материал и т. д.
N, N, S, S, S, S 4, 8, 2, 6	N, N, S, S 1, 5, 3, 7	IV	Из 4,8-динитронафталин-2,6-дисульфокислоты восстановлением железом в уксусной кислоте ⁹⁸ или гидрированием на никелевом катализаторе ⁹⁹ . По способу «И. Г.» 4,8-динитросоединение (от одной операции) в виде пасты (стр. 216) медленно прибавляют одновременно с уксусной кислотой (50%-ная, 300 кг) при размешивании к суспензии железного порошка (1000 кг) в воде (1000 л) при 100° С. По окончании восстановления прибавляют соду (280 кг) и фильтруют от шлама. Соединяют фильтрат и промывные воды (10 000 л), подкисляют HCl, продукт отфильтровывают и промывают. Выход 50% от теоретического, считая на нафталин-2,6-дисульфокислоту
3, 4, 2, 7	1, 2, 3, 6	III	Из 2-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя SnCl ₂ в HCl ⁸⁵
3, 6, 2, 7	2, 7, 3, 6	II	Из 3,6-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоты ¹⁰⁰
4, 5, 2, 7	1, 8, 3, 6	IV	Из нафталин-2,7-дисульфокислоты через 4,5-динитронафталин-2,7-дисульфокислоту ¹⁰¹

Нафтилендиаминтрисульфокислоты

N, N, S, S, S, S 2, 4, 1, 3, 7	N, N, S, S, S, S 1, 3, 2, 4, 6	I	Из 2,4-диоксинафталин-1,3,7-трисульфокислоты ⁸⁷
4, 5, 1, 3, 8	1, 8, 2, 4, 5	XI	Из 1,8-динитронафталина ^{68, 102}

5,7,8-Триаминонафталин-2-сульфокислота получена из 8-нитрозо-5,7-диаминонафталин-2-сульфокислоты восстановлением⁹⁷ и из 1,3-нафтилендиамин-6-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением красителя⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Sachs, Ber., 1906, 39, 3027; Ann., 1909, 365, 53, 135.
2. Герм. пат. 62075 (1892) (Frdl., 3, 726).
3. Герм. пат. 121228, 122475 (1901) (Frdl., 6, 862, 219).
4. Герм. пат. 77425 (1894), 222928 (1910) (Frdl., 4, 766; 10, 857).
5. Герм. пат. 79189, 78497 (1894); 80778 (1895); 86223, 86224 (1896) (Frdl., 4, 428, 426, 429, 433, 435).
6. Bamberger, Schieffelin, Ber., 1889, 22, 1374.
7. Freak, Robinson, J. Chem. Soc., 1938, 2013.
8. Leilmann, Remy, Ber., 1886, 19, 796.
9. Bamberger, Ber., 1922, 55, 3383.

10. Lawson, Ber., 1885, 18, 2422.
11. Harden, Ann., 1889, 255, 148.
12. Koreff, Ber., 1886, 19, 176.
13. Friedländer, Zinberg, Ber., 1896, 29, 37.
14. Gattermann, Schulze, Ber., 1897, 30, 50.
15. Hinsberg, Ber., 1890, 23, 1393.
16. Urban, Ber., 1887, 20, 973.
17. Friedländer, Ber., 1895, 28, 1946.
18. Atkinson, Thorpe, J. Chem. Soc., 1906, 89, 1906.
19. Best, Thorpe, J. Chem. Soc., 1909, 95, 8.
20. Blangey, Helv., 1938, 21, 1579.
21. Liebermann, Ann., 1876, 183, 225; Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1936, 1762.
22. Hodgson, Habeshaw, J. Chem. Soc., 1947, 77.
23. Thorpe, J. Chem. Soc., 1907, 91, 1004.
24. Grandmougin, Ber., 1906, 39, 3561.
25. Schroeter, Ber., 1930, 63, 1308.
26. Lange, Chem. Ztg., 1888, 12, 856.
27. Sachs, Ber., 1906, 39, 3006.
28. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 1978.
29. Hodgson, Whitehurst, J. Chem. Soc., 1945, 202.
30. B. I. O. S. Final Report, 1152.
31. Bucherer, Uhlmann, J. pr. Chem., 1909, [iii] 80, 201, 213.
32. Hodgson, Whitehurst, J. Chem. Soc., 1947, 80.
33. Finzi, Ann. chim. appl., 1925, 15, 55.
34. Whitehurst, J. Chem. Soc., 1951, 215.
35. Kehrman, Mutis, Ber., 1898, 31, 2418.
36. Friedländer, Szymanski, Ber., 1892, 25, 2076.
37. Armit, Robinson, J. Chem. Soc., 1925, 127, 1614.
38. Bucherer, Wahl, J. pr. Chem., 1921, 103, 253, 272.
39. Friedländer, Lucht, Ber., 1893, 26, 3028.
40. Erdmann, Ann., 1888, 247, 360.
41. Ekstrand, Ber., 1887, 20, 1353; J. pr. Chem., 1888, [ii] 38, 241.
42. Ullmann, Consonno, Ber., 1902, 35, 2802.
43. Sachs, Ann., 1909, 365, 53.
44. Morgan, Godden, J. Chem. Soc., 1910, 97, 1718; cf. Friedländer, von Zakrzewski, Ber., 1894, 27, 761.
45. Goldstein, Streuli, Helv., 1937, 20, 520.
46. Chatt, Wynne, J. Chem. Soc., 1943, 33, см. ссылку 50.
47. Friedländer, Lucht, Ber., 1893, 26, 3028.
48. Vesely, Jakeš, Bull. soc. chim., 1923, [iv] 33, 948; Sweet, Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 2408.
49. Hazlet, Dornfeld, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1781.
50. Windaus, Ber., 1924, 57, 1731.
51. Bucherer, J. pr. Chem., 1904, [iii] 69, 80.
52. Rule, Brown, J. Chem. Soc., 1934, 171.
53. Morgan, Micklethwait, J. Chem. Soc., 1910, 97, 2557.
54. Hopper, Syme, Wilson, J. Soc. Dyers and Colourists, 1942, 58, 93; cf., Schoutissen J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 4531.
55. Krohn, Ber., 1888, 21, 3240.
56. L. F. and M. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1565.
57. Stephens, Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 4297.
58. Loewe, Ber., 1890, 23, 2542.
59. Hey, Lawton, J. Chem. Soc., 1940, 384.
60. Lautemann, d'Aguiar, Bull. soc. chim., 1865, [ii] 3, 256.
61. Will, Ber., 1895, 28, 367, 2234.

62. Герм. пат. 66354 (1892) (Frld., 3, 498); Ammelburg, J. pr. Chem., 1893, [iii] 48, 286.
63. Герм. пат. 74177 (1894) (Frld., 3, 499).
65. Witt, Ber., 1886, 19, 1720.
66. Ping-Chen, Cross, J. Soc. Dyers and Colourists, 1943, 59, 144.
67. B. I. O. S. Documents FDX. 604, Frames 1293—1294; ср. герм. пат. 70019 (1893) (Frld., 3, 454).
68. Bucherer, Barsch, J. pr. Chem., 1925, [iii] 111, 313, 332.
69. Герм. пат. 216075 (1908); C. A., 1910, 4, 678.
70. Герм. пат. 77157 (1893) (Frld., 3, 480).
71. Bucherer, Uhlmann, J. pr. Chem., 1909, [iii] 80, 255.
72. Nietski, Zübelen, Ber., 1889, 22, 451.
73. И. И. Воронцов, Л. М. Иванова, О. Ф. Авдеева, ПОХ, 1939, 6, 441; ср. ссылки 14, 75 и 85.
74. Dannerth, J. Am. Chem. Soc., 1907, 29, 1327.
75. Герм. пат. 94075 (1897) (Frld., 4, 600).
76. Gattermann, Liebermann, Ann., 1912, 393, 205.
77. Герм. пат. 433951 (1902) (Frld., 6, 183).
78. Герм. пат. 89061 (1895) (Frld., 4, 598).
79. Lesser, Ber., 1894, 27, 2368.
80. Герм. заявка С. 5939 (1896).
81. Friedländer, Böckmann, Ber., 1889, 22, 591, Friedländer, Reinhardt, Ber., 1894, 27, 239.
82. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 1893; герм. пат. 70890 (1893) (Frld., 3, 482).
83. Герм. пат. 67017 (1893) (Frld., 3, 456).
84. Герм. пат. 85058 (1895) (Frld., 4, 580).
85. Witt, Ber., 1888, 21, 3484.
86. Friedländer, Taussig, Ber., 1897, 30, 1462.
87. Blangey, Fierz-David, Ulrich, Bretscher, Helv., 1951, 34, 501.
88. Fabrowicz, Lesnianski, Roczniki Chem., 1931, 11, 636; см. герм. пат. 116922 (1900) (Frld., 6, 215); англ. пат. 12119 (1898).
89. Англ. пат. 8381 (1894).
90. Герм. пат. 167139 (1905) (Frld., 8, 177).
91. Герм. пат. 90906 (1897) (Frld., 4, 600).
92. Герм. пат. 86448 (1896) (Frld., 4, 606).
93. Герм. пат. 90905 (1895) (Frld., 4, 599).
94. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 2574.
95. Герм. пат. 72665 (1893) (Frld., 3, 481).
96. Bernthsen, Ber., 1890, 23, 3095.
97. Герм. пат. 72584 (1893) (Frld., 3, 472).
98. Герм. пат. 61174 (1892) (Frld., 3, 483).
99. Feldmann, Giorn. chim. ind. appl., 1925, 7, 406.
100. Герм. пат. 79780 (1895) (Frld., 4, 948).
101. Герм. пат. 67062, 69190 (1893) (Frld., 3, 466, 465).
102. Герм. пат. 79577 (1894) (Frld., 4, 565).
103. Англ. пат. 751873 (1956).
104. Vertalier, Sannié, Bull. soc. chim., 1954, 234.
105. Bell, Gibson, Wilson, J. Chem. Soc., 1956, 2335.
106. С. В. Богданов, Б. И. Караваев, ЖОХ, 1953, 23, 1757.

ГЛАВА IX

НАФТОЛЫ

α- и β-Нафтолы

Оба нафтола (α- и β-) имеют большое техническое значение; β-нафтол является наиболее важным из простых промежуточных продуктов ряда нафталина. Нафтолы применяются в производстве азокрасителей в качестве азосоставляющих (стр. 111—112) и являются исходными продуктами для получения нафтолсульфокислот, которые также находят широкое применение в производстве азокрасителей. Кроме того, β-нафтол является единственным, имеющим практическое значение, источником получения β-нафтиламина и его производных, которые получают из β-нафтола и его сульфокислот реакцией Бухерера (стр. 45—53) или нагреванием с аммиаком при высокой температуре.

В промышленности β-нафтол и многие сульфокислоты α-нафтола получают сплавлением со щелочами нафталин-β-сульфокислоты и соответствующих нафталинди- и нафталинполисульфокислот (см. стр. 53—59).

α-Нафтол получается легче и в более чистом виде непосредственным гидролизом α-нафтиламина разбавленной кислотой под давлением. Этот метод (или нагревание диазосоединения с разбавленной кислотой) применяется также в производстве некоторых сульфокислот α-нафтола, когда соответствующие нафтиламинсульфокислоты легко доступны.

По химическим свойствам нафтолы сходны с фенолами, но более реакционноспособны. Например, они превращаются в эфиры при нагревании со спиртом и серной кислотой и образуют нафтиламины при нагревании с аммиаком и бисульфитом по Бухереру (стр. 45—53). Таким образом, они во многих реакциях похожи больше на резорцин, чем на фенол. Такая реакционная способность связана с особыми свойствами 1,2-связи нафталинового ряда, более короткой (менее насыщенной), чем любая из связей в бензольном кольце (стр. 13—26).

α-Нафтол образует бесцветные иглы т. пл. 95,8—96 °С, т. кип. 288 °С. Он имеет запах фенола, летуч с водяным паром, возгоняется; почти нерастворим в воде (0,03 г в 100 мл при 25 °С), но легко растворяется в спирте, эфире, бензоле и других орга-

нических веществах. Константа диссоциации в воде $1,40 \times 10^{-10}$ при 20 °С. Образует соли с сильными щелочами.

α-Нафтол был впервые выделен из каменноугольной смолы¹. С небольшим выходом получен окислением нафталина (стр. 31). Образуется при гидролизе α-хлорнафталина² или α-бромнафталина³ раствором NaOH в воде или метиловом спирте при 300 °С. Другие методы получения: сплавление нафталин-1-сульфокислоты с едким кали^{4, 57} или с раствором едкого натра (например, нагревание с 50%-ным NaOH при 290 °С в течение 8 ч; выход 93%⁵; гидролиз нафтионовой кислоты 10%-ным раствором NaOH при 300 °С (выход 38%)⁵, 1-нафтиламин-5-сульфокислоты 5%-ной H₂SO₄ при 200 °С (выход 69%)⁶ или сернокислого α-нафтиламина водой под давлением^{13, 37}; декарбоксилирование 1-окси-2-нафтойной кислоты кипячением с водой⁷ или с раствором NaHSO₃⁸; сплавление ангидрида 4-оксинафталевой кислоты с едким кали⁹; нагревание 4-нафтол-1,3-дикарбоновой кислоты¹⁰ с натронной известью*.

α-Нафтол получен Гриссом¹¹ кипячением водного раствора 1-диазнафталина; он может быть получен непосредственно из нафтиламина нагреванием с разбавленной H₂SO₄ при 200 °С (с количественным выходом)¹² или с HCl при 150 °С¹³.

На заводе «Н. Г.» в Лёверкузене выпускался α-нафтол пяти сортов¹⁴:

- а) технический, гидролизом α-нафтиламина, т. заст. 92,0—92,3 °С;
- б) технический (не содержащий β-нафтола), гидролизом кислоты Лорана (1,5-нафтиламинсульфокислота); т. заст. выше 93 °С;
- в) сорт экстра, из очищенной кислоты Лорана (преимущественно для экспорта); т. заст. 94,0—94,8 °С;
- г) товарный, смешением (а) и (б) и дистилляцией смеси; т. заст. не ниже 92,5 °С;
- д) чистейший, из (б) или (в) кристаллизацией из толуола (140 частей); бесцветные кристаллы, т. заст. 96—97 °С.

Способы получения (а) и (в) заключаются в следующем:

α-Нафтол технический из α-нафтиламина. В освинцованный, футерованный плиткой автоклав загружают H₂SO₄ (40%-ную; 1100 л, что соответствует 740 кг 100%-ной) и воду (700 л), затем приливают α-нафтиламин (расплавленный, т. заст. не ниже 45 °С; 830 кг). В автоклав вводят острый пар, доводя давление за 1 ч до 10 ат, и поддерживают это давление в течение 8 ч (так как о температуре судят по показаниям манометра, во время выдержки постепенно удаляют из автоклава весь воздух; тогда можно быть уверенным, что давление 10 ат точно соответствует температуре 180 °С). Когда при встряхивании пробы с эфиром-водный слой становится прозрачным, давление снижают до 5 ат в течение 2 ч. Затем реакционную массу передавливают в освинцованный отстойник-сепаратор, в который предварительно налита горячая вода (2000 л). Смесь подогревают до 100 °С и дают отстояться, после чего отделяют нижний слой (α-нафтол). Дополнительное количество

* При нагревании α-тетралона с селеном при 330 °С происходит дегидрирование до α-нафтола и превращение в несимметричный динафто-(1',2':2,3; 1'',2'':4,5)-фуран, (1,2'-динафтилен-2,1'-оксид), Н. Н. В о р о ж ц о в мл., В. А. К о п т ю г, ЖОХ, 28, 2981 (1958).—Прим. ред.

продукта получают фильтрованием охлажденного кислотного слоя. Нафтол перемещивают с горячей водой (2000 л), содержащей кальцинированную соду (10 кг), до полной нейтрализации кислоты и, соединяя продукт от четырех операций, передают его в стальной аппарат с мешалкой, где сушат при 130—132°C в течение 6—8 ч (промывные воды используют для разбавления продукта следующей операции). Сырой нафтол вместе с первой и последней фракциями от предыдущей дистилляции перегоняют при 170°C/10 мм, а затем чешуируют. Выход 87%; т. заст. 92,0—92,3°C.

Содержание α -нафтола определяют сочетанием с *n*-нитробензолдиазонием в метиловом спирте в присутствии ацетата. О содержании β -нафтола судят по понижению температуры застывания против 94,8°C—каждые 0,5°C соответствуют 1% β -нафтола, содержание которого обычно составляет около 5%.

α -Нафтол сорта экстра. В автоклав, содержащий серную кислоту (плотность 1,38 г/см³; 350 л, что соответствует 235 кг 100%-ной) и воду (400 л), загружают 1-нафтиламин-5-сульфокислоту (свободная кислота в виде пасты; количество, эквивалентное 200 кг NaNO₃) и подвергают гидролизу острым паром в течение 20—24 ч под давлением 18 ат, удаляя из автоклава воздух. Способ выделения α -нафтола и аппаратура такие же, как при получении технического α -нафтола (см. выше). Выход 80%; т. заст. 94,0—94,8°C.

Процесс гидролиза α -нафтиламина под давлением в лабораторных условиях описан Фирц-Давидом¹⁵.

α -Нафтол легко хлорируется; при действии хлора в уксусной кислоте на холоду получается сначала 2,4-дихлор-1-нафтол, а затем полихлорпроизводные ди- и тетрагидронафталона. При обработке хлористым сульфуром в горячем хлороформе образуются 2-хлор- и 4-хлор-1-нафтолы. Бромирование протекает так же. Титрование α -нафтола в растворе буры или щелочи раствором JCl или иода применяется как метод количественного определения. При взаимодействии α -нафтола с HNO₃ образуется только смола, однако нитрованием в более мягких условиях, например при пропускании влажных окислов азота через раствор α -нафтола в инертном растворителе, получены 2,4-динитро- и 2-нитро-1-нафтолы. При действии HNO₂ образуется 2-нитрозо-1-нафтол и некоторое количество 4-нитроизомера. Сульфирование избытком концентрированной H₂SO₄ при 50°C протекает легко, при этом образуется 1-нафтол-2,4-дисульфокислота. Нафтол-2-сульфокислота с примесью 4-сульфокислоты получается при взаимодействии равных количеств α -нафтола и концентрированной H₂SO₄ при 60—70°C. При дальнейшем сульфировании получается 2,4,7-трисульфокислота.

Нагревание α -нафтола с PCl₅ при 150°C приводит к образованию α -хлорнафталена; при нагревании с NH₃ или с NH₃ и ZnCl₂ или с NH₃ и CaCl₂ образуются в различном соотношении α -нафтиламин и 1,1'-динафтиламин; при нагревании с ZnCl₂ или при пропускании сухого HCl через расплавленный нафтол образуется 1,1'-динафтиловый эфир. При восстановлении металлическим натрием в амиловом спирте или в жидком аммиаке получается 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтол. Каталитическое гидри-

рование дает 5,6,7,8- или 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол (или смесь обоих изомеров). Конечными продуктами гидрирования при высокой температуре являются декагидро- α -нафтол, декалин и нафталин. При окислении CrO₃ в уксусной кислоте образуется некоторое количество 1,4-нафтохинона; при кипячении с MnO₂ в кислоте получается фталевая кислота¹⁶.

α -Нафтол легко сочетается (значительно легче, чем β -нафтол) с диазотированными аминами в щелочном растворе сначала в положение 4, затем, со второй молекулой диазосоединения, в положение 2; при этом образуется 2,4-бис-(арил-азо)-1-нафтол. Кипячение с фенилгидразином и раствором NaHSO₃ и последующая обработка HCl приводят к образованию 1,2-бензокарбазола¹⁷. При нагревании с анилином, α -нафтиламином и т. д. и CaCl₂ получают соответствующие 1-арил-аминонафталины.

α -Нафтол является активным антиоксидантом для значительного числа альдегидов, минеральных и растительных масел. Он имеет большое значение как промежуточный продукт для получения азокрасителей, нафтолсульфокислот, 2,4-динитронафтола и 1-окси-2-нафтойной кислоты. α -Нафтол, подобно фенолу, осаждает белки. Он в три раза токсичнее β -нафтола.

α -Нафтол можно открыть многими цветными реакциями¹⁸. Так, при обработке раствором иода в KJ с последующим добавлением NaOH он образует аморфный синий или фиолетовый осадок, в то время как β -нафтол дает бесцветные иглы¹⁹; с диазотированным *m*-нитроанилином при последующем прибавлении NaOH α -нафтол образует красно-пурпурный, β -нафтол — ярко-розовый осадок.

α -Нафтол можно определить бромометрическим методом (образуется 2,4-дибромпроизводное)²⁰ или иодометрически в щелочном растворе²¹. Можно также оттитровать α -нафтол диазотированным анилином в разбавленной уксусной кислоте; примесь β -нафтола, который в этих условиях не сочетается, можно определить последующим титрованием более активным хлористым *n*-нитрофенилдиазонием¹⁵. Чувствительным методом количественного определения α - и β -нафтолов является измерение их флуоресценции в щелочном растворе в ультрафиолетовом свете; α -нафтол обладает зеленовато-голубой флуоресценцией, β -нафтол — интенсивно фиолетовой³⁷⁷. α -Нафтол можно также определить в виде пикрата (т. пл. 191°C) или в виде бис-(4-оксинафтил)-1-карбинола, осаждающегося при нагревании α -нафтола с формалином и HCl²².

Производные α -нафтола. 1-Нафтилацетат (т. пл. 49°C) получается лучше всего обработкой α -нафтола ацетилхлоридом или уксусным ангидридом в присутствии концентрированной

H_2SO_4 , водного NaOH (при 0°C) или пиридина. α -Нафтилбензоат имеет т. пл. 57°C. α, α' -Динафтилкарбонат получается взаимодействием α -нафтола с $COCl_2$ в растворе NaOH; этил- α -нафтилкарбонат $\alpha-C_{10}H_7O-COOC_2H_5$ (т. пл. 31°C) — обработкой α -нафтола этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты в щелочной среде. α -Метоксинафталин (т. кип. 271°C) получается нагреванием α -нафтола с CH_3Cl или с $(CH_3)_2SO_4$ и щелочью или с метиловым спиртом и концентрированной H_2SO_4 при 125°C под давлением. α -Этоксинафталин — т. пл. 5,5°C, т. кип. 136—138°C/14 мм; α -феноксинафталин (т. пл. 54°C) получается нагреванием α -нафтола с бромбензолом в присутствии порошкообразной меди при 230°C; α -нафтоксиуксусная кислота (т. пл. 193,5°C) — нагреванием с хлоруксусной кислотой и водным раствором щелочи. 1,1'-Динафтиловый эфир — т. пл. 110°C; «дипикрат» — т. пл. 115°C.

β -Нафтол (т. пл. 122°C, т. кип. 295°C, 154—155°C/12 мм) летуч с водяным паром, возгоняется. Плотность около 1,27 г/см³ при комнатной температуре, 1,078 г/см³ при 130°C. Трудно растворим в воде (0,075 г в 100 мл при 25°C) и в петролейном эфире; легко растворяется в спирте, бензоле и эфире. Константа диссоциации в воде $1,14 \times 10^{-10}$ при 20°C.

β -Нафтол найден во фракциях каменноугольной смолы¹. Его можно получить дегидрированием β -оксипроизводных гидрированных нафталинов; из 2-окси-1-нафтойной кислоты кипячением с водой или нагреванием выше температуры плавления^{23, 7}; из 7-окси-1-нафтойной кислоты или из 3-окси-2-нафтойной кислоты нагреванием с $Ca(OH)_2$ ²⁴; из 3-окси-2-нафтойной кислоты нагреванием с раствором $NaHSO_3$ ²⁵; из β -бромнафталина²⁶ гидролизом уксуснокислым натрием в присутствии уксуснокислой меди и мела при 250°C; из 2-нафтол-6-сульфокислоты²⁷ гидролизом соляной кислотой при 210°C; из β -нафтиламина нагреванием с раствором сернистой кислоты^{13, 38} или кипячением дигзосоединения с водой²⁸, или нагреванием солянокислой соли амина²⁹ с метиловым спиртом выше 200°C.

В промышленности β -нафтол получают исключительно сплавлением соли нафталин- β -сульфокислоты с едким щелочами*. В 1869 г. было впервые сообщено о сплавлении с КОН

* В отечественной литературе имеются некоторые новые сведения о взаимодействии нафталинсульфокислот со щелочью. Н. Н. Ворожцов мл., С. М. Шейн [Укр. хим. ж., 26, 490 (1960)] установили, что при действии едкого натра на натриевую соль β -нафталинсульфокислоты образующийся β -нафтол претерпевает при высокой температуре (300—400°C) дальнейшее превращение, давая нафталин, жидкие углеводороды, о-толуиловую и β -о-толилпропионовую кислоты. Вл. Л. Плакидин, С. М. Шейн [Хим. пром., № 3, 32 (1959)], изучавшие взаимодействие β -нафталинсульфокислоты с 20—40%-ным раство-

свинцовой или калиевой соли³⁰ нафталин- β -сульфокислоты. Обычно сплавляют техническую натриевую соль с едким натром при 315°C, что дает вполне удовлетворительные результаты. Чтобы избежать местных перегревов реакционной массы, вызываемых присутствием хлоридов и сульфатов, в плав прибавляют 1—2% Na_2CO_3 , в результате чего выход повышается до 93—96% от теоретического³¹. По другому способу сульфат нагревают с 50%-ным NaOH при 290°C в аппарате, рассчитанном на работу под давлением. При применении 50%-ного раствора KHS при 200—220°C получается смесь β -нафтола и β -тионафтола³².

Лабораторный метод получения β -нафтола уже был описан на стр. 53. В системе «И. Г.» β -нафтол производили в Хёхсте³⁹ и в Людвигсгафене⁴⁰. На заводе в Людвигсгафене часть нафтола подвергали дистилляции с карбонатом меди и таким образом получали продукт, не содержащий серы. В Хёхсте применяли следующий способ³⁹:

Раствор NaOH (50%-ный; 2140 кг) упаривают в плавильном котле до температуры кипения 300°C и загружают в течение 6—8 ч нафталин- β -сульфокислоту (натриевую соль, содержащую после центрифугирования 10—15% воды; 2800 кг); при этом температура повышается до 320°C. Выдерживают при этой температуре 2 ч и перерабатывают плав одним из следующих способов:

а) Выливают плав в воду (4000 л), отфильтровывают выпавший осадок сульфата натрия в горячем состоянии и промывают раствором NaOH (плотность 1,16—1,18 г/см³). Фильтрат и промывные воды нагревают до кипения и подкисляют раствором бисульфита—отходом от производства нафталин- β -сульфокислоты (стр. 142) для выделения β -нафтола.

б) Выливают плав в воду (11000 л) и осаждают β -нафтол раствором сернистой кислоты, полученным путем подкисления раствора бисульфита (отхода) и поглощения выделяющегося SO_2 водой. Суспензию кипятят, затем нижний слой (раствор сульфита) сливают в хранилище и применяют для нейтрализации β -сульфомассы (стр. 142). Расплавленный нафтол промывают горячей водой (2×5000 л) и обезвоживают при 120°C в котлах с медными змеевиками. Промывные воды применяют для разбавления продукта следующей операцией плава. β -Нафтол перегоняют при 170°C/5—10 мм. Первую фракцию (приблизительно 2%; т. пл. 119—120°C) возвращают в процесс, а смолистый остаток собирают и используют для уплотнения керамических

ром едкого натра при 300—385°C, показали, что β -нафтол может быть получен с выходом 92% за 30 мин при 350—355°C. С. М. Шейн [Хим. пром., № 2, 109 (1961)] дал обзор реакции α - и β -нафталинсульфокислот с раствором едкого натра и рассмотрел кинетику и механизм реакции. Н. Н. Ворожцов мл. и С. М. Шейн [Укр. хим. ж., 26, 341 (1960)] изучили кинетику реакции натриевой соли α -нафталинсульфокислоты с раствором едкого натра и установили, что это реакция второго порядка; энергия активации 36,1 ккал. Ранее Н. Н. Ворожцов мл., С. М. Шейн [Укр. хим. ж., 24, 209 (1958)]; Н. Н. Ворожцов мл. [Хим. пром., № 1, 15 (1957)] показали, что реакция натриевой соли β -нафталинсульфокислоты с раствором едкого натра также описывается уравнением второго порядка. Энергия активации 37,9 ккал.—Прим. ред.

трубопроводов. Основную фракцию измельчают или чешуируют. Выход 81 кг из 100 кг нафталина (72% от теоретического); т. заст. не ниже 120,5°C; содержание α -нафтола не более 0,3% (определяется колориметрированием синего раствора, образующегося через 30 мин после прибавления раствора FeCl_3 к спиртовому раствору нафтола). β -Нафтол для медицинских целей получают перекристаллизацией обычного продукта (200 кг) из толуола (570 кг); кристаллы отделяют центрифугированием, промывают толуолом (90 кг) и сушат при 45—50°C; выход 87,5%.

β -Нафтол при обработке хлором в уксусной кислоте превращается в 1-хлор-2-нафтол и 1,1-дихлор-2(1H)-нафталинон; первое из этих соединений получается также при обработке β -нафтола NaOCl в NaOH или SO_2Cl_2 в сероуглероде; реакция с хлором в растворе соды приводит к образованию 8-хлор-2-нафтола и 2,2'-диокси-1,1'-динафтила. При действии брома (1 моль) в уксусной кислоте, а также в кислом или щелочном водном растворе на холоду образуется 1-бром-2-нафтол; при увеличении количества брома в уксусной кислоте получают 1,6-дибром-2-нафтол, 1,4,6-трибром-2-нафтол и, наконец, смесь тетрабром-2-нафтола. Нагревание β -нафтола с бромом при 100°C приводит к образованию 1,5,6-трибром- и 1,3,5,6-тетрабром-2-нафтола, а по некоторым сообщениям образуется и 1,3,5,6,8-пентабром-2-нафтол. С иодом β -нафтол образует в зависимости от условий проведения реакций разные продукты. Нитрование дымящей азотной кислотой в уксусной кислоте приводит к образованию 1,6-динитро-2-нафтола. При действии HNO_2 β -нафтол легко нитрозируется в положение 1. Сульфирование β -нафтола рассматривается ниже (стр. 327—329). При нагревании β -нафтола с PCl_5 на водяной бане с последующей обработкой щелочами получается три- β -нафтилфосфат (т. пл. 111°C); с избытком PCl_5 при 150°C образуется β -хлорнафталин. При нагревании с NH_3 или с NH_3 и CaCl_2 при 260—280°C или с NH_3 и NaHSO_3 при 100—150°C получается β -нафтиламин; с повышением температуры образуется все в большем количестве 2,2'-динафтиламин. При нагревании с NaNH_2 и нафталином при 220°C образуются 5-амино- и 7-амино-2-нафтолы.

Основным продуктом восстановления β -нафтола натрием в кипящем амилловом спирте является 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтол. При каталитическом гидрировании образуется смесь 1,2,3,4- и 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтолов, а затем декагидро-2-нафтол. В результате окисления воздухом в присутствии V_2O_5 при температуре около 300°C получается 2,2'-диокси-1,1'-динафтил, при 340°C — 1,1'-динафтилен-2,2'-оксид, при 420°C — бензойная кислота. При комнатной температуре β -нафтол окисляется щелочным раствором перманганата, надуксусной кислотой в CH_3COOH и перекисью водорода в CH_3COOH ; при этом образуется *o*-карбоксикоричная кислота и другие продукты.

β -Нафтол сочетается с диазотированными аминами в щелочной среде с образованием 1-арилазо-2-нафтолов. Так, при сочетании с диазотированным анилином получается нерастворимое соединение красного цвета — 1-бензолазо-2-нафтол (*судан I*) с т. пл. 134°C. В отличие от 4-бензолазо-1-нафтола он не растворяется в растворе NaOH . При нагревании β -нафтола с анилином или с его солянокислой солью или с анилином и CaCl_2 при 280°C образуется N-фенил- β -нафтиламин.

β -Нафтол можно открыть многими цветными реакциями³³ (см. также α -нафтол). С раствором FeCl_3 образуется белый осадок, который становится коричневым при нагревании (α -нафтол образует осадок, который тотчас же становится красным, а затем фиолетовым). Количественно его можно определить бромометрическим или иодометрическим методом; сочетанием с диазотированным *p*-нитроанилином; нагреванием с пикриновой кислотой и титрованием после отделения нерастворимого пикрата, избытка пикриновой кислоты гидроокисью бария. Очень небольшие количества α -нафтола в β -нафтоле можно обнаружить сочетанием с диазотированным *p*-нитроанилином в щелочном растворе; β -нафтол образует нерастворимое азосоединение, а α -нафтол — синий краситель, растворяющийся в водной щелочи³⁴.

β -Нафтол менее токсичен, чем α -изомер. Он обладает едким вкусом и слабым запахом. Его применяли в качестве глистогонного средства, а также в медицинских мылах и мазях при кожных заболеваниях. Иногда его применяют в качестве инсектицида против термитов и личинок моли.

β -Нафтол считается наиболее важным из простых полупродуктов нафталинового ряда. Он является исходным материалом для получения 2-нафтолсульфокислот, 3-окси-2-нафтойной кислоты и ее производных, β -нафтиламина и ряда азокрасителей.

Производные β -нафтола. Натриевая соль имеет т. пл. 120°C; β -нафтолят калия — т. пл. 39°C; пикрат — т. пл. 155,5°C. β -Нафтилацетат (т. пл. 72°C) получается обработкой β -нафтола хлористым ацетилом или уксусным ангидридом с небольшим количеством концентрированной H_2SO_4 , или уксусным ангидридом в водном NaOH (при 0°C) или в пиридине. Если его нагревать с AlCl_3 в сероуглероде, затем отогнать растворитель и нагревать при 150°C, то он перегруппировывается в 1-ацетил-2-нафтол. β -Нафтилбензоат — диморфное соединение (т. пл. 97°C и 110°C); 2,2'-динафтилкарбонат (т. пл. 178°C) образуется при действии фосгена на β -нафтол в растворе едкой щелочи. β -Метоксинафталин, или *неролин* (т. пл. 72,5—73°C), обладает запахом померанцевых цветов и применяется в качестве дешевого душистого вещества в производстве туалетного мыла и др.

Его получают нагреванием β -нафтола с абсолютным метиловым спиртом и концентрированной H_2SO_4 при 125°C ³⁵ или с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ в растворе едкого натра. β -Этоксинафталин (т. пл. $36-37^\circ\text{C}$; т. кип. 282°C) также применялся в качестве душистого вещества; β -феноксинафталин — т. пл. 47°C . β -Нафтоксиуксусная кислота (т. пл. 156°C) получается нагреванием β -нафтола с избытком монохлоруксусной кислоты в растворе KOH . 2,2'-Динафтиловый эфир (т. пл. 105°C) получается при пропускании сухого хлористого водорода в кипящий β -нафтол в течение 14 ч (выход 33%), а также при кипячении β -нафтола с 50%-ной H_2SO_4 в продолжение 8 ч³⁶ (выход 33%).

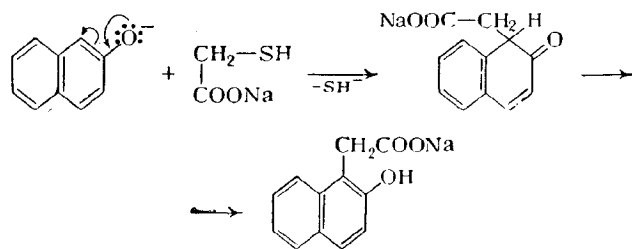
Взаимодействие β -нафтола с тиогликолевой кислотой было изучено Фурман*.

Галоиднафтолы

Монохлорнафтолы и два важнейших монобромнафтола описаны в тексте, сведения об остальных галоиднафтолах даны в табл. 19 (стр. 316).

2-Хлор-1-нафтол (т. пл. 65°C) образуется наряду с 4-хлор-1-нафтолом, но в меньшем количестве при хлорировании α -нафтола гипохлоритом натрия в водном растворе щелочи или сульфурилхлоридом в хлороформе. Удобный способ его получения состоит в медленном прибавлении раствора NaOCl (1,5 н.) к раствору натриевой соли 1-нафтол-4-сульфокислоты (30 г) в воде (170 мл), выделении натриевой соли 2-хлор-1-нафтол-4-сульфокислоты и перегонкой ее со смесью концентрированной H_2SO_4 (200 мл) и воды (100 мл); при этом отгоняется 2-хлор-1-нафтол⁴¹. Он был получен также хлорированием

* Фурман и сотр. [J. Am. Chem. Soc., 82, 1450 (1960)] показали, что при нагревании эквимолекулярных количеств β -нафтола с тиогликолевой кислотой в этиленгликоле в присутствии 1,5 моль NaOH при $145-150^\circ\text{C}$ образуется 2-окси-1-нафтилуксусная кислота с выходом до 89%. Механизм реакции состоит, видимо, в нуклеофильном замещении меркаптогруппы при действии аниона β -нафтола:



Прим. ред.

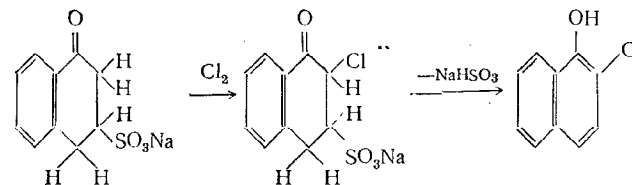
α -нафтола трет-бутилхлоридом⁴² с выходом 79%*. При взаимодействии 2-хлор-1-нафтола с нитрозобензолом в этиловом спирте в присутствии NH_3 при 5°C образуется 2-хлор-1,4-нафтохинон-4-анил.

3-Хлор-1-нафтол (т. пл. 143°C) получен из 3-хлор-1-нафтиламина через диазосоединение⁴³, а также обработкой 2,3,4-трихлор-1-нафтола HJ в CH_3COOH с последующим кипячением⁴⁴. 3-Хлор-1-нафтол сочетается с диазотированными аминами.

4-Хлор-1-нафтол (т. пл. $120-121^\circ\text{C}$) является основным продуктом (наряду с некоторым количеством 2-хлорпроизводного) хлорирования α -нафтола хлористым сульфурилом в хлороформе. Его можно получить также обработкой 1,1'-динафтилкарбоната хлором в горячей CH_3COOH и гидролизом 4,4'-дихлорпроизводного (т. пл. 228°C) спиртовым едким кали⁴⁵; десульфированием 4-хлор-1-нафтол-8-сульфокислоты амальгамой натрия в водном растворе⁴⁶; нагреванием 4-хлор-1-окси-2-нафтойной кислоты с анилином в нитробензоле при 180°C (выход 89%)⁴⁷; пропусканием хлора в раствор β -нафтилового эфира *p*-толуолсульфокислоты в присутствии переносчика галогена и омылением продукта реакции кипящим водно-спиртовым едким натром⁴⁸. На заводах «И. Г.» 4-хлор-1-нафтол получали обработкой α -нафтола (500 кг) в хлорбензоле (1290 кг) хлористым сульфурилом (470 кг) при 20°C в течение 10 ч, после чего реакционную смесь нагревали в течение 4 ч до 73°C , выдерживали при этой температуре 1 ч и отгоняли растворитель в вакууме; выход 250 кг⁴⁹.

Ацетат имеет т. пл. 44°C , бензоат — т. пл. 101°C . 4-Хлор-1-нафтол нитрозируется в положение 2 с образованием 4-хлор-1,2-нафтохинон-2-оксима. При конденсации с 5,7-ди-

* Г. Зеебот [Monatsberichte Dtsch. Akad. Wiss., 3, № 1, 43 (1961 г.)] указывает на возможность получения 2-галоид-1-нафтола галоидированием тетралон-сульфокислоты (аддукта α -нафтола и NaHSO_3). Образующаяся при этом 2-хлор(бром)-тетралон-1-сульфокислота-3 при обработке щелочью дает с количественным выходом 2-хлор(бром)-1-нафтол:



Условия галоидирования тетралон-1-сульфокислоты описаны А. Рихе и Г. Зеебот в патенте ГДР 20256, 5/II 1960 г.—Прим. ред.

хлор-4,6-диметилизатином получается кубовый краситель — индантрен синий R для печати.

5-Хлор-1-нафтол (т. пл. 131,5 °С) получен перегонкой γ -(*о*-хлор-фенил)-параконовой кислоты $[\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}]^{60}$.

Сочетается с диазотированной нафтионовой кислотой с образованием темно-красного красителя. Пикрат имеет т. пл. 160 °С*.

6-Хлор-1-нафтол (т. пл. 94 °С) образуется при декарбоксилировании 7-хлор-4-окси-2-нафтойной кислоты⁵¹ и с небольшим выходом — при перегонке γ -(*м*-хлорфенил)-параконовой кислоты⁵⁰. Пикрат имеет т. пл. 165 °С, ацетат — т. пл. 47 °С.

7-Хлор-нафтол (т. пл. 123 °С) образуется при нагревании γ -(*п*-хлорфенил)-параконовой кислоты⁵⁰ или β -(*п*-хлорбензил-иден)-пропионовой кислоты⁵²; при декарбоксилировании 6-хлор-4-окси-2-нафтойной кислоты нагреванием с медным порошком в хинолине⁵³; при кипячении диазотированного 7-хлор-1-нафтиламина с 50%-ной серной кислотой⁵³. Пикрат имеет т. пл. 139 °С.

8-Хлор-1-нафтол (т. пл. 67 °С) получен с небольшим выходом кипячением 1-хлор-8-нитронафталина с водой или разбавленной щелочью⁵⁴.

1-Хлор-2-нафтол (т. пл. 70 °С) летит с паром. Его легко получить хлорированием β -нафтола, например хлором в CH_3COOH (выход 80%)⁵⁵, хлористым сульфуримом в CS_2 (выход количественный)⁵⁶, гипохлоритом в водном растворе щелочи (выход 84%)^{44, 58}, хлористым иодбензолом³⁷⁵ $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ или трет-бутилхлоридом (выход 67%)⁴². 1-Хлор-2-нафтол можно также получить нагреванием 2-метоксинафталина с пятихлористым фосфором и гидролизом продукта реакции концентрированной соляной кислотой под давлением⁵⁹; нагреванием β -нафтилового эфира бензойной кислоты с PCl_5 и омылением продукта реакции щелочью⁶⁰.

Хлорирование на солнечном свете 1-хлор-2-нафтола, растворенного в уксусной кислоте, приводит к образованию 1,1-дихлор-2(1Н)-нафталинона⁶¹. Хлорированием 1-хлор-2-нафтола можно получить 1,4-дихлор- и 1,3,4-2-нафтолы⁶², в то время как при бромировании образуется 6-бром-1-хлор-2-нафтол⁶³. Сульфuriруется он главным образом в положение 6. Ацетат 1-хлор-2-нафтола — т. пл. 43 °С; бензоат — т. пл. 101 °С; метиловый эфир — т. пл. 68 °С; этиловый эфир — т. пл. 58 °С.

* Н. Н. Ворожцов мл. и В. Н. Лисицын [ЖОХ, 30, 2816 (1960)] установили, что при нагревании 1,5- и 2,6-дихлорнафталинов с едким натром в метиловом спирте в присутствии меди получают соответствующие хлорнафтолы. Побочной из 1,5-дихлорнафталина образуется метиловый эфир 1,5-хлорнафтола.

Прим. ред.

3-Хлор-2-нафтол (т. пл. 93 °С) получен из 1,3-дихлор-2-нафтола кипячением с цинком и медью в этиловом спирте⁶⁴, а также нагреванием с гидроокисью закисного железа и водой при 120 °С⁶⁵; из 3-хлор-1-амино-2-нафтола диазотированием и восстановлением диазосоединения станинитом натрия или сернистым натрием^{65, 66}; из 3-хлор-2-нафтол-1-сульфокислоты гидролизом при кипячении с 50%-ной серной кислотой⁶⁶ и из 2-амино-3-метоксинафталина реакцией Зандмейера и гидролизом продукта реакции иодистоводородной кислотой⁶⁷. 3-Хлор-2-нафтол нитруется в положение 1. Метиловый эфир — т. пл. 78,5 °С.

4-Хлор-2-нафтол (т. пл. 104 °С) может быть получен диазотированием 4-хлор-2-нитро-1-нафтиламина в CH_3COOH , разбавлением водой и кипячением образовавшегося 1,2-диазоксида с порошкообразным алюминием и этиловым спиртом (выход 84%) или нагреванием его с раствором станиита натрия при 80—90 °С⁶⁸. 4-Хлор-2-нафтол образуется также при нагревании 1,4-дихлор-2-нафтола с хлористым оловом, уксусной кислотой и сухим хлористым водородом в запаянной трубке^{62, 63, 69}. Из 1,4-дихлор-2-нафтола можно вначале получить кипячением с Na_2SO_3 в водном метиловом спирте в продолжение 72 ч 4-хлор-2-нафтол-1-сульфокислоту (с низким выходом), а затем гидролизовать ее разбавленной H_2SO_4 при кипячении в 4-хлор-2-нафтол^{62, 69}. Ацетат имеет т. пл. 59 °С; бензоат — т. пл. 84 °С; метиловый эфир — т. пл. 44—45 °С.

5-Хлор-2-нафтол (т. пл. 128 °С) получается нагреванием натриевой соли 2-нафтол-5-сульфокислоты с пятихлористым фосфором⁷⁰, а также из 5-амино-2-нафтилацетата реакцией Зандмейера (стр. 101) и омылением едким натром (выход 42%)⁶².

6-Хлор-2-нафтол (т. пл. 115 °С) получается нагреванием натриевой или калиевой соли 2-нафтол-6-сульфокислоты с пятихлористым фосфором (3 моль) при 165 °С⁷¹; десульфированием 6-хлор-2-нафтол-4-сульфокислоты (которую можно получить из 6-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты реакцией Зандмейера) амальгамой натрия (выход 49%)^{62, 72, 73}; гидролизом диазотированного 6-хлор-2-нафтиламина 20%-ной серной кислотой³⁸⁴.

7-Хлор-2-нафтол (т. пл. 126,5 °С) получен нагреванием 2,7-диоксинафталина с гидразином и гидразинсульфитом в атмосфере водорода при 120—125 °С и кипячением полученного 7-окси-2-нафтилгидразина с CuSO_4 и разбавленной соляной кислотой (выход 19%)⁷⁴, а также из диазотированного 7-хлор-2-нафтиламина приливанием раствора диазосоединения в кипящую 10%-ную серную кислоту (выход 46%)⁶². Ацетат — т. пл. 105—106 °С.

8-Хлор-2-нафтол (т. пл. 101—102 °С, летуч с паром) образуется при нагревании натриевой соли 2-нафтол-8-сульфокислоты с PCl_5 (2 моль) при 160 °С⁷⁵; при хлорировании β -нафтола в растворе соды (выход 20%)⁷⁶; из 8-амино-2-нафтола реакцией Зандмейера^{77, 62}. Ацетат имеет т. пл. 71 °С; м-нитробензоат — т. пл. 176 °С.

4-Бром-1-нафтол (т. пл. 129 °С; 121 °С) получен кипячением диазотированного 4-бром-1-нафтиламина с водой; обработкой 1,1'-динафтилкарбоната или 1,1',1''-тринафтилфосфата бромом в горячей уксусной кислоте и омылением продукта реакции спиртовым едким кали⁴⁵; бромированием α -нафтола бромистым иодом в CH_3COOH на холоду^{130, 131}, или бромом в присутствии сернокислого хинолина¹³², или диоксидибромидом (выход 76%)¹³³; нагреванием α -нафтилбензоата с PBr_5 при 100 °С с последующим щелочным гидролизом полученного продукта¹³⁴; действием брома на 4-окси-1-нафтойную кислоту в хлороформе¹³⁵; окислением реактива Гриньяра, приготовленного из 1,4-дибромнафталина и магния (1 атом) в эфире, сухим воздухом или кислородом (выход 22%)¹³⁶.

При бромировании 4-бром-1-нафтола образуется 2,4-дибром-1-нафтол. Пикрат имеет т. пл. 170 °С; ацетат — т. пл. 51 °С; бензоат — т. пл. 106 °С; метиловый эфир — т. кип. 181 °С/18 мм; этиловый эфир — т. пл. 48 °С; бис-(4-бром-1-нафтил)-карбонат — т. пл. 214 °С.

1-Бром-2-нафтол (т. пл. 85 °С) получается с высоким выходом при прибавлении брома (1 моль) к концентрированному раствору β -нафтола в ледяной уксусной кислоте на холоду¹³⁷. Кроме того, его можно получить бромированием β -нафтола в водном растворе щелочи (выход 60%)^{45, 138}; прибавлением KBr и KBrO_3 к β -нафтолу в соляной кислоте^{139, 140}; обработкой β -нафтола диоксидибромидом (выход 90%)¹³³; бромированием 2,2',2''-тринафтилфосфата или 2,2'-динафтилкарбоната с последующим омылением⁴⁵ или из β -нафтилацетата¹⁴¹ или бензоата^{60, 143} таким же способом. При бромировании 2-нафтол-1-сульфокислоты в нейтральном водном растворе также получается 1-бром-2-нафтол¹⁴⁴.

1-Бром-2-нафтол разлагается при 130 °С с выделением HBr . При бромировании его в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa при 0 °С образуется 1,1-дибром-2(1H)-нафталинон; под действием HNO_3 в хлороформе 1-бром-2-нафтол превращается в 1-бром-1-нитро-2(1H)-нафталинон; обработка хлорсульфоновой кислотой дает 1-бром-2-нафтол-6-сульфокислоту. При нагревании с порошкообразной медью при 230 °С в качестве основного продукта реакции образуется 2,2'-диокси-1,1'-динафтил. Кипячение

с анилином приводит к образованию 1-фениламино-2-нафтола. Ацетат имеет т. пл. 56 °С; бензоат — т. пл. 99 °С; метиловый эфир — т. пл. 85 °С; этиловый эфир — т. пл. 67 °С; бис-(1-бром-2-нафтил)-карбонат — т. пл. 189 °С.

Методы получения галоиднафтолов

Галоиднафтолы получают следующими методами:

I. Получение из галонднфтиламинов через диазосоединения, например кипячением их с разбавленной серной кислотой.

II. Получение из аминафтолов диазотированием и обработкой диазосоединения: а) Cu_2Cl_2 или Cu_2Br_2 и HCl или HBr (при получении соответственно хлор- и бромнафтолов) или б) подистым калием и разбавленной H_2SO_4 (при получении иоднафтолов; см. реакцию Зандмейера, стр. 101). Применяя этот метод, можно исходить из метоксинафтиламинов (с последующим гидролизом полученного галондметоксинафталина). Примером видоизменения реакции Зандмейера может служить получение 7-бром-2-нафтола нагреванием 7-окси-2-нафтилгидразина с Cu_2Br_2 и HBr (ср. 7-хлор-2-нафтол, описанный выше).

III. Галогенирование нафтолов или их низших галондпроизводных, например, хлором или бромом (или иодом в присутствии окислителя) в уксусной кислоте (IIIa) или сульфурилхлоридом (IIIб). Хлорирование многих монохлорнафтолов разбавленным раствором NaOCl при 0—5 °С применялось с целью введения второго атома хлора в положение 1 (IIIв)³⁸⁴. Для получения пентабромнафтолов применялся бром без разбавителя; бромирование проводилось в присутствии AlBr_3 при 0 °С (IIIг). 1-Иод-2-нафтол получается с прекрасным выходом обработкой β -нафтола иодом в этиловом спирте в присутствии H_2O_2 или иодом в растворе KJ в присутствии NH_3 , или иодом и щелочью или иодом и HgO (IIIд).

IV. Дегидрогалондирование полихлорди- или полихлортетрагидронафталинов, например нагреванием с SnCl_2 , Na_2SO_3 , цинком в CH_3COOH или пирдине, или обработкой HCl или HBr в CH_3COOH , или просто при нагревании или продолжительном стоянии. Необычным способом (IVa) является получение 2,4-дихлор-1-нафтола нагреванием 1,2,3,4-тетрахлортетралина с CrO_3 в CH_3COOH ; при этом происходит окисление и отщепление HCl .

V. Замыкание кольца в β -(галондбензиден)-карбоновых кислотах. Например, при нагревании $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—COOH}$ образуется 5,7-дихлорнафтол; из β -(3,4-дихлорбензиден)-пропионовой кислоты теоретически возможно получение 6,7- и 7,8-дихлорпроизводных 1-нафтола, которые, действительно, образуются в отношении 2:1. Метод применим для получения только галондпроизводных α -нафтола.

VI. Нагревание γ -(галондфенил)-параконовой кислоты; при этом происходит декарбоксилирование и замыкание кольца. Полученный продукт можно выделить перегонкой с паром (ср. 5-хлор-1-нафтол). Этот метод применим для получения только галондпроизводных α -нафтола.

VII. Восстановление полигалондпроизводных нафтолов (обычно в виде растворов в уксусной кислоте) хлористым оловом и соляной кислотой, амальгамой патрия, цинком, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или HJ . Так, 1,4,5-трихлор-2-нафтол теряет атом хлора в положении 5, а 1,3,4-трихлор-2-нафтол сначала один атом хлора в положении 1, а затем второй в положении 4; из 1,6-, 3,6- и 4,6-дибром-, 1,4,6-трибром- и 1,3,4,6-тетрабромпроизводных 2-нафтола получается 6-бром-2-нафтол, а из 3,7-дибром-2-нафтола образуется 7-бром-2-нафтол.

VIII. Деаминирование аминогалоиднафтолов, например восстановлением соответствующих диазосоединений станином натрия или кипящим этиловым спиртом в присутствии металлов (стр. 97—100).

IX. Нагревание нафтолульфокислот с PCl_5 или PBr_5 при температуре около 200°C ; при этом сульфогруппы замещаются атомами галоида. Однако в этих условиях может происходить также замещение оксигруппы галондом и хлорирование в ядро; например, при нагревании 6-хлор-2-нафтол-4-сульфокислоты с PCl_5 при 180°C образуется смесь 1,4,6-трихлор-2-нафтола и 1,3,7-трихлорнафталина, а из 1-нафтол-2-сульфокислоты с PCl_5 при 120°C получается 2,3-дихлор-1-нафтол.

X. Декарбосилирование галоидпроизводных оксинафтойных кислот, например кипячением с порошкообразной медью в хинолине. Таким способом из 6-бром-4-нафтол-1,3-дикарбоновой кислоты получен с небольшим выходом 7-бром-1-нафтол.

XI. Окисление реактива Гриньяра, приготовленного из 1,6-дибромнафталина и магния (1 *г*-атом) в эфире, сухим воздухом при 0°C получен 5-бром-2-нафтол (ср. 4-бром-1-нафтол, стр. 314).

XII. Десульфирование галоидпроизводных нафтолульфокислот амальгамой натрия в разбавленной соляной кислоте. Таким способом можно получить 6-бром-2-нафтол из 6-бром-2-нафтол-4-сульфокислоты.

XIII. Обработка 3-бром-4-окси-1-нафталальдегида бромом в CH_3COOH при охлаждении; при этом замещается группа CHO и получается 2,4-дибром-1-нафтол.

Таблица 19

Свойства и методы получения галоиднафтолов

Изомер	Т. пл. $^\circ\text{C}$	Ацетат, т. пл. $^\circ\text{C}$	Метиловый эфир, т. пл. $^\circ\text{C}$	Метод получения и литературная ссылка
F	ОН			
4	1	115	—	I ⁷⁸
Cl	ОН			
—	—	—	—	(Монохлорнафтолы см. стр. 310—314)
2,3	1	101	—	IX ⁷⁹
2,4	1	107—108	76	IIIa ^{80, 45} , IV ⁸⁰ , IVa ⁸¹
5,7	1	132	110	I ⁸² , V ^{83, 52} , VI ⁸²
5,8	1	114—115	145	I ⁴⁶ , V ⁵²
6,7	1	151	103	V ^{52, 82, 84}
7,8	1	95	88	V ^{52, 82, 84}
1,3	2	80—81 (71—73)	80	IIIb ³⁸⁴ , IV ^{55, 61} , IV ^{63, 62}
1,4	2	123—124	91	IIIc ¹⁸⁶ , IIIb ³⁸⁴ , IV ^{63, 61, 62} VII ⁸⁶
1,5	2	143—144	100—101	IIIb ³⁸⁴
1,6	2	99—100	98—99	II ³⁸⁴ , IIIa ^{72(?)} , IIIb ³⁸⁴
1,7	2	121—122	111—112	IIIb ³⁸⁴
1,8	2	126—127	87—88	I ³⁸⁴ , IIIb ³⁸⁴

Продолжение табл. 19

Изомер	Т. пл. $^\circ\text{C}$	Ацетат, т. пл. $^\circ\text{C}$	Метиловый эфир, т. пл. $^\circ\text{C}$	Метод получения и литературная ссылка
Cl	ОН			
3,4	2	108	72—73	VII ^{64, 62}
3,6	2	125	98—99	VII ³⁸⁴ , IX ⁸⁶
4,8	2	158—159	—	I ⁸⁶
5,6	2	151—152	92—93	I ³⁸⁴
5,8	2	143	—	I ⁸¹
2, 3, 4	1	160	124	IV ⁸⁰
1, 3, 4	2	162	134	IV ^{55, 61, 85, 62}
1, 3, 6	2	98—99	109—110	VII ³⁸⁴
1, 4, 5	2	158	129	IV ⁸³
1, 4, 6	2	137	175—176 (бензоат)	IX ⁷³
Br	ОН			
2	1	45	—	I ⁸² IV ⁹⁰
3	1	61	—	I ⁴³
4	1	129	51	масло (См. стр. 314)
5	1	137	—	I ⁹¹ , VI ⁹²
6	1	129	—	VI ⁹³ , VIII ⁹⁴
7	1	106	—	VI ⁹³ , X ⁹⁵
8	1	61	—	I ⁹⁶
1	2	85	56	85 (См. стр. 314)
3	2	85	94	78
4	2	122	61	64
5	2	107	—	масло
6	2	130	111	108
7	2	133	—	—
2,4	1	111	93	55
1,3	2	75	102	—
1,6	2	109	125	103
3,6	2	127	127	—
3,7	2	186	—	—
4,6	2	137	128	103
5,6	2	134,5	88	—
5,8	2	147	—	83
2, 3, 4	1	133	—	—
1, 3, 6	2	133	152	—
1, 4, 6	2	158	188	147

Продолжение табл. 19

Изомер		Т. пл. °C	Ацетат, т. пл. °C	Метилевый эфир, т. пл. °C	Место получения и литературная ссылка
Вг	ОН				
1, 5, 6	2	159*	149	—	III ¹¹⁴
3, 4, 6	2	128	147	—	VII ^{114, 44}
3, 5, 6	2	136*	147	—	VII ¹¹⁴
1, 3, 4, 6	2	174	195	149	IIIa ^{44, 63}
1, 3, 5, 6	2	186	155	—	IIIa ^{44, 63}
1, 3, 6, 7	2	174	221	—	IV ⁶³
1, 3, 6, 8	2	194	212	—	IIIa ^{114, 44}
2, 3, 4, 6, 7	1	239	—	—	IIIг ¹¹⁵
1, 3, 4, 6, 7	2	206	203	—	IIIг ^{114, 116}
1, 3, 5, 6, 7	2	250	202	—	IIIг ¹¹⁶
1, 3, 5, 6, 8	2	243	209	—	IIIг ^{117, 114}
Ж	ОН				
2	1	—	—	41	II ¹¹⁸
3	1	119	—	—	I ⁴³
4	1	43,5**	—	—	II ¹¹⁹
5	1	132	—	80	I ¹²⁰
1	2	94,5	69	88	IIIa ^{121, 122} , IIIд ^{123, 124, 125}
3	2	105	—	65	I ¹²⁶ , II ¹²⁷
4	2	128,5	59	67	VII ¹⁶⁸
5	2	—	—	33	II ^{128, 129}

* С одной молекулой CH_3COOH .

** Этиловый эфир.

Нитронафтолы

α -Нафтол, его ацетил- и другие О-замещенные производные нитруются сначала в положения 2 и 4; при дальнейшем нитровании получают 2,4-динитро-, а также 2,4,5- и 2,4,7-тринитро-производные. β -Нафтол нитруется сначала в положение 1, а затем в положение 6. Кроме того, нитронафтолы получают из галонитропфталинов омылением щелочами, а также из нитронафтиламина путем замены аминогруппы на гидроксил при постепенном приливании раствора диазотированного амина к раствору серной кислоты. Избыток азотистой кислоты часто предварительно разрушают мочевиной, но это не всегда дает хорошие результаты¹⁴⁵.

Подобно нитрофенолам, нитронафтолы обладают кислотными свойствами. Те из них, в которых имеется нитрогруппа в

положении 2, окрашивают шерсть и шелк в ярко-желтый цвет.

2-Нитро-1-нафтол (т. пл. 129°C) образуется при нагревании диазотированного α -нафтиламина с минеральной кислотой^{146, 147}, но обычно его получают в смеси с 4-нитро-1-нафтолом нитрованием N-ацетил-1-нафтиламина в CH_3COOH с последующим гидролизом. Предложены различные методы разделения изомеров (ср. 2-нитро- и 4-нитро-1-нафтиламин). Так, N-ацетил-1-нафтиламин в CH_3COOH обрабатывают нитросмесью при 15°C, через 12 ч осадок отфильтровывают и гидролизуют кипячением с 5%-ным раствором NaOH. Полученную смесь 2-нитро- и 4-нитро-1-нафтолов подкисляют и отгоняют с паром 2-нитро-1-нафтол.

Из отработанной нитросмеси при стоянии в течение 24 ч выделяется еще некоторое количество кристаллов. Гидролизом их получают 4-нитро-1-нафтол почти без примесей¹⁴⁸. Нитронафтолы можно также разделить дробной кристаллизацией из этилового спирта, в котором 2-изомер трудно растворим (выход 25%^{419, 378}), кипячением бариевых солей с разбавленной соляной кислотой, в которой растворяется только 4-нитро-1-нафтол; кристаллизацией менее растворимого 2-нитро-1-нафтолята калия из водно-спиртового KOH (применявшегося для гидролиза)¹⁵⁰. 2-Нитро-1-нафтол получен также окислением 2-нитрозо-1-нафтола перекисью водорода в разбавленном растворе NaOH, содержащем FeSO_4 (выход 50—60%)^{148, 151}, и гидролизом 2-нитро-1-нафтиламина (см. выше) водным¹⁵² или спиртовым¹⁵³ раствором едкого кали.

При дальнейшем нитровании 2-нитро-1-нафтол образует 2,4-динитро-1-нафтол; при взаимодействии с раствором аммиака и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при 120—130°C он превращается в 2-нитро-1-нафтиламин; с диазотированным анилином сочетается в положение 4. Ацетат имеет т. пл. 118°C; метиловый эфир — т. пл. 80°C; этиловый эфир — т. пл. 84°C.

3-Нитро-1-нафтол (т. пл. 169°C) получается нагреванием диазотированного 3-нитро-1-нафтиламина с водой¹⁵⁴ или кипячением его со смесью H_2SO_4 и H_2O (2:1) и выделением продукта экстракцией дистиллята эфиром³⁸⁰. Ацетат имеет т. пл. 172—173°C*.

4-Нитро-1-нафтол (т. пл. 165—166°C) образуется наряду с таким же количеством 2-нитро-1-нафтола (см. выше) при

* Д. Ц. Моррисон [J. Org. Chem., 27, № 1, 296 (1962)] получил из 2,3-динитронафталлина при нуклеофильном замещении с помощью избытка CH_3ONa в качестве основного продукта 3-нитро-1-метоксинафталлин, омыление которого HBr в уксусной кислоте дает 3-нитро-1-нафтол.—Прим. ред.

нитровании N-ацетил- α -нафтиламина и последующем омылении продукта реакции щелочью. О методах разделения изомеров см. выше. 4-Нитро-1-нафтол можно получить аналогичным способом из α -нафтилэтилового эфира¹⁵⁵, а также из α -нафтилметилового эфира¹⁵⁶ действием HNO_3 при 70°C (выход 53%) с последующим гидролизом. Этиловый эфир 4-нитро-1-нафтола получается взаимодействием 1-хлор-4-нитронафталина с этилатом натрия в абсолютном спирте³⁷⁹. При нагревании 4-нитро-1-нафтола с раствором аммиака и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при 150°C образуется 4-нитро-1-нафтиламин. С диазотированным анилином в разбавленном растворе KOH он сочетается в положение 2. Бензоат имеет т. пл. 176°C; *m*-нитробензолсульфонат — т. пл. 175°C; метиловый эфир — т. пл. 85°C; этиловый эфир — т. пл. 117°C (120°C).

5-Нитро-1-нафтол (т. пл. 172°C) получается кипячением диазотированного 5-нитро-1-нафтиламина с разбавленной H_2SO_4 (выход 30%)^{157, 378, 385} (см. также ниже 7-нитро-1-нафтол). Он сочетается с диазотированным *n*-нитроанилином в щелочном растворе преимущественно в положение 4 и частично в положение 2. Ацетат имеет т. пл. 114°C; бензоат — т. пл. 109°C; метиловый эфир — т. пл. 97°C.

6-Нитро-1-нафтол (т. пл. 181—187°C) получается аналогично 5-нитро-1-нафтолу из диазотированного 6-нитро-1-нафтиламина¹⁵⁴ или из диазотированного в CH_3COOH и H_2SO_4 1,6-динитро-2-нафтиламина, превращающегося после разбавления водой в 6-нитро-2-дiazо-1-нафтол (см. стр. 87), раствор которого в смеси CH_3COOH и H_2SO_4 прибавляют к суспензии Cu_2O в этиловом спирте при начальной температуре 55°C (выход 60—70%)⁹⁴; или восстановлением 6-нитро-2-дiazо-1-нафтола щелочным раствором гидросульфита натрия в этиловом спирте³⁷⁸. 6-Нитро-1-нафтол при бромировании в CH_3COOH образует 4-бром- и 2,4-дибромпроизводные. Ацетат имеет т. пл. 121°C; бензоат — т. пл. 148°C.

7-Нитро-1-нафтол (т. пл. 213,8—214,5°C) получен из бисульфитного соединения α -нафтола нитрованием смесью HNO_3 и H_2SO_4 при —2°C; он отделяется от образующегося в меньшем количестве 5,1-изомера кристаллизацией из дихлорэтана, в котором 5,1-изомер более растворим³⁸⁵.

8-Нитро-1-нафтол (т. пл. 212°C с разл.⁵⁴, 130°C¹⁵⁸) получается обработкой 1-нафтилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты азотной кислотой в CH_3COOH и гидролизом полученного 8-нитропроизводного (т. пл. 166°C, выход 15%) пиперидином¹⁵⁸ или кипячением диазотированного 8-нитро-1-нафтиламина (выход 74%)⁵⁴. Сочетается с диазотированным *n*-нитроанилином.

1-Нитро-2-нафтол (т. пл. 102°C; 105°C) получается с выходом 88% из N-ацетил-1-нитро-2-нафтиламина кипячением с разбавленным раствором NaOH в течение 6—7 ч, добавлением горячей воды для растворения небольшого осадка фильтрованием и подкислением фильтрата уксусной кислотой, кристаллический продукт отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из этилового спирта, содержащего небольшое количество HCl¹⁵⁹. 1-Нитро-2-нафтол можно получить и другими методами, в том числе: окислением 1-нитрозо-2-нафтола разбавленной азотной кислотой на холоду^{160–162}; обработкой β -нафтола сначала двуокисью азота, а затем щелочью и восстановителем⁸⁸ или обработкой амилнитритом в эфире в течение 3 дней (при этом образуется также некоторое количество 1,8-динитро-2-нафтола)¹⁶³; нагреванием 2-хлор-1-нитронафталина с 25%-ным раствором KOH в метиловом спирте¹⁶⁴; обработкой β -нафтиламина азотистой кислоты (3 моль)¹⁴⁶ или окислами азота с последующим нагреванием (выход 80%)¹⁴⁷; взаимодействием 1-бром-2-нафтола с HNO_3 , а затем со щелочью или H_2SO_3 ^{165, 166}.

При нагревании 1-нитро-2-нафтола с раствором NH_3 в этиловом спирте при 160°C происходит осмоление; при кипячении с калиевой солью хлоруксусной кислоты получается 1-нитро-2-нафтоксиуксусная кислота (т. пл. 192°C). Ацетат имеет т. пл. 61°C; бензоат — т. пл. 142°C; метиловый эфир — т. пл. 130°C; этиловый эфир — т. пл. 105°C.

3-Нитро-2-нафтол был описан в 1962 г.*

4-Нитро-2-нафтол (т. пл. 120°C) был получен только из 2,4-динитро-1-нафтиламина диазотированием в концентрированной H_2SO_4 или в ледяной уксусной кислоте, разбавлением реакционной массы и последующей обработкой полученного 4-нитро-1-дiazо-2-нафтола порошкообразным алюминием в кипящем этиловом спирте (выход 60%)^{167, 168} или железными опилками и CuSO_4 в кипящем разбавленном спирте (выход 52%)⁶⁸.

4-Нитро-2-нафтол сочетается с диазотированными аминами в положение 1. При восстановлении оловом и HCl получается 4-амино-2-нафтол. *n*-Толуолсульфонат имеет т. пл. 122°C; метиловый эфир — т. пл. 103°C.

5-Нитро-2-нафтол (т. пл. 147—149°C) получается наряду с меньшим количеством 8-нитроизомера нитрованием β -нафтилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты в CH_3COOH и омы-

* 3-Нитро-2-нафтол образуется из 2,3-динитронафталина при нуклеофильном замещении с помощью малых количеств CH_3ONa с последующим омылением [Д. П. Моррисон, J. Org. Chem., 27, № 1, 296 (1962)].—Прим. ред.

лением продукта реакции пиперидином; однако выход не высок^{169, 158}. 5-Нитро-2-нафтол можно получить с хорошим выходом диазотированием 5-нитро-2-нафтиламина в смеси H_2SO_4 , воды и уксусной кислоты, прибавлением мочевины и медленным выливанием раствора диазосоединения в большой объем кипящей 5%-ной серной кислоты^{170, 171, 172}.

5-Нитро-2-нафтол восстанавливается в кислой среде в 5-амино-2-нафтол, сочетается с диазосоединениями в щелочной среде. Ацетат имеет т. пл. 99°C; метиловый эфир — т. пл. 77°C; этиловый эфир — т. пл. 115°C; *m*-нитробензолсульфонат — т. пл. 166°C.

6-Нитро-2-нафтол (т. пл. 158°C) получается кипячением диазотированного 6-нитро-2-нафтиламина с 20%-ной серной кислотой^{173, 145}. Ацетат имеет т. пл. 151—152°C; метиловый эфир — т. пл. 134°C; этиловый эфир — т. пл. 114°C.

7-Нитро-2-нафтол (т. пл. 159°C) получен таким же способом из 7-нитро-2-нафтиламина¹⁴⁵. Ацетат плавится при 124°C.

8-Нитро-2-нафтол (т. пл. 144—145°C) можно получить с небольшим выходом из β -нафтилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты (см. 5-нитро-2-нафтол). Вместе с 1- и 6-нитропроизводными он получается нитрованием β -нафтилэтилового эфира в CH_3COOH при температуре ниже 20°C и гидролизом продукта реакции смесью концентрированной соляной и уксусной кислот при 170°C¹⁷⁴. Он легко получается с выходом 80% кипячением диазотированного 8-нитро-2-нафтиламина с раствором H_2SO_4 в присутствии мочевины¹⁷⁰. 8-Нитро-2-нафтол сочетается с диазосоединениями в щелочной среде. Ацетат имеет т. пл. 101—102°C; *m*-нитробензолсульфонат — т. пл. 144—146°C; метиловый эфир — т. пл. 69°C; этиловый эфир — т. пл. 72—73°C.

2,4-Динитро-1-нафтол (т. пл. 139,5°C) применялся ранее для крашения шерсти и шелка в яркий желтый цвет под названием нафтол желтый или желтый Марциуса (С. I. 9); непрочен к стирке. Он почти нерастворим в кипящей воде; трудно растворим в этиловом спирте, эфире и бензоле. Получается в качестве побочного продукта при нитровании нафталина (см. стр. 65); образуется также при обработке α -нафтиламина, α -дiazонафталина, 2-нитро-, 4-нитро- или 2,4-динитронафтиламина азотной кислотой^{175, 176}; при гидролизе 2,4-динитронафтиламина или его ацетилпроизводного раствором едкого натра¹⁷⁷; при осторожной обработке 2-бензолазо-1-нафтола азотной кислотой в CH_3COOH ¹⁷⁸; при прибавлении азотной кислоты к раствору 2-нитрозо- или 4-нитрозо-1-нафтола в CH_3COOH при комнатной температуре¹⁷⁹; при нитровании в CH_3COOH 4-окси-1-нафталдегида¹¹¹ или 2-ацетил- или 4-ацетил-1-нафтола¹³⁵; при нагрева-

нии 1-нафтиламин-4-сульфокислоты¹⁸⁰ с концентрированной азотной кислотой*

Лучшим способом получения 2,4-динитронафтола является нитрование различных α -нафтолсульфокислот; при этом сульфогруппы гладко замещаются нитрогруппами и реагенты в процессе реакции находятся в растворе. В качестве исходных продуктов применяются 1-нафтол-4-сульфокислота¹⁸¹, 1-нафтол-2,4-дисульфокислота^{181, 182}, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота¹⁸¹⁻¹⁸⁵, 4-нитрозо-1-нафтол-2-сульфокислота^{181, 182} и 1-окси-4-сульфо-2-нафтойная кислота¹⁸⁶. Перед нитрованием сульфокислоту можно не выделять; например, α -нафтол обрабатывают хлорсульфоновой кислотой (2 *моль*) и всю реакционную смесь нагревают с разбавленной азотной кислотой¹⁸⁷.

В описанном ниже производственном способе¹⁸⁸ сначала получают, по-видимому, 1-нафтол-2- и 1-нафтол-4-сульфокислоты, они нитрозируются в положение 4 (и соответственно 2), после чего смесь нитрозосоединений нитруют (таким путем образование 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоты сводится к минимуму):

α -Нафтол (30 кг) вносят при перемешивании в концентрированную серную кислоту. Затвердевшую массу растворяют в воде (1200 л) и прибавляют при охлаждении $NaNO_2$ (15 кг). Затем прибавляют $NaNO_3$ (40 кг) и HNO_3 (плотность 1,38 г/см³; 53 кг) и ведут нитрование при 80°C. Продукт осаждают прибавлением холодной воды (500 л), фильтруют и промывают.

2,4-Динитро-1-нафтол восстанавливается в кислой среде в 2,4-диамино-1-нафтол (неустойчивый); может быть превращен в 2,4-динитро-1-нафтиламин (см. выше) разными методами. При нагревании с *n*-толуолсульфохлоридом и диэтиланилином при 100°C получается 1-хлор-2,4-динитронафталин (т. пл. 147°C). 2,4-Динитро-1-нафтол ядовит и при попадании на кожу может вызывать дерматиты. Его можно обнаружить качественно по розовому окрашиванию при прибавлении раствора NH_3 и незначительного количества $Na_2S_2O_4$ к очень разбавленному раствору исследуемого вещества и определить количественно — титрованием гидросульфитом или метиленовым голубым. Ацетат имеет т. пл. 139°C; бензоат — т. пл. 174°C; *n*-толуолсульфонат — т. пл. 159,5°C; метиловый эфир — т. пл. 97°C; этиловый эфир — т. пл. 94°C; фениловый эфир — т. пл. 183,5°C.

4,5-Динитро-1-нафтол (т. пл. 208°C^{189, 190}; 230°C¹⁹¹; 198°C с разл.¹⁵⁸) получен гидролизом 1-бром-4,5-динитронафталина ки-

* 3,4-Бензотрополон под действием азотной кислоты легко перегруппировывается, образуя 2,4-динитро-1-нафтол [S. E b i n e, Chem. a. Ind., № 16, 513 (1961)]. — Прим. ред.

пящим 20%-ным раствором едкого натра¹⁸⁹ и раствором этилата натрия в этиловом спирте при комнатной температуре¹⁸⁹ (при более высоких температурах образуется этиловый эфир 4,5-динитро-1-нафтола (т. пл. 188°C)¹⁹⁰. 4,5-Динитро-1-нафтол можно также получить из 1-бром- или 1-хлор-4,5-динитронафталлина нагреванием с Na_2CO_3 и водным этиловым спиртом в запаянной трубке при 135°C^{158, 190}; из 4-нитро-1-нафтилового эфира *м*-нитробензолсульфокислоты нитрованием и последующим гидролизом продукта реакции (т. пл. 174°C) пиперидином¹⁵⁸; из 5-нитро-1,4-нафтохинон-4-оксима (5-нитро-4-нитрозо-1-нафтол) окислением $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в концентрированном растворе КОН при нагревании¹⁹¹ (нет полной уверенности в строении этого продукта: см. выше температуру плавления). 4,5-Динитро-1-нафтол нитруется в положение 2. Метилловый эфир имеет т. пл. 216°C.

4,6-Динитро-1-нафтол (т. пл. 240°C) получен следующим образом: 1,4,6-тринитро-2-нафтиламин диазотируют в смеси H_2SO_4 — CH_3COOH и разбавляют льдом; при этом получается 4,6-динитро-2-диазо-1-нафтол. В реакционную смесь пропускают пар и экстрагируют 4,6-динитро-1-нафтол хлороформом, очищают его путем перевода в раствор в виде натриевой соли и перекристаллизацией из метилового спирта¹⁹².

1,5-Динитро-2-нафтол (т. пл. 187°C, разл.) получен нитрованием 5-нитро-2-нафтилового эфира *м*-нитробензолсульфокислоты дымящей азотной кислотой; при этом образуются 1,5- и 4,5-динитропроизводные. 1,5-Динитропроизводное, более растворимое в горячем бензоле, отделяют экстракцией и перекристаллизуют из CH_3COOH (выход 24%, т. пл. 153°C), после чего омыляют пиперидином¹⁵⁸. 1,5-Динитро-2-нафтол получается, наряду с большим количеством 1,8-динитро-2-нафтола (см. ниже), из 1-нитро-2-нафтилового эфира *м*-нитробензолсульфокислоты таким же способом¹⁵⁸.

1,6-Динитро-2-нафтол (т. пл. 195°C) получается осторожным прибавлением азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³) к раствору 1-бензолазо-2-нафтола в горячей CH_3COOH и выливанием реакционной массы в воду¹⁷⁸; можно также применять концентрированную¹⁹³ или разбавленную¹⁹⁴ азотную кислоту без растворителя; нитрование проводили также в эфире.

С прекрасным выходом 1,6-динитро-2-нафтол был получен нитрованием бис-(2-окси-1-нафтил)-сульфида в CH_3COOH при 55°C¹⁹⁵. Описано также получение 1,6-динитро-2-нафтола нагреванием 2-нафтол-1-сульфокислоты с разбавленной азотной кислотой¹⁴⁴; нитрованием 2-окси-1-нафталальдегида в CH_3COOH ¹⁹⁶; обработкой 1,2-нафтохинон-1-оксима (1-нитрозо-2-нафтола) азотной кислотой (выход 20%)¹⁹⁷.

1,6-Динитро-2-нафтол является главным продуктом нитрования до динитросоединений β -нафтола и многих его функциональных производных в соответствующих условиях. Так, он получен обработкой β -нафтола разбавленной азотной кислотой в этиловом спирте¹⁹⁸, азотной кислотой в CH_3COOH ¹⁶⁹, окислами азота в эфире на холоду¹⁹⁹ или N_2O_4 в CHCl_3 при 0°C (выход 80%)²⁰⁰. Он получается также диазотированием β -нафтиламина в разбавленной H_2SO_4 и кипячением полученного раствора с азотной кислотой^{201, 202}; нитрованием 1-бром-2-нафтола в CH_3COOH при 0°C (выход 50%)²⁰³; обработкой 1-нитро-2-метокси- или 6-нитро-2-метокси-нафтиламина²⁰⁴ или 1-нитро-2-этокси- или 6-нитро-2-этоксинафтиламина²⁰⁵ азотной кислотой (плотность 1,42 г/см³) при 0°C с последующим гидролизом продукта реакции кипящим водным или спиртовым КОН. Химики фирмы «И. Г.» считали лучшим способом получения 1,6-динитро-2-нафтола нитрование 2-нафтол-1-сульфокислоты или 2-окси-1-нафтойной кислоты (выход 78%) с очисткой путем превращения в калиевую соль²⁰⁶.

1,6-Динитро-2-нафтол восстанавливается Sn в HCl в 1,6-диамино-2-нафтол, а при нагревании с раствором NH_3 в этиловом спирте в запаянной трубке при 160°C он превращается в 1,6-динитро-2-нафтиламин. Метилловый эфир имеет т. пл. 204°C (198—200°C); этиловый эфир — т. пл. 144°C (138,5°C); ацетат — т. пл. 172—173°C.

1,8-Динитро-2-нафтол (т. пл. 198°C, разл.) получается наряду с 1-нитро-2-нафтолом при продолжительной обработке β -нафтола амилнитрилом в эфире¹⁶³; при обработке азотной кислотой (плотность 1,42 г/см³) при 0°C 1-нитро- или 8-нитро-2-нафтил-этилового эфира²⁰⁵ или соответствующего нафтилметилового эфира²⁰⁴ с последующим гидролизом продукта реакции спиртовым раствором КОН: нитрованием бис-(2-этокси-1-нафтил)-сульфида в 90%-ной уксусной кислоте на холоду^{207, 158}; нитрованием 1-нитро-2-нафтилового эфира *м*-нитробензолсульфокислоты и омылением продукта реакции пиперидином (низкий выход)¹⁵⁸. Он получен гидролизом *N*-ацетил- и *N,N*-диметил-1,8-динитро-2-нафтиламина водно-спиртовым раствором NaOH при 100°C²⁰⁸.

При обработке азотной кислотой 1,8-динитро-2-нафтол окисляется до пикриновой кислоты. Метилловый эфир имеет т. пл. 190°C; этиловый эфир — т. пл. 215°C; *м*-нитробензолсульфонат — т. пл. 201°C.

4,5-Динитро-2-нафтол (т. пл. 238°C) получен диазотированием 2,4,5-тринитро-1-нафтиламина в смеси H_2SO_4 и CH_3COOH ; разбавлением водой, нейтрализацией уксуснокислым натрием и обработкой полученного 4,5-динитро-1-диазо-2-оксида этиловым

спиртом в присутствии смеси порошкообразных алюминия и меди при температуре кипения⁹⁴; нитрованием 5-нитро- (или лучше 4-нитро)-2-нафтилового эфира *m*-нитробензолсульфокислоты и омылением продукта реакции (т. пл. 212°C) пиперидином¹⁵⁸ (см. 1,5-динитро-2-нафтол).

2,4,5-Тринитро-1-нафтол (т. пл. 190°C, разл.) получается при гидролизе 2,4,5-тринитро-1-нафтиламина кипящим раствором едкого натра²⁰⁹; при нагревании 4,5-динитро-1-нафтола с азотной кислотой¹⁹⁰; при кипячении 1-хлор-2,4,5-тринитронафталина с разбавленным раствором едкого натра²¹⁰ (см. ниже 2,4,8-тринитро-1-нафтол); при обработке 5-нитро-1,4-нафтохинон-4-оксима (5-нитро-4-нитрозо-1-нафтола) 50%-ной HNO₃ на холоду²¹¹ или при нагревании его с разбавленной азотной кислотой^{191,212}. При нитровании 2,4-динитро-1-нафтола нитросмесью (10 дней)²¹³ или азотной кислотой в CH₃COOH на холоду получается смесь 2,4,5-тринитро-1-нафтола с меньшим количеством 2,4,7-тринитропроизводного. Первый из них менее растворим в CH₃COOH и кристаллизуется из реакционной смеси при стоянии в случае проведения реакции в CH₃COOH^{214, 215}.

При восстановлении 2,4,5-тринитро-1-нафтола Sn в HCl образуется 2,4,5-триамино-1-нафтол. С *n*-толуолсульфохлоридом и диэтиланилином при 100°C он превращается в 1-хлор-2,4,5-тринитронафталин.

2,4,5-Тринитро-1-нафтол обладает свойствами сильной кислоты и образует соли с аминами, что используется для качественного определения аминов²¹⁶. Он окрашивает шерсть в интенсивный желтый цвет. Метилловый эфир имеет т. пл. 153°C (129°C); этиловый эфир — т. пл. 151°C.

2,4,7-Тринитро-1-нафтол (т. пл. 145°C, разл.) — получение его см. 2,4,5-тринитро-1-нафтол. Его можно очистить через натриевую соль, трудно растворимую в воде и почти нерастворимую в растворе едкого натра²¹⁷.

2,4,7-Тринитро-1-нафтол восстанавливается SnCl₂ в HCl в 2,4,7-триамино-1-нафтол.

2,4,8-Тринитро-1-нафтол (т. пл. 175°C) получается обработкой 1,5-динитронафталина олеумом при 40—50°C с последующим нагреванием полученного 8-нитро-4-нитрозо-1-нафтола (5-нитро-1,4-нафтохинон-1-оксима) с разбавленной азотной кислотой^{191, 211, 212}. При обработке 1-хлор-2,4-динитронафталина азотной кислотой (плотность 1,52 г/см³) на холоду получается 1-хлор-2,4,5-тринитронафталин (т. пл. 148°C) с примесью 2,4,8-тринитросоединения (т. пл. около 120°C). Их разделяют дробной кристаллизацией из CH₃COOH; при гидролизе кипящим раствором NaOH они образуют соответственно 2,4,5-тринитро- и 2,4,8-тринитро-1-нафтол²¹⁰.

4,5,7-Тринитро- или 4,6,8-тринитро-1-нафтол получается обработкой 1,3,5,8-тетранитронафталина метилатом натрия в метиловом спирте при 50°C²¹⁸. Метилловый эфир имеет т. пл. 186°C.

4,5,8-Тринитро-1-нафтол получается таким же способом из 1,4,5,8-тетранитронафталина²¹⁸. Метилловый эфир имеет т. пл. 191°C.

1,6,8-Тринитро-2-нафтол (т. пл. 221°C). Нитрованием β-хлорнафталина нитросмесью сначала при низкой температуре, а затем при нагревании на водяной бане получается 2-хлор-1,6,8-тринитронафталин (т. пл. 194°C), который под действием метилата натрия в метиловом спирте превращается в 2-метокси-1,6,8-тринитронафталин (т. пл. 215°C), гидролизующийся нагреванием с концентрированной соляной кислотой при 180°C в течение 10 ч в 1,6,8-тринитро-2-нафтол²¹⁹. Этиловый эфир (т. пл. 186°C) получен таким же способом²¹⁹, а также нитрованием β-нафтилэтилового эфира в CH₃COOH при 0°C (выход 33%)²²⁰. Фениловый эфир имеет т. пл. 189°C.

2,4,5,7-Тетранитро-1-нафтол (т. пл. 180°C) получается при обработке 4-бензолазо-1-нафтилацетата азотной кислотой (плотность 1,42 г/см³) на холоду с последующим элиминированием ацетильной группы (низкий выход)²²¹, а также гидролизом 1-бром-2,4,5,7-тетранитронафталина раствором соды при 100°C²²².

Сульфирование нафтолов

При обработке α-нафтола равным по весу количеством серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) при 60—70°C в течение нескольких минут получается 1-нафтол-2-сульфокислота, а также некоторое количество 1-нафтол-4-сульфокислоты^{182, 223}. При увеличении количества серной кислоты моносulфокислоты исчезают и образуется 1-нафтол-2,4-дисulфокислота, количество которой достигает максимума при сульфировании 2 частями концентрированной серной кислоты при 50°C (2 ч)^{57, 181}. При применении 2,5 частей H₂SO₄ при 125°C (4 ч) получается 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислота с примесью 1-нафтол-2,7-дисульфокислоты²²³. Дисульфокислоты, несомненно, образуются в результате гидролиза 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоты (отщепление сульфогруппы в положении 4). С хлорсульфоновой кислотой α-нафтол образует 1-нафтол-2,4-дисульфохлорид и 1-нафтол-2,4,7-трисульфохлорид²²⁴.

Сульфирование β-нафтола — более сложный процесс; характер и выход продуктов реакции зависят от температуры, концентрации и количества сульфировющего агента, а также от продолжительности процесса. При взаимодействии β-нафтола

с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре или при температуре около 0°C получается 2-нафтол-1-сульфокислота^{144, 225}. Вторая сульфогруппа при этих температурах вступает в положение 6. 2-Нафтол-1,6-дисульфокислота получается с максимальным выходом (74%) при сульфировании β-нафтола 10 частями 94%-ной H₂SO₄ при температуре около 0°C (24 ч); имеются указания, что в присутствии борной кислоты выход повышается до 81%²²⁶. Сульфирование 92%-ной H₂SO₄ (2,7 моль) при 50—55°C контролировалось на протяжении 60 ч; при этом наблюдались следующие изменения²²⁷:

1. Происходит сульфирование β-нафтола до моносульфокислоты со вступлением сульфогруппы в положения 1, 6, 8 и 7.

2. Сульфогруппы в положении 1 и до некоторой степени в положении 8 подвергаются гидролизу при указанной температуре. Сначала исчезает 2-нафтол-1-сульфокислота, затем 2-нафтол-8-сульфокислота (частично в результате сульфирования до 2-нафтол-6,8 дисульфокислоты).

3. 2-Нафтол-6-сульфокислота при этой температуре вполне устойчива (так же как и получающаяся в небольшом количестве 2-нафтол-7-сульфокислота). Количество 2-нафтол-6-сульфокислоты сначала возрастает, затем снова уменьшается в результате сульфирования до 1,6- и 6,8-дисульфокислот.

4. Далее 2-нафтол-1,6-дисульфокислота гидролизует в 2-нафтол-6-сульфокислоту, количество которой снова увеличивается. Таким образом, по истечении 60 ч реакционная масса содержит главным образом 2-нафтол-6-сульфокислоту и 2-нафтол-6,8-дисульфокислоту, а также небольшие количества 2-нафтол-7-сульфокислоты и 2-нафтол-1,6-дисульфокислоты.

При повышении температуры реакции начинается сульфирование 2-нафтол-6-сульфокислоты в положение 3 и гидролиз 8-сульфогруппы 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты. Количество 6,8-дисульфокислоты, достигающее некоторого максимума при промежуточной температуре, далее уменьшается, между тем как количество 3,6-дисульфокислоты возрастает. Так, при сульфировании β-нафтола 3%-ным олеумом (5 моль) в течение 12 ч при температурах 40—45°C и 85—90°C получены следующие количества сульфокислот²²⁸:

	При 40—45°C %	При 85—90°C %
2-Нафтол-6-сульфокислота	40	следы
2-Нафтол-1,6-дисульфокислота	10	0
2-Нафтол-6,8-дисульфокислота	40	30
2-Нафтол-3,6-дисульфокислота	10	30
2-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота	0	30

* Максимальное количество (56%) получается при температуре около 70°C

При более высоких температурах или при применении более концентрированного олеума 2-нафтол-3,6- и 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты превращаются в 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоту.

Из сказанного ясно, что уменьшение количества какой-либо β-нафтолсульфокислоты может произойти двумя путями: а) путем гидролиза сульфогруппы, прежде всего в положении 1, а также, при более высоких температурах, — в положении 8 и б) путем дальнейшего сульфирования, причем легкость замещения падает в следующем порядке: 1->6->8->7->3. Этот порядок может быть нарушен уже имеющейся сульфогруппой [например, при наличии сульфогруппы в положении 6 сульфирование в положение 7 не идет (стр. 126)]. Легкость гидролиза падает в том же порядке, за исключением того, что сульфогруппа в положении 6 (β-положение) очень устойчива.

Таким образом, при сульфировании α- и β-нафтолов нет неясностей, хотя процесс и осложняется гидролизом; ход реакции можно в большей или меньшей степени предвидеть, исходя из общих электронных представлений (ср. стр. 145, 244—246).

Нафтолсульфокислоты

Известны следующие способы получения нафтолсульфокислот: а) сульфирование α- или β-нафтолов (см. выше); б) замещение сульфогруппы в ди- и полисульфокислотах нафталина оксигруппой (прежде всего замещается сульфогруппа в положении α-; когда обе сульфогруппы находятся в α,α'- или в β,β'-положениях, замещается лишь одна из этих сульфогрупп; см. синтез 2-нафтол-7-сульфокислоты); в) замена оксигруппой амногруппы нафтиламинсульфокислот бисульфитной реакцией, гидролизом разбавленными кислотами под давлением или нагреванием диазотированных нафтиламинсульфокислот с разбавленной кислотой (в последнем случае α-нафтиламинсульфокислоты, содержащие сульфогруппу в положении 8, превращаются в нафтосультон, в которых связь —O—SO₂— может быть разорвана под действием щелочи); г) гидролиз хлорнафталинсульфокислот едкой щелочью (этот способ применяется для получения α-нафтолсульфокислот); д) элиминирование одной α-сульфогруппы нафтолдн- и нафтолполисульфокислот кипячением с водной серной кислотой или с цинковой пылью и едким натром или обработкой их водных растворов амальгамой натрия на холоду (иногда этими тремя методами удаляются разные сульфогруппы). Специальный метод применяется для получения 1-нафтол-2-сульфокислоты (ср. 1-нафтил-амин-2-сульфокислота).

Нафтолсульфокислоты и их соли более растворимы в воде, чем соответствующие нафтиламинсульфокислоты, и при их идентификации часто возникают трудности. Их приходится идентифицировать в виде солей с ариламинами²²⁹; превращением в карбэтоксинафтолсульфохлориды (обработкой КОН и этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты и нагреванием полученного продукта с PCl_5)²²⁴; сочетанием с диазосоединениями; нитрозированием или нитрованием. Для аналитических целей их можно разделить методом хроматографии с применением многокомпонентной системы растворителей, например, *n*-бутиловый спирт : уксусная кислота : вода (4 : 1 : 5)³⁸¹. В технике отдельные изомеры выделяют высаливанием или применяют для сочетания, не выделяя из раствора, если он содержит только один изомер. Наиболее растворимая нафтолмоносulfокислота, 2-нафтол-4-сульфокислота (см. ниже), была выделена в виде бензонилпроизводного высаливанием.

1-Нафтол-2-сульфокислота получается вместе с 1-нафтол-2,4-дисulfокислотой при сульфировании α -нафтола концентрированной серной кислотой (2 части) при 50°C¹⁸². При обработке α -нафтола 100%-ной серной кислотой или олеумом на холоду^{181, 230}, или концентрированной H_2SO_4 (1 часть) при 60—70°C в течение непродолжительного времени²²³ образуется смесь 1-нафтол-2- и 1-нафтол-4-сульфокислот, которую можно разделить обработкой разбавленной сульфомассы (после экстракции бензолом не вошедшего в реакцию α -нафтола) раствором KCl; калиевая соль 1-нафтол-2-сульфокислоты выделяется по охлаждению^{182, 223}. 1-Нафтол-2-сульфокислоту можно получить из 1-нафтол-2,4-дисulfокислоты десульфированием амальгамой натрия в холодной разбавленной кислоте²³¹ (гидролиз минеральной кислотой приводит к образованию смеси 2- и 4-сульфокислот α -нафтола)¹⁸¹. Препаративный интерес представляют следующие два метода: из диазотированной 1-нафтиламин-2-сульфокислоты кипячением раствора диазосоединения^{232, 182}; из натривой соли 1-нафтол-4-сульфо- или 1-нафтол-2,4-дисulfокислоты нагреванием с нафталином при 160—170°C в течение 4 ч²³³; в качестве разбавителя применяется также песок²³⁴. При нагревании 1-нафтол-4-сульфоната с песком в продолжение 3 ч при 180°C превращение проходит на 63,4%²³⁴. Миграция сульфогруппы из четвертого положения во второе происходит, по-видимому, через промежуточное образование эфира нафтола²³⁴ (ср. производство 1-нафтиламин-2-сульфокислоты). При обработке α -нафтола хлорсульфоновой кислотой (2 части) при комнатной температуре в течение 30 мин также получается 1-нафтол-2-сульфокислота¹⁸⁷.

1-Нафтол-2-сульфокислота, довольно трудно растворимая в воде, осаждается из водного раствора соляной кислотой; натриевая соль легко растворяется в воде и этиловом спирте; водный раствор калиевой соли $\text{KA} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при 18°C содержит 2,7 г соли в 100 г (в насыщенном растворе KCl она почти нерастворима); $\text{PbA}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaA}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и кальциевая соль трудно растворимы. 1-Ацетоксинафталин-2-сульфохлорид имеет т. пл. 87,5°C.

1-Нафтол-2-сульфокислота нитруется в положение 4; сочетается с диазосоединениями также в положение 4. Азотная кислота превращает ее в 2,4-динитронафтол, серная кислота — в 1-нафтол-2,4-дисulfокислоту, хлорсульфоновая — в 1-нафтол-2,4-ди- и 1-нафтол-2,4,7-трисульфохлориды. Разбавленный водный раствор калиевой соли 1-нафтол-2-сульфокислоты дает с FeCl_3 синее окрашивание, которое превращается в фиолетовое, а затем в грязно-красное¹⁸².

1-Нафтол-3-сульфокислота может быть получена из нафталин-1,3-дисulfокислоты сплавлением с NaOH при 200—220°C²³⁵; из 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты элиминированием аминогруппы, например диазотированием и кипячением диазосоединения с этиловым спиртом²³⁵ или просто диазотированием при температуре кипения²³⁶; из 1-нафтол-3,8-дисulfокислоты действием амальгамы натрия²³⁷; из 1-нафтиламин-3-сульфокислоты кипячением диазосоединения с серной кислотой²³⁸ или непосредственно кислотным гидролизом, как в следующем способе «И. Г.»³⁹:

Пасту 1-нафтиламин-3-сульфокислоты (количество, эквивалентное 275 кг NaNO_2) размешивают с водой (500 л) в освинцованном автоклаве и добавляют H_2SO_4 до содержания ее в смеси 20 кг в пересчете на 100%-ную кислоту. Затем вводят пар высокого давления и выдерживают под давлением 10 ат в течение 20—25 ч. Когда останется меньше 1,5% исходной 1-нафтиламин-3-сульфокислоты (определяют титрованием диазобензолом и диазотированием пиритом), реакционную смесь охлаждают до 90°C, нейтрализуют содой, обрабатывают углем и фильтруют. Выход 86—88%. Продукт выделяют, прибавляя поваренную соль (280—300 кг на каждые 1000 л горячего раствора), фильтруют при 25°C и промывают раствором соли (плотность 1,19 г/см³); общий выход 82—84%.

1-Нафтол-3-сульфокислота и ее соли очень хорошо растворимы в воде. Ее можно идентифицировать в виде *o*-карбэтоксинафтол-3-сульфохлорида (т. пл. 140°C). Соли 1-нафтол-3-сульфокислоты сочетаются с диазотированными анилином и *n*-хлоранилином в положение 2, с *o*-нитро-2,4-динитро- и 2,4,5-трихлоранилинами — в положение 4; с диазотированными *m*- и *n*-нитроанилинами образуются смеси 2- и 4-азопроизводных. При нагревании с раствором аммиака при 170°C

получается 1,3-нафтилендиамин. Получение 1-нафтол-3-сульфокислоты и дисульфокислот α -нафтола см.*

1-Нафтол-4-сульфокислота (кислота Невилля—Винтера) может быть получена гидролизом 4-хлорнафталин-1-сульфокислоты, например при нагревании с раствором NaOH (5%-ный; 4 части) при 200°C и 12 ат в продолжении 7 ч или при 250°C и 40 ат в течение 15 мин (выход 81%)^{239, 253}; сульфированием 1-нафтола (см. 1-нафтол-2-сульфокислота) или, лучше, 1,1'-ди-нафтилкарбоната²⁴⁰ или сульфированием 1-этоксинафталина²⁴¹ концентрированной H₂SO₄; в последнем случае после сульфирования проводят гидролиз. 1-Нафтол-4-сульфокислоту можно получить из нафтионовой кислоты диазотированием и кипячением диазосоединения с 25%-ной серной кислотой^{230, 242—244} или гидролизом нафтионата натрия 10—50%-ным NaOH под давлением при 220—300°C^{5, 245}. Обычно ее получают реакцией Бухерера (стр. 45—52) нагреванием нафтионата натрия с раствором бисульфита 24 ч при 90—100°C и обработкой образовавшегося промежуточного соединения едким натром^{13, 15, 246, 247}. По описанному ниже способу «И. Г.» для гидролиза бисульфитного соединения применяется известь²⁴⁸:

Пасту нафтионата натрия (2700 кг; количество, эквивалентное 550 кг NaNO₂), воду (3000 л), раствор бисульфита (1325 л) и жидкий SO₂ (400 кг) нагревают 3 ч при 95°C в герметически закрытом аппарате; каждый час прибавляют еще 20 кг SO₂. Затем выдерживают при 95°C в течение 24 ч. После нейтрализации реакционной массы известковым молоком (6000 л, количество, эквивалентное 1300 кг CaO), постепенно, в течение 12 ч повышают температуру до 107°C; выделяющийся аммиак поглощают водой. Реакционную массу фильтруют и промывают осадок горячей водой. Фильтрат и первую промывную воду (общий объем 9500 л) обрабатывают содой (60 кг). Отфильтрованный от мела раствор 1-нафтол-4-сульфокислоты применяют для производства азокрасителей.

Аналогичный способ, предусматривающий проведение реакции с раствором NaHSO₃ (4 моль) при 125—130°C в течение 10 ч, дает выход 82—83%²⁴⁹. Лабораторный способ был описан на стр. 52.

* 1-Нафтол-3-сульфокислота образуется из аддукта α -нафтола и бисульфита натрия—1-тетралон-3-сульфокислоты [С. В. Богданов, ЖОХ, 2, 9, 700 (1932)]. Аддукт обрабатывают при 40—45°C в течение 3—4 ч бромом в CH₃COOH или хлором в водной среде. Образующуюся 1-тетралон-2-хлор(бром)-3-сульфокислоту дегидрогалогенируют до 1-нафтол-3-сульфокислоты. Реакция протекает в присутствии стехиометрических (в расчете на карбонильную группу) или каталитических количеств реагентов (гидразин, фенилгидразин и др.) и акцепторов галоидоводорода (CH₃COONa, MgO, CaCO₃). Вместо α -нафтола можно исходить из α -нафтиламина (патент ГДР 20256 от 5/II 1960 г.). В тех же условиях можно получать и 3,5-, 3,6-, 3,7- и 3,4-дисульфокислоты α -нафтола, если исходить из соответствующих α -нафтолсульфокислот [Г. Зеербот, Monatsberichte Dtsch. Akad. Wiss., III, № 1, 43 (1961)].

Прим. ред.

1-Нафтол-4-сульфокислота и ее соли растворимы в воде; натриевую соль можно выделить из раствора прибавлением NaCl. Растворы солей дают при капельном анализе глубокое синее окрашивание с раствором FeCl₃. Сульфамид имеет т. пл. 223°C (217°C); 1-этоксинафталин-4-сульфохлорид — т. пл. 101°C; сульфамид — т. пл. 167°C. 1-Нафтол-4-сульфокислота сочетается с диазотированными аминами в положение 2; она применяется в производстве азокрасителей. Нитрозируется в положение 2. При нитровании получается 2,4-динитро-1-нафтол; сульфирование приводит к образованию 1-нафтол-2,4-дисульфокислоты и 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоты; окисление K₂Cr₂O₇ дает 1,4-нафтохинон. При нагревании натривой соли 1-нафтол-4-сульфокислоты с нафталином и песком образуется 1-нафтол-2-сульфонат. Кипячение с CHCl₃ и NaOH дает 2-формил-1-нафтол-4-сульфокислоту²⁵⁰; нагревание с аммиаком и бисульфитом — 1-нафтиламин-4-сульфокислоту. При действии брома (1 моль) образуется 2-бром-1-нафтол-4-сульфокислота, а при избытке реагента — смесь 2-бром- и 2,3-дибром-1,4-нафтохинонов²⁵¹; обработка KClO₃ в соляной кислоте приводит к образованию 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона²⁵². Для количественного определения 1-нафтол-4-сульфокислоты лучше всего использовать реакцию сочетания, например с диазотированным анилином¹⁵.

1-Нафтол-5-сульфокислота (окси-Л-кислота, азуриновая кислота) может быть получена из 5-хлорнафталин-1-сульфокислоты²⁵³ гидролизом 8%-ным раствором NaOH при 250°C; из 1-нафтиламин-5-сульфокислоты кипячением диазосоединения с разбавленной серной кислотой²⁴² или по реакции Бухерера²⁵⁴. Чаще всего ее получают из нафталин-1,5-дисульфокислоты сплавлением с NaOH. Щелочное плавление можно проводить в открытом котле при 160—190°C²⁵⁵, но лучше пользоваться автоклавом, как в описанном ниже способе «И. Г.»²⁵⁶:

Нафталин-1,5-дисульфокислоту (динатриевая соль; 70%-ная паста; 2410 кг в пересчете на 100%-ную) загружают в раствор едкого натра (26,5%-ный; 3100 кг), находящийся в стальном автоклаве, и нагревают до 230°C при 22 ат. (При температуре около 200°C масса становится очень густой и перемешивание приходится на некоторое время прекращать). Массу выдерживают при 230°C 24 ч, после чего отбирают пробу, разбавляют ее равным количеством горячей воды, фильтруют и насыщают фильтрат чистым NaCl. Если фильтрат остается прозрачным при кипячении, процесс считают законченным; в противном случае продолжают плавление. Плав разбавляют водой (700 л), выливают в соляную кислоту (плотность 1,16 г/см³; 3000 л) и перемешивают при 95°C в течение 12 ч для удаления SO₂. 1-Нафтол-5-сульфокислоту отфильтровывают при 20°C и хорошо отжимают. Выход 91—92%.

Для получения чистой 1-нафтол-5-сульфокислоты разбавленный плав подкисляют смесью H₂SO₄ (плотность 1,383 г/см³; 1000 л) и HCl (плотность 1,16 г/см³, 1600 л), перемешивают для удаления SO₂, нейтрализуют 30%-ной

суспензией извести (360—370 кг СаО) при 90 °С, фильтруют раствор горячим и промывают оставшийся на фильтре осадок гипса. Горячий фильтрат обрабатывают содой (100—120 кг) и углем (30 кг) и снова фильтруют. Полученный раствор (10000 л) подкисляют при 20 °С соляной кислотой (плотность 1,16 кг/см³; 700 л) в продолжение 10—12 ч; отфильтровывают частично выделившийся продукт и промывают его насыщенным раствором NaCl (2 раза по 300 л). Общий выход 1-нафтол-5-сульфокислоты (чистая паста и фильтрат, который применяется как таковой) составляет 86—87% от теоретического. Отношение количеств продукта в пасте и в растворе 7:3*.

1-Нафтол-5-сульфокислота расплывается на воздухе; растворяется в уксусной кислоте с глубоким красным окрашиванием. Соли 1-нафтол-5-сульфокислоты, в том числе цинковая соль $ZnA_2 \cdot 8H_2O$, очень хорошо растворимы в воде. Сульфамид имеет т. пл. 263 °С; 1-Ацетоксинафталин-5-сульфохлорид — т. пл. 129 °С; О-карбэтоксид-1-нафтол-5-сульфохлорид — т. пл. 80 °С.

1-Нафтол-5-сульфокислота сочетается с диазотированными анилином, *n*-хлоранилином и сульфаниловой кислотой в положение 2, а с другими диазотированными хлор- и нитропроизводными анилина²⁵⁷ в положение 4; нитрозируется в положение 2; сульфuriруется в 1-нафтол-2,5-дисульфокислоту. При щелочном плавлении получается 1,5-диоксинафталин. При действии брома (3 моль) в уксусной кислоте при 100 °С образуется 2,3-дибром-1,4-нафтохинон-5-сульфокислота²⁵¹.

1-Нафтол-6-сульфокислота имеет меньшее значение, чем ее изомеры. Ее можно получить из 1-нафтиламин-6-сульфокислоты кипячением диазосоединения с разбавленной кислотой²⁵⁸ или, лучше, по реакции Бухерера (стр. 45—52) при 120—150 °С²⁵⁹. О-Карбэтоксид-1-нафтол-6-сульфохлорид — т. пл. 112 °С; сульфанилид — т. пл. 140 °С.

1-Нафтол-7-сульфокислота получается в смеси с 2,7- и 4,7-дисульфокислотами и с 2,4,7-трисульфокислотой 1-нафтола обработкой α -нафтола концентрированной H_2SO_4 при 130 °С²²²; смесь бариевых солей гидролизуют соляной кислотой^{260, 187}. Ее можно получить также из 1-окси-7-сульфо-2-нафтойной кислоты²²³ с нагреванием с небольшим количеством воды под давлением при 120 °С; из 1-нафтол-4,7-дисульфокислоты элиминированием сульфогруппы в положении 4, например, обработкой амальгамой натрия; из 1-нафтиламин-7-сульфокислоты бисульфитным методом²⁴⁷.

1-Нафтол-7-сульфокислота очень хорошо растворима в воде. Цинковая соль $ZnA_2 \cdot 8H_2O$ легко растворима в воде; бариевая

* Изучена кинетика реакции 1,5-, 2,6- и 2,7-нафталиндисульфокислот с едким натром в растворе. Порядок реакции образования нафтолсульфокислот равен 2. Энергии активации соответственно равны 43,3; 43,6 и 35,7 ккал [Н. Н. Ворожцов мл. и С. М. Шейн, Укр. хим. ж., 24, 213, 617 (1958)]. — Прим. ред.

соль трудно растворима в насыщенном растворе $BaCl_2$. О-Карбэтоксид-1-нафтол-7-сульфохлорид имеет т. пл. 105 °С. Азотная кислота превращает 1-нафтол-7-сульфокислоту в флавиановую кислоту (см. ниже). С избытком хлорсульфоновой кислоты образуется 1-нафтол-2,4,7-трисульфохлорид. 1-Нафтол-7-сульфокислота сочетается в разбавленном уксуснокислом растворе с одной молекулой диазотированного *n*-нитроанилина, в щелочной среде — с двумя молекулами.

2,4-Динитро-1-нафтол-7-сульфокислота, флавиановая кислота, нафтол желтый S (т. пл. 151 °С) представляет собой желтый краситель для шерсти. Ее получают нитрованием 1-нафтол-7-сульфокислоты¹⁸¹ или смеси 1-нафтол-2,7- и 1-нафтол-4,7-дисульфокислот²⁶¹ или 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислот^{262, 263}. В промышленности ее обычно получают сульфированием 1-нафтола концентрированной H_2SO_4 при 120 °С с последующим прибавлением HNO_3 к разбавленной сульфомассе, содержащей главным образом 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоту; при этом флавиановая кислота выделяется в виде игл³⁸⁶.

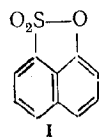
2,4-Динитро-1-нафтол-7-сульфокислота легко растворяется в воде, трудно — в минеральных кислотах. Соли щелочных металлов растворимы в воде. Соль с мочевиной (т. пл. 298—299 °С) растворяется в воде в количестве 2,13 г соли в 100 г воды при 19 °С. Флавиановую кислоту применяют для идентификации аминокислот, с которыми она образует труднорастворимые соли.

1-Нафтол-8-сульфокислота получается исключительно из 1-нафтиламин-8-сульфокислоты непосредственно, или через нафтсульфон (см. ниже). 1-Нафтиламин-8-сульфокислоту гидролизуют водой при температуре около 200 °С (5—8 ч)²⁶⁴ или раствором⁵ NaOH при 220—230 °С в аммониевую или натриевую соль 1-нафтол-8-сульфокислоты. Нафтсульфон гидролизуют нагреванием со спиртовым раствором аммиака при 130 °С²⁶⁵ и с раствором NaOH при 100 °С²⁵¹.

На заводе «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ³⁹:

В гуммированный чан наливают воду (400 л) и загружают нафтсульфон (см. ниже; количество, эквивалентное 530 кг $NaNO_2$). Смесь нагревают до 80 °С и приливают раствор едкого натра (30%-ный; 720 кг). Нагревают до 100 °С и разбавляют до 12000 л. Реакционную массу обрабатывают сульфитом натрия (40 кг) и подкисляют по конге соляной кислотой. Прибавляют поваренную соль до концентрации 10%, массу охлаждают и фильтруют. Отфильтрованный продукт высушивают. Выход 94—95%.

В лаборатории 1-нафтол-8-сульфокислоту выделяли в виде основной свинцовой соли²⁶⁵. Кислота и ее соли со щелочными металлами очень легко растворимы в воде. С раствором $FeCl_3$ они дают глубокое зеленое окрашивание, быстро изменяющееся



в желтое, а затем в красное. 1-Нафтол-8-сульфокислота при сплавлении с KOH при температуре около 230 °C превращается в 1,8-диоксинафталин, а при нагревании с амидом натрия и нафталином при 230 °C дает 8-амино-1-нафтол. Она сочетается в щелочной среде с диазотированным л-толуидином в положение 2.

Сульфтон 1-нафтол-8-сульфокислоты, или 1,8-нафт-сультон (I) получается из 1-нафтиламин-8-сульфокислоты диазотированием и кипячением диазосоединения с водой или разбавленными кислотами²⁶⁵⁻²⁶⁸.

Ниже описан способ «И. Г.» получения 1,8-нафтсультона²⁶⁹: 1-Нафтиламин-8-сульфокислоту (1500—1600 кг; количество, эквивалентное 280 кг NaNO₂) нагревают до 50—55 °C с 4500 л воды или промывных вод от предыдущей операции. Затем в течение 16 ч приливают раствор NaNO₂ (30%-ный; 1000 л) до тех пор, пока избыток азотистой кислоты не будет сохраняться в течение по крайней мере 30 мин (для этого требуется около 110% от теоретического количества нитрита). Реакционную массу нагревают непрерывное время при 80 °C, после чего охлаждают до 25 °C. Нафт-сультон отфильтровывают и отмывают от кислоты.

Нафтсультон (т. пл. 154 °C) почти нерастворим в воде. Кипячением с растворами едких щелочей он гидролизует в 1-нафтол-8-сульфокислоту. Серная кислота превращает его в 1-нафтол-4,8-дисульфокислоту, а хлор при 160—200 °C — в 4-хлорнафтсультон (т. пл. 178 °C)²⁷⁰. Концентрированный водный раствор аммиака гидролизует нафтсультон до 1-нафтол-8-сульфамида (т. пл. 222 °C, разл.); выход 90%.

2-Нафтол-1-сульфокислота (оксикислота Тобиаса) является основным продуктом сульфирования β-нафтола при низких температурах; при высоких температурах сульфогруппа в положении 1 отщепляется в результате гидролиза. Впервые эта кислота была получена Тобиасом^{225, 271-273} обработкой β-нафтола 90%-ной H₂SO₄ при 40 °C (10 мин) и кипячением диазотированной 2-нафтиламин-1-сульфокислоты с разбавленными кислотами. Энгел²²⁶ утверждает, что лабильная сульфогруппа в положении 1 становится более устойчивой в присутствии борной кислоты, однако это утверждение оспаривается²⁷⁴. 2-Нафтол-1-сульфокислота была получена с выходом 88% при внесении β-нафтола в 98%-ную серную кислоту (2 части) при 5—10 °C в течение 3—10 мин и перемешивании в продолжении 1 ч²⁷⁴. В качестве сульфлирующего агента часто предпочитают хлорсульфоновую кислоту; ее можно применять при низких температурах в CS₂¹⁴⁴ или нитробензоле¹⁵, а также без разбавителя¹⁸⁷. Для сульфирования можно применять также раствор SO₃ в тетрахлорэтаноле²⁷⁵. β-Нафтол сульфруется в положение 1 сульфитами в присутствии окислов металлов²⁷⁶, например CuO или MnO₂, или нитрита натрия (выход 7%)²⁷⁷. 2-Нафтол-1-сульфокислота образуется, наряду с другими соединениями, при

нагревании 1,3-дихлор-2-нафтола с 10%-ным раствором K₂SO₃ при 170 °C под давлением⁶⁶.

На заводе «И. Г.» в Людвигсгафене применялся следующий способ²⁷⁸.

Серную кислоту (98%-ная; 2930 кг) охлаждают до —8 °C рассолом через рубашку и выдерживают при температуре от —8 до —10 °C по крайней мере 6 ч. В течение 30 мин загружают β-нафтол (просеянный через мелкое сито; 1200 кг), понижая температуру до минус 12—15 °C. После выдержки при температуре от —12 до —10 °C в течение 3 ч, затем дают температуре повыситься в продолжение 2 ч до —1 °C и поддерживают ее на этом уровне 8 ч. Затем содержимое сульфуратора выливают в воду (11 000 л), охлажденную до 10 °C; при этом поддерживают температуру не выше 30—35 °C. Прибавляют дополнительное количество воды (2000 л) и приливают сульфомассу от следующей операции сульфирования. Затем по возможности быстро прибавляют NaCl (1600 кг в 950 л воды). Когда начнется кристаллизация, перемешивание прекращают. Через 6—8 ч, приливают при перемешивании суспензию соли (800 кг в 500 л воды), выключают мешалку на 10—15 мин и после этого перемешивание суспензии производят периодически. Через 8 ч при медленном перемешивании прибавляют еще соли (1600 кг в 950 л воды). Выключают мешалку на 5 мин и далее включают ее время от времени в продолжение 24 ч. Затем суспензию (20 800 л) фильтруют. Пасту промывают сначала водой, затем раствором соли и отжимают по возможности досуха. Выход 72%.

2-Нафтол-1-сульфокислота и ее соли очень хорошо растворимы в воде; нейтральные растворы дают с FeCl₃ индигово-синее окрашивание. Сульфохлорид имеет т. пл. 124 °C; 2-этоксинафталин-1-сульфохлорид — т. пл. 115—116 °C; сульфамид — т. пл. 158 °C.

При обработке 2-нафтол-1-сульфокислоты серной кислотой получают 2-нафтол-6- и 2-нафтол-8-сульфокислоты, при более высокой температуре — 2-нафтол-6,8-дисульфокислоту; обработка 40%-ным олеумом при 120—130 °C приводит к образованию 2-нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислоты; с хлорсульфоновой кислотой (10 частей) получается 2-нафтол-1,6-дисульфохлорид. Нитрование приводит к образованию 1,6-динитро-2-нафтола. При бромировании получается 1-бром-2-нафтол (эту реакцию можно использовать для количественного определения 2-нафтол-1-сульфокислоты). 2-Нафтиламин-1-сульфокислоту можно получить из 2-нафтол-1-сульфокислоты нагреванием ее с раствором аммиака при 230 °C или по реакции Бухерера. Выделено также сульфитное соединение²⁷⁹. 2-Нафтол-1-сульфокислота сочетается с диазосоединениями в щелочной среде в положение 1 с вытеснением сульфогруппы (о других реакциях см. стр. 92). Калиевая соль 2-нафтол-1-сульфокислоты при нагревании с нафталином при 200 °C изомеризуется в калий-2-нафтилсульфат, который при нагревании с песком или каолином при 220 °C (4 ч) превращается в калиевую соль 2-нафтол-6-сульфокислоты²⁸⁰ (выход 61,6%).

2-Нафтол-3-сульфокислота получена с хорошим выходом из 3-метокси-2-нафтиламина. В раствор диазотированного амина пропускали SO_2 в присутствии осажденной меди и полученную с почти теоретическим выходом 3-метоксинафталин-2-сульфиновую кислоту (т. пл. 133—134 °C) окисляли перманганатом в ацетоновом растворе в 3-метоксинафталин-2-сульфокислоту, которую затем гидролизовали соляной кислотой²⁸¹.

Анилиновая соль 2-нафтол-3-сульфокислоты имеет т. пл. 241—242 °C; α -нафтиламинная соль — т. пл. 247—248 °C; сульфамид — т. пл. 110 °C; сульфанилид — т. пл. 112 °C (разл.); 3-метоксинафталин-2-сульфохлорид — т. пл. 137—138 °C; 3-метоксинафталин-2-сульфамид — т. пл. 113 °C; 3-метоксинафталин-2-сульфанилид — т. пл. 173—174 °C.

2-Нафтол-4-сульфокислота может быть получена из 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты нагреванием с 10%-ной H_2SO_4 при 180 °C²³² или из 3-хлор-2-нафтола действием разбавленного раствора K_2SO_3 при 120 °C⁶⁶. При десульфировании 2-нафтол-4,8-дисульфокислоты кипячением с разбавленным NaOH и цинковой пылью получается смесь 2-нафтол-4- и 2-нафтол-8-сульфокислот²⁸³. При нагревании 1,3-дихлор-2-нафтола с раствором K_2SO_3 при 170 °C образуется смесь 2-нафтол-1- и 2-нафтол-4-сульфокислот⁶⁶. 2-Нафтол-4-сульфокислоту можно получить из продажной 1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты разными методами: кипячением с абсолютным этиловым спиртом²⁸⁴; восстановлением сернистым натрием⁶⁶ в щелочном водном растворе при 0 °C, станнитом натрия на холоду^{285, 286}, FeCl_2 и NaOH ²⁸⁷ или щелочным раствором глюкозы²⁸⁸, а также через 2-нафтол-1,4-дисульфокислоту (см. ниже), которая легко теряет сульфогруппу в положении 1, например при кипячении дикалиевой соли с 2 частями 5%-ной H_2SO_4 в течение 10 ч (выход 93%)²⁸⁹. Обычно такими методами получают 2-нафтол-4-сульфокислоту в виде раствора с хорошим выходом. Очистить и выделить ее трудно ввиду высокой растворимости кислоты и ее солей. Однако натриевую соль можно получить в чистом виде следующим образом²⁹⁰:

2-Нафтол-4,8-дисульфокислоту (1 кг) нагревают с H_2SO_4 (200 мл) и водой (1 л) в автоклаве при 190 °C (11—13 ат) в течение 8—10 ч. По охлаждении отфильтровывают β -нафтол, нейтрализуют фильтрат известью и после отделения гипса превращают кальциевую соль 2-нафтол-4-сульфокислоты в натриевую, прибавляя к раствору соду. Отфильтрованный от CaCO_3 раствор упаривают до 2 л, охлаждают до 30 °C и обрабатывают хлористым бензоном (15% избыток; количество 2-нафтол-4-сульфокислоты определяют методом сочетания), одновременно нейтрализуя образующуюся соляную кислоту. Тотчас же образуется 2-бензоилоксинафталин-4-сульфокислота и температура повышается. К раствору прибавляют KCl до концентрации 15—20%, бензоилпроизводное выделяется в виде масла, которое быстро затвердевает.

Почти чистое вещество растворяют в горячей воде, обрабатывают раствор углем и гидросульфитом натрия и фильтруют. К фильтрату прибавляют KCl (200 г на 1 л). Бесцветный кристаллический осадок отфильтровывают и подвергают гидролизу. Для этого 110 г вещества растворяют в воде (300 мл), прибавляют раствор NaOH (12 г в пересчете на 100%-ный) и кипятят 2 мин. Горячий раствор подкисляют соляной кислотой по конго красному и отфильтровывают бензойную кислоту. Фильтрат слегка подщелачивают, упаривают до 300 мл и прибавляют сухую соду (10%). Натриевая соль 2-нафтол-4-сульфокислоты выделяется в виде мелких бесцветных призм. Осадок отфильтровывают, отжимают по возможности досуха, сушат при 50 °C и отделяют от неорганических солей, обрабатывая спиртом (94%-ным; 4—5 частей).

Полученная таким способом натриевая соль 2-нафтол-4-сульфокислоты несколько гигроскопична. Она чрезвычайно хорошо растворима в воде (с сине-фиолетовой флуоресценцией); растворяется в метиловом и этиловом спиртах и в уксусной кислоте; нерастворима в ацетоне, эфире, уксусном ангидриде и бензоле. Основная свинцовая соль довольно трудно растворима. Сама кислота и ее калиевая и бариевая соли очень хорошо растворимы и не были выделены. 2-Нафтол-4-сульфокислота легко сочетается с диазотированным анилином с образованием красного труднорастворимого красителя. Нитрозируется она с трудом в положение 1. Сульфогруппа в нитрозопроизводном очень лабильна; при кипячении с разбавленным NaOH она замещается оксигруппой и образуется 1-нитрозо-2,4-диоксинафталин²⁸⁵. При сульфировании 2-нафтол-4-сульфокислоты 20%-ным олеумом на холоду получается 2-нафтол-4,8-дисульфокислота. При нагревании с NH_3 под давлением образуется 2-нафтиламин-4-сульфокислота.

2-Нафтол-5-сульфокислота мало изучена. Она получена из 2-нафтиламин-5-сульфокислоты диазотированием и кипячением диазосоединения с разбавленной серной кислотой^{70, 291, 292}. При нагревании с PCl_5 образуется 5-хлор-2-нафтол; сплавление с KOH при 270 °C приводит к образованию 1,6-диоксинафталина; при обработке хлорсульфоновой кислотой получается 2-нафтол-1,5-дисульфокислота и соответствующий дисульфохлорид. О-Карбэтоксн-2-нафтол-5-сульфохлорид имеет т. пл. 101 °C.

2-Нафтол-6-сульфокислота (кислота Шеффера) является основным продуктом сульфирования β -нафтола 95—100%-ной H_2SO_4 (берется примерно равное по весу количество кислоты) при 90—100 °C. Так, с концентрированной серной кислотой (2 части) при 100 °C образуется 2-нафтол-6-сульфокислота с примесью 8-изомера^{144, 293, 294}, в то время как при нагревании β -нафтола с 0,7 части 100%-ной серной кислоты при 100—105 °C в течение 2—3 ч получается смесь 2-нафтол-6- и 2-нафтол-7-сульфокислот²⁹⁵. Сульфирование при низких темпе-

ратурах 95—97%-ной H_2SO_4 (2 части) в течение 36 ч приводит к образованию равных количеств 2-нафтол-6- и 2-нафтол-8-сульфокислот, в то время как при 80—85°C (1,5 части кислоты; продолжительность сульфирования 2—3 ч) образуется, с выходом 60%, смесь сульфокислот, содержащая 75—80% кислоты Шеффера²⁹⁶. Если по окончании сульфирования прибавить воду в количестве 1 моль на 1 моль H_2SO_4 , то содержащаяся в смеси 2-нафтол-8-сульфокислота в значительной мере гидролизуеться и содержание кислоты Шеффера в смеси увеличивается³⁸³. Кислота Шеффера получается также при взаимодействии β -нафтола с хлорсульфоновой кислотой в тетрагидроэтаноле ($C_2H_5Cl_4$) при 100°C¹⁸⁷. Имеются и другие методы: нагревание β -нафтола при 160°C с сульфаминовой кислотой²⁹⁷; сплавление нафталин-2,6-дисульфокислоты с едким кали^{27, 298}; бисульфитная реакция с 2-нафтиламин-6-сульфокислотой²⁹⁹; обработка 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты амальгамой натрия²³¹; взаимодействие 2,2'-динафтилового эфира с концентрированной H_2SO_4 при 90—100°C³⁰⁰; гидролиз 2-нафтол-1,6-дисульфокислоты (количественный выход)²⁹⁸; декарбоксилирование 2-окси-6-сульфо-1-нафтойной кислоты нагреванием водного раствора при 60°C³⁰¹; нагревание калиевой соли 2-нафтол-1-сульфокислоты с нафталином при 200°C с последующим превращением образовавшегося (с выходом 68,8%) 2-нафтилсульфата калия путем его нагревания с песком или каолином при 220°C (4 ч) в кислоту Шеффера (выход 61,6%)²⁸⁰.

На заводе «И. Г.» в Лверкузене применялся следующий способ получения соли Шеффера³⁰²:

β -Нафтол (чешуированный; 650 кг) загружают при охлаждении в смесь серной кислоты (98%-ной; 1575 кг), воды (275 кг) и сульфата натрия (безводный; 200 кг), поддерживая температуру 30°C, но не выше. После перемешивания в течение 1 ч, когда температура понизится до 20°C, прибавляют серную кислоту (575 кг) и сульфат натрия (125 кг), повышают температуру до 90°C и выдерживают 12 ч, до тех пор, пока по титрованию пробы иодом и раствором диазосоединения не будет установлено окончание реакции. Реакционную массу перекачивают в воду (6000 л), высаливают при 60°C расоваренной солью (800 кг) и фильтруют. Осадок промывают 10%-ным раствором соли до совпадения результатов анализа иодометрическим методом и методом азосочетания. Фильтрат, содержащий изомерные сульфокислоты, выбрасывают. Соль Шеффера можно сушить при 25—30°C, выход около 80%.

На заводе «И. Г.» в Людвигсгафене применяли следующий метод «запекания»³⁰³:

Во вращающийся аппарат для запекания загружают β -нафтол (600 кг), приливают серную кислоту (98%-ная, 596 кг) и нагревают смесь сначала до 86°C, затем в течение 1—2 ч до 94—96°C и выдерживают при этой температуре 30 мин. В течение 15 мин загружают сульфат натрия (безводный; 252 кг), а затем в течение 20 мин прибавляют еще 16—20 кг, чтобы избежать

образования комков. Нагревают до 104—106°C и оставляют смесь на 5 ч без нагревания; при этом через каждый час смесь перемешивают непрерывно, некоторое время путем вращения аппарата. По охлаждении до 80°C аппарат разгружают. Выход 85,2% от теоретического; концентрация 55%.

Чистый продукт получают следующим образом. Технический продукт из двух операций сульфирования растворяют в воде, нейтрализуют известью и небольшим количеством NaOH, доводят плотность раствора до 1,083—1,108 г/см³, а объем — до 13 500 л. Затем прибавляют активированный уголь (105 кг) и фильтруют кипящий раствор. Объединенные фильтрат и первые промывные воды (14 000—15 000 л) подкисляют серной кислотой (по конго) и перемешивают, пока при температуре около 80°C не начнется кристаллизация. После стояния в течение 5 ч, массу перемешивают 7—8 ч, пока температура не понизится до 44°C. Тогда отфильтровывают 2-нафтол-6-сульфонат и промывают его горячей водой (2000 л). Из объединенных маточных растворов высаливанием выделяют еще некоторое количество продукта, который очищают углем. Общий выход 95% от неочищенного продукта.

При получении 2-нафтол-6-сульфокислоты на заводе «И. Г.» в Вольфене в серную кислоту (98%-ная; 410 кг) вносят порциями β -нафтол (360 кг), сульфуют при 70°C и перекачивают массу во вращающийся аппарат, где ее запекают с сульфатом натрия (200 кг) при 108°C в течение 16 ч. Выход 89,3%²⁵⁶. Лабораторный метод получения 2-нафтол-6-сульфокислоты, не требующий запекания, описан Фирц-Давидом¹⁵: β -нафтол (144 г) нагревают с H_2SO_4 (плотность 1,842 г/см³; 250 г) на водяной бане в течение 8 ч. Реакционную массу выливают в воду (1 л) и смесь нагревают в течение часа при 95—100°C. Выход 56%. При этом образуется также некоторое количество 2-нафтол-3,6- и 2-нафтол-6,8-дисульфокислот (10 и 13% соответственно).

2-Нафтол-6-сульфокислота хорошо растворима в воде; из которой она кристаллизуется в виде $HA \cdot H_2O$ (т. пл. 125°C). Натриевая соль $NaA \cdot 2H_2O$ довольно трудно растворима в холодной воде (1,73 части в 100 частях). Растворимость калиевой, магниевой, бариевой и свинцовой солей примерно такая же. В 100 частях воды при 80°C растворяется 30 частей натриевой соли. Диэтиламинная соль имеет т. пл. 195—196°C. 2-Нафтол-6-сульфокислоту можно количественно определить по поглощению брома в сернокислотном растворе и методом сочетания. Смеси ее с 2-нафтол-7-сульфокислотой можно анализировать путем определения их влияния на критическую температуру растворения фенола в воде³⁰⁴.

При сульфировании 2-нафтол-6-сульфокислоты 20%-ным олеумом при 25°C получается 2-нафтол-1,6-дисульфокислота. При действии брома (1 моль) образуется 1-бромпроизводное. При действии азотистой кислоты — 1-нитрозопроизводное; хелатное соединение натриевой соли 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты с ионом трехвалентного железа является красителем для шерсти (нафтол зеленый). Сплавлением с КОН при 295°C

получается 2,6-диоксинафталин; нагреванием с NH_3 и бисульфитом — 2-нафтиламин-6-сульфокислота. 2-Нафтол-6-сульфокислота сочетается с диазотированными аминами в положение 1, образуя азокрасители, например с диазобензолом — кроцсин оранжевый.

2-Нафтол-7-сульфокислота (Ф-кислота) получается вместе с кислотой Шеффера (см. выше) при нагревании β -нафтола с 0,7 частями 100%-ной серной кислоты при 100—105°C²⁹⁵. Ее можно получить из 2-нафтиламин-7-сульфокислоты диазотированием и кипячением диазосоединения с разбавленной кислотой³⁰⁵. Однако единственным методом, имеющим техническое значение, является нагревание нафталин-2,7-дисульфокислоты с раствором едкого натра³⁰⁵⁻³⁰⁷, например, с 50%-ным NaOH при 220—250°C в течение 3—6 ч (выход 73%)³⁰⁸. На заводе «И. Г.» в Хёхсте использовался следующий способ³⁹:

Едкий натр (168 кг в пересчете на 100%-ный) нагревают с небольшим количеством воды до 60°C, прибавляют нафталин-2,7-дисульфокислоту (35—40%-ная паста; 228 кг в пересчете на 100%-ную дисульфокислоту) и нагревают до 100°C. Затем прибавляют еще NaOH в количестве, эквивалентном кислотности пасты нафталиндисульфокислоты. Когда смесь станет однородной, ее перекачивают в стальной автоклав, нагревают до 230°C, выдерживают при 230—235°C (18—20 ат) в течение 5 ч, а затем при 260—265°C (23—31 ат) еще 5 ч. Содержимое двух автоклавов при 95—100°C перекачивают в воду (1200 л). Смесь нагревают до 80°C и доводят до слабощелочной реакции (по индикатору бриллиантовому желтому) прибавлением соляной кислоты (плотность 1,162 г/см³; 620 кг). Затем массу разбавляют до 4200 л, нагревают до 100°C, чтобы перевести Ф-кислоту в раствор, фильтруют и промывают осадок. Промывные воды используют в следующей операции. Фильтрат подкисляют, медленно прибавляя соляную кислоту (580—630 кг), и кипятят 1—1,5 ч. 2-Нафтол-7-сульфокислоту отфильтровывают при 30°C. Прибавлением соли (250—300 кг) из фильтрата выделяют еще некоторое количество продукта, который после накопления достаточного количества перекристаллизовывают из воды. Общий выход 90% от теоретического.

Если вместо чистой нафталин-2,7-дисульфокислоты в качестве исходного продукта применяется техническая смесь 2,6- и 2,7-изомеров, 2-нафтол-6-сульфокислоту отделяют высаливанием, используя меньшую растворимость ее натриевой соли³⁰⁹.

2-Нафтол-7-сульфокислота легко растворима в воде, из которой она кристаллизуется в виде гидрата (т. пл. 89°C). Натриевая соль $\text{NaA} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ растворяется при 15°C в 12 частях воды, образуя раствор с синей флуоресценцией. С FeCl_3 в нейтральном растворе дает темно-синее окрашивание. $\text{KA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ легко растворима в воде, BaA_2 растворяется с трудом. 2-Этоксинафталин-7-сульфохлорид имеет т. пл. 103°C; сульфамид — т. пл. 172°C.

При действии хлорсульфоновой кислоты Ф-кислота превращается в 2-нафтол-1,7-дисульфокислоту и соответствующий

дисульфохлорид; с H_2SO_4 при 120°C она образует 2-нафтол-3,7-дисульфокислоту, с 25%-ным олеумом при 80—90°C — 2-нафтол-1,3,7-трисульфокислоту, с 40%-ным олеумом при 120—130°C — 2-нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислоту, с азотистой кислотой — 1-нитрозопроизводное, с NH_3 и бисульфитом — 2-нафтиламин-7-сульфокислоту; при сплавлении с NaOH получается 2,7-диоксинафталин. Азокрасители получают сочетанием с диазотированными аминами в положение 1.

2-Нафтол-8-сульфокислота (кроцеиновая кислота). Продукт, не содержащий изомеров, можно получить из 2-нафтиламин-8-сульфокислоты кипячением диазосоединения с разбавленной кислотой³¹⁰ или, лучше, бисульфитной реакцией²⁹⁹. В промышленности ее обычно получают сульфированием β -нафтола при средних^{144, 312} или низких³¹³ температурах. При этом неизбежно образуется в значительных количествах 2-нафтол-6-сульфокислота. Большую часть ее можно отделить в виде труднорастворимой натриевой соли, а остаток отделяют кипящим этиловым спиртом, экстрагирующим натриевую соль 2-нафтол-8-сульфокислоты, значительно более растворимую в спирте³¹². Более простой способ разделения состоит в сочетании с диазотированными аминами: 2-нафтол-6-сульфокислота сочетается в первую очередь³¹⁴.

В предварительно охлажденную до 12—14°C серную кислоту (98%-ная; 2250 кг) загружают в течение 4 мин при охлаждении и хорошем перемешивании β -нафтол (чешуированный; 1575 кг). При этом температура повышается до 20°C, а затем ей дают подняться до 33—35°C, тщательно контролируя. Масса постепенно настолько густеет, что перемешивание ее становится невозможным; она приобретает серо-желтый цвет, что указывает на образование промежуточного соединения — 2-нафтол-1-сульфокислоты. Температуру повышают сначала до 50°C (масса снова становится подвижной), а затем до 58—60°C. Эту температуру поддерживают до тех пор, пока проба при сильном разбавлении не будет оставаться почти прозрачной (отсутствие β -нафтола), а при обработке раствором аммиака и диазотированным анилином в течение по крайней мере 15 мин не перестанет образовываться осадок (отсутствие 2-нафтол-1-сульфокислоты). Процесс продолжается 2 ч. Сульфомассу перекачивают в воду (6000 л) и осторожно обрабатывают Na_2CO_3 (600 кг). Выпавший в осадок 2-нафтол-6-сульфонат отфильтровывают при 30°C. Кислый фильтрат, содержащий 2-нафтол-8- и 2-нафтол-6-сульфокислоты в соотношении 100:16, обрабатывают углем и фильтруют. Полученный раствор нейтрализуют мелом, отфильтровывают гипс, обрабатывают Na_2CO_3 и снова фильтруют. Раствор содержит натриевые соли нафтолсульфокислот в количестве, эквивалентном 45 г/л NaNO_2 . Выход технической 2-нафтол-8-сульфокислоты (содержащей 16% соли Шеффера) 55% от теоретического³¹⁵, выход соли Шеффера 35%.

Для получения чистой кроцеиновой кислоты к раствору технического продукта (см. выше) прибавляют соду и лед и при 10°C приливают раствор диазотированного *о*-толуидина до появления реакции на избыток диазосоединения; прибавляют NaOH и NaCl (18 кг на 100 л) для осаждения образовавшегося красителя (оранжевый GT), который отфильтровывают. Можно также проводить сочетание со смесью диазотированных ксилина и *о*-толчи.

дина (получается краситель алый GR II). В фильтрате 2-нафтол-8-сульфокислота, применяемая для получения многих азокрасителей³¹⁸.

Кроцеиновую кислоту можно выделить в виде натриевой соли путем прибавления к фильтрату соляной кислоты до слабощелочной реакции, упаривания до плотности 1,19—1,21 г/см³ и кристаллизации соли. Техническую натриевую соль отфильтровывают, перемешивают с холодной водой (500—800 л на 1000 кг пасты) и снова фильтруют. Продукт содержит не более 25% NaCl. Таким путем удается выделить 50—60% кроцеиновой кислоты, содержащейся в растворе³¹⁵.

2-Нафтол-8-сульфокислота не была выделена в виде свободной кислоты. Соли ее более растворимы, чем соли 2-нафтол-6-сульфокислоты. Натриевая, кальциевая и бариевая соли легко растворимы в воде. 2-Метокси-, 2-этокси- и 2-ацетокси-нафталин-8-сульфохлориды плавятся соответственно при 137°C, 93°C и 129°C. При нагревании с H₂SO₄ выше 60°C кроцеиновая кислота превращается в 2-нафтол-6-сульфокислоту и может сульфироваться до 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты. При сплавлении с КОН она превращается в 1,7-диоксинафталин, при обработке бисульфитом и NH₃ — в 2-нафтил-амин-8-сульфокислоту, при нагревании с PCl₅ — в 8-хлор-2-нафтол и 1,7-дихлорнафталин. Нагревание с NaNH₂ и нафталином при 230°C приводит к образованию 5-амино-2-нафтола и других изомеров. С диазосоединениями сочетается медленно и только в концентрированных растворах (в положении 1), образуя ряд практически важных азокрасителей.

1-Нафтол-2,4-дисульфокислота является основным продуктом сульфирования α -нафтола серной кислотой при температуре ниже 100°C²²³. α -Нафтол (100 г) нагревают с товарной H₂SO₄ (180 г) при 50°C в течение 2 ч, разбавляют реакционную массу до 400 мл, нейтрализуют K₂CO₃, обрабатывают углем и фильтруют; из фильтрата кристаллизуется калиевая соль 1-нафтол-2,4-дисульфокислоты¹⁸². 1-Нафтол-2,4-дисульфокислота получается также обработкой 1-нафтол-2,4,8-трисульфокислоты амальгамой натрия²³⁷. 1-Нафтол-2,4-дисульфохлорид (т. пл. 149°C) образуется из α -нафтола и хлорсульфоновой кислоты (5—10 частей) при комнатной температуре¹⁸⁷.

Нейтральный раствор 1-нафтол-2,4-дисульфокислоты дает синее окрашивание с FeCl₃ и красное с ацетатом меди. Соли ее легко растворимы в воде. 1-Нафтол-2,4-дисульфокислота сульфировается в положение 7; легко нитруется с образованием 2,4-динитро-1-нафтола; не нитрозируется и не сочетается с диазосоединениями; при кипячении с минеральными кислотами образует смесь 1-нафтол-2- и 1-нафтол-4-сульфокислот, а при обработке Na/Hg или при нагревании натриевой соли с нафталином при 170°C превращается в 1-нафтол-2-сульфокислоту.

1-Нафтол-2,5-дисульфокислота получена сульфированием 1-нафтол-5-сульфокислоты концентрированной H₂SO₄ или 20%-ным олеумом при температуре ниже 100°C³¹⁸. Она не сочетается с диазосоединениями²³⁸. Нагревание с раствором NaOH при 250°C приводит к образованию 1,5-диоксинафталин-2-сульфокислоты.

1-Нафтол-2,7-дисульфокислота является одним из продуктов сульфирования α -нафтола 100%-ной H₂SO₄ при 100—110°C или 93%-ной H₂SO₄ (2—3 части) при 125—130°C^{319, 223, 181}. Образуется при кипячении 1-нафтол-2,4,7-трисульфохлорида с 10%-ным раствором едкого кали¹⁸⁷. Ее можно получить из 1-нафтиламин-2,7-дисульфокислоты диазотированием и кипячением раствора диазосоединения с разбавленными кислотами³⁷⁶ или из 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоты десульфированием с помощью амальгамы натрия^{223, 231}. Эта кислота сочетается с диазосоединениями и нитрозируется в положение 4. При действии HNO₃ она превращается в 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоту. О-Карбэтокси-1-нафтол-2,7-дисульфохлорид имеет т. пл. 156°C.

1-Нафтол-3,4-дисульфокислота получена в 1960 г.

1-Нафтол-3,5-дисульфокислота получается сплавлением нафталин-1,3,5-трисульфокислоты с NaOH при 140—150°C³²⁰.

1-Нафтол-3,6-дисульфокислота имеет наибольшее техническое значение из всех 1-нафтолдисульфокислот. Она получается из нафталин-1,3,6-трисульфокислоты нагреванием с 50%-ным раствором NaOH в автоклаве при 170—180°C²³¹; из 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты обработкой амальгамой натрия на холоду²³⁷; из 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты диазотированием и кипячением диазосоединения³²² или нагреванием кислой натриевой соли с 3 частями воды при 180°C³²³. Кислая натриевая соль 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты выделяется из концентрированных растворов при прибавлении NaCl. Сульфирование 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты 30%-ным олеумом при 125°C приводит к образованию 1-нафтол-2,3,4,6-тетрасульфокислоты; при нагревании с NH₃ и NH₄Cl при 160°C получается 3-амино-1-нафтол-6-сульфокислота и 5,7-нафтилендиамин-2-сульфокислота; при действии брома образуется, по-видимому, 3-бром-1,4-нафтохинон-2,7-дисульфокислота²⁵¹. 1-Нафтол-3,6-дисульфокислота сочетается с диазотированными аминами в положение 2. 1-Метоксинафталин-3,6-дисульфохлорид имеет т. пл. 188—189°C.

* 1-Нафтол-3,4-дисульфокислота может быть получена из аддукта 1-нафтол-4-сульфокислоты или 1-нафтиламин-4-сульфокислоты с бисульфитом натрия по А. Рихе, Г. Зеебот (пат. ГДР 20256, 5/II 1960 г.). — Прим. ред.

8-Хлор-1-нафтол-3,6-дисульфокислота получается из 8-хлор-1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты нагреванием ее с разбавленной H_2SO_4 под давлением³²⁴ или из 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Аш-кислота) по реакции Зандмейера³²⁵. Так, раствор динатриевой соли Аш-кислоты (4000 л; количество, эквивалентное 204—208 кг NaNO_2) диазотируют и отфильтрованное диазосоединение в виде пасты загружают в раствор Cu_2Cl_2 при 6—15 °С в течение 8 ч. Реакционную смесь перемешивают в течение ночи и высаливают, прибавляя соль сначала до концентрации 15%, а через 12 ч до концентрации 25%. Продукт отфильтровывают, растворяют в воде при 60 °С и освобождают от меди прибавлением Na_2S и фильтрованием. Из фильтрата высаливают 8-хлор-1-нафтол-3,6-дисульфокислоту, как описано выше. Выход 80%³⁹. Нейтральные соли легко растворимы, кислые — хуже. При сплавлении со щелочами получается 4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислота. Сочетание с диазосоединениями дает красители, отличающиеся от красителей из 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты более синими оттенками и большей прочностью.

1-Нафтол-3,7-дисульфокислота получается десульфированием 1-нафтол-3,5,7-трисульфокислоты кипячением с цинковой пылью в растворе едкого натра²⁸³ или из 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты нагреванием кислой натриевой соли с водой при 180 °С³²⁶ или через диазосоединение³²². При взаимодействии с аммиаком и NH_4Cl при 160 °С 1-нафтол-3,7-дисульфокислота образует 3-амино-1-нафтол-7-сульфокислоту и 6,8-нафтилендиамин-2-сульфокислоту. Она сочетается с диазосоединениями.

1-Нафтол-3,8-дисульфокислота получается из 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты нагреванием кислой натриевой соли с водой при 180 °С³²⁷ или кипячением раствора диазосоединения³²⁸. Натриевая соль $\text{Na}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяется в 5,5 части холодной воды. При нагревании 1-нафтол-3,8-дисульфокислоты с раствором NaOH при 200 °С получается 4,5-диоксинафталин-2-сульфокислота; при обработке амальгамой натрия на холоду образуется 1-нафтол-3-сульфокислота; нагревание с NH_3 и NH_4Cl при 170 °С приводит к образованию 6,8-нафтилендиамина-1-сульфокислоты. Сочетание с диазосоединениями идет в положение 2, бромирование в уксуснокислой среде — в положение 4.

1,8-Нафтсультон-3-сульфокислота образуется при действии на 1-нафтол-3,8-дисульфокислоту водоотнимающих агентов: концентрированной H_2SO_4 , P_2O_5 или PCl_5 ³²⁹. Легко растворим в холодной воде; натриевая соль $\text{NaA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и бариевая трудно растворимы. 1,8-Нафтсультон-3-сульфокислота легко гидролизуеться щелочами и минеральными кислотами. При растворении

в концентрированном растворе аммиака превращается в 1-нафтол-8-сульфамид-3-сульфокислоту³²⁸.

1-Нафтол-4,6-дисульфокислота может быть получена из 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоты бисульфитной реакцией²⁴⁷ или из 1,1'-динафтилкарбоната (см. ниже 1-нафтол-4,7-дисульфокислота). Сочетается с диазотированными аминами.

1-Нафтол-4,7-дисульфокислота получается из 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты бисульфитной реакцией^{247, 330} или кипячением раствора диазосоединения; из 4-хлорнафталин-1,6-дисульфокислоты — гидролизом раствором едкого натра при 200—210 °С³³¹; из 1,1'-динафтилкарбоната — сульфированием 20%-ным олеумом при 10—20 °С, гидролизом полученного продукта (путем разбавления и последующего нагревания при 60—70 °С) и прибавлением NaCl ; при этом 1-нафтол-4,7-дисульфонат выпадает в осадок, а 1-нафтол-4,6-дисульфонат остается в растворе³³². При взаимодействии с азотной кислотой 1-нафтол-4,7-дисульфокислота превращается в 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоту; при кипячении с 65%-ной H_2SO_4 или при обработке амальгамой натрия на холоду получается 1-нафтол-7-сульфокислота. Сочетается с диазотированными аминами и образует растворимое нитрозосоединение.

1-Нафтол-4,8-дисульфокислота получается из 1,8-нафтсультона нагреванием с H_2SO_4 при 80—90 °С (через стадии сульфирования и гидролиза)³³³; из 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты кипячением раствора диазосоединения^{332, 266} или бисульфитной реакцией²⁴⁷. Бариевая соль трудно растворима. При взаимодействии с HNO_3 1-нафтол-4,8-дисульфокислота превращается в 2,4-динитро-1-нафтол-8-сульфокислоту; с NH_3 и бисульфитом — в 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоту; с 5%-ным олеумом на холоду — в 1,8-нафтсультон-4-сульфокислоту, а с 25%-ным олеумом при нагревании — в 1-нафтол-2,4,8-трисульфокислоту; с хлорсульфоновой кислотой образует 1,8-нафтсультон-4-сульфохлорид (т. пл. 195 °С). При сплавлении с NaOH получается 4,5-диоксинафталин-2-сульфокислота. 1-Нафтол-4,8-дисульфокислота сочетается с диазосоединениями и нитрозируется в положение 2. 1,8-Нафтсультон-4-сульфокислота (см. выше) гидролизуеться едкими щелочами на холоду и 5%-ной серной кислотой при температуре кипения с образованием 1-нафтол-4,8-дисульфокислоты. С концентрированным раствором аммиака на холоду она превращается в 1-нафтол-8-сульфамид-4-сульфокислоту.

1-Нафтол-5,7-дисульфокислота получена из 1-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты бисульфитной реакцией^{334, 335}.

1-Нафтол-5,8-дисульфокислота получается гидролизом соответствующего сультона едким натром³³⁶. При сплавлении со ще-

лучами при 180°C она превращается в 4,5-диокси-нафталин-1-сульфокислоту. 1,8-Нафтсультон-5-сульфокислота получается кипячением кислого раствора диазотированной 1-нафтиламин-5,8-дисульфокислоты³³⁶.

1-Нафтол-6,8-дисульфокислота получается из 1-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты диазотированием и кипячением раствора диазосоединения³³⁷ или реакцией Бухерера²⁴⁷; из 1-нафтиламин-или 1-нафтол-4,6,8-трисульфокислоты³³⁷ нагреванием с 3%-ной H_2SO_4 при 180—200°C. При нагревании 1-нафтол-6,8-дисульфокислоты с 50%-ным NaOH при 100—210°C получается 4,5-диокси-нафталин-2-сульфокислота. 1-Нафтол-6,8-дисульфокислота сочетается с диазосоединениями и нитрозируется.

2-Нафтол-1,4-дисульфокислота получается с высоким выходом следующим способом^{289, 338}:

Диазотированную 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (1 моль натриевой соли в виде пасты) суспендируют в воде (1 л) и обрабатывают Na_2SO_3 (1 моль). Образовавшуюся смесь оранжевого цвета нагревают до 40°C, обрабатывают порошкообразной медью (5 г) и $CuSO_4$ (1 г) и нагревают при 100°C в продолжение 1,5—2 ч, пока не перестанет выделяться азот. Раствор разбавляют водой (1 л), подкисляют при 60°C соляной кислотой (концентрированная; 150 г) и высаливают, прибавляя KCl до концентрации 15% в растворе. Продукт отфильтровывают. Выход 95%.

2-Нафтол-1,4-дисульфокислота получается также при обработке 2-нафтол-4-сульфокислоты при 85°C смесью Na_2SO_3 и перекиси марганца. Выход 97%³³⁹.

При нагревании 2-нафтол-1,4-дисульфокислоты с водой в запаянной трубке при 150°C или при продолжительном кипячении с 5%-ной H_2SO_4 получается 2-нафтол-4-сульфокислота.

2-Нафтол-1,5-дисульфокислота — продукт сульфирования 2-нафтол-5-сульфокислоты хлорсульфоновой кислотой (5 частей) на холоду²²⁴. Дисульфохлорид — т. пл. 177°C. 2-Нафтол-1,5-дисульфокислота легко гидролизуетсся кипящей разбавленной соляной кислотой с образованием 2-нафтол-5-сульфокислоты.

2-Нафтол-1,6-дисульфокислота получается из 2-нафтол-6-сульфокислоты сульфированием 20%-ным олеумом при 25°C (выход 90%)^{340, 341} или хлорсульфоновой кислотой (3 части)²²⁴; из диазотированной 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты обработкой сульфитом натрия^{289, 338} (ср. 2-нафтол-1,4-дисульфокислота); из 2-нафтол-6-сульфокислоты при окислении в ее присутствии сульфита натрия двуокисью свинца при температуре кипения (выход 42,5%)³⁴². 2-Нафтол-1,6-дисульфохлорид (т. пл. 113°C) образуется при обработке 2-нафтол-1- или 2-нафтол-6-сульфокислоты хлорсульфоновой кислотой (10 частей)³⁴³. 2-Этоксинафталин-1,6-дисульфамид имеет т. пл. 254°C. 2-Нафтол-1,6-дисульфокислота гидролизуетсся концентрированной соляной кислотой

при температуре кипения с образованием 2-нафтол-6-сульфокислоты.

2-Нафтол-1,7-дисульфокислота — продукт сульфирования 2-нафтол-7-сульфокислоты хлорсульфоновой кислотой при 0°C³⁴⁴. Кроме того, она получается из 2-нафтиламин-1,7-дисульфокислоты нагреванием раствора диазосоединения с разбавленной H_2SO_4 при 80°C³⁴⁴; из 2-нафтол-7-сульфокислоты при окислении в ее присутствии сульфита натрия перекисью марганца при 85°C (выход 88%)³³⁹. Натриевая соль легко растворима в холодной воде, калиевая — умеренно, а бариевая трудно. Дисульфохлорид имеет т. пл. 169°C. 2-Нафтол-1,7-дисульфокислоту можно превратить в 2-нафтиламин-1,7-дисульфокислоту бисульфитной реакцией и в 2-нафтол-7-сульфокислоту — кипячением с 10%-ной соляной кислотой. Она не сочетается с диазосоединениями.

2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (Р-кислота) является, наряду с кислотой Шеффера и Г-кислотой, продуктом сульфирования β-нафтола концентрированной серной кислотой или олеумом при 100—150°C^{345, 346}. Выход Р-кислоты увеличивается с повышением температуры до тех пор, пока не станет слишком значительным образование трисульфокислот, например 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты. Наилучшие результаты получаются при сульфировании β-нафтола 10%-ным олеумом при 120—125°C в течение 18 ч и при 130—135°C в течение 12 ч; при этом выход Р-кислоты составляет 84—85%, а кислоты Шеффера — 9%. Уменьшение концентрации сульфировющего агента или температуры ведет к повышению выхода кислоты Шеффера³⁴⁷. Р-соль высаливают из разбавленной сульфомассы поваренной солью; при этом Г-соль и большая часть соли Шеффера остаются в растворе³⁴⁸. По другому способу, смесь натриевых солей дисульфокислот обрабатывают кипящим 80—90%-ным этиловым спиртом (3—4 части), растворяющим только Г-соль. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислоту можно также получить десульфированием 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты амальгамой натрия²³⁷ и гидролизом 2-нафтол-1,3,6-трисульфокислоты кипящей 40%-ной серной кислотой³⁴⁹. Сульфирование β-нафтола в присутствии BF_3 приводит к образованию преимущественно 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты³⁵⁰. Лабораторный метод получения и разделения Р- и Г-кислот описан Фирц-Давидом¹⁵.

На заводе «И. Г.» в Леверкузене применяли следующие два способа получения Р-кислоты³⁵¹: а) сульфирование β-нафтола при температуре выше 100°C концентрированной H_2SO_4 в присутствии Na_2SO_4 (при этом получается Р-кислота и небольшое количество кислоты Шеффера) и б) сульфирование олеумом при умеренной температуре преимущественно до 2-нафтол-6,8-

дисульфокислоты (см. ниже), далее отделяемой в виде калиевой соли, и выделение из фильтрата Р-кислоты в виде натриевой соли:

а) β -Нафтол (550 кг) загружают в серную кислоту (98%-ная; 2000 кг) при температуре 15°C, которая при этом повышается до 60°C, и поддерживают температуру 60°C в течение часа. Затем в продолжение 2 ч прибавляют сульфат натрия (безводный; 700 кг); при этом температура повышается до 75–80°C. Реакционную массу нагревают в течение 24 ч при 105°C, затем 12 ч при 110°C и 12 ч при 120–122°C; если нужно, добавляют еще кислоты (100–200 кг) для разжижения массы. По окончании сульфирования приливают серную кислоту (98%-ная; 100 кг) и воду (75 кг), перемешивают сульфомассу в воду (8000 л) и разбавляют до 11 500 л. Прибавляют поваренную соль (1800 кг) при 60°C, охлаждают при перемешивании до 30°C в течение 15 ч и фильтруют. Фильтрат спускают в канализацию. Полученная с выходом 67–68% от теоретического Р-соль содержит 2–3,5% кислоты Шеффера. По другому способу, реакционную массу перемешивают мелом и фильтруют. Фильтрат кипятят 2 ч с Na_2CO_3 , обрабатывают хлористым кальцием для отделения карбоната и фильтруют вторично. Получают раствор Р-соли (выход 80%) с примесью соли Шеффера (12%).

б) Фильтрат от одной операции синтеза 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты (см. ниже) смешивают с раствором NaCl (плотность 1,19 г/см³; 6000 л) и нагревают до 55–60°C. После этого жидкость охлаждают в течение 24 ч при перемешивании и фильтруют при 30°C. Выход Р-соли составляет 12–13%, считая на β -нафтол. Содержания соли Шеффера 2–3%.

Для очистки Р-соль [(продукт от 2 операций (а) или от 5 операций б)] растворяют в воде (3000 л), нейтрализуют мелом и фильтруют. Фильтрат обрабатывают избытком Na_2CO_3 и углем при 90–95°C и фильтруют вторично. Раствор подкисляют соляной кислотой и при 50–55°C высаливают чистой солью (500–600 кг) и фильтруют при 35°C. Продукт содержит 0,5–0,7% соли Шеффера. Вторую фракцию с содержанием 1,0–1,8% соли Шеффера получают из фильтрата высаливанием NaCl (1200 кг) при 55°C; выделают, как описано выше. Фильтрат спускают в канализацию. Пасту Р-соли сушат. Общий выход 88–90% от содержания Р-кислоты в фильтрате.

2-Нафтол-3,6-дисульфокислота расплывается на воздухе, легко растворяется в воде и этиловом спирте. Ее натриевая соль легко растворима в холодной воде, но осаждается хлористым натрием. Бариевая соль $\text{BaA} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ трудно растворима в холодной воде, но растворяется в 12 частях кипящей воды. Алюминиевая соль, растворимая в воде и в гликоле, применялась в медицине как вяжущее средство и антисептик (Alumpol). Бензилэтиониевая соль имеет т. пл. 233°C; 2-этоксинафталин-3,6-дисульфохлорид — т. пл. 121°C; О-карбэтокси-2-нафтол-3,6-дисульфохлорид — т. пл. 125°C.

При сульфировании Р-кислоты 20%-ным олеумом получается 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислота, а при обработке сульфитом натрия и MnO_2 — 2-нафтол-1,3,6-трисульфокислота. При сплавлении с NaOH сначала образуется 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота, а при более высоких температурах — 2,3-диоксинафталин (см. стр. 374). При обработке амальгамой натрия или разбавленной H_2SO_4 при высокой температуре получается 2-наф-

тол-6-сульфокислота. По реакции Бухерера Р-кислоту можно превратить в 2-нафтиламин-3,6-дисульфокислоту. С азотистой кислотой Р-кислота образует 1-нитрозопроизводное. Сочетается с диазотированными аминами в положение 1, что используется для получения ряда важных азокрасителей. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислоту можно определить количественно методом сочетания или титрованием бромид-броматом в H_2SO_4 .

2-Нафтол-3,7-дисульфокислота может быть получена сульфированием 2-нафтол-7-сульфокислоты^{306, 352}, например действием H_2SO_4 (2 части) при 120°C в течение 12 ч³⁴⁴, или кипячением 2-нафтол-1,3,7-трисульфокислоты с 10%-ной соляной кислотой³⁵³. Натриевая соль ее очень хорошо растворима в воде и растворяется в 100 частях 80%-ного этилового спирта. Бариевая соль $\text{BaA} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ растворяется приблизительно в 180 частях кипящей воды.

2-Нафтол-3,7-дисульфокислота сульфuriруется 20%-ным олеумом при 80–90°C до 2-нафтол-1,3,7-трисульфокислоты. При сплавлении ее с NaOH получается 2,7-диоксинафталин-3-сульфокислота. С раствором аммиака при 200°C образует 2-нафтиламин-3,7-дисульфокислоту. Сочетается с диазотированными аминами.

2-Нафтол-4,6-дисульфокислота получена дезаминированием 1-амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислоты путем диазотирования, осаждения диазосоединения BaCl_2 , обработки осадка SnCl_2 в щелочном растворе с последующим удалением нонов бария и олова. Кислоту выделяют в виде натриевой соли $\text{Na}_2\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из разбавленного спирта³⁵⁴. В водном растворе она имеет голубую флуоресценцию, а с FeCl_3 дает грязно-синее окрашивание. Нитрозируется и сочетается с диазотированным м-нитроанилином с образованием растворимого оранжево-красного красителя.

2-Нафтол-4,7-дисульфокислота может быть получена диазотированием 2-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты и кипячением раствора диазосоединения³⁵⁵.

2-Нафтол-4,8-дисульфокислота получается кипячением диазотированной 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты с водой³⁵⁶, а также сульфированием 2-нафтол-4-сульфокислоты 20%-ным олеумом при 3–18°C в течение часа³⁵⁴. Ее натриевая соль кристаллизуется из водного спирта в виде $\text{Na}_2\text{A} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, имеет в водном растворе голубую флуоресценцию. С FeCl_3 кислота дает интенсивное синее окрашивание. Сочетается с диазотированным м-нитроанилином.

2-Нафтол-5,7-дисульфокислота получается из 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты бисульфитной реакцией^{247, 299} или кислотным гидролизом, как в приведенном ниже способе «И. Г.»³⁹:

Суспензию 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты (концентрация кислоты эквивалентна 5,4 г NaNO_2 в 100 мл), содержащую H_2SO_4 (4,5—5,0%), нагревают при 185°C (10—11 ат) в течение 15 ч. После отделения ионов кальция и удаления NH_3 получается раствор (14%-ный) натриевой соли 2-нафтол-5,7-дисульфокислоты (выход соли 90%), применяемый для производства 4,7-диоксинафталин-2-сульфокислоты.

2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (Г-кислота) получается вместе с 2-нафтол-6-сульфокислотой (кислота Шеффера) и 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (Р-кислота) при сульфировании β -нафтола в различных условиях. При высоких температурах усиливается гидролиз сульфогруппы в положении 8 (количество Г-кислоты нельзя уменьшить таким способом больше, чем до 20—25%)³⁵⁷, и увеличивается выход Р-кислоты. Однако при слишком сильном понижении температуры или концентрации серной кислоты увеличивается выход кислоты Шеффера. Г-Кислоту можно получить также кипячением диазотированной 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты³⁵⁸; сульфированием 2-нафтол-8-сульфокислоты³⁵⁹, а также нагреванием водных растворов солей 2-нафтол-1,6,8-трисульфокислоты³⁶⁰. По описанному ниже способу «И. Г.»³⁵¹ β -нафтол сульфатируют в условиях, при которых с наибольшим выходом получается Г-кислота; ее выделяют в виде калиевой соли:

В охлажденную до 15—17°C серную кислоту (98%-ная; 1000 кг) вносят в течение 30 мин при охлаждении β -нафтол (чешуированный; 1000 кг). В течение следующих 20 мин дают температуре подняться до 35—40°C. После чего в течение 6—7 ч приливают при охлаждении олеум (20% SO_3 ; 1700 кг). Первые 1400 кг приливают при температуре ниже 50°C, затем температуру дают подняться до 60°C и сульфатируют при этой температуре в течение 10 ч, а затем 15 ч при 80°C.

Сульфомассу перекачивают в воду (6000 л), свежую или промывную. Раствор нагревают до 80—85°C, загружают KCl (1000 кг), после чего охлаждают его в течение 24 ч при перемешивании и при 35°C отфильтровывают Г-соль. Осадок промывают от Р-соли водой при 35—40°C. Конец промывки определяют а) обработкой диазотированным *m*-нитроанилином и б) титрованием иодом; результаты должны быть отрицательные. Полученный продукт содержит 0,3% Р-соли; выход 60—62%.

Из фильтрата выделяют Р-кислоту в виде натриевой соли; выход 12—13% (см. 2-нафтол-3,6-дисульфокислота).

Другие методы разделения Р- и Г-кислот основаны на меньшей растворимости бариевой соли Р-кислоты и на том, что Р-кислота значительно легче сочетается с диазотированными аминами (ср. 2-нафтол-6- и 2-нафтол-8-сульфокислоты).

Соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты значительно более растворимы, чем соли Р-кислоты; исключение составляет калиевая соль. Диэтиламинная соль имеет т. пл. 303—304°C; бензилизотиурониевая соль — т. пл. 220—221°C. 2-Нафтол-6,8-дисульфохлорид — т. пл. 162°C; 2-этоксинафталин-6,8-дисульфохлорид — т. пл. 158°C.

Г-кислота бисульфитной реакцией превращается в 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоту; при сплавлении с NaOH при 200—230°C дает 4,6-диоксинафталин-2-сульфокислоту, а при температуре около 300°C — окситолуиловую кислоту; сульфатируется 20%-ным олеумом при 100°C, превращаясь в 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоту; при действии амальгамы натрия дает 2-нафтол-6-сульфокислоту. Г-кислота бромится труднее, чем Р-кислота; подобно 2-нафтол-8-сульфокислоте Г-кислота очень медленно (даже в концентрированном растворе) сочетается с диазотированными аминами, но тем не менее применяется для получения многих важных азокрасителей.

1-Нафтол-2,3,6-трисульфокислота получена кипячением с обратным холодильником дикалиевой соли 1-нафтол-2,3,4,6-тетра-сульфокислоты с метиловым спиртом и K_2CO_3 в течение 22 ч³⁶¹. Она сочетается с диазотированным *p*-нитроанилином с отщеплением сульфогруппы из положения 2.

1-Нафтол-2,4,7-трисульфокислота является основным продуктом сульфирования α -нафтола 25%-ным олеумом при 125°C или более концентрированным олеумом при более низких температурах^{362, 181}. 1-Нафтол-2,4,7-трисульфохлорид (т. пл. 174°C) образуется при взаимодействии α -нафтола с хлорсульфоновой кислотой (10 частей) в течение 5 дней¹⁸⁷. 1-Нафтол-2,4,7-трисульфокислота получена также гидролизом 4-хлорнафталин-1,3,6-трисульфокислоты разбавленным раствором едкого натра при 150°C³⁶³. Лучшее всего она выделяется в виде труднорастворимой бариевой соли $\text{Ba}_3\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Натриевая и калиевая соли легко растворимы в воде. 1-Нафтол-2,4,7-трисульфокислота нитрованием разбавленной HNO_3 при 50°C превращается в 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоту. При действии амальгамы натрия на 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоту или щелочи на 1-нафтол-2,4,7-трисульфохлорид образуется 1-нафтол-2,7-дисульфокислота (см. выше). 1-Нафтол-2,4,7-трисульфокислота нитрозируется в положении 4 с отщеплением сульфогруппы, но не сочетается с диазосоединениями.

1-Нафтол-2,4,8-трисульфокислота получается сульфированием 1,8-нафтсультон 25%-ным олеумом (5 частей) при комнатной температуре в течение 48 ч и выделяется в виде натриевой соли $\text{Na}_3\text{A} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ из концентрированного раствора³⁶⁴. При действии HNO_3 1-нафтол-2,4,8-трисульфокислота превращается в 2,4-динитро-1-нафтол-8-сульфокислоту; при сплавлении с NaOH при 210°C образует 4,5-диоксинафталин-1,3-дисульфокислоту; при обработке амальгамой натрия — 1-нафтол-2,4-дисульфокислоту; при действии брома в CH_3COOH — хингидрон 3-бром-1,4-нафтохинон-5-сульфокислоты. С диазосоединениями 1-нафтол-2,4,8-трисульфокислота не сочетается.

1-Нафтол-3,4,6-трисульфокислота получена обработкой динатриевой соли 1-нафтол-2,3,4,6-тетрасульфокислоты 20%-ным раствором аммиака при комнатной температуре в течение 5 дней³⁶¹.

1-Нафтол-3,5,7-трисульфокислота получается обработкой нафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислоты 15%-ным NaOH при 180°C³⁵⁶. Ее можно получить также диазотированием 1-нафтил-амин-3,5,7-трисульфокислоты и кипячением раствора диазосоединения³⁶⁶. При обработке 1-нафтол-3,5,7-тетрасульфокислоты цинковой пылью в разбавленном растворе NaOH при кипении отщепляется сульфогруппа в положении 5. Нагревание с 50%-ным NaOH при 160°C приводит к образованию 4,8-диокси-нафталин-2,6-дисульфокислоты; с раствором аммиака при 170°C получается 5,7-нафтилендиамин-1,3-дисульфокислота.

1-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота получается из 1-нафтил-амин-3,6,8-трисульфокислоты гидролизом динатриевой соли водой при 180—250°C³⁶⁷ или кипячением диазосоединения с разбавленной кислотой и гидролизом полученной 1,8-нафтсульфон-3,6-дисульфокислоты щелочью³⁶⁸. По способу «И. Г.» гидролитическое отщепление аминогруппы осуществляется следующим образом³⁶⁹:

1-Нафтамин-3,6,8-трисульфокислоту (кальцево-натриевая соль, паста; 2900 кг; количество, эквивалентное 275 кг NaNO₂) размешивают с водой (500 л) в стальном автоклаве и приливают серную кислоту (40%-ная; 35 л). Давление путем введения пара доводят до 10 ат и поддерживают его на этом уровне в течение 20—25 ч. Реакционную массу выливают в раствор NaOH (50%-ный; 500 л) и нагревают для удаления NH₃, который улавливают в абсорберах. Осаждают кальций, прибавляя Na₂CO₃ (350 кг) при 90°C, и после обработки углем суспензию фильтруют. Осадок промывают горячей водой. Полученный раствор применяют для производства хромотроповой кислоты 4G* (сплавлением с NaOH). Выход 92—94%.

1-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота сочетается с диазотированными аминами. При сплавлении с КОН при 170—220°C получается 4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислота (хромотроповая кислота), а при 320°C — 4,5,7-триоксинафталин-6-сульфокислота. Нагревание с раствором аммиака при 170°C приводит к образованию 5,7-нафтилендиамин-1,3-дисульфокислоты. **1-Нафтол-8-сульфамид-3,6-дисульфокислота** образуется при взаимодействии 1,8-нафтсульфон-3,6-дисульфокислоты с раствором аммиака.

1-Нафтол-4,6,8-трисульфокислота может быть получена из 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты кипячением диазосоеди-

* В Германии применялись два метода получения хромотроповой кислоты. Щелочным плавлением 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты получали хромотроповую кислоту С, содержащую примесь Аш-кислоты и не пригодную для получения некоторых красителей. Хромотроповая кислота 4G получалась щелочным плавлением 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты (В108, 1157, 38; 1246, 10). — Прим. ред.

нения с последующим гидролизом полученного сультона или бисульфитной реакцией²⁴⁷. **1-Нафтол-4,6,8-трисульфохлорид** (т. пл. 217°C) получается при длительном контакте 1-нафтол-8-сульфокислоты с хлорсульфоновой кислотой (10 частей)²²⁴. При сплавлении с 70%-ным NaOH при 180°C получается 4,5-диокси-нафталин-1,7-дисульфокислота.

2-Нафтол-1,3,6-трисульфокислота получается прибавлением 2-нафтол-1,6-дисульфокислоты (дикалиевая соль; 800 г) к H₂SO₄ (40%-ная; 3200 г) при температуре ниже 60°C, нагреванием при 60—70°C в течение 18 ч и выделением трикалиевой соли высаливанием; выход K₃A·2,5H₂O после двукратной перекристаллизации из воды 500 г³⁴⁹. **2-Нафтол-1,3,6-трисульфокислота** получается также при окислении сульфита натрия перекисью марганца в присутствии 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты при 85°C (выход 97%)³³⁹. **2-Нафтол-1,3,6-трисульфохлорид** (т. пл. 175°C) образуется при обработке 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты хлорсульфоновой кислотой при 60—100°C³⁷⁰; при кипячении с 40%-ной H₂SO₄ он гидролизуетсся с образованием 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

2-Нафтол-1,3,7-трисульфокислота — продукт сульфирования 2-нафтол-7-сульфо- или 2-нафтол-3,7-дисульфокислоты 25%-ным олеумом (3 части) при 80—90°C³¹⁴. Бариевая и натриевая соли хорошо растворимы в воде. **2-Нафтол-1,3,7-трисульфокислота** сульфuriруется в 2-нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислоту 40%-ным олеумом при 130°C; при кипячении с разбавленной соляной кислотой отщепляется сульфогруппа в положении 1; при нагревании с раствором аммиака и NH₄Cl при 190°C получается 2-нафтиламин-1,3,7-трисульфокислота. **2-Нафтол-1,3,7-трисульфокислота** не сочетается с диазосоединениями.

2-Нафтол-1,6,8-трисульфокислота получена диазотированием 2-нафтиламин-1,6,8-трисульфокислоты; раствор диазосоединения легко выделяет азот на холоду³⁶⁰. Натриевая и калиевая соли 2-нафтол-1,6,8-трисульфокислоты разлагаются в водном растворе при нагревании с образованием солей 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты.

2-Нафтол-3,5,7-трисульфокислота может быть получена из 2-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислоты кипячением раствора диазосоединения с разбавленной серной кислотой³⁴⁴. Она сочетается с диазосоединениями.

2-Нафтол-3,6,7-трисульфокислота может быть получена из 2-нафтиламин-3,6,7-трисульфокислоты кипячением раствора диазосоединения с разбавленной серной кислотой³⁴⁴ или из 2-нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислоты гидролизом кипящей 10%-ной соляной кислотой^{344, 371}. Натриевая соль трудно растворима в воде. **2-Нафтол-3,6,7-трисульфокислота** при обработке 66%-ным

раствором NaOH при 220—300°C превращается в 3,6-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоту, а при нагревании с раствором аммиака под давлением — в 2-нафтиламин-3,6,7-трисульфокислоту; бромится в положение 1 бромом в CH_3COOH ; сочетается с диазотированными аминами.

2-Нафтол-3,6,8-трисульфокислота получается сульфированием β -нафтола, а также 2-нафтол-3,6- или 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты. Можно проводить сульфирование 40%-ным олеумом при 90—120°C³⁷². По другому способу, β -нафтол нагревают с 20%-ным олеумом при 140—160°C, пока проба не покажет зеленую флуоресценцию при прибавлении аммиака, а щелочной раствор не перестанет сразу же вступать в реакцию сочетания с диазотированным ксилидином^{373, 374}. Натриевую соль выделяют высаливанием, как в способе, применявшемся на заводе «И. Г.» в Леверкузене³⁷⁵.

β -Нафтол (чешуированный; 550 кг) быстро вносят в 100%-ную серную кислоту (1650 кг) при перемешивании. Смесь нагревают при 115°C в течение 3 ч, охлаждают до 70°C и приливают олеум (65% SO_3 ; 1200 л). Затем нагревают при 115°C еще 12 ч, после чего разбавленная и нейтрализованная проба не должна больше сочетаться с диазобензолом. Реакционную массу выливают в воду (7000 л) или промывные воды от предыдущей операции, прибавляют соль (1500—1800 кг), охлаждают и фильтруют. Пасту растворяют при 70°C в воде (4000—5000 л), продукт снова высаливают и отфильтровывают. Выход 80%.

2-Нафтол-3,6,8-трисульфохлорид имеет т. пл. 196°C; О-карбэтоксид-2-нафтол-3,6,8-трисульфохлорид — т. пл. 195°C. При обработке 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты олеумом образуется, по-видимому, 2,3-сультон. При действии Na/Hg 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислота превращается в 2-нафтол-3,6-дисульфокислоту; при щелочном плавлении получается смесь диокси-нафталиндисульфокислот (стр. 57), а затем 4,6,7-триокси-нафталин-2-сульфокислота; при нагревании с аммиаком при 200—250°C образуется 2-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота.

1-Нафтол-2,3,4,6-тетрасульфокислота получается сульфированием 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты 30%-ным олеумом при 125°C в течение 4 ч. Ее выделяют высаливанием в виде натриево-й соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую очищают перекристаллизацией из $\text{NaCl}-\text{HCl}$ ³⁶¹. 1-Нафтол-2,3,4,6-тетрасульфокислота образует легко гидролизующийся внутренний ангидрид³⁸² за счет разрыв легкой гидролизующей группы в положении 2; не сочетается с гидроксидом и сульфогруппы в положении 2; не сочетается с диазотированным анилином, но с хлористым *n*-нитробензолдиазонием в присутствии уксуснокислого натрия сочетание идет в положение 2 с отщеплением сульфогруппы. При действии соляной кислоты заместители в положениях 2 и 4 легко элиминируются.

2-Нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислота получена сульфированием 40%-ным олеумом при 120—130°C 2-нафтол-7-сульфокислоты³⁴⁴ и 2-нафтол-1-сульфокислоты^{311, 376} в аналогичных условиях. Натриевая соль хорошо растворима в воде, бариевая — почти нерастворима. При выделении 2-нафтол-1,3,6,7-тетрасульфокислоты необходимо соблюдать осторожность, так как она легко гидролизует горячей разбавленной минеральной кислотой в 2-нафтол-3,6,7-трисульфокислоту. При обработке 25%-ным раствором аммиака при 180°C образуется 2-нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислота.

2-Нафтол-1,3,6,8-тетрасульфокислота интересна тем, что в ней имеются (подобно соответствующей нафтиламинтетрасульфокислоте) две сульфогруппы в пери-положении (см. стр. 126). Она получена сульфированием 2-нафтол-1,6- и 2-нафтол-6,8-дисульфокислот, а также 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты, например нагреванием калиевой соли 2-нафтол-1,6-дисульфокислоты (225 г) с 35%-ным олеумом (900 г) при 170—180°C в течение 6 ч. По охлаждении реакционную массу выливают на лед так, чтобы температура ни в коем случае не превышала 0°C. Осадок отфильтровывают и продукт очищают превращением в калиевую соль, которая осаждается спиртом; выход 70%³⁶⁰. 2-Нафтол-1,3,6,8-тетрасульфокислота получена также разложением водного раствора диазотированной 2-нафтиламин-1,3,6,8-тетрасульфокислоты³⁶⁰. Она легко гидролизует в водном растворе с отщеплением сульфогруппы в положении 1, особенно в кислой среде³¹⁷. Соли с щелочными металлами ярко окрашены и возможно имеют хиноидную структуру³⁷⁷. Кислота медленно (в течение нескольких часов) сочетается с диазотированным *n*-нитроанилином на холоду с отщеплением сульфогруппы из положения 1.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

- Schulze, Ann., 1885, 227, 143.
- Meyer, Bergius, Ber., 1914, 47, 3155; герм. пат. 281175 (1914) (Frdl., 12, 156).
- Dusart, Bardy, Compt. rend., 1872, 74, 1050.
- Eller, Ber., 1868, 1, 165, 248.
- Fierz, Helv., 1920, 3, 318.
- Ю. Г. Вендельштейн, Р. М. Шпинель, Анил.-крас. пром., 2, № 4, 16 (1932).
- Schmitt, Burkard, Ber., 1887, 20, 2699.
- Bucherer, Z. Farbenind., 1902, 1, 477.
- Dziewoński, Kocwa, C. A., 1929, 23, 2435.
- Menon, J. Chem. Soc., 1935, 1061.
- Griess, Phil. Trans. Royal Soc. London, 1864, 154, 667, 717.
- Н. Н. Ворожцов, А. В. Гуторко, ЖОХ, 1935, 5, 1581.
- Franzen, Kempf, Ber., 1917, 50, 101.

14. B. I. O. S. Final Report 1143.
15. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957.
16. Henriques, Ber., 1888, 21, 1607.
17. Bucherer, Sonnenburg, J. pr. Chem. 1910, [ii] 81, 1.
18. Elsevier, 12B, 1169—1170.
19. Jorissen, Ann. Chim. anal. appl., 1901, 7, 217; Rosenthaler, Pharm. Acta Helv., 1946, 21, 217.
20. Leman, Ann. chim. 1938, [xi] 9, 357.
21. Francois, Seguin, Bull. soc. chim., 1933, [iv] 53, 711.
22. Castiglioni, Z. anal. Chem., 1938, 113, 428.
23. Kauffmann, Ber., 1882, 15, 804.
24. Dziewonski, et al., C. A., 1928, 22, 1154.
25. Bucherer, J. pr. Chem., 1905 [ii] 71, 433, 445.
26. Loevenich, Loeser, Ber., 1927, 60, 320.
27. Ebert, Merz, Ber., 1876, 9, 592, 610.
28. Liebermann, Palm, Ann., 1876, 183, 225, 267.
29. Hey, Jackson, J. Chem. Soc., 1936, 1783.
30. Б. Майкопар, ЖРФХО, 1869, 1, 122; Schaeffer, Ber., 1869, 2, 90, 131; J. pr. Chem., 1869, [i] 106, 449.
31. А. И. Захаров, ЖХП, 1928, 5, 720.
32. Schwalbe, Ber., 1906, 39, 3102.
33. Elsevier, 12B, 1241—1243.
34. Liebmann, J. Soc. Chem. Ind., 1897, 16, 294; Callan, J. Soc. Chem. Ind. Trans., 1925, 44, 125T.
35. Gattermann, Ann., 1888, 244, 29, 43, 72.
36. Graebe, Ber., 1880, 13, 1849; Ann., 1881, 209, 132, 147.
37. Герм. пат. 74879, 76595 (1894) (Frld., 3, 422; 4, 518).
38. Герм. пат. 134401 (1902) (Frld., 6, 186).
39. B. I. O. S. Final Report 1152.
40. B. I. O. S. Final Report 986, Pt. II, p. 436.
41. Hodgson, Rosenberg, J. Soc. Chem. Ind. Trans., 1929, 48, 287T.
42. Ginsberg, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2723.
43. Hodgson, Elliott, J. Chem. Soc., 1934, 1705.
44. Franzen, Stäuble, J. pr. Chem., 1921, [ii] 103, 369.
45. Reverdin, Kauffmann, Ber., 1895, 28, 3049.
46. Friedländer, Karamessinis, Schenk, Ber., 1922, 55, 45.
47. Reissert, Ber., 1911, 44, 865.
48. Герм. пат. 240038 (1911) (Frld., 10, 178).
49. B. I. O. S. Final Report 1156, p. 7.
50. Erdmann, Kirchhoff, Ann., 1888, 247, 366.
51. R. D. Haworth, Jones, Way, J. Chem. Soc., 1943, 10.
52. Erdmann, Schwechten, Ann., 1890, 260, 53.
53. Erdmann, Legge, J. Chem. Soc., 1949, 1887.
54. Beech, Legge, J. Chem. Soc., 1936, 69, 412, 416.
55. Vorozhtsov, Kozlov, Ber., 1936, 69, 412, 416.
56. Zincke, Ber., 1888, 21, 3378.
57. Armstrong, Rossiter, Chem. News, 1889, 59, 225.
58. Schaeffer, Ann., 1869, 152, 279; Ber., 1869, 2, 90.
59. Герм. пат. 168824 (1906) (Frld., 8, 165).
60. Autenrieth, Mühlinghaus, Ber., 1897, 30, 2369.
61. Autenrieth, Mühlinghaus, Ber., 1907, 40, 744.
62. Zincke, Ber., 1888, 21, 3540.
63. James, Woodcock, J. Chem. Soc., 1951, 1931.
64. Fries, Schimmelschmidt, Ann., 484, 245—300.
65. Marschalk, Bull. soc. chim., 1928, [iv] 43, 1361.
66. Marschalk, Bull. soc. chim., 1929 [iv] 45, 651.
67. Jambuserwala, Holt, Mason, J. Chem. Soc., 1931, 373.
68. Hodgson, Birtwell, J. Chem. Soc., 1943, 468.
69. Burton, J. Chem. Soc., 1945, 280.
70. Claus, J. pr. Chem., 1889, [ii] 39, 315.
71. Claus, Zimmermann, Ber., 1881, 14, 1477.
72. Ruggli, Knapp, Merz, Zimmermann, Helv., 1929, 12, 1034.
73. Battagay, Silbermann, Kienzle, Bull. soc. chim., 1931, [iv] 49, 716.
74. Franzen, Deibel, J. pr. chem., 1908, [ii] 78, 143.
75. Claus, Volz, Ber., 1885, 18, 3154.
76. Д. Тищенко, ЖРФХО, 1928, 60, 153.
77. Diltthey, Quint, Heinen, J. pr. Chem., 1939, [ii] 152, 49.
78. Schiemann, J. pr. Chem., 1931, [iii] 143, 18.
79. Claus, Knyrim, Ber., 1885, 18, 2926.
80. Zincke, Ber., 1888, 21, 1027.
81. Helbig, Ber., 1895, 28, 505.
82. Erdmann, Swechten, Ann., 1893, 275, 283.
83. Erdmann, Ber., 1888, 21, 3444; 1889, 22, 300.
84. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1895, 71, 253.
85. Zincke, Ber., 1889, 22, 1024.
86. Claus, Schmidt, Ber., 1886, 19, 3172.
87. Goldstein, Viaud, Helv., 1944, 27, 883.
88. Armstrong, Rossiter, Chem. News, 1891, 63, 136, 295.
89. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1944, 538.
90. Krollpfeiffer, Müller, Ber., 1935, 68, 1169.
91. Hill, Short, Stromberg, J. Chem. Soc., 1937, 1619.
92. Fuson, J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 2779.
93. Fuson, J. Am. Chem. Soc., 1925, 47, 516.
94. Hodgson, Turner, J. Chem. Soc., 1944, 8.
95. Menon, J. Chem. Soc., 1936, 1775.
96. Meldola, Streatfeild, J. Chem. Soc., 1893, 63, 1054.
97. Clemo, Spence, J. Chem. Soc., 1928, 2811.
98. von Braun, Hahn, Seemann, Ber., 1922, 55, 3648.
99. Fieser, Riegel, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 2561.
100. Armstrong, Davis, Chem. News, 1896, 74, 301.
101. Lesser, Cad, Ber., 1923, 56, 963.
102. Fries, Schimmelschmidt, Ber., 1925, 58, 2835; Ann., 1930, 484, 293.
103. К. Кельш, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 115.
104. Warren, Cindy, Baddar, J. Chem. Soc., 1941, 687.
105. Ruggli, Michels, Helv., 1931, 14, 779.
106. Jakes, Collection Czechoslov., 1929, 1, 245.
107. Meldola, J. Chem. Soc., 1884, 45, 156.
108. Biedermann, Ber., 1873, 6, 1117.
109. Fittig, Erdmann, Ann., 1885, 227, 242.
110. Meldola, Hughes, J. Chem. Soc., 1890, 57, 393.
111. Kerkhof, Rec. trav. chim., 1932, 51, 739.
112. Stephens, J. Am. Chem. Soc., 1921, 43, 1950.
113. Fries, Engel, Ann., 1924, 439, 232.
114. Tilden, Armstrong, British Association for the Advancement of Science Report, 1901, 152.
115. Blümlein, Ber., 1884, 17, 2485; Kohn, Monatsh, 1925, 46, 347.

116. Tilden, Armstrong, British Association for the Advancement of Science Report, 1902, 176.
117. Flessa, Ber., 1884, 17, 1479.
118. Clemo, Cockburn, Spence, J. Chem. Soc., 1931, 1265.
119. Tanaka, Chem. News, 1925, 131, 49.
120. Scholl, Monatsh., 1921, 42, 405.
121. Meldola, J. Chem. Soc., 1895, 47, 497, 525.
122. Ray, Moormaw, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 3833.
123. Marsh, J. Chem. Soc., 1927, 3164.
124. Varma, Mozumdar, Rajah, J. Indian Chem. Soc., 1933, 10, 595.
125. Jurd, C. A., 1951, 45, 2887.
126. Goldstein, Cornamusaz, Helv., 1932, 15, 935.
127. Goldstein, Gardiol, Helv., 1937, 20, 516.
128. Cohen, Cook, Hewett, Girard, J. Chem. Soc., 1934, 1705.
129. Butenandt, Schramm, Ber., 1935, 68, 2083.
130. Militzer, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 256.
131. Fieser, Desreux, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2255.
132. Rosenmund, Kuhnhen, Lesch., Ber., 1923, 56, 2042.
133. Л. А. Яновская, А. П. Терентьев, Л. И. Беленький, ЖОХ, 1952, 22, 1594.
134. Autenrieth, Mühlhlinghaus, Ber., 1907, 39, 4098.
135. Akram, Desai, Proc. Indian Acad. Science, 1940, A11, 149, 156.
136. Bodroux, Bull. soc. chim., 1904, [iii] 31, 33.
137. Smith, J. Chem. Soc., 1879, 35, 789.
138. Д. Тищенко, ЖРФХО, 1928, 60, 153.
139. Luce, J. pharm. chim., 1923, [vii] 27, 489.
140. Leman, Ann. chim., 1938, [xi] 9, 430.
141. Fries, Ber., 1921, 54, 709.
142. B. I. O. S. Documents FD. 673, Frame 540.
143. Hazlet, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 2156.
144. Armstrong, Ber., 1882, 15, 200.
145. Hodgson, Ward, J. Chem. Soc., 1947, 327.
146. Deninger, J. pr. Chem., 1889, [ii] 40, 296.
147. Varma, Krishnamurthy, J. Indian Chem. Soc., 1926, 3, 323.
148. Hodgson, Kilner, J. Chem. Soc., 1924, 125, 807.
149. Fourneau, Balaceano, Bull. soc. chim., 1925, [iv] 37, 1602.
150. Burkhardt, Wood, J. Chem. Soc., 1929, 141.
151. Fisher, Hamer, J. Chem. Soc., 1934, 962.
152. Bamberger, Ber., 1922, 55, 3383.
153. Lellmann, Remy, Ber., 1886, 19, 796.
154. Vesely, Dvořák, Bull. soc. chim., 1923, [iv] 33, 319.
155. Shimizu, Ouchi, J. Pharm. Soc. Japan, 1951, 71, 963.
156. А. В. Белоцветов, ЖОХ, 1949, 19, 959.
157. Kauffler, Bräuer, Ber., 1907, 40, 3269.
158. Bell, J. Chem. Soc., 1933, 286.
159. В. Хартман, Дж. Байерс, Дж. Дикки, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 379; ср. ссылку 150.
160. Stenhouse, Groves, Ann., 1877, 189, 145.
161. Liebermann, Jacobson, Ann., 1822, 211, 36.
162. Fierz-David, Ischer, Helv., 21, 664.
163. Ajello, Sigillo, Gazz., 1939, 69, 65.
164. Hodgson, Habeshaw, J. Chem. Soc., 1942, 45.
165. Armstrong, Rossiter, Chem. News, 1891, 63, 295, 296.
166. Armstrong, Chem. News, 1896, 74, 301.
167. Morgan, Evens, J. Chem. Soc., 1919, 115, 1126.

168. Challenor, Ingold, J. Chem. Soc., 1923, 123, 2066.
169. Bell, J. Chem. Soc., 1932, 2732.
170. Friedländer, Symanski, Ber., 1892, 25, 2076.
171. Cohen, Cook, Girard, J. Chem. Soc., 1934, 653.
172. James, Woodcock, J. Chem. Soc., 1951, 3418.
173. Vesely, Jakeš, Bull. soc. chim., 1923, [iv] 33, 942.
174. Gaess, J. pr. Chem., [ii] 45, 614; 1892, 46, 160.
175. Ballo, Ber., 1870, 3, 288.
176. Martius, J. pr. Chem., 1867, [i] 102, 442.
177. Liebermann, Hammerschlag, Ber., 1876, 9, 333.
178. Zincke, Rathgen, Ber., 1886, 19, 2482.
179. Fuchs, Ber., 1875, 8, 625.
180. Fierz-David, Kunstliche organische Farbstoffe, Berlin (1926), p. 667.
181. Bender, Ber., 1889, 22, 993.
182. Conrad, Fischer, Ann., 1893, 273, 102.
183. Witt, Kaufmann, Ber., 1891, 24, 3157.
184. С. В. Богданов, ЖОХ, 1932, 2, 770.
185. С. В. Богданов, И. И. Левкоев, ЖОХ, 1934, 4, 1353.
186. König, Ber., 1890, 23, 806.
187. Pollak, Gebauer-Fulnegg, Blumenstock-Halward, Monatsh., 1928, 49, 187.
188. Schultz, Farbstofftabellen, 7th ed., Leipzig (1931), 1, 12.
189. Salkind, Ber., 1931, 64, 289.
190. Ullman, Consonno, Ber., 1902, 35, 2802.
191. Friedländer, Ber., 1899, 32, 3528.
192. Hodgson, Hathway, J. Chem. Soc., 1945, 453.
193. Charrier, Ferreri, Gazz., 1914, 44, 1, 165.
194. Hewitt, Auld, J. Chem. Soc., 1902, 81, 1202.
195. Hutchison, Smiles, J. Chem. Soc., 1914, 105, 1744.
196. Mundici, Gazz., 1909, 39, II, 123.
197. Hewitt, Mitchell, J. Chem. Soc., 1906, 89, 1167.
198. Wallach, Wichelhaus, Ber., 1870, 3, 846.
199. Schmidt, Ber., 1900, 33, 3244.
200. П. П. Шорыгин, А. В. Топчиев, ЖОХ, 1938, 8, 986.
201. Graebe, Drews, Ber., 1884, 17, 1170.
202. Graebe, Ann., 1904, 335, 139.
203. Hey, Lawton, J. Chem. Soc., 1940, 374.
204. Davis, Chem. News, 1896, 74, 302.
205. Gaess, J. pr. Chem., 1891, [ii] 43, 22.
206. B. I. O. S. Documents FD. 2243/49, Frames 3080—3083.
207. Onufrowicz, Ber., 1890, 23, 3355.
208. Vesely, Vojtěch, Collection Czechoslov., 1955, 20, 104.
209. Meldola, Hanes, J. Chem. Soc., 1894, 65, 834.
210. Rindl, J. Chem. Soc., 1913, 103, 1911.
211. Graebe, Oser, Ann., 1904, 335, 145.
212. Graebe, Ber., 1899, 32, 2876.
213. Diehl, Merz, Ber., 1878, 11, 1661.
214. Cowden, Kenyon, J. Chem. Soc., 1935, 1591.
215. Kehrman, Haberkant, Ber., 1898, 31, 2420.
216. Wacek, Löffler, Mikrochemie, 1935, 18, 277.
217. Kehrman, Steiner, Ber., 1900, 33, 3285.
218. Will, Ber., 1895, 28, 367.
219. van der Kam, Rec. trav. chim., 1926, 45, 564.
220. Staedel, Ann., 1883, 217, 153.
221. Meldola, Morgan, J. Chem. Soc., 1889, 55, 603.
222. Merz, Weith, Ber., 1882, 15, 2708.

223. Friedländer, Taussig, Ber., 1897, 30, 1456.
224. Gebauer-Fülneegg, Gluckmann, Monatsch., 1929, 53—54, 100.
225. Nietski, Ber., 1882, 15, 305.
226. Engel, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 2835.
227. И. И. Воронцов, Л. М. Иванова, ЖПХ, 1940, 13, 1470.
228. И. И. Воронцов, ЖОХ, 1947, 20, 464.
229. Foster, Keyworth, J. Soc. Chem. Ind., 1927, 46, 29Т.
230. Герм. пат. 26012 (1883) (Frdl., 1, 391).
231. Friedländer, Lucht, Ber., 1893, 26, 3031.
232. Cleve, Ber., 1891, 24, 3476.
233. Герм. пат. 237396 (1911) (Frdl., 10, 177).
234. В. В. Козлов, М. А. Шлосберг, ЖОХ, 1946, 16, 1291.
235. Герм. пат. 57910 (1891) (Frdl., 2, 252, 463).
236. Б. В. Попов, В. О. Лукашевич, авт. свид. 50976 (1937).
237. Герм. пат. 255724 (1912) (Frdl., 11, 217).
238. Gattermann, Schulze, Ber., 1897, 30, 54.
239. Н. Н. Ворожцов, П. В. Карлаш, Анил.-крас. пром., 1934, 4, 545.
240. Reverdin, Ber., 1894, 27, 3460.
241. Witt, Schneider, Ber., 1901, 34, 3178.
242. Erdmann, Ann., 1888, 247, 341.
243. Neville, Winther, Ber., 1880, 13, 1949.
244. Герм. заявка D. 1486 (1883) (Frdl., 1, 390).
245. Герм. пат. 46307 (1888) (Frdl., 2, 252).
246. Герм. пат. 109102 (1899) (Frdl., 5, 164).
247. Bucherer, J. pr. Chem. 1904, [iii] 69, 51; 70, 347.
248. В. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 999.
249. Leandri, C. A., 1950, 44, 1942.
250. Герм. пат. 97934 (1898) (Frdl., 5, 140).
251. Heller, Z. angew. Chem., 1928, 41, 176.
252. Fries, Kerkow, Ann., 1922, 427, 286.
253. Герм. пат. 77446 (1894) (Frdl., 4, 521).
254. Пат. США 1580714 (1926).
255. Герм. пат. 41934 (1887) (Frdl., 1, 398).
256. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I, pp. 285, 290.
257. Gattermann, Liebermann, Ann., 1912, 393, 211.
258. Erdmann, Ann., 275, 213; Erdmann, Suvern, Ann., 1893, 275, 304.
259. Герм. пат. 109102 (1899) (Frdl., 5, 164).
260. Герм. заявка L. 4327 (1887) (Frdl., 1, 392).
261. Англ. пат. 5692 (1882), 11318 (1887).
262. Lauterbach, Ber., 1881, 14, 2028, герм. пат. 10785 (1879), 20716, 22545 (1882) (Frdl., 1, 327, 330, 331).
263. Rhodes, Chemical Age (London), 1920, 4, 16.
264. Герм. пат. 74644 (1894) (Frdl., 3, 423).
265. Erdmann, Ann., 1888, 247, 321, 343, 345.
266. Герм. пат. 40571 (1885) (Frdl., 1, 393).
267. Karples, J. Soc. Chem. Ind., 1898, 17, 837.
268. Schultz, Ber., 1887, 20, 3162.
269. В. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 344.
270. Герм. пат. 430551 (1926) (Frdl., 15, 321).
271. Герм. пат. 74688 (1894) (Frdl., 3, 440).
272. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1896, 73, 54.
273. Пат. США 1913748 (1933).
274. И. И. Воронцов, П. Н. Соколова, ПОХ, 2, 399 (1936).

275. Пат. США 1934216 (1933).
276. С. В. Богданов, авт. свид. 47698 (1936).
277. С. В. Богданов, Н. Н. Карандашева, ЖОХ, 1946, 16, 1613.
278. В. I. O. S. Final Report 986, Pt. I, p. 259.
279. В. Н. Уфимцев, ЖПХ, 1945, 18, 214.
280. В. В. Козлов, А. Г. Кузнецова, ЖОХ, 1947, 17, 2244.
281. Holt, Mason, J. Chem. Soc., 1931, 377.
282. Герм. пат. 78603 (1894) (Frdl., 4, 535).
283. Герм. пат. 233934 (1911) (Frdl., 10, 184).
284. Morgan, Jones, J. Soc. Chem. Ind., 1923, 42, 97Т.
285. С. В. Богданов, И. И. Левкоев, В. В. Дурмашкина, Анил.-крас. пром., 1934, 4, 70.
286. С. В. Богданов, И. Б. Мигачева, ЖОХ, 1949, 19, 1490.
287. Герм. пат. 698318 (1940); С. А., 1941, 35, 6269.
288. Герм. пат. 694662 (1940); пат. США 2230791 (1941).
289. Kребсер, Vannotti, Helv., 1938, 21, 1221.
290. В. I. O. S. Documents FDX. 859, Frames 4232—4237.
291. Герм. пат. 29084 (1884) (Frdl., 1, 421).
292. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1889, 59, 141.
293. Герм. пат. 18027 (1881) (Frdl., 1, 364).
294. Schaeffer, Ann., 1869, 152, 296.
295. Green, J. Chem. Soc., 1889, 55, 37.
296. И. И. Воронцов, ЖХП, 1930, 7, 1287.
297. Hofmann, Biesalski, Ber., 1912, 45, 1397.
298. Armstrong, Graham, J. Chem. Soc., 1880, 39, 136.
299. Герм. пат. 134401 (1902) (Frdl., 6, 186).
300. Герм. пат. 26938 (1883) (Frdl., 1, 389).
301. Герм. пат. 53343 (1890) (Frdl., 2, 248).
302. В. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 532.
303. В. I. O. S. Final Report 986, Pt. II, pp. 387—390.
304. Kerr, J. Soc. Chem. Ind., 1933, 52, 336.
305. Bayer, Duisberg, Ber., 1887, 20, 1431.
306. Weinberg, Ber., 1887, 20, 2907.
307. Герм. пат. 42112 (1886) (Frdl., 1, 376).
308. А. И. Коган, ЖПХ, 1931, 4, 1060.
309. Герм. пат. 45221 (1888) (Frdl., 2, 246).
310. Герм. пат. 20760 (1881) (Frdl., 1, 419).
311. Anschütz, Ann., 1918, 415, 95.
312. Герм. пат. 18027 (1881) (Frdl., 1, 364).
313. Герм. пат. 33857 (1884) (Frdl., 1, 375).
314. Герм. пат. 26231 (1883), 30077 (1884) (Frdl., 1, 368, 371).
315. В. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 533—536.
316. В. I. O. S. Documents FX. 2537/46, Frames 16, 29.
317. Sureau, Roe, Bull. soc. chim., 1950, 1111.
318. Герм. пат. 68344 (1893) (Frdl., 3, 667).
319. Герм. пат. 32291 (1884) (Frdl., 1, 393).
320. Герм. пат. 94075 (1897) (Frdl., 4, 600).
321. Герм. пат. 38281 (1885) (Frdl., 1, 385).
322. Герм. пат. 27346 (1883) (Frdl., 1, 431).
323. Герм. заявка С. 4375 (1892) (Frdl., 4, 518).
324. Герм. пат. 147852 (1903) (Frdl., 7, 131).
325. Герм. пат. 79055 (1894) (Frdl., 4, 526).
326. Герм. заявка С. 5069 (1892) (Frdl., 4, 518).
327. Герм. пат. 64979 (1892), 71494 (1893) (Frdl., 3, 425, 423).
328. Bernthsen, Ber., 1889, 22, 3330.

329. Герм. пат. 55094 (1890) (Frđl., 2, 257).
330. Bucherer, Barsch, J. pr. Chem., 1925, [ii] 111, 313.
331. Герм. пат. 74744 (1894) (Frđl., 3, 435).
332. Герм. пат. 80888 (1895) (Frđl., 4, 523).
333. Bernthsen, Ber., 1890, 23, 3090.
334. Герм. пат. 115335 (1900) (Frđl., 6, 187).
335. Герм. пат. 117471 (1900) (Frđl., 6, 190).
336. Герм. пат. 70857 (1893) (Frđl., 3, 425).
337. Герм. пат. 82563 (1895) (Frđl., 4, 519).
338. Пат. США 2124070 (1938).
339. С. В. Богданов, ЖОХ, 1939, 9, 1145.
340. К. Д. Щербачев, ЖПХ, 1935, 8, 1216.
341. К. Д. Щербачев, авт. свид. 40986 (1935).
342. С. В. Богданов, ЖОХ, 1946, 16, 1535.
343. Pollak, Blumenstock-Halward, Monatsh., 1928, 49, 203.
344. Dressel, Kothe, Ber., 1894, 27, 1206; герм. пат. 77596, 1894 (Frđl., 4, 536).
345. Griess, Ber., 1880, 13, 1956.
346. Герм. пат. 3229 (1878), 33916 (1884) (Frđl., 1, 377, 383).
347. И. И. Воронцов, П. Н. Соколова, Анил.-крас. пром., 1934, 4, 17.
348. Пат. США 1880442 (1932).
349. Petitcolas, Josué, Bull. soc. chim., 1952, 89.
350. Hennion, Schmidle, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 2468.
351. F. I. A. T. Final Report 1016, pp. 19—24.
352. Герм. пат. 44070 (1888) (Frđl., 2, 246).
353. Герм. пат. 78569 (1894) (Frđl., 4, 538).
354. С. В. Богданов, И. Б. Мигачева, ЖОХ, 1951, 21, 1511.
355. Герм. пат. 77866 (1894) (Frđl., 4, 595).
356. Герм. пат. 65997 (1892) (Frđl., 3, 444).
357. И. И. Воронцов, ЖПХ, 1951, 24, 332.
358. Герм. пат. 35019 (1884) (Frđl., 1, 382).
359. Armstrong, Wynne, Chem. News, 1890, 61, 93.
360. Petitcolas, Develotte, Bull. soc. chim., 1950, 1104.
361. Blangey, Fierz-David, Ulrich, Bretscher, Helv., 1951, 34, 501.
362. Герм. пат. 10785 (1879) (Frđl., 1, 327).
363. Герм. пат. 77996 (1894) (Frđl., 4, 522).
364. Dressel, Kothe, Ber., 1894, 27, 2144.
365. Герм. пат. 79054 (1894), 80464 (1895) (Frđl., 4, 589, 605).
366. Герм. заявка К. 12732 (1895) (Frđl., 4, 580).
367. Герм. пат. 71495 (1893) (Frđl., 3, 423).
368. Герм. пат. 56058 (1891) (Frđl., 2, 260).
369. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 537—539.
370. А. А. Спрысков, Н. В. Апарьева, ЖОХ, 1952, 22, 1624.
371. Герм. пат. 78569 (1894) (Frđl., 4, 538).
372. Nietzki, Chem. Ztg., 1891, 15, 296.
373. Levinstein, Ber., 1883, 16, 462.
374. Limpach, Ber., 1883, 16, 726; герм. пат. 22038 (1882) (Frđl., 1, 387).
375. Neu, Ber., 1939, 72, 1511.
376. Reverdin, de la Harpe, Ber., 1892, 25, 1405.
377. Д. Н. Васкевич, ЖПХ, 1953, 26, 1213.
378. Schreiber, Kennedy, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 153.
379. Simonetta, Favini, C. A., 1955, 49, 6894.
380. Vertalier, Sannié, Bull. soc. chim., 1954, 234.
381. Latinák, Collection Czechoslov., 1955, 20, 1371.

382. Пат. США 2578967 (1951).
383. И. И. Воронцов, ЖПХ, 1948, 21, 1002.
384. James, Woodcock, J. Chem. Soc., 1953, 2089.
385. Н. Н. Карандашева, С. В. Богданов, ЖОХ, 1955, 25, 1152.
386. Герм. пат. 10785, 20716, 22545 (Frđl., 1, 327, 330, 331); Rhodes, Chemical Age (London), 1920, 4, 16.

ГЛАВА X

ДИ- И ПОЛИОКСИНАФТАЛИНЫ

Диоксинафталины

Известны все 10 изомерных диоксинафталинов. Гетеронуклеарные диоксинафталины получают сплавлением нафталиндисульфокислот или нафтолсульфокислот с щелочами (стр. 53—59). 1,2- и 1,4-Диоксинафталины могут быть получены восстановлением соответствующих нафтохинонов сернистой кислотой или гидросульфитом. 1,3-Изомер получить труднее, так как он неустойчив в щелочной среде. При сплавлении 1-нафтол-3-сульфокислоты со щелочью образуется некоторое количество 1,3-диоксинафталина (стр. 367), но он легко окисляется в *о*-толуиловую и уксусную кислоты. Поэтому его обычно получают циклизацией соответствующих производных бензольного ряда, например эфира фенилацетоуксусной кислоты.

Диоксинафталины получают также нагреванием диоксинафталинсульфокислот с разбавленной минеральной кислотой под давлением (при этом сульфогруппа элиминируется) или такой же обработкой аминаонафтолсульфокислот (аминогруппа замещается гидроксилом). Кроме того, они могут быть получены из аминаонафтолов бисульфитной реакцией (стр. 45—53).

Как правило, диоксинафталины трудно растворимы в холодной воде, легко растворимы в спиртах и эфире и почти не растворимы в бензоле, лигроине и других углеводородах. Они очень хорошо растворяются в водных растворах едких щелочей, но растворы быстро темнеют на воздухе вследствие образования хиноидных соединений. Диоксинафталины применяются в качестве азосоставляющих при получении азокрасителей. Из 1,5-диоксинафталина, имеющего наибольшее техническое значение, получают *о*-оксиназокрасители, которые после хромирования образуют на шерсти прочные черные окраски (стр. 111). При действии азотистой кислоты диоксинафталины нитрозируются. Соединения, в которых нитрозогруппа находится в орто-положении к оксигруппе, образуют ценные лаки с солями хрома и железа. При нагревании с раствором аммиака под давлением диоксинафталины превращаются сначала в аминаонафтолы, а затем в нафтилендиамины; при этом аминогруппа в β -положе-

ний замещается раньше, чем в α -положении. При реакции с аммиаком и бисульфитом, как правило, получают только аминаонафтолы (стр. 50).

Диоксинафталины могут быть идентифицированы в виде ацетилпроизводных (получаемых путем обработки хлористым ацетилом или кипячением с уксусным ангидридом), бензилпроизводных или метиловых эфиров (получаемых действием $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, а также превращением в аминаонафтолы или нафтилендиамины, сочетанием с диазотированными аминами, нитрозированием и по окраске с раствором хлорного железа.

1,2-Диоксинафталин, β -нафтогидрохинон (т. пл. 108°C), кристаллизуется из H_2SO_3 в виде моногидрата с т. пл. около 60°C. Трудно растворим в холодной воде. Был получен с очень плохим выходом окислением β -нафтола $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочном растворе¹ 207 при 0°C; лучше получать его восстановлением 1,2-нафтохинона гидросульфитом в водном растворе соды² при 30°C. Можно также восстанавливать 1,2-нафтохинон водным раствором H_2SO_3 ³ или HJ^3 . Кроме того, 1,2-диоксинафталин образуется при встряхивании 2-ацетокси-1-тетралона с раствором KOH в водном метиловом спирте в присутствии рассчитанного количества кислорода⁵; при нагревании 1-диазо-2-нафтола с разбавленной H_2SO_4 ⁶ и при нагревании 1-амино-2-нафтол-6,8-дисульфокислоты с водой выше 200°C⁷.

1,2-Диоксинафталин легко окисляется воздухом, FeCl_3 , PbO_2 и другими окислителями в 1,2-нафтохинон, но если окисление воздухом или H_2O_2 проводится в растворе KOH в водном метиловом спирте, то получается 3,4,3',4'-тетраокси-1,1'-динафтил⁵ 8, а при избытке воздуха в этих же условиях — 2-окси-1,4-нафтохинон⁵. При нагревании солей 1,2-диоксинафталина и щелочных металлов с CO_2 под давлением при 140°C образуется 3,4-диокси-2-нафтойная кислота. 1,2-Диоксинафталин сочетается с диазотированным анилином в положение 4. Диацетильное производное имеет т. пл. 109,5°C; диметиловый эфир — т. пл. 31°C, т. кип. 278—280°C.

1,3-Диоксинафталин, нафторезорцин (т. пл. 124°C), получен при нагревании 4-амино-2-нафтол-1-сульфокислоты⁹ с водой или очень разбавленной H_2SO_4 при 120°C; при продолжительном кипячении 4-амино-2-нафтола с разбавленными кислотами¹⁰; при кипячении 1,3-диокси-2-нафтойной кислоты с водой¹¹ (см. ниже); при нагревании 1,3-диоксинафталин-5-сульфокислоты¹², 1,3-диоксинафталин-7-сульфокислоты¹³ или 1,3-диоксинафталин-5,7-дисульфокислоты¹³ с 5%-ной H_2SO_4 при 235°C; при циклизации этилового эфира α -фенилацетоуксусной кислоты под действием концентрированной H_2SO_4 ¹⁴ (выход 35%)¹⁵. Хотя нафторезорцин легко окисляется в щелочной среде в *о*-толуиловую кислоту

(см. стр. 58), он был получен с удовлетворительным выходом при сплавлении 1-нафтол-3-сульфокислоты или нафталин-1,3-дисульфокислоты с едким кали при 240°C, лучше в присутствии гидросульфита натрия¹⁶. Он может быть также получен из О-ацетил- или О-п-толилсульфонилпроизводных 3-амино-1-нафтола путем превращения их в борфториды диазония и разложения их кипящей смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида; полученное диацетильное производное 1,3-диоксинафталина омыляют спиртовым раствором NaOH²¹⁰. Более удобен следующий способ²¹⁰:

1,3-Динитронафталин (5 г) гидрируют в присутствии никеля Ренея в уксусной кислоте (100 мл); реакция протекает бурно с выделением тепла. Твердый остаток никеля отделяют и фильтрат концентрируют в вакууме. Твердый остаток растворяют в воде; масло, которое при этом отделяется, кристаллизуется при прибавлении небольшого количества спирта. N,N'-диацетил-1,3-нафтилендиамин (т. пл. 264°C) получается с выходом 95%. Диацетильное производное (5 г) омыляют 1 н. серной кислотой (40 мл) в автоклаве при 160—180°C и горячий раствор обрабатывают углем, фильтруют и высаливают, доводя концентрацию соли до 15—20%; при этом нафторезорцин (2 г) вают, доводя концентрацию соли до 15—20%; при этом нафторезорцин (2 г) кристаллизуется в виде листочков. Из маточного раствора экстрагируют эфиром еще 0,5 г нафторезорцина. Продукт очищают кристаллизацией из бензола; т. пл. 122—123°C. Выход 60—70%, в расчете на 1,3-динитронафталин.

В сборнике «Синтезы органических препаратов» описан следующий способ¹⁷:

Этиловый эфир α-фенилацетилмалоновой кислоты (полученный из диэтилового эфира малоновой кислоты, магниевой стружки и специально приготовленного безводного этилового спирта путем прибавления фенилацетилхлорида, разбавленного эфиром) обрабатывают концентрированной H₂SO₄ (3 объема) и оставляют стоять около недели. Смесь выливают на лед и отфильтровывают этиловый эфир 1,3-диокси-2-нафтойной кислоты (выход неочищенного продукта 50—59%, считая на малоновый эфир). Эфир перекристаллизовывают из 70%-го этилового спирта и омыляют гидроокисью бария в водном диоксане. Бариевую соль обработкой H₂SO₄ превращают в 1,3-диокси-2-нафтойную кислоту (выход 90%), которую декарбонизируют кипячением с водой в атмосфере азота. Нафторезорцин выделяют высаливанием (выход, считая на диокси-2-нафтойную кислоту, 54—56%), очищают, обрабатывая небольшим количеством Na₂S₂O₄, и снова высаливают (потери при очистке 25%). 1,3-Диоксинафталин возгоняется при 120—130°C/0,0005 мм.

Нафторезорцин растворим в воде, этиловом спирте и эфире, но нерастворим в углеводородах. В щелочном растворе он окисляется воздухом в 2,4-ди- и 2,4,7-трибромпроизводные. При взаимодействии с HNO₂ легко превращается в 4- и 2,4-нитрозопроизводные, которые могут быть окислены H₂O₂ в щелочном растворе при температуре ниже 40°C в соответствующие нитросоединения¹⁸. С аммиаком при 140°C образует 3-амино-1-нафтол и 1,3-нафтилендиамин. Обработка 60%-ным раствором NaOH при 180°C приводит к получению о-толуиловой кислоты (см.

стр. 58). 1,3-Диоксинафталин легко сочетается с диазосоединениями, образуя моно- и дисазокрасители¹⁹. Он был использован как реактив на глюкуроновую кислоту, с которой образует окрашенный осадок²⁰. О,О'-Диацетильное производное имеет т. пл. 56°C; продукт присоединения 1,3,5-тринитробензола — т. пл. 174,5°C.

1,4-Диоксинафталин, α-нафтогидрохинон (т. пл. 195°C), получается восстановлением 1,4-нафтохинона следующим образом²¹:

1,4-Нафтохинон (технический, 55 г) размешивают с водой (350 мг) и прибавляют в один прием гидросульфит натрия (80 г). Смесь разбавляют горячей водой, объем ее доводят до 3 л, кипятят 15 мин с активированным углем и раствор фильтруют горячим. По охлаждении отфильтровывают нафтогидрохинон, промывают 1%-ным раствором Na₂S₂O₄ и сушат в вакуум-экскаторе, в темноте. Выход 40 г; т. пл. 193°C. Продукт можно перекристаллизовать из 40%-го водного этилового спирта в присутствии Na₂S₂O₄ или из уксусной кислоты.

Способ «И. Г.»²²:

1,4-Нафтохинон (100 кг) размешивают с бензолом (700 л) при 55°C и фильтруют раствор. Остаток промывают бензолом (два раза по 80 л) при 55°C, а затем водой (дважды по 400 л), содержащей гумектол* (анионоактивное вещество; 0,5 кг). Фильтрат и промывные растворы соединяют и обрабатывают гидросульфитом натрия (142 кг); восстановление заканчивается через 30 мин. 1,4-Диоксинафталин отфильтровывают при 20°C и промывают водой (2 раза по 400 л), содержащей небольшое количество Na₂S₂O₄ и гумектола. Выход 74%.

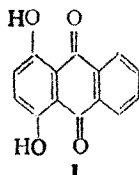
Полученную 60%-ную пасту применяют для производства 4-метокси-1-нафтола (т. пл. 120°C), который готовят путем обработки 1,4-диоксинафталина метанолом и HCl при комнатной температуре (выход 87%).

1,4-Нафтохинон можно также восстанавливать другими реагентами, например Sn—HCl²³ или SnCl₂—HCl в водной среде²⁴ или в этиловом спирте²⁵, или фенилгидразинем²⁶. Можно гидрировать 1,4-нафтохинон в метиловом спирте; электрохимическое восстановление приводит к образованию побочных продуктов²⁷. 1,4-Диоксинафталин с выходом 41% может быть получен окислением α-нафтола действием K₂S₂O₈ в водном NaOH²⁰⁷. О,О'-Диацетильное производное образуется при нагревании 1,4-диокси-2-нафтойной кислоты с уксусным ангидридом и ацетатом натрия^{24, 28}.

1,4-Диоксинафталин растворим в горячей воде, этиловом спирте, эфире и уксусной кислоте, но плохо растворим в углеводородах. В вакууме при 210°C он превращается в метаста-

* Гумектол является эгаллизатором для субстантивных красителей и смазочным в процессах отбели и отварки пряжи. Он получается из диэтил-бутиламида олеиновой кислоты путем присоединения элементов серной кислоты по двойной связи. Прим. ред.

бильную форму (т. пл. 99°C), существование которой объясняется кето-енольной таутомерией²⁹. 1,4-Диоксинафталин легко окисляется CrO_3 , FeCl_3 и другими окислителями в 1,4-нафтохинон. По реакции Бухерера (стр. 45—53), из него получается 4-амино-1-нафтол. С анилином в этиловом спирте при стоянии на воздухе он образует 2-фениламино-1,4-нафтохинон, а при нагревании — 4-фениламино-1-нафтол. Натриевая соль 1,4-диоксинафталина при взаимодействии с CO_2 под давлением при 170°C превращается в 1,4-диокси-2-нафтоиную кислоту. 1,4-Диоксинафталин конденсируется с малеиновым ангидридом в присутствии AlCl_3 и NaCl при 220°C с образованием хинизарина (I)³⁰ (т. пл. 202°C):



Аналогичные реакции идут с янтарным, фталевым и другими ангидридами, в том числе с ангидридами нафталин-1,2- и нафталин-2,3-дикарбоновых кислот. Диацетильное производное 1,4-диоксинафталина имеет т. пл. 30°C; дибензойльное производное — т. пл. 169°C; диметилловый эфир — т. пл. 87,5°C. Метастабильная кетоформа (см. выше) образует оксим (т. пл. 220°C) и фенилсемикарбазон (т. пл. 253°C).

1,5-Диоксинафталин, *азурол* (т. пл. 258°C; 265°C), имеет наибольшее техническое значение из всех диоксинафталинов. Его получают обработкой 1-нафтиламин-5-сульфокислоты 30—50%-ным NaOH под давлением при 290°C (выход до 60%)³¹, а также сплавлением 1-нафтол-5-сульфокислоты³² или нафталин-1,5-дисульфокислоты^{33, 34, 35} с едким кали* при 200°C и соответственно при 300°C, или с едким натром при 220—260°C³⁶. 1,5-Диоксинафталин может быть получен также из 5-амино-1-нафтола бисульфитной реакцией³⁷; из 1,5-диаминонафталина тем же способом он получается лишь в небольшом количестве, главным продуктом реакции в этом случае является 5-амино-1-нафтол³⁸ (см. стр. 50). Технический продукт может быть очищен следующим образом³⁹:

* Изучена кинетика реакции обмена сульфогруппы на оксигруппу в 1,5-, 2,6- и 2,7-нафтолсульфокислотах. Порядок реакции для 1,5-изомера равен 2, для 2,6- и 2,7-изомеров — 3. Энергии активации соответственно равны 44,7; 38,4 и 39,8 ккал. [С. М. Шейн, Н. Н. Ворожцов мл., Укр. хим. ж., 24, 644, 617 (1958)].—Прим. ред.

1,5-Диоксинафталин (технический; 30 г) замешивают с водой в густую пасту и кипятят с водой (3 л) и метиловым спиртом (200 мл) с обратным холодильником в продолжение 3 ч. Смесь насыщают SO_2 при 80°C, выдерживают при температуре ниже температуры кипения в течение часа и фильтруют горячей. Фильтрат собирают на раздробленный лед. 1,5-Диоксинафталин выпадает в виде почти бесцветных игол (т. пл. 258°C). Выход 15—20 г.

Способ получения 1,5-диоксинафталина, применявшийся на заводе «И. Г.» в Леверкузене⁴⁰.

Раствор NaOH (50%-ный; 4500 кг) упаривают до концентрации 72—75% и передают в стальной автоклав. При перемешивании и нагревании прибавляют в течение 1,5—2 ч сухую натриевую соль нафталин-1,5-дисульфокислоты (2700 кг, что соответствует 2085 кг 100%-ной). Автоклав закрывают и нагревают содержимое в течение 7—8 ч до 276°C (давлению при этом дают подняться до 17—18 ат). Реакция заканчивается после выдержки при указанной температуре в течение примерно 5 ч. Закачивают с помощью насоса воду (2000 л) и разбавленную реакционную массу медленно перекачивают в смесь равных частей H_2SO_4 (плотность 1,383 г/см³; 8100 кг) и горячей воды. Автоклав промывают горячей водой (2000 л), которую прибавляют к реакционной массе; массу перемешивают для удаления SO_2 и фильтруют при 50°C. Осадок отмывают от кислоты и сульфата водой (50 000 л). Выход 90%.

1,5-Диоксинафталин трудно растворим в воде, нерастворим в углеводородах, но легко растворяется в этиловом спирте, эфире и уксусной кислоте. Он бромруется в уксусной кислоте с образованием сначала 2,6-ди-, а затем до 2,4,6-трибромпроизводного^{39, 41}; диметилловый эфир его бромруется в четыреххлористом углероде до 4,8-дибромпроизводного, между тем как при большом избытке брома в уксусной кислоте происходит окисление продукта в 2,6-дибром-5-окси-1,4-нафтохинон⁴². Диметилловый эфир можно нитровать в уксусной кислоте, последовательно вводя нитрогруппы в положения 4, 8, 2 и 6. Свободный 1,5-диоксинафталин действием нитрата меди в уксусном ангидриде при 25—40°C был превращен в 2,6-динитропроизводное, а действием диацетилортоазотной кислоты $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{NOH}$

↓
в уксусном ангидриде при 0°C был получен 2,4,6,8-тетранитро-1,5-диоксинафталин⁴³. Концентрированной H_2SO_4 1,5-диоксинафталин сульфировается при 50—60°C, образуя 2- и 4-сульфокислоты 1,5-диоксинафталина; нитрозируется он в положение 2.

1,5-Диоксинафталин окисляется хромовой кислотой на холоду или PbO_2 в кипящем бензоле в юглол (5-окси-1,4-нафтохинон); при нагревании с раствором аммиака под давлением до температуры выше 200°C превращается в 1,5-диаминонафталин. Обработка 1,5-диоксинафталина HCN , ZnCl_2 и сухим HCl в эфире при 0°C с последующим разбавлением водой приводит к образованию 4,8-диокси-1-нафталальдегида; нагревание с KHSO_3 при 230°C дает 1,5-диоксинафталин-2,6-дикарбоновую кислоту. Сочетание с диазотированным анилином в щелочной среде или

в разбавленной кислоте происходит в положение 4; с избытком диазосоединения в щелочной среде образуется дисазокраситель. С диазотированными *о*- и *м*-аминобензойными кислотами и *п*-нитроанилином 1,5-диоксинафталин сочетается также в положение 4, а с диазотированными *о*-аминофенолом или 2-аминофенол-4-сульфокислотой — в положение 2^{121, 44}.

Диацетильное производное имеет т. пл. 161°C; дибензоильное производное — т. пл. 242,5°C; диметиловый эфир — т. пл. 184°C; диэтиловый эфир — т. пл. 130°C.

1,6-Диоксинафталин (т. пл. 137—138°C) получен сплавлением 2-нафтол-5-сульфокислоты с КОН при 260—270°C⁴⁵ или 1-нафтиламин-6-сульфокислоты с 50%-ным NaOH при 260°C (выход 17%)³¹, или нафталин-1,6-дисульфокислоты с 4—5 частями едкой щелочи⁴⁶ при 220—230°C; из 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты гидролизом водой под давлением при 150°C или заменой аминогруппы гидроксилом (с помощью бисульфитной реакции или через диазосоединение) и последующим кипячением с концентрированной минеральной кислотой⁴⁷; из 5-амино-2-нафтола бисульфитной реакцией при 105°C (20 ч; выход 55,7%)²⁶⁶. 1,6-Диоксинафталин наряду с другими продуктами получается при нагревании 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты с 60%-ным водным КОН под давлением при 240°C (выход 20%)¹⁵⁰.

На заводе «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ получения 1,6-диоксинафталина²²:

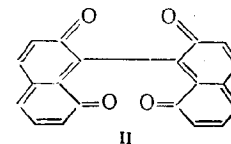
Нафталин-1,6-дисульфокислоту (натриевая соль; 1145 кг; количество, эквивалентное 275 кг NaNO₂) загружают в открытый котел с раствором NaOH (40%-ный; количество, эквивалентное 825 кг чешуированного NaOH) при 270—280°C. Во время загрузки температура повышается до 330°C. После того как прекратится выделение паров воды, плав выливают в течение 1,5—2 ч в смесь соляной кислоты (плотность 1,162 г/см³; 3300 л) и такого же объема воды. Горячую жидкость перемещивают для удаления SO₂ и фильтруют при 20°C. Продукт промывают насыщенным, а затем разбавленным в 2 раза раствором соли (по 1000 л каждого); выход 80%. Концентрацию определяют титрованием диазотированным *м*-нитроанилином в уксуснокислом растворе.

1,6-Диоксинафталин трудно растворим в этиловом спирте на холоду, легко растворяется в эфире и бензоле. Сочетается с одним моле диазотированного анилина в кислой среде в положение 4, а в пиридине с избытком диазосоединения образуются дис- и трисазосоединения⁴⁸. При действии HNO₂ превращается в 2-нитрозо-1,6-диоксинафталин с примесью некоторого количества 4-нитрозопроизводного. Диацетильное производное 1,6-диоксинафталина имеет т. пл. 73°C; дибензоильное производное — т. пл. 104°C; диметиловый эфир — т. пл. 61°C; диэтиловый эфир — т. пл. 83°C.

1,7-Диоксинафталин (т. пл. 181°C) образуется при кипячении 1,7-диокси-2-нафтойной кислоты с анилином⁴⁹; при гидролизе 4,6-диоксинафталин-2-сульфокислоты разбавленной соляной кислотой при 190°C (выход до 70%)⁵⁰; при сплавлении 2-нафтол-8-сульфокислоты с КОН при 250°C в открытом котле^{51, 52}. Проведение реакции в автоклаве с водным КОН или со смесью КОН и NaOH при 230—260°C приводит к повышению выхода (до 75%)⁵³, однако сплавление с NaOH в открытом котле по способу «И. Г.»²² также дает удовлетворительные результаты:

2-Нафтол-8-сульфокислоту (810 кг в пересчете на 100%-ную) загружают в раствор едкого натра (60%-ный; количество, эквивалентное 800 кг чешуированного NaOH) в открытом котле при 280°C. В течение 4 ч температуру повышают до 300°C, а затем до 320°C. Когда прекратится выделение паров воды (через 6—8 ч), продукт выделяют таким же способом, как 1,6-диоксинафталин (см. выше). Выход 80%.

1,7-Диоксинафталин легко растворим в этиловом спирте, эфире и бензоле. Реакции его мало изучены. Он легко окисляется бромом или PbO₂ в бензоле на холоду, причем образуется, по-видимому, 1,1'-динафтил-2,8,2',8'-дихинон (II)⁵²:



При сочетании 1,7-диоксинафталина с диазотированным анилином получается смесь моно- и дисазокрасителей. Диацетильное производное имеет т. пл. 108°C; диэтиловый эфир — т. пл. 67°C.

1,8-Диоксинафталин (т. пл. 144°C) — нестойкое, быстро темнеющее соединение. Он может быть получен по способу Эрмана⁵⁴, измененному следующим образом⁵⁵:

Сульфон 1-нафтол-8-сульфокислоты (см. стр. 336) (7 г) нагревают с КОН (50 г) и водой (10 мл) при 200—230°C на воздушной бане в чашке, покрытой асбестовой пластинкой. Образовавшийся плав прозрачен и почти бесцветен. По истечении 15—20 мин его переносят в смесь соляной кислоты (плотность 1,16 г/см³; 100 мл) и воды (600 мл), кипятят с углем и фильтруют. Продукт выделяется по охлаждению. Выход 2,5 г.

1,8-Диоксинафталин получен также нагреванием 1-нафтил-амин-8-сульфокислоты с разбавленным NaOH при 280—300°C под давлением (лучшие результаты были получены при очень быстром нагревании)³¹; сплавлением сультама этой кислоты с КОН⁵⁶; нагреванием 4,5-диоксинафталин-1-сульфокислоты с разбавленной H₂SO₄ при 150°C⁵⁷, а также нагреванием 4,5-диоксинафталин-1,3-дисульфокислоты с 20%-ной H₂SO₄ при 160°C⁵⁸.

Диметилловый эфир 1,8-диоксинафталина получен нагреванием 4,5-диметокси-2-нафтойной кислоты с медной бронзой, BaO и Ba(OH)₂ при 250°C/14 мм⁵⁸.

1,8-Диоксинафталин трудно растворим в горячей воде, легко растворяется в эфире и бензоле, может быть очищен перекристаллизацией из уксусной кислоты. Он сочетается с одним молекулом диазотированных анилина или сульфаниловой кислоты в слабодиссоциирующей среде в положение 4; с двумя молекулами диазотированного анилина в уксуснокислой среде в присутствии ацетата образуется 4,5-дизазосоединение. При действии HNO₂ образуется 4,5-дизазосоединение. При действии HNO₂ образует 2-нитрозопроизводное, при нагревании с раствором аммиака под давлением при 150—180°C превращается в 1,8-диаминонафталин. Диацетиловое производное имеет т. пл. 155°C; диметилловый эфир (получение см. выше) — т. пл. 160—161°C.

2,3-Диоксинафталин (т. пл. 159°C; 164°C) может быть получен ароматизацией 2,3-диокситетралина под действием закиси меди (при применении Se получается нафталин)²⁰⁸; из 3-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты нагреванием с 30%-ной H₂SO₄ при 180°C⁶⁰; из 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты сплавлением с NaOH при 300—320°C⁶¹; из 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты нагреванием с водной H₂SO₄ под давлением при 200°C⁶¹, или при 180—190°C^{60, 62—64}, или при 150—160°C⁶⁵, а также сплавлением с NaOH при 300—320°C⁶¹ (см. стр. 55) или просто нагреванием натриевой соли при 230—240°C⁶¹.

По способу фирмы «И. Г.» 2,3-диоксинафталин получают следующим образом⁶⁶:

2,3-Диоксинафталин-6-сульфокислоту (калиевая соль, 3257 г) нагревают с H₂SO₄ (плотность 1,842 г/см³; 6 кг) и водой (25 л) при 170°C (давление 5 ат) в освинцованном автоклаве в течение 15 ч. Реакционную массу охлаждают при перемешивании и фильтруют на керамическом нутч-филтре. Осадок дают при перемешивании и фильтруют на активированным углем (50—70 г), затем нагревают с водой (25—30 л) и активированным углем (50—70 г), затем фильтруют горячий раствор и фильтрат медленно охлаждают при перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывают, отмывают от минеральной кислоты разбавленным раствором ацетата натрия, затем небольшим количеством воды, отсасывают по возможности досуха и сушат при 40—50°C. Выход не указан.

2,3-Диоксинафталин почти не растворим в холодной воде, но легко растворяется в этиловом спирте, эфире и уксусной кислоте. Осторожным хлорированием или бромированием (в уксусной кислоте) он может быть превращен в 1,4-дигалоид-производное. С раствором аммиака при 140°C он образует 3-амино-2-нафтол, при 240°C — 2,3-диаминонафталин, с анилином в присутствии воды при 200°C — N,N'-дифенил-2,3-диаминонафталин.

С диазотированными анилином, сульфаниловой и нафтионовой кислотами он сочетается в слабодиссоциирующей среде в положение 1;

при сочетании с двумя молекулами диазотированной сульфаниловой кислоты в щелочной среде образуется 1,4-дизазокраситель⁶⁷.

Диацетиловое производное 2,3-диоксинафталина имеет т. пл. 104°C; дибензоильное производное — т. пл. 151°C; монометилловый эфир — т. пл. 108°C; диметилловый эфир — т. пл. 116,5°C; диэтиловый эфир — т. пл. 97°C; продукт присоединения тетра-хлорфталевого ангидрида — т. пл. 227—228°C.

2,6-Диоксинафталин (т. пл. 222°C) получается из 6-амино-2-нафтола бисульфитной реакцией⁶⁸ или диазотированием и кипячением диазосоединения с разбавленной кислотой⁶⁹; из 6-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты кипячением диазосоединения с водной H₂SO₄ с последующим отщеплением сульфогруппы действием Na/Hg⁷⁰; восстановлением 2,6-нафтохинона разбавленной иодистоводородной кислотой⁷¹; сплавлением нафталин-2,6-дисульфокислоты с KOH⁵¹ или сплавлением 2-нафтол-6-сульфокислоты с KOH при 320—350°C^{51, 71—73}.

На заводе «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ получения 2,6-диоксинафталина⁷⁴:

2-Нафтол-6-сульфокислоту (натриевая соль; около 50 кг; количество, эквивалентное 11,9 кг NaNO₂) хорошо перемешивают с KOH (молотый, 90%-ный; 75 кг) в холодном плавильном котле. Затем содержимое нагревают при 295°C в течение примерно 6 ч до прекращения выделения паров воды. Плавку дают остыть и очень осторожно прибавляют теплую воду (300 л). Раствор выливают в смесь равных объемов концентрированной соляной кислоты и воды; туда же сливают горячую воду после промывки плавильного котла. Раствор (1000 л) перемешивают для удаления SO₂, добавляют NaCl до концентрации, близкой к насыщению, охлаждают до 20°C и фильтруют. Пасту промывают полунасыщенным раствором NaCl, а затем небольшим количеством воды и сушат в вакууме при 90°C. Выход 70—75%; т. пл. 209°C.

Технический продукт может быть очищен превращением в диацетиловое производное и гидролизом последнего разбавленной щелочью в атмосфере азота⁷⁵.

2,6-Диоксинафталин легко растворяется в горячей воде, этиловом спирте, эфире и уксусной кислоте; трудно растворим (1,08 г/л) в воде при 14°C. Окисляется в 2,6-(амфи)-нафтохинон двуокисью свинца в кипящем бензоле и окисью серебра в эфире; при окислении FeCl₃ получается тетраоксидинафтил. При хлорировании или бромировании в уксусной кислоте превращается в 1,5-дихлор-2,6-диоксинафталин (кристаллизуется из уксусной кислоты с 2 молекулами растворителя, т. пл. 223,5°C; диацетиловое производное, т. пл. 179°C) или в 1,5-дибром-2,6-диоксинафталин (т. пл. 223°C; диметилловый эфир — т. пл. 257°C). Нитрованием 2,6-диметоксинафталина были получены 1-нитро-2,6-диметоксинафталин (т. пл. 189°C) и 1,5-динитро-2,6-диметоксинафталин (т. пл. 265°C).

При нагревании с раствором аммиака и NH_4Cl при 200—250°C 2,6-диоксинафталин превращается в 2,6-диаминонафталин; тот же продукт можно получить при 140°C по реакции Бухерера (стр. 45—53). В разбавленных кислотах 2,6-диоксинафталин сочетается с диазотированным анилином в положение 1; в щелочной среде образуется 1,5-дизазокраситель.

Диацетильное производное 2,6-диоксинафталина имеет т. пл. 175°C; дибензоильное производное — т. пл. 215°C; диметилэфир — т. пл. 150°C; диэтиловый эфир — т. пл. 162°C; продукт присоединения тетрахлорфталевого ангидрида — т. пл. 235°C.

2,7-Диоксинафталин (т. пл. 194°C) получается из 2-нафтол-7-сульфокислоты сплавлением с NaOH и небольшим количеством воды при 310°C⁷⁶ или непосредственно из нафталин-2,7-дисульфокислоты сплавлением с KOH при 280—300°C^{77,78} или при 250°C в течение 4 ч (выход 44—49%)⁷⁹, а также с NaOH при 290—300°C^{80,81}, лучше в атмосфере водорода⁸⁰.

На заводе «И. Г.» в Леверкузене применяли следующий способ получения 2,7-диоксинафталина⁷⁴:

Нафталин-2,7-дисульфокислоту (сухую, молотую; около 71 кг; количество, эквивалентное 11 кг NaNO_2) смешивают с твердым NaOH (40 кг) и полученную смесь размещивают в холодном плавильном котле в течение 1 ч. Нагревают до 275°C и выдерживают при этой температуре в течение 4—5 ч до прекращения выделения паров воды. Плавку дают остыть и очень осторожно прибавляют теплую воду (3000 л). Выделение и сушку производят так же, как при получении 2,6-диоксинафталина (см. выше). Выход 75—80%.

2,7-Диоксинафталин легко растворим в кипящей воде, этиловом спирте и эфире, хорошо растворяется в бензоле, почти нерастворим в сероуглероде и петролейном эфире. Он сочетается с одним молекул диазотированного анилина и других ариламинов с образованием 1-арилазопроизводных, а с двумя молекулами диазотированного *p*-нитроанилина или сульфаниловой кислоты в присутствии едкой щелочи образует 1,8-дизазосоединение. При хлорировании в уксусной кислоте на холоду образуется 1,8-дихлорпроизводное (т. пл. 192°C) наряду с другим соединением — вероятно, 1,1,8-трихлор-7-окси-2(1H)-нафталином (т. пл. 182—183°C)²⁰⁵. При бромировании в уксусной кислоте образуются по мере увеличения количества брома 3-, 3,6- и 1,3,6-бромпроизводные. Действием H_2SO_4 при 100°C 2,7-диоксинафталин превращается в дисульфокислоту, по-видимому, 3,6-изомер. При нитрозировании получается 1-нитрозопроизводное, при нитровании на холоду в смеси CH_3COOH и H_2SO_4 — 1,8-динитропроизводное. Реакция Бухерера приводит к образованию 7-аминопроизводного. Реакция Бухерера приводит к образованию 7-амино-2-нафтола и 2,7-диаминонафталина. 2,7-Диаминонафталин был

получен также при нагревании 2,7-диоксинафталина с NH_3 и NH_4Cl или с $\text{NH}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ при температуре около 250°C. *N,N'*-Дифенил-2,7-диаминонафталин получается при нагревании 2,7-диоксинафталина с анилином в присутствии иода или солянокислого анилина.

Диацетильное производное имеет т. пл. 136°C; дибензоильное производное — т. пл. 139°C; диметилэфир — т. пл. 138°C; диэтиловый эфир — т. пл. 104°C.

Полиоксинафталины

Из 14 возможных триоксинафталинов описано только 8 изомеров. Они не имеют технического значения; по свойствам они похожи на диоксинафталины, но еще легче окисляются в соответствующие нафтохиноны. Их получают восстановлением оксинафтохинонов, нитрозированием диоксинафталинов с последующим восстановлением полученных нитрозосоединений и гидролизом аминогруппы, а также методами, аналогичными применяемым для получения диоксинафталинов.

1,2,3-Триоксинафталин разлагается выше 250°C; получается восстановлением 1,2,3,4-тетраоксинафталина или 2,3-диокси-1,4-нафтохинона цинком и кислотой⁸²; в щелочном растворе в присутствии воздуха он окисляется в 3-окси-1,2-нафтохинон. Триацетильное производное имеет т. пл. 250—255°C.

1,2,4-Триоксинафталин (т. пл. 154°C) получен восстановлением 2-окси-1,4-нафтохинона, например $\text{Zn}-\text{HCl}$ ⁸³. Возможно, он образуется при нагревании 2,4-диамино-1-нафтола с разбавленной соляной кислотой при 180°C⁸⁴. Удобно получать его из 1,2- или 1,4-нафтохинона по реакции Тиле, т. е. обработкой уксусным ангидридом и концентрированной H_2SO_4 при 30—40°C или уксусной кислотой и ZnCl_2 при 50—60°C^{85,86}, из 1,4-нафтохинона — также обработкой уксусным ангидридом и HClO_4 при комнатной температуре (количественный выход)⁸⁷; образовавшийся 1,2,4-триацетоксинафталин (т. пл. 135°C) омыляют спиртовым раствором HCl в токе CO_2 . Триацетильное производное получено также из 4-хлор-1,2-нафтохинона действием цинковой пыли в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия⁸⁸ (выход 60%).

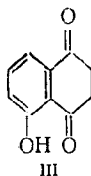
1,2,6-Триоксинафталин (т. пл. 188°C) получен восстановлением 6-окси-1,2-нафтохинона сернистой кислотой⁸¹. Триацетильное производное имеет т. пл. 262°C; триметилэфир — т. пл. 55°C.

1,2,7-Триоксинафталин (т. пл. 197°C) получен таким же способом из 7-окси-1,2-нафтохинона^{81,89} (выход 79,5%). Триаце-

тильное производное имеет т. пл. 181—182 °С; триметилловый эфир — т. пл. 38,5—39,5 °С.

1,3,6-Триоксинафталин (т. пл. 95 °С) получается сплавлением 1,6-диоксинафталин-3-сульфокислоты с большим избытком NaOH при 250 °С (3 ч)⁹⁰. Триацетильное производное имеет т. пл. 113 °С.

1,4,5-Триоксинафталин, α -гидроюглон (т. пл. 148 °С; 168—170 °С) выделен вместе с β -гидроюглоном (см. ниже) из скорлупы незрелых грецких орехов (отношение α : β = 5 : 1)⁹¹. Возможно, однако, что оба соединения образуются из юглона в процессе их выделения^{92, 93}. Имеются указания, что 1,4,5-триоксинафталин встречается в природе в виде 5-глюкозида²⁰⁹. Он может быть получен из юглона (5-окси-1,4-нафтохинона) восстановлением SnCl_2 ⁹¹ или Zn и кислотой в эфире⁹⁴. Это очень едкое вещество с токсическими свойствами. Хлорным железом, или бромной водой, или воздухом в щелочном растворе окисляется в юглон. При нагревании 1,4,5-триоксинафталина выше температуры плавления получается смесь, содержащая около 75% β -гидроюглона (III)



образующегося в результате кето-енольной таутомерии (стр. 457). Триацетат α -гидроюглона имеет т. пл. 129—130 °С; трибензоат — т. пл. 228—229 °С.

1,4,6-Триоксинафталин (т. пл. 138—140 °С) получается⁴⁸ восстановлением 6-окси-1,4-нафтохинона $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$. Триацетильное производное имеет т. пл. 95 °С. Триметилловый эфир (т. кип. 140—141 °С/0,2 мм; пикрат — т. пл. 148—149 °С) был получен гидрированием 6-метокси-1,4-нафтохинона⁹⁵ и последующим метилированием диоксисоединения.

1,6,7-Триоксинафталин (т. пл. 175 °С) получен нагреванием 1,6,7-триоксинафталин-3-сульфокислоты с разбавленной H_2SO_4 при 175—180 °С⁹⁶; он сочетается с диазотированной сульфаниловой кислотой в слабокислой среде в положение 4. Триацетильное производное имеет т. пл. 144 °С; триметилловый эфир — т. пл. 128 °С.

1,2,3,4-Тетраоксинафталин, лейкоизонафтазарин (т. пл. 225 °С), получается⁸² восстановлением изонафтазарина (2,3-ди-

окси-1,4-нафтохинона) цинком в разбавленной H_2SO_4 или водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ⁹⁷. Окисляется воздухом в щелочном растворе в изонафтазарин; восстанавливается цинком и кислотой в 1,2,3-триоксинафталин. Тетраацетильное производное имеет т. пл. 220 °С.

1,2,4,5-Тетраоксинафталин. Тетраацетильное производное (т. пл. 174 °С) получено восстановительным ацелированием 2,5-диацетокси-1,4-нафтохинона⁹⁸.

1,2,4,6-Тетраоксинафталин. Тетраацетильное производное (т. пл. 184—185 °С) образуется при обработке 6-окси-1,2-нафтохинона уксусным ангидридом и концентрированной H_2SO_4 ⁹⁹, а также при восстановлении 2,6-диокси-1,4-нафтохинона цинковой пылью в смеси уксусной кислоты и пиридина¹⁰⁰ (см. также следующий изомер).

1,2,4,7-Тетраоксинафталин. Тетраацетильное производное (т. пл. 140—141 °С) получается при обработке уксусным ангидридом и концентрированной H_2SO_4 7-окси-1,2-нафтохинона⁹⁹. 1,2,4,7-Тетраоксинафталин образуется с выходом 8% наряду с большим количеством 1,2,4,6-изомера, если 6-окси-1,4-нафтохинон оставить на 5 дней в уксусном ангидриде в присутствии небольшого количества концентрированной H_2SO_4 ¹⁰⁰.

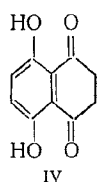
1,2,4,8-Тетраоксинафталин (т. пл. 224 °С, не чистый) получен из 2,3,6-трибром-5-окси-1,4-нафтохинона нагреванием с водно-спиртовым NaOH (при этом бром в положении 3 замещается на гидроксил) с последующим восстановлением¹⁰¹, цинковой пылью в NaOH при 100 °С. Он был описан сначала как 1,4,5,8-изомер, но позднее строение соединения было уточнено¹⁰².

1,2,5,8-Тетраоксинафталин (т. пл. 180 °С, разл.) получен восстановлением 5,6-диокси-1,4-нафтохинона $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹⁰³.

1,3,4,5-Тетраоксинафталин. Тетраацетильное производное (т. пл. 168 °С) получается восстановительным ацелированием 3,5-диацетокси-1,4-нафтохинона⁹⁸.

1,4,5,8-Тетраоксинафталин, лейконафтазарин (т. пл. 190 °С), легко окисляется воздухом в щелочном растворе или хлорным железом в нафтазарин (5,8-диокси-1,4-нафтохинон, см. ниже). Его таутомерной формой является 5,8-диокси-2,3-дигидро-1,4-нафтохинон (см. ниже), с которым его раньше путали и из которого его можно получить путем обработки пиперидином³⁰. Лейконафтазарин обычно получают восстановлением нафтазарина цинком в разбавленной H_2SO_4 в инертной атмосфере^{30, 104}. 5,8-Диацетильное производное, получаемое из диацетата нафтазарина восстановлением $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в водной уксусной кислоте³⁰ или $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹⁰⁵, имеет т. пл. 241—243 °С^{30, 105} (249—250 °С)¹⁰⁶, тетраацетильное производное — т. пл. 277—279 °С; тетраметилловый эфир — т. пл. около 170 °С.

5,8-Диокси-2,3-дигидро-1,4-нафтохинон, дигидронафтазарин (т. пл. 154 °С)



IV

получается восстановлением 5,8-диокси-1,4-нафтохинона $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ^{107, 108}; нагреванием 1,4,5,8-тетраоксинафталина с HCl в этиловом спирте в отсутствие воздуха³⁰; конденсацией гидрохинона с янтарным ангидридом в присутствии AlCl_3 ³⁰. Дигидронафтазарин окисляется в нафтазарин воздухом в щелочном растворе или $\text{FeCl}_3\text{—HCl}$ в этиловом спирте при нагревании. Образует моно- и бис-семикарбазоны.

1,2,4,5,8-Пентаоксинафталин. Его пентаацетильное производное (т. пл. 179 °С) образуется, если диацетат нафтазарина (стр. 460) оставить на 10 дней с уксусным ангидридом и концентрированной серной кислотой¹⁰³.

1,2,3,4,5,8-Гексаоксинафталин. Гексаацетильное производное (т. пл. 212 °С) получается из 2,3,5,8-тетраокси-1,4-нафтохинона восстановительным ацелированием²¹¹.

Аминодиоксинафталины

3-Амино-1,2-диоксинафталин (т. пл. 164 °С, разл.) получается из 3-нитро-1,2-диоксинафталина^{109, 110} или из 3-нитро-1,2-нафтохинона¹¹¹ восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$. N-Ацетильное производное разлагается при 170 °С; триацетильное производное — выше 200 °С.

4-Амино-1,2-диоксинафталин получается из 2-окси-1,4-нафтохинон-4-имина восстановлением Sn—HCl ^{112, 113}. N-Ацетильное производное имеет т. пл. 187 °С (с разл.); триацетильное производное — т. пл. 195 °С.

4-Амино-1,3-диоксинафталин (т. пл. 162 °С) получается из 4-бензолазо-1,3-диоксинафталина¹¹⁴, 2-окси-1,4-нафтохинон-1-оксима^{115, 116} или 2-амино-1,4-нафтохинон-1-оксима¹¹⁷ восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$. Триацетильное производное имеет т. пл. 155—156 °С.

2-Амино-1,4-диоксинафталин образуется при восстановлении 2-амино-1,4-нафтохинона $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹¹³. Триацетильное производное плавится при 224—225 °С¹¹⁸ (260 °С)¹¹³.

5-Амино-1,4-диоксинафталин получается нагреванием 5-нитро-1,4-нафтохинон-4-оксима с Sn—HCl при 100 °С^{119, 120}. Триацетильное производное имеет т. пл. 165 °С.

2-Амино-1,5-диоксинафталин получается из 1,5-диоксинафталина восстановлением его 2-нитропроизводного $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁴⁴ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹²³, или восстановлением его 2-арилазопроизводных

тем или другим восстановителем⁴⁴. N-Бензоильное производное плавится при 213 °С.

4-Амино-1,5-диоксинафталин получен сочетанием 1,5-диоксинафталина с диазотированным анилином и восстановлением образовавшегося азосоединения $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁴⁴ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹¹⁶. N-Бензоильное производное имеет т. пл. 233 °С. Диметилвый эфир (т. пл. 160 °С; N-ацетильное производное — т. пл. 186 °С) получается нитрованием 1,5-диметоксинафталина и восстановлением полученного продукта Sn—HCl ⁴³.

2-Амино-1,6-диоксинафталин получается из 1,6-диоксинафталина нитрозированием и восстановлением 2-нитрозосоединения $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁴⁸. Действием уксусного ангидрида, уксусной кислоты и Zn получается N-ацетильное производное (т. пл. 150 °С)⁴⁸.

4-Амино-1,6-диоксинафталин получается нитрозированием 1,6-диоксинафталина и восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ образовавшегося 4-нитрозосоединения [4-нитрозосоединение получается в меньшем количестве, чем образующийся одновременно с ним 2-изомер (см. выше)]⁴⁸.

2-Амино-1,8-диоксинафталин получается нитрозированием 1,8-диоксинафталина и восстановлением 2-нитрозосоединения в водном растворе NaOH гидросульфитом при 50—60 °С¹²². N-Бензоильное производное плавится при 201 °С.

4-Амино-1,8-диоксинафталин получен из юглона (5-окси-1,4-нафтохинона) через 1-оксим с последующим восстановлением последнего $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в горячем растворе NaOH ¹²³.

N-Бензоильное производное плавится при 247 °С.

1-Амино-2,3-диоксинафталин получен восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ азокрасителя из сульфаниловой кислоты и 2,3-диоксинафталина⁶⁷.

1-Амино-2,6-диоксинафталин получен из 2,6-диоксинафталина сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азосоединения $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ в этиловом спирте¹²⁴. Диметилвый эфир (т. пл. 104 °С) получен нитрованием 2,6-диметоксинафталина в этиловом спирте или уксусной кислоте и восстановлением 1-нитропроизводного SnCl_2 и HCl в этиловом спирте^{121, 81}.

1-Амино-2,7-диоксинафталин получается из 2,7-диоксинафталина нитрозированием и восстановлением 1-нитропроизводного $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ^{125, 126} или, лучше, щелочным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (выход 72,5%)⁸⁹, а также сочетанием с диазотированным анилином и последующим восстановлением образовавшегося азокрасителя⁹⁹. Диметилвый эфир (т. пл. 83 °С, N-ацетильное производное — т. пл. 180 °С; N-бензоильное производное — т. пл. 182 °С) получается нитрованием 2,7-диметоксинафталина в уксусной кислоте и восстановлением нитросоединения $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ в этиловом спирте^{127, 81}.

Диаминодиоксинафталины

3,4-Диамино-1,2-диоксинафталин получен из 3-амино-1,2-диоксинафталина сочетанием с диазотированным анилином в разбавленной соляной кислоте и восстановлением азосоединения $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹¹⁰.

2,4-Диамино-1,3-диоксинафталин получается восстановлением 2-амино-3-окси-1,4-нафтохинон-4-оксима $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹²⁸.

2,3-Диамино-1,4-диоксинафталин. N,N-Диацетильное производное (т. пл. 255°C, разл.) получено из 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона следующим рядом реакций: а) замещение одного атома хлора на аминогруппу действием сухого аммиака в нитробензоле; б) ацетилирование аминогруппы; в) замена второго атома хлора аминогруппой так же, как в стадии а); г) восстановление хинона $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и д) ацетилирование второй аминогруппы^{65, 129}.

4,8-Диамино-1,5-диоксинафталин. Диметилловый эфир (т. пл. 180°C; N,N-диацетильное производное — т. пл. 304°C) получается нитрованием 1,5-диметоксинафталина в кипящей CH_3COOH и восстановлением динитросоединения Sn—HCl ⁴³.

2,4-Диамино-1,8-диоксинафталин получается из 1,8-диоксинафталина нитрованием, омылением ацетильных групп КОН в метиловом спирте и восстановлением динитросоединения Sn—HCl ¹³⁰. Тетрабензоильное производное имеет т. пл. 257—258°C (с разл.).

4,5-Диамино-1,8-диоксинафталин получается сочетанием 1,8-диоксинафталина с двумя молями диазотированного анилина в присутствии ацетата и восстановлением полученного красителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в водном растворе NaOH ¹²² или из 1,8-метилendioксинафталина (получается кипячением 1,8-диоксинафталина с метилсульфатом и NaOH в водном ацетоне) нитрованием в CH_3COOH на холоду (при этом образуются 2 изомера), гидролизом 4,5-динитро-1,8-метилendioксинафталина разбавленным NaOH и восстановлением Sn—HCl ¹³⁰. Тетрабензоильное производное имеет т. пл. 255—256°C (с разл.).

1,4-Диамино-2,3-диоксинафталин получается сочетанием 2,3-диоксинафталина с диазотированной сульфаниловой кислотой (2 моль) в щелочном растворе и восстановлением красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁶⁷.

1,5-Диамино-2,6-диоксинафталин. Диметилловый эфир (т. пл. 192°C) получается нитрованием 2,6-диметоксинафталина и восстановлением динитросоединения $\text{Zn—CH}_3\text{COOH}$ ¹²¹ или $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ в этиловом спирте⁸¹.

1,8-Диамино-2,7-диоксинафталин получается из 2,7-диоксинафталина сочетанием с диазотированным амином (2 моль) и восстановлением полученного красителя¹³¹. Диметилловый эфир

(т. пл. 115°C) получается нитрованием 2,7-диметоксинафталина и восстановлением полученного продукта $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ в этиловом спирте^{127, 81}.

Ди- и триоксинафталинсульфокислоты, аминодиоксинафталинсульфокислоты

Известные диоксинафталинсульфокислоты приведены в табл. 20 и 21. Три известные триоксинафталинсульфокислоты (табл. 22) получают щелочным плавлением (метод I, см. ниже). Методы получения диоксинафталинсульфокислот более разнообразны (получение аминодиоксинафталинсульфокислот см. табл. 23).

Диоксинафталинсульфокислоты и их натриевые и калиевые соли хорошо растворимы в воде; в щелочных растворах они, как правило, обнаруживают флуоресценцию; с FeCl_3 дают зеленое (а иногда синее или фиолетовое) окрашивание. Количественно их определяют так же, как нафтолсульфокислоты, методом сочетания (см. стр. 111); не сочетается лишь 1,2-диоксинафталин-4-сульфокислота. При нагревании с разбавленными минеральными кислотами под давлением диоксинафталинсульфокислоты обычно подвергаются гидролизу и превращаются в соответствующие диоксинафталины.

Методы получения диоксинафталинсульфокислот:

I. Сплавление со щелочами: а) нафтолди- или нафтолтрисульфокислот с замещением одной сульфогруппы на оксигруппу (о правилах Фридлендера, характеризующих сравнительную легкость замещения этих групп, см. стр. 56); б) α -нафтиламинди-, α -нафтиламинтрисульфокислот или их сульфамов с замещением аминогруппы и одной из сульфогрупп оксигруппами (замещение сульфогруппы следует правилам Фридлендера; аминогруппа значительно легче замещается при наличии сульфогруппы в положении 3, 4 или 5); в) нафталинтри- или нафталинтетрасульфокислот (сульфогруппа в α -положении замещается в первую очередь).

Аминогруппа в β -нафтиламинсульфокислотах устойчива в условиях щелочного плавления, но она может быть замещена другими методами (см. методы II и III). 1,3-Диоксинафталинсульфокислоты, вследствие их нестойкости в щелочной среде, нелегко получить сплавлением со щелочами; обычно при этом получают окситолуидовые кислоты (стр. 58).

При сплавлении 4-хлорнафталин-1,7-дисульфокислоты с NaOH при 210—220°C атом хлора и сульфогруппа в положении 7 замещаются на гидроксилы и образуется 4,7-диоксинафталин-1-сульфокислота. Таким образом, результат получается такой же, как при щелочном плавлении соответствующей нафтолдисульфокислоты, которая действительно может образоваться в качестве промежуточного продукта. Сульфогруппа в пара-положении к оксигруппе или к атому хлора особенно устойчива к гидролизу (см. стр. 56). При сплавлении со щелочами нафтольных кислот элиминируется карбоксильная группа (см. 1,7-диоксинафталин-4-сульфокислота).

II. Гидролиз аминафтолсульфокислот водой, или разбавленной минеральной кислотой, или щелочью под давлением при высокой температуре.

При этом могут быть замещены на оксигруппы обе аминогруппы диамино-нафталинсульфокислот (ср. метод VII).

III. Бисульфитная реакция. Диоксинафталинсульфокислоты могут быть получены из аминонафтолсульфокислот бисульфитной реакцией (стр. 45—53).

IV. Замена аминогруппы аминонафтолсульфокислоты на оксигруппу через диазосоединение. Обычно для этого диазосоединения нагревают с водной серной кислотой; 1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислота количественно превращается в 1,2-диоксинафталин-4-сульфокислоту на солнечном свете.

V. 1,2-Диоксинафталинсульфокислоты обычно получают восстановлением 1,2-нафтохинонсульфокислот сернистой кислотой или по методу Физе-ра — восстановлением водных растворов их солей гидросульфитом натрия в присутствии небольшого количества соды.

VI. 1,2-Нафтохинон при нагревании с раствором бисульфита натрия восстанавливается и сульфировается в 1,2-диоксинафталин-4-сульфокислоту (ср. реакцию Пириа, стр. 245).

VII. Диоксинафталиндисульфокислоты при нагревании с разбавленными минеральными кислотами (или даже с водой) при высокой температуре под давлением могут отщеплять одну из сульфогрупп; при этом сульфогруппа легче элиминируется из α -положения. Так, 1,3-диоксинафталин-5,7-дисульфокислота при нагревании с 5%-ной H_2SO_4 при 210 °C теряет сульфогруппу в положении 5. Реакция может сопровождаться заменой аминогруппы оксигруппой (см. 1,8-диоксинафталин-3-сульфокислота; ср. метод II).

VIII. Сульфирование диоксинафталина. 1,5-Диоксинафталин с концентрированной H_2SO_4 при 50—60 °C образует смесь 2- и 4-сульфокислот.

Таблица 20

Методы получения диоксинафталинмоносульфокислот

Положения заместителей		Положение заместителей по С. А.		Метод получения	Исходные материалы, способы получения и литературные ссылки
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
1,2	4	3,4	1	IV	Из диазотированной 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты ¹³²
				V	Из 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты ^{133, 134, 135}
				VI	Из 1,2-нафтохинона ¹³⁶
1,2	5	5,6	1	V	Из 1,2-нафтохинон-5-сульфокислоты ¹³⁶
1,2	6	5,6	2	V	Из 1,2-нафтохинон-6-сульфокислоты ^{136, 137}
1,2	7	7,8	2	V	Из 1,2-нафтохинон-7-сульфокислоты ¹³⁶
1,2	8	7,8	1	V	Из 1,2-нафтохинон-8-сульфокислоты ¹³⁶
1,3	5	5,7	1	II	Из 3-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты с водой при 200 °C ¹³⁸
1,3	6	5,7	2	II	Из 4-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты с водой при 120 °C ⁹ или из 3-амино-1-нафтол-6-сульфокислоты с водой при 200 °C ^{139, 140}
1,3	7	6,8	2	VII	Из 1,3-диоксинафталин-5,7-дисульфокислоты ¹⁴¹
1,5	2	1,5	2	I	Из 1-нафтол-2,5-дисульфокислоты с 60%-ным NaOH при 250 °C ¹⁴²
1,5	3	4,8	2	VIII	Из 1,5-диоксинафталина ⁹⁷
				I	Из нафталин-1,3,5-трисульфокислоты сплавлением с NaOH ¹⁴³
				III	Из 5-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты ^{37, 144}
				III	Из 5-амино-1-нафтол-8-сульфокислоты ³⁷
1,5	4	4,8	1	VIII	Из 1,5-диоксинафталина ³⁷

Продолжение

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Метод получения	Исходные материалы, некоторые способы получения и литературные ссылки
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
1,6	3	4,7	2	I	Из нафталин-1,3,6-трисульфокислоты с 90%-ным NaOH при 250 °C ¹⁴⁵
				II	Из 4-амино-7-нафтол-2-сульфокислоты с водой при 200 °C ¹⁴⁶
				III	Из 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты ¹⁴⁷
					По способу завода «И. Г.» в Леверкузене ²²
					2-нафтол-5,7-дисульфокислоту (14%-ный раствор; 2700 кг в расчете на 100%-ную) упаривают до 3500—4000 л и прибавляют раствор NaOH (50%-ный; 1400 кг) и KOH (90%-ный; 2700 кг). Смесь нагревают в течение 4—6 ч и по окончании плавления массу разбавляют и фильтруют. Фильтрат подкисляют HCl (плотность 1,162 г/см ³ ; 9950 кг). Осажденный продукт отфильтровывают и промывают. Выход 80—85%
1,6	4	4,7	1	I	Из 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоты ¹⁴⁸ или 4-хлорнафталин-1,7-дисульфокислоты ¹⁴⁹
1,6	5	2,5	1	I	Из 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты с 60%-ным KOH при 240 °C (наряду с другими продуктами) ¹⁵⁰
1,7	3	4,6	2	III	Из 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты ⁴⁷
				I	Из 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты с NaOH при 230 °C ¹⁵¹ . По способу «И. Г.» ²² , калиевую соль указанной кислоты (сухую, размоленную, количество, эквивалентное 400 кг NaNO ₂) прибавляют к NaOH (50%; 2300 кг), предварительно упаренному до концентрации 70—75%. Сплавление ведут при 230 °C в течение 3 ч и затем заканчивают при 240 °C. Охлажденную разбавленную реакционную смесь выливают в смесь HCl (плотность 1,162 г/см ³ ; 4600 л) и воды и после размешивания для удаления SO ₂ прибавляют соль (600 кг), охлаждают и фильтруют. Выход 80—85%
1,7	3	4,6	2	II	Из 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты ¹⁵²
1,7	4	4,6	1	I	Из 1,7-диокси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты с 30%-ным NaOH при 150 °C ¹⁵³ или из 4,7-дисульфо-1-окси-2-нафтойной кислоты с NaOH при 230—290 °C ¹⁵³ . Исходные материалы получают следующим образом: 1-окси-2-нафтойную кислоту сульфировать 10%-ным олеумом на холоду на 4,7-дисульфопродукт ¹⁵³ , при сплавлении которого с NaOH при 230 °C сульфогруппа в положении 7 замещается на гидроксил ^{49, 156}

Продолжение

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Метод получения	Исходные материалы, способы получения и литературные ссылки
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
1,8	2	1,8	2	II	Из 8-амино-1-нафтол-2-сульфокислоты с известью и водой ¹⁵⁷ при 250 °С
1,8	3	4,5	2	I	Из 1-нафтол-3,8 или 1-нафтол-6,8-дисульфокислоты с 50%-ным NaOH при 170—210 °С ¹⁵⁸ или из 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты с разбавленным NaOH при 220—250 °С ¹⁵⁹
				II, VII	Из 8-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты с водой при 200 °С ¹⁶⁰
				VII	Из 1,8-диоксинафталин-3,5-дисульфокислоты с концентрированной HCl при нагревании с обратным холодильником ¹⁴⁴
1,8	4	4,5	1	I	Из 1-нафтол-4,8-дисульфокислоты ¹⁶¹ (см. ниже), 1-нафтол-5,8-дисульфокислоты или ее сульфтона ¹⁶² , 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты ¹⁶³ или 1-нафтиламин-5,8-дисульфокислоты ¹⁶⁴
				II	Из 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты ¹⁶⁵ , 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты ¹⁶⁶ или 4,5-диаминонафталин-1-сульфокислоты ¹⁶⁷
				III	Из 8-амино-1-нафтол-4- ¹⁶⁸ или 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты ¹⁶⁹
				I	Способ «И. Г.» ¹⁷⁰ . Раствор NaOH (50%-ный, 3000 кг) упаривают до концентрации 82—83% и в течение 5—6 ч загружают 1-нафтол-4,8-дисульфокислоту (сухую, размолотую; 1500 кг, что соответствует 1100 кг 100%-ного продукта); температура поднимается от 220 до 230 °С; наблюдается вспенивание. Сплавление заканчивается при 235 °С (через 1—3 ч). Плав разбавляют водой (2000 л) и постепенно выливают в смесь HCl (плотность 1,162 г/см ³ ; 3 900 л), H ₂ SO ₄ (плотность 1,383 г/см ³ ; 450 л) и промывают вод от предыдущей операции (3000 л). Плавильный котел промывают водой (1000 л). Полученный раствор (12 000 л) размешивают при 70 °С для удаления SO ₂ , прибавляют известковое молоко до слабощелочной реакции и фильтруют при 85 °С. Фильтрат обрабатывают содой и фильтруют вторично. Выход 88%. Продукт может быть выделен следующим образом: плав постепенно выливают в смесь HCl (4500 л) и воды (2000 л) и сильноокислую суспензию (11 000 л) размешивают для удаления SO ₂ ; затем фильтруют. Свободную кислоту промывают насыщенным, затем полунасыщенным раствором соли — по 1000 л каждого. Выход 83—84%

Продолжение

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Метод получения	Исходные материалы, способы получения и литературные ссылки
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
2,3	6	6,7	2	I	Из 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты с NaOH и небольшим количеством воды при 200—220 °С ⁶⁰ или при более высокой температуре ¹⁷¹ или, лучше, с твердым KOH при 300 °С ⁶²
				VII	Из 2,3-диоксинафталин-1,6-дисульфокислоты с 40%-ной H ₂ SO ₄ ¹⁷² На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ ²² : раствор NaOH (50%-ный; 4000 кг) упаривают до концентрации 70—72% и перекачивают в автоклав, предварительно нагретый до 240 °С. В течение 6 ч загружают 2-нафтол-3,6-дисульфокислоту (Na-соль; количество, эквивалентное 300 кг NaNO ₂); температура при этом повышается до 260 °С. Сплавление заканчивается при 270—272 °С (через 3—4 ч). Осторожно прибавляют небольшое количество воды, чтобы не остановилась мешалка. Плав разбавляют водой (1500 л) и перекачивают в смесь HCl (плотность 1,162 г/см ³ ; 7000 л) и воды. Реакция должна быть слабокислой на конго. Фильтруют при 20 °С и промывают продукт полунасыщенным раствором соли (1000 л), а затем водой (1000 л). Выход 90—95% от теоретического. В лаборатории с успехом применяется следующий способ ⁶⁰ : 2-нафтол-3,6-дисульфокислоту (техническую; 120 г) быстро вносят в расплавленную смесь KOH (460 г), NaOH (20 г) и воды (6 мл) при температуре 200 °С. Затем в течение 20 мин нагревают до 250 °С; плав становится однородным. Его вносят горячим в смесь льда (1 кг) и концентрированной HCl (730 мл). Раствор обрабатывают активированным углем, фильтруют и подкисляют. Осажденную соль очищают перекристаллизацией из раствора H ₂ SO ₄ . Выход 52%
2,6	4	3,7	1	IV	Из диазотированной 6-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты кипячением с разбавленной H ₂ SO ₄ ⁷⁰
2,7	3	3,6	2	I	Из 2-нафтол-3,7-дисульфокислоты ¹⁷³

Таблица 21

Методы получения диоксинафталинди- и диоксинафталинтрисульфокислот

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Методы получения	Исходные материалы
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
1,2	3,6	3,4	2,7	II	Из 1-амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты кипячением кислой Na-соли с водой ¹⁷⁴
				V	Из 1,2-нафтохинон-3,6-дисульфокислоты ¹⁸⁸
1,2	6,8	7,8	1,3	II	Из 1-амино-2-нафтол-6,8-дисульфокислоты кипячением кислой Na-соли с водой ¹⁷⁴
				V	Из 1,2-нафтохинон-6,8-дисульфокислоты ¹⁸⁸
1,3	5,7	5,7	1,3	I	Из 1-нафтол-3,5,7-трисульфокислоты или нафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислоты с 60%-ным NaOH при 200 °C. Получается с примесью 30% 1,5-диоксинафталин-3,7-дисульфокислоты. Изомеры разделяют дробной кристаллизацией натриевых солей ^{9,176}
				II	Из 3-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислоты с водой при 210—220 °C ¹⁷⁷
1,4	2,3	1,4	2,3		Соли O-сульфокислоты получают при растворении 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона в растворах сульфита или бисульфита ¹⁷⁸
1,5	2,4	4,8	1,3	VIII	Кислота, вероятно, является продуктом сульфирования 1,5-диоксинафталина олеумом на холоду или концентрированной H ₂ SO ₄ выше 100 °C ¹⁷⁹
1,5	3,7	4,8	2,6	I	См. 1,3-диоксинафталин-5,7-дисульфокислота
1,7	3,6	3,5	2,7	I	При сплавлении 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты со щелочью при 230—240 °C получается, видимо, смесь этой кислоты с примерно 30% 2,3-диоксинафталин-5,7-дисульфокислоты ^{181,182} . 1,7-Диоксисоединение менее растворимо в растворе соли, чем побочный продукт
1,8	2,4	4,5	1,3	I	Из 1-нафтол-2,4,8-трисульфокислоты с NaOH при 210 °C ^{59,183} или из 1,8-сультама 1-нафтиламин-2,4,8-трисульфокислоты с 66%-ным NaOH при 270 °C ^{59,183}

Продолжение табл. 21

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Методы получения	Исходные материалы
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
				II	Из 8-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислоты с разбавленным раствором NaOH под давлением ²⁰⁴
1,8	3,5	4,5	1,7	I	Из 1-нафтол-4,6,8-трисульфокислоты с 70%-ным NaOH при 180 °C ¹⁸⁴
				II	Из 8-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты с разбавленным NaOH при 240 °C ^{183,190} или из 8-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислоты с 70%-ным NaOH при температуре выше 240 °C ¹⁸⁶
				III	Из 8-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислоты ¹⁴⁴
1,8	3,6	4,5	2,7	I	Из 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты см. также ниже) или ее 1,8-сультона с 60%-ным NaOH при 170—220 °C ¹⁸⁷ ; из 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты (см. ниже); из 8-хлор-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты сплавлением со щелочами ¹⁸⁸
				II	Из 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты с 5%-ным NaOH при 265 °C ¹⁸⁹ или с 3%-ной H ₂ SO ₄ при 144—147 °C (12 ч; выход 87,5%) ¹⁹⁰ ; из 4,5-диаминонафталин-2,7-дисульфокислоты с 5%-ным NaOH при 260—280 °C ¹⁹¹ или с разбавленной кислотой при 150—160 °C ^{192,190}
					На заводах фирмы «И. Г.» применяли два способа ¹⁹³ : а) 1-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоту (1200 кг; 100%-ная) в виде раствора (4000 л) тринатриевой соли нагревают с раствором NaOH (50%-ный; 800 кг) в стальном автоклаве в течение 10 ч до 228 °C (27-28 атм) и выдерживают 10 ч (через 4 ч начинают медленно спускать пары воды и NH ₃). По окончании реакции (определяют диазотированием, а также сочетанием пробы) реакционную смесь медленно вливают в соляную кислоту (плотность 1,162 г/см ³ ; 2100 л) и размешивают до удаления SO ₂ . Затем охлаждают и фильтруют. Продукт промывают насыщенным раствором соли (800 л). Выход 74—75%.

Продолжение табл. 21

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Методы получения	Исходные материалы
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
					<p>б) 1-Нафтол-3,6,8-трисульфокислоту (1950 кг; 100%-ная) в виде раствора (7000 л) тринатриевой соли упаривают до половины объема и сливают в открытый плавильный котел. Раствор NaOH (50%-ный; 3600 кг) приливают четырьмя равными порциями при температуре внутри котла 105, 110, 115 и 120 °С соответственно. На загрузку NaOH затрачивается 10—12 ч. Нагревают до 157—158 °С со скоростью 1,5—2 °С в час и выдерживают при указанной температуре в течение 20—30 ч. Если число сочетания не увеличивается в течение 4 ч, плав разбавляют водой (1500 л), хорошо перемешивают и медленно выливают в смесь соляной кислоты (плотность 1,162 г/см³; 6300 л) и воды (2000 л). Плавильный котел промывают водой (1000—2000 л), которую присоединяют к основному раствору. Затем раствор (слабокислый, 14 000—15 000 л) насыщают NaCl, размешивают до удаления SO₂ и охлаждают до 35—40 °С. Продукт отфильтровывают и отжимают по возможности досуха. Выход 83—90%. Хромотроповая кислота—важнейшая из диоксинафталинсульфокислот. Соли ее с о- и п-толуидинами плавятся, соответственно, при 290 и 308 °С. При сочетании ее с одним или двумя молями диазотированных аминов получаются о-оксизокрасители, способные образовать хромовые лаки (стр. 113)</p>
2,3	1,6	2,3	1,6	I	Из 2-нафтол-1,3,6-трисульфокислоты нагреванием с КОН и небольшим количеством воды в автоклаве при 170 °С (10 ч); выделяется в виде бариевой соли ¹⁷²
2,3	5,7	6,7	1,3	I	Из 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты (см. 1,7-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)
2,7	3,6	3,6	2,7	I	Из 2-нафтол-3,6,7-трисульфокислоты с 66%-ным NaOH при 200—300 °С ¹⁸⁴
				VIII	Из 2,7-диоксинафталина с H ₂ SO ₄ при 100 °С ¹⁹⁵
1,3	2,4,6	2,4	1,3,7	I	Из 1-нафтол-2,3,4,6-тетрасульфокислоты кипячением динатриевой соли с раствором K ₂ CO ₃ с обратным холодильником (7 ч) ¹⁴⁰

Таблица 22

Методы получения триоксинафталинсульфокислот

Положение заместителей		Положение заместителей по С. А.		Методы получения	Исходные материалы
ОН	SO ₃ H	ОН	SO ₃ H		
1,3,5	7	4,6,8	2	1	Из нафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислоты сплавлением с КОН при 280 °С ¹⁹⁷
1,3,8	6	4,5,7	2	1	Из 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты или 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты нагреванием с едкой щелочью выше 275 °С ¹⁹⁸
1,6,7	3	4,6,7	2	1	Из 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты ^{181,199}

Таблица 23

Методы получения аминодиоксинафталинсульфокислот

Положение заместителей			Положение заместителей по С. А.			Методы получения
NH ₂	ОН	SO ₃ H	NH ₂	ОН	SO ₃ H	
4	1,3	6	8	5,7	2	Из 2,4-диаминонафталин-1,3,7-трисульфокислоты нитрозированием (с отщеплением сульфогруппы в положении 1), гидролизом кипящей разбавленной соляной кислотой, нагреванием полученной 4-нитрозо-1,3-диаминонафталин-6-сульфокислоты с разбавленным раствором КОН и восстановлением образовавшейся при этом нитрозодиоксинафталинсульфокислоты (которая может быть получена также нитрозированием 1,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты) SnCl ₂ в HCl ¹⁴⁰ . Также из 1,3-диоксинафталин-6-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением красителя Na ₂ S ₂ O ₄ ¹⁴⁰
7 (7)	1,3 1,6	6 3)	3 (6)	5,7 4,7	2 2)	Кислота того или другого строения образуется при сплавлении со щелочами при 270 °С 2-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты или 7-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты ²⁰⁰
8 (8)	1,3 1,6	6 3)	4 (5)	5,7 4,7	2 2)	Та и другая кислота является продуктом сплавления со щелочами при 200 °С 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты или 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты ²⁰¹

Продолжение

Положение заместителей			Положение заместителей по С. А.			Исходные материалы
NH ₂	OH	SO ₃ H	NH ₂	OH	SO ₃ H	
5	1,6	3	8	4,7	2	Нитрозированием 1,6-диоксинафталин-3-сульфокислоты в CH ₃ COOH и восстановлением 5-нитропроизводного SnCl ₂ в HCl ²⁰²
2	1,8	4	3	4,5	1	Из 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином или N,N-диметил-л-фенилендиамином и восстановлением азокрасителя SnCl ₂ в HCl ²⁰³
2	1,8	3,6	3	4,5	2,7	Из 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя SnCl ₂ в HCl ^{175,203}
1	2,7	4	4	3,6	1	Из 2,7-диоксинафталина нитрозированием, растворением 1-нитрозосоединения в растворе Na ₂ SO ₃ , нагреванием продукта при 45 °C с концентрированной соляной кислотой и стоянием в течение 12 ч ¹⁸⁰ (ср. 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота)

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

- Desai, Sethna, J. Indian Chem. Soc., 1951, 28, 213; C. A., 1953, 47, 7492.
- L. F. Fieser, M. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1565.
- Stenhouse, Groves, J. Chem. Soc., 1877, 32, 47.
- Paul, Z. angew. Chem., 1897, 10, 20, 47.
- Straus, Bernouilly, Mautner, Ann., 1925, 444, 165.
- Bamberger, Baum, Schlein, J. pr. Chem., 1922 [ii] 105, 266.
- Герм. пат. 89242 (1896) (Frld., 4, 592).
- Weissberger, Schwarze, Ann., 1931, 487, 53.
- Friedländer, Rüdt, Ber., 1896, 29, 1609.
- Friedländer, Ber., 1895, 28, 1946; cf. Morgan, Evens, J. Chem. Soc., 1919, 115, 1126.
- Metzner, Ann., 1897, 298, 374.
- Герм. пат. 87429 (1896) (Frld., 4, 584).
- Герм. пат. 90096 (1895) (Frld., 4, 585).
- Soliman, West, J. Chem. Soc., 1944, 53.
- Liebermann, Bull. soc. chim., 1950, 1217.
- В. В. Козлов, Ю. П. Одинцов, ЖПХ, 1944, 17, 219.
- К. Мейер, Г. Блох, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 334.
- Travagli, C. A., 1951, 45, 7544.
- Пат. США 2408961 (1946).

- Tollens, Ber., 1908, 41, 1788.
- Spruit, Rec. trav. chim., 1947, 66, 655.
- B. I. O. S. Final Report 1152.
- Plimpton, J. Chem. Soc., 1880, 37, 633.
- Russig, J. pr. Chem., 1900, [ii] 62, 30.
- Fieser, Tishler, Wendler, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 2861.
- Giacalone, Gazz., 1928, 58, 409.
- Shinichi Ono, J. Chem. Soc., Japan, 1953, 74, 395.
- Homeyer, Wallingford, J. Am. Chem. Soc., 1941, 64, 798.
- Madinaveitia, Olay, Chem. Zent., 1933, 1, 2814.
- Zahn, Ochwat, Ann., 1928, 462, 72, 88.
- Fierz, Helv., 1920, 3, 318.
- Cleve, Bull. soc. chim., 1875, [ii] 24, 506.
- Armstrong, Wynne, Chem. News, 1887, 55, 136.
- Benthsen, Semper, Ber., 1887, 20, 934.
- Bentley, Robinson, Weizmann, J. Chem. Soc., 1907, 91, 104.
- Герм. пат. 41934 (1887) (Frld., 1, 398).
- Bucherer, Uhlmann, J. pr. Chem., 1909, [ii] 80, 201.
- Bucherer, J. pr. Chem., 1904, [ii] 69, 49.
- Wheeler, Ergle, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 4872.
- B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 301—302.
- Carter, Race, Rowe, J. Chem. Soc., 1942, 236.
- Bergmann, J. Chem. Soc., 1948, 1283.
- Thomson, Race, Rowe, J. Chem. Soc., 1947, 350.
- Fischer, Bauer, J. pr. Chem., 1917, [ii] 95, 261.
- Claus, J. pr. Chem., 1889, [ii] 39, 315.
- Герм. пат. 45229 (1891) (Frld., 2, 245).
- Bucherer, Wahl, J. pr. Chem., 1921, [ii] 103, 253.
- Fischer, Bauer, J. pr. Chem., 1916, [ii] 94, 1.
- Friedländer, Zinberg, Ber., 1896, 29, 37.
- Leman, Ann. chim., 1938, [xi] 9, 372—380.
- Emmert, Ann., 1887, 241, 368.
- Morgan, Vining, J. Chem. Soc., 1921, 119, 1707.
- Leman, Ann. chim., 1938, [xi] 9, 361—372.
- Erdmann, Ann., 1888, 247, 345.
- Böeseken, Rec. trav. chim., 1939, 58, 3.
- Dannerth, J. Am. Chem. Soc., 1907, 29, 1319.
- Герм. пат. 67829 (1893) (Frld., 3, 447); Heller, Kretschmann, Ber., 1921, 54, 1098, 3330.
- Schmid, Meier, Ebnöther, Helv., 1950, 33, 609.
- Dressel, Kothe, Ber., 1894, 27, 2137.
- Friedländer, Zakrzewski, Ber., 1894, 27, 761; герм. пат. 73076 (1893) (Frld., 3, 496).
- Герм. пат. 57525 (1891) (Frld., 3, 495); ср. Böeseken, Rec. trav. chim., 1922, 41, 778.
- Neil, Ber., 1906, 39, 1059.
- Sampey, J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 2849.
- Dischendorfer, Hennefeld, Hrska, Monatsh., 1950, 81, 725.
- Fieser, Martin, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 1844.
- F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I, p. 276.
- Friedländer, Silberstein, Monatsh., 1902, 23, 513.
- Battegay, Silbermann, Kienze, Bull. soc. chim., 1931, [iv] 49, 716.
- Robinson, Rydon, J. Chem. Soc., 1939, 1394.

70. Ruggli, Knapp, Merz, Zimmermann, *Helv.*, 1929, 12, 1034.
71. Willstätter, Parnas, *Ber.*, 1907, 40, 1406.
72. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 439.
73. И. С. Иоффе, С. Г. Кузнецов, *ЖОХ*, 1935, 5, 877.
74. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 307, 308.
75. Chatt, Wynne, *J. Chem. Soc.*, 1943, 33.
76. Schultz, *Ber.*, 1887, 20, 3161.
77. Ebert, Merz, *Ber.*, 1876, 9, 592.
78. Merz, Weith, *Ber.*, 1877, 10, 1232.
79. Fieser, Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3615.
80. Weber, *Ber.*, 1881, 14, 2206.
81. Chakravarti, Pasupati, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1859.
82. Zincke, Ossenbeck, *Ann.*, 1899, 307, 1.
83. Angeletti, Oliverio, *Gazz.*, 1940, 70, 34.
84. Diehl, Merz, *Ber.*, 1878, 11, 1314.
85. Thiele, Winter, *Ann.*, 1900, 311, 341; *герм. пат.* 101607 (1898) (*Frld.*, 5, 155).
86. Burton, Praill, *J. Chem. Soc.*, 1952, 755.
87. Burton, Praill, *Chem. a. Ind.*, 1950, 92.
88. Fieser, Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1016.
89. Soffer, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 3704.
90. Meyer, Hertmann, *Ber.*, 1905, 38, 3945; *ср. герм. пат.* 112176 (1900) (*Frld.*, 6, 221).
91. Mylius, *Ber.*, 1884, 17, 2411; 1885, 18, 2567.
92. Brissemoret, Combes, *Compt. rend.*, 1905, 141, 838.
93. Combes, *Bull. soc. chim.*, 1907, [iv] 1, 800.
94. Willstätter, Wheeler, *Ber.*, 1914, 47, 2796.
95. Grob, Jundt, *Helv.*, 1948, 31, 1691; *галланд. пат.* 67887 (1951).
96. Friedländer, Silberstern, *Monatsh.*, 1902, 23, 530; *cf. Ref.* 199.
97. Fieser, Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2948.
98. Cooke, Dourd, Segal, *Australian J. Chem.*, 1953, 38.
99. Dimroth, Kerkovius, *Ann.*, 1913, 399, 36.
100. Lyons, Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2910.
101. Wheeler, Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, 2582.
102. Thomson, *J. Org. Chem.*, 1948, 13, 870.
103. Dimroth, Roos, *Ann.*, 1927, 456, 177.
104. *Герм. пат.* 129074 (1902) (*Frld.*, 6, 441).
105. Wheeler, Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 2460.
106. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 124.
107. Zincke, Schmidt, *Ann.*, 1895, 286, 27.
108. Wheeler, Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 387, 1144.
109. Groves, *J. Chem. Soc.*, 1884, 45, 291.
110. Zincke, Noack, *Ann.*, 1897, 295, 6.
111. Korn, *Ber.*, 1884, 17, 906.
112. Graebe, Ludwig, *Ann.*, 1870, 154, 303.
113. Kehrman, *Ber.*, 1894, 27, 3337.
114. Zincke, Wiegand, *Ann.*, 1895, 286, 58, 88.
115. Kehrman, Mascioni, *Ber.*, 1895, 28, 345.
116. Goldstein, Grandjean, *Helv.*, 1943, 26, 468.
117. Kehrman, Herz, *Ber.*, 1896, 29, 1415.
118. Fieser, Hartwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1482.
119. Graebe, Herz, 1899, 32, 2876.
120. Graebe, Oser, *Ann.*, 1904, 335, 145.
121. В. В. Шарвин, Н. В. Тутурин, *ЖХП*, 6, 1524 (1929).

122. Heller, Kretschmann, *Ber.*, 1921, 54, 1098.
123. Goldstein, Grandjean, *Helv.*, 1943, 26, 181.
124. Kehrman, *Ber.*, 1907, 40, 1960.
125. Clausius, *Ber.*, 1890, 23, 517.
126. Macdonald, Chechak, *Can. J. Research.*, 1948, 26B, 432.
127. Fischer, Kern, *J. pr. Chem.*, 1916, [ii] 94, 34.
128. Kehrman, Weichardt, *J. pr. Chem.*, 1889, [ii] 40, 179.
129. Fries, Ochwat, *Ber.*, 1923, 56, 1291.
130. Calvet, Carnero, *J. Chem. Soc.*, 1936, 556.
131. *Герм. пат.* 108166 (1899) (*Frld.*, 5, 171).
132. Schmidt, Maier, *Ber.*, 1931, 64B, 767.
133. Böniger, *Ber.*, 1894, 27, 29.
134. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1104.
135. *Герм. пат.* 70867 (1893) (*Frld.*, 3, 503).
136. Witt, *Ber.*, 1891, 24, 3154; *реп. пат.* 50506 (1889) (*Frld.*, 2, 272).
137. Paul, *Z. angew. Chem.*, 1897, 50.
138. *Герм. пат.* 85241 (1895) (*Frld.*, 4, 586).
139. *Герм. пат.* 84991 (1895) (*Frld.*, 4, 927).
140. Blangey, Fierz-David, Ulrich, Bretscher, *Helv.*, 1951, 34, 501.
141. *Герм. пат.* 90878 (1897) (*Frld.*, 4, 1334).
142. *Герм. пат.* 68344 (1893); 166768 (1905) (*Frld.*, 3, 667; 8, 607).
143. *Герм. пат.* 166768 (1905) (*Frld.*, 8, 607).
144. Bucherer, Zimmermann, *J. pr. Chem.*, 1921, [ii] 103, 301.
145. *Герм. пат.* 42261 (1886) (*Frld.*, 1, 400).
146. *Герм. заявка* С. 5020 (1894) (*Frld.*, 4, 575).
147. Bucherer, *J. pr. Chem.*, [ii] 69, 82; *реп. пат.* 134401 (1902) (*Frld.*, 6, 186).
148. *Герм. заявка* D. 21121 (1890) (*Frld.*, 2, 274).
149. *Герм. пат.* 104902 (1899) (*Frld.*, 5, 163).
150. Bucherer, Wahl, *J. pr. Chem.*, 1921, [ii] 103, 131, 146.
151. *Герм. заявка* F. 4153 (1889) (*Frld.*, 2, 274); *ср. герм. пат.* 62964 (1892), 85241 (1895) (*Frld.*, 3, 497; 4, 586).
152. Lemaire, *Bull. soc. chim.*, 1941, [v] 8, 576.
153. *Герм. пат.* 83965 (1895) (*Frld.*, 4, 569).
154. *Герм. пат.* 81938 (1895) (*Frld.*, 4, 568).
155. König, *Ber.*, 1889, 22, 788; *герм. пат.* 56328 (1891) (*Frld.*, 2, 263).
156. *Герм. пат.* 84653 (1895) (*Frld.*, 4, 615).
157. *Герм. заявка* F. 7509 (1896) (*Frld.*, 4, 551).
158. *Герм. пат.* 82422 (1895) (*Frld.*, 4, 551).
159. *Герм. заявка* F. 7112 (1894) (*Frld.*, 4, 550).
160. *Герм. пат.* 108848 (1899) (*Frld.*, 5, 503).
161. *Герм. пат.* 54116 (1890), 67829 (1893) (*Frld.*, 2, 315; 3, 447).
162. *Герм. пат.* 80667 (1895) (*Frld.*, 4, 549).
163. *Герм. пат.* 71836 (1893) (*Frld.*, 3, 449).
164. *Герм. пат.* 77285 (1894) (*Frld.*, 4, 548).
165. *Герм. пат.* 75055 (1894) (*Frld.*, 3, 452).
166. *Герм. пат.* 80315 (1895) (*Frld.*, 4, 549).
167. *Герм. пат.* 75962 (1894) (*Frld.*, 4, 548).
168. Bucherer, *J. pr. Chem.*, 1904, [ii] 69, 86, 70, 352.
169. *Герм. пат.* 109102 (1899) (*Frld.*, 5, 164).
170. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 314—315.
171. *Герм. пат.* 57525 (1891) (*Frld.*, 3, 494); *герм. заявка* F. 4153 (1889) (*Frld.*, 2, 274).
172. Petitcolas, Josué, *Bull. soc. chim.*, 1952, 89.
173. *Герм. пат.* 52873 (1890), 56500 (1891) (*Frld.*, 2, 404, 396).

174. Witt, Ber., 1888, 21, 3480; герм. пат. 49857 (1889) (Frđl., 2, 271).
175. Hantower, Tauber, Ber., 1898, 31, 2159; герм. пат. 77552 (1894) (Frđl., 4, 1065).
176. Герм. пат. 79054 (1894), 80464 (1895) (Frđl., 4, 589, 605).
177. Герм. пат. 89242 (1896) (Frđl., 4, 592).
178. Graebe, Ann., 1869, 149, 9.
179. Герм. пат. 41934 (1887) (Frđl., 1, 398).
180. Böniger, Ber., 1894, 27, 3050.
181. Friedländer, Silberstern, Monatsh., 1902, 23, 527.
182. Герм. пат. 57021 (1891) (Frđl., 3, 571).
183. Герм. пат. 81282 (1895) (Frđl., 4, 558).
184. Герм. заявка F. 7004 (1894) (Frđl., 4, 560).
185. Герм. заявка F. 8682 (1896) (Frđl., 4, 560).
186. Герм. пат. 80741 (1895) (Frđl., 4, 564).
187. Герм. пат. 67563 (1893) (Frđl., 3, 460).
188. Герм. пат. 147852 (1903) (Frđl., 7, 131).
189. Герм. пат. 68721 (1893) (Frđl., 3, 464).
190. Н. Н. Ворожцов, Е. Н. Юрыгина, Анил.-крас. пром., 3, 453 (1933).
191. Герм. пат. 69190 (1893) (Frđl., 3, 465).
192. Герм. пат. 75153 (1894) (Frđl., 3, 466).
193. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 311, 312.
194. Герм. заявка F. 7243 (1893) (Frđl., 4, 603).
195. Герм. пат. 75142 (1894) (Frđl., 3, 492); ср. Griess, Ber., 1880, 13, 1959.
196. Герм. пат. 67563 (1893) (Frđl., 3, 460).
197. Герм. пат. 80464 (1895) (Frđl., 4, 605).
198. Герм. пат. 78604 (1894) (Frđl., 4, 604).
199. Герм. пат. 110618, 112098 (1900) (Frđl., 5, 520, 935).
200. Герм. пат. 53023 (1890) (Frđl., 2, 283).
201. Герм. пат. 75097 (1894) (Frđl., 3, 474).
202. Герм. пат. 165102 (1905) (Frđl., 8, 693).
203. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin (1926), p. 680.
204. Герм. пат. 77703 (1894), 80668 (1895) (Frđl., 4, 748, 562).
205. Bell, Gibson, Wilson, J. Chem. Soc., 1956, 2335.
206. Пат. США 2665313 (1954).
207. Nagase, Matsumoto, J. Pharm. Soc. Japan, 1954, 74, 9.
208. Prajer, Roczniki Chemji, 1954, 28, 55.
209. Hayes, Thomson, J. Chem. Soc., 1955, 904.
210. Sannie, Vertalier, Bull. soc. chim., 1954, 238.
211. Kuroda, J. Soc. Research Inst. (Tokyo), 1952, 46, 188.

ГЛАВА XI

АМИНОНАФТОЛЫ

Моноаминонафтолы

В литературе описаны все четырнадцать изомерных моноаминонафтолов. Они имеют меньшее техническое значение, чем их моно- и дисульфокислоты (стр. 408, 427). Наиболее важными методами их получения являются следующие:

а) Сплавление нафтиламинсульфокислот со щелочами. Влияние положения сульфогруппы на легкость ее замещения описано на стр. 56; в частности, при щелочном плавлении 1-нафтиламин-2- и 1-нафтиламин-4-сульфокислот, а также 2-нафтиламин-1- и 2-нафтиламин-6-сульфокислот замещается только аминогруппа.

б) Получение из диоксинафталина нагреванием с NH_3 и раствором бисульфита натрия (стр. 45—53) или с водным раствором NH_3 при высокой температуре под давлением.

в) Получение из α - или β -нафтолов путем восстановления их арилазо-, нитрозо- или нитропроизводных. Этот метод особенно удобен для получения 2-амино- и 4-амино-1-нафтолов и 1-амино-2-нафтола.

г) Получение из аминаонафтолсульфокислот путем элиминирования сульфогруппы нагреванием с минеральной кислотой при температуре выше 100°C или обработкой амальгамой натрия.

д) Получение из нафтилендиамина нагреванием с раствором бисульфита натрия (стр. 45—53).

е) Нагревание α - или β -нафтолов или нафтолсульфокислот с амидом натрия; выходы часто бывают низкие.

ж) Декарбоксилирование аминооксинафтольных кислот, например кипячением с разбавленной кислотой.

Аминонафтолы амфотерны и растворяются как в минеральных кислотах, так и в едких щелочах. В щелочных растворах они особенно нестойки на воздухе, так как происходит окисление с образованием нафтохинонов. Подобно их сульфокислотам (см. ниже), аминаонафтолы обычно сочетаются с диазотированными аминами и в разбавленных кислотах, и в щелочах.

2-Амино-1-нафтол (т. пл. 150°C) может быть получен из 2-нитро-1-нафтола восстановлением $\text{Sn}-\text{HCl}^{1,2,4}$ или, лучше, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в разбавленном водном растворе NaOH^3 ; из 2-нитрозо-1-нафтола^{5,6,7} или его метилового эфира⁸ восстановлением SnCl_2-HCl ; из α -нитронафталина нагреванием с алюминием в разбавленной H_2SO_4^9 или в органической кислоте¹⁰ и с малым выходом — из 2-амино-1-нафтол-3- или 2-амино-1-нафтол-5-суль-

фокислот путем обработки их амальгамой натрия и водным раствором NaHSO_3^{11} .

2-Амино-1-нафтол является продуктом восстановления 2-азо-производных α -нафтола и может быть получен путем обработки 1,2-нафтохинона в уксусной кислоте водным раствором солянокислого фенилгидразина с последующим восстановлением^{12, 6}. SnCl_2 образовавшегося фенилгидразона (таутомерного 2-бензолазо-1-нафтолу).

2-Амино-1-нафтол вызывает рак мочевого пузыря у мышей¹³. Он окисляется воздухом в присутствии едких щелочей или водного раствора NH_3 с образованием темно-фиолетового соединения, являющегося, по-видимому, 2-амино-1,4-нафтохинон-4-(1'-окси-2'-нафтил)-имином¹⁴. При окислении хромовой кислотой или FeCl_3 получается 1,1'-динафтил-3,4,3',4'-дихинон. Под действием брома 2-амино-1-нафтол превращается в 3,4-дибром-1,2-нафтохинон¹⁵. Диазотирование в разбавленной HCl хотя и дает соответствующее диазосоединение, но лишь с очень малым выходом (см. стр. 81—82). При взаимодействии с карбонильными соединениями, например фосгеном или уксусным ангидридом, образуются нафтоксазолы. N-Ацетильное производное имеет т. пл. 130°C; N,O-диацетильное — т. пл. 117,5°C; N-бензоильное — т. пл. 191°C; N,O-дibenзоильное — т. пл. 180,5°C; O-фенилсульфонильное — т. пл. 118—119°C.

3-Амино-1-нафтол был получен нагреванием 1,3-диоксинафталина с раствором NH_3 при 130—140°C¹⁶. Его O-ацетильное производное (т. пл. 156—158°C) может быть получено гидролизом 1-ацетокси-3-нитро-1-нафтола в уксусноэтиловом эфире в присутствии никеля Ренея²⁷⁰. Нестоек в щелочном растворе.

4-Амино-1-нафтол получают восстановлением 4-нитро-1-нафтола^{1, 2} или 4-нитрозо-1-нафтола⁶ оловом или $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$; из α -пित्रонафталина восстановлением NH_3 и сухим сернистым аммонием при 0°C и персгруппировкой образовавшегося α -нафтилгидроксиламина в аминанафтол при нагревании с 17%-ной H_2SO_4 в ацетоне при 55°C (выход 60%)¹⁷; из 1,4-диоксинафталина нагреванием бисульфитного производного с NH_3^{18} ; продолжительным нагреванием раствора 4-амино-1-нафтол-2,5-дисульфокислоты с Na/Hg^{19} ; из 4-амино-1-окси-2-нафтойной кислоты декарбоксилированием при 230°C в токе HCl^{20} .

Удобнее всего получать 4-амино-1-нафтол восстановлением 4-азопроизводного α -нафтола. В литературе описан способ получения его восстановлением азокрасителя из α -нафтола и диазотированного анилина²¹, но при этом приходится удалять экстрагированием щелочью 2,4-дисазосоединение α -нафтола и 1-азопроизводное β -нафтола (если β -нафтол содержится в ис-

ходном продукте), и даже после этого продукт получается недостаточно чистым²². Чаще всего применяют восстановление красителя оранжевого I с помощью $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ^{23, 5, 24, 6, 25}.

Этот способ, видоизмененный Физером²², применившим в качестве восстановителя гидросульфит, описан ниже:

Сульфаниловую кислоту в виде дигидрата (105 г) и соду (26,5 г) растворяют в горячей воде (500 мл) и охлаждают до 15°C. Затем прибавляют раствор нитрита натрия (37 г) в воде (100 мл) и все это тотчас же выливают в смесь HCl (плотность 1,18 г/см³; 106 мл) и льда (600 г). После 15—20-минутного стояния во льду суспензию диазосоединения приливают к раствору, полученному путем растворения α -нафтола (т. пл. 95—96°C, без примеси β -нафтола; 72 г) в теплом растворе NaOH (110 г NaOH в 600 мл воды) и охлаждения до 25°C. По истечении 1 ч образование азокрасителя оранжевого I заканчивается. Раствор подогревают до 45—50°C, осторожно прибавляют 23 г гидросульфита натрия, перемешивают до прекращения вспенивания и тотчас же прибавляют еще 207 г гидросульфита. Суспензию аминанафтола нагревают до 70°C, быстро охлаждают до 25°C, фильтруют и осадок промывают свежеприготовленным 1%-ным раствором гидросульфита. Для очистки полученного продукта его растворяют в растворе хлористого олова (SnCl_2 , 2 г; конц. HCl 63 мл; вода, 800 мл), фильтруют в горячем состоянии, прибавляют к фильтрату HCl (100 мл), кипятят, прибавляют еще порцию HCl (100 мл), охлаждают до 0° и отфильтровывают выпавший в осадок хлоргидрат. Затем его растворяют в воде (700 мл), к которой добавлено SnCl_2 (2 г) и конц. HCl (2 г), фильтруют в горячем состоянии через уголь, прибавляют HCl (2×100 мл), фильтруют при 0°C и промывают осадок соляной кислотой (конц. HCl , 50 мл; вода, 200 мл). Получается очень чистый хлоргидрат 4-амино-1-нафтола, образующий почти бесцветные иголки. Выход 70—73 г (72—76% от теоретического).

4-Амино-1-нафтол легко окисляется на воздухе и особенно нестойк в щелочном растворе. При окислении его водным раствором FeCl_3 , хромовой кислотой и другими реагентами, получается 1,4-нафтохинон. 4-Амино-1-нафтол диазотируется в разбавленной HCl при 4°C²⁶.

N,O-Диацетильное производное (т. пл. 158°C) получается при ацетилировании уксусным ангидридом; при щелочном гидролизе оно превращается в N-ацетил-4-амино-1-нафтол (т. пл. 188°C). N-Бензоильное производное имеет т. пл. 229°C; N,O-дibenзоильное — т. пл. 215°C. 4-Ацетиламино-1-нафтоксиксусная кислота (т. пл. 234°C) получается при нагревании 4-ацетиламино-1-нафтола с хлоруксусной кислотой в водном растворе NaOH .

5-Амино-1-нафтол, пурпурол (т. пл. 192°C), получается с низким выходом при нагревании α -нафтола^{27, 28} или 1-нафтол-5-сульфокислоты^{72, 29} с NaNH_2 при температуре около 200°C и является продуктом гидролиза 5-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты соляной кислотой при 100°C (выход 60%)³⁰. Его можно получить из 1,5-нафтилендиамина с выходом 80% (наряду с небольшим количеством 1,5-диоксинафталина) путем кипячения

с NaHSO_3 и обработки продукта реакции NaOH ^{31, 32} (см. стр. 45—53) или из 1-нафтиламин-5-сульфокислоты сплавлением с NaOH ^{33, 34}, как это делалось на заводе фирмы «И. Г.» в Майнхуре³⁵:

Едкий натр (100%-ный; 1065 кг) расплавляют в стальном автоклаве с водой (150—200 л, в зависимости от влажности пасты 1-нафтил-амин-5-сульфокислоты) и когда температура достигнет 200 °С, загружают при перемешивании в течение 1 ч 1-нафтиламин-5-сульфокислоту (приблизительно 1030 кг пасты, или 669 кг в пересчете на 100%-ную). Содержимое автоклава нагревают 2—3 ч при 225—230 °С, после чего газовый обогрев выключают. Приблизительно за 1 ч температура самопроизвольно повышается до 245—250 °С и по истечении еще 2—3 ч плавка заканчивается. Для определения конца реакции разбавленную и нейтрализованную пробу фильтруют и охлажденный фильтрат подкисляют HCl : при этом не должен выпасть осадок 1-нафтиламин-5-сульфокислоты. Плав осторожно разбавляют сначала горячей водой до объема 3000 л, а затем холодной — до 4000 л. Раствор перемешивают, снова разбавляют до объема 5000 л и приливают к нему концентрированную HCl (1200 л), вводя ее под поверхность жидкости. Горячую массу оставляют стоять в течение ночи и затем фильтруют (при 70—75 °С). Осадок на фильтр-прессе промывают водой (800—1000 л), фильтрат объединяют с промывными водами и приливают HCl (800 л) до точно нейтральной реакции на бета желтый и лакмус. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды. Выход 85—90%. Содержание 1-амино-5-нафтола определяют сочетанием с диазотированным *m*-нитроанилином в разбавленной HCl в присутствии уксуснокислого натрия. Продукт применяют (в виде пасты) в производстве сернистых красителей.

5-Амино-1-нафтол сочетается в широком интервале pH с диазотированными аминами в орто- и пара-положения к оксигруппе и в орто-, но не пара-положение к аминогруппе. С диазотированным *m*-нитроанилином при всех значениях pH получаются почти исключительно *o*- и *n*-оксиназокрасители, тогда как с диазотированным анилином при pH менее 6 образуется *o*-аминоазосоединение. В щелочной среде всегда преобладает *n*-окси-изомер, а при понижении pH увеличивается количество *o*-оксиназокрасителя³⁶.

При взаимодействии с бисульфитом 5-амино-1-нафтол превращается в 1,5-диоксинафталин. *N*-Ацетильное производное имеет т. пл. 177 °С; 1-ацетиламино-5-метоксинафталин — т. пл. 81 °С.

6-Амино-1-нафтол (т. пл. 199,5 °С, разл.) получают десульфированием 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты 20%-ной HCl при 145 °С (количественный выход)³⁸ или 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты (И-кислоты) при обработке никелем Ренея в водном растворе NaOH ³⁷, а также сплавлением 2-нафтиламин-5-сульфокислоты с KOH в автоклаве в течение 2,5 ч при 260 °С (выход 70%)³⁹. *N*-Ацетильное производное имеет т. пл. 121 °С; *N,O*-диацетильное — т. пл. 130 °С, *N*-бензоильное — т. пл. 203 °С; *N,O*-дibenzoильное — т. пл. 230 °С.

7-Амино-1-нафтол (т. пл. 156—158 °С) получают из 1,7-диокси-2-нафтойной кислоты нагреванием с концентрированным раствором NH_3 при 180 °С⁴⁰ и из 2-нафтиламин-8-сульфокислоты сплавлением с KOH в автоклаве в течение 2,5 ч при 260 °С (выход 74%)³⁹. При сульфировании 7-амино-1-нафтола 96%-ной H_2SO_4 при 0 °С получается 65% 7-амино-1-нафтол-2-сульфокислоты и 16% 7-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты; при повышении температуры сульфирования до 20—30 °С соотношение изомеров изменяется соответственно до 50% и 35%⁴². 7-Ацетиламино-1-нафтол имеет т. пл. 216 °С; 7-ацетиламино-1-метоксинафталин — т. пл. 163—164 °С.

8-Амино-1-нафтол (т. пл. 95—97 °С, разл.) был получен с умеренным выходом нагреванием 1-нафтол-8-сульфокислоты с NaNH_2 в нафталине при 230 °С^{27, 29}; сплавлением 1-нафтиламин-8-сульфокислоты с KOH при 200—210 °С⁴³ или со смесью NaOH и KOH при 230—240 °С⁴⁴ или при 260—280 °С⁴⁵; сплавлением нафтсультыа с KOH ⁴⁶; кипячением 1,8-нафтилендиамина с водным раствором NaHSO_3 и обработкой продукта присоединения щелочью^{31, 47}; нагреванием 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты или 4,5-диаминонафталин-1-сульфокислоты с разбавленной H_2SO_4 под давлением при 140 °С⁴⁸.

N-Ацетильное производное (т. пл. 181 °С) может быть получено с выходом 75—80% из бисульфитного аддукта (см. выше) растворением его в водном растворе Na_2CO_3 (теоретическое количество) при 0 °С, обработкой избытком уксусного ангидрида при 0—30 °С и прибавлением к полученному продукту 2%-ного водного раствора NaOH .

При диазотировании 8-амино-1-нафтола в спиртовом растворе H_2SO_4 при минус 8 °С образуется в значительном количестве 2-нитрозосоединение⁴⁵. В разбавленной CH_3COOH 8-амино-1-нафтол сочетается с одним молекул диазотированной сульфаниловой кислоты в положение 5. При сульфировании концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре образуется 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислота и некоторое количество 8-амино-1-нафтол-2-сульфокислоты; при более высоких температурах получается 8-амино-1-нафтол-2,4-дисульфокислота. *N,O*-Диацетильное производное имеет т. пл. 118,5 °С; *N,O*-дibenzoильное — т. пл. 208 °С; *N-n*-толилсульфонильное — т. пл. 189 °С.

1-Амино-2-нафтол (т. пл. 175 °С, разл.) растворим в этиловом спирте и в CH_3COOH , очень трудно растворим в кипящей воде. Его получают восстановлением 1-нитро-2-нафтола^{1, 52, 271}; взаимодействием 1,2-диоксинафталина с бисульфитом аммония (стр. 45—53) по Бухереру¹⁸; кипячением 4-амино-3-окси-1-нафтойной кислоты с разбавлением HCl ⁴⁹ и путем обработки 1-ами-

но-2-нафтол-4-сульфокислоты Na/Hg в растворе уксуснокислого натрия⁵⁰.

Существует два практических пути получения 1-амино-2-нафтола из β -нафтола: а) нитрозирование и восстановление образовавшегося 1-нитрозо-2-нафтола (о получении нитрозо-соединения см. 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту) и б) сочетание с диазотированным амином и восстановление 1-арилазо-2-нафтола. Восстановление 1-нитрозо-2-нафтола в щелочной среде при помощи $H_2S^{51, 52}$ не всегда дает удовлетворительный результат. В литературе описан⁵³ метод получения безводного хлоргидрата 1-амино-2-нафтола с выходом 66—74% путем прибавления $Na_2S_2O_4$ к раствору 1-нитрозо-2-нафтола (стр. 449) в водном растворе едкого натра при 35°C, подкисления HCl при охлаждении льдом, растворения продукта в разбавленной HCl, фильтрации (фильтрат собирают в емкость с концентрированной HCl), отделения продукта, промывки его на фильтре сначала концентрированной HCl, затем эфиром и сушки на воздухе. В качестве восстановителя применялся $SnCl_2$ в $HCl^{51, 54, 55}$; духе. В качестве восстановителя, то загрязнения продукта если избежать избытка восстановителя, то загрязнения продукта оловом при этом не происходит. Сообщалось также о применении фенолгидразина⁵⁶ и цинка в $H_2SO_4^{57}$.

Наиболее удобным методом получения 1-амино-2-нафтола является восстановление азопроизводного β -нафтола. 1-Бензол-азо-2-нафтол восстанавливали $SnCl_2-HCl^{58}$ или водным раствором $Na_2S_2O_5^{59}$. Удобно применять краситель оранжевый II (1-*n*-сульфобензолазо-2-нафтол). Его восстанавливали $SnCl_2-HCl^{5, 51, 60-63}$; сульфидами щелочных металлов⁵¹; горячим водным раствором $Na_2S_2O_4^{59}$ и цинком в кипящем водном растворе HCl. В сборнике «Синтезы органических препаратов» описан метод Физера⁶⁴, предусматривающий применение гидросульфита натрия как восстановителя и хлористого олова как антиоксиданта для аминафтаола:

β -Нафтол (72 г) растворяют в теплом растворе NaOH (110 г в 600 мл воды). Прибавляют лед (400 г) и при температуре около 5°C приливают суспензию диазосоединения, полученного из 105 г дигидрата сульфаниловой кислоты (см. стр. 399). Спустя 1 ч пасту полученного красителя оранжевый II нагревают до 45—50°C, к раствору осторожно прибавляют 23 г технического гидросульфита натрия и после окончания вспенивания сразу еще 207 г гидросульфита. Реакционную массу энергично нагревают до начала вспенивания, а затем охлаждают до 25°C и фильтруют. Осадок переносят в раковину, а затем охлаждают до 25°C и фильтруют. Фильтрат обрабатывают концентрированной HCl (50 мл), нагревают до кипения, добавляя HCl (50 мл), трированной HCl (50 мл), нагревают до кипения, добавляют концентрированную HCl (100 мл) и охлаждают до 0°C. Хлоргидрат аминафтаола отфильтровывают, промывают HCl (500 мл конц. кислоты в 200 мл воды) и сушат на фильтровальной бумаге при температуре не выше 30—35°C.

Выход продукта в виде бесцветных игл 70—83 г (72—85%). В случае необходимости очистку в присутствии $SnCl_2$ можно повторить, но выход понизится на 6—12%.

1-Амино-2-нафтол окисляется разбавленной хромовой кислотой и азотистой кислотой в 1,2-нафтохинон. При действии хлора или брома он превращается в 3,4-дигалогид-1,2-нафтохинон, а при действии раствора сульфита или бисульфита натрия — в 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту. Сочетается с диазотированными аминами в положение 4. Хлоргидрат имеет т. пл. 250—252°C; N-формильное производное — т. пл. 204°C; N-ацетильное — т. пл. 235°C; N,O-диацетильное — т. пл. 202°C; N-бензоильное — т. пл. 249°C; N,O-дибензоильное — т. пл. 234—235°C; N-*n*-толилсульфонильное — т. пл. 176—178°C; N,O-бис-*n*-толилсульфонильное — т. пл. 182—184°C; пикрат — т. пл. 110°C. N-Фенилпроизводное (1-фениламино-2-нафтол) — т. пл. 158—159°C, т. кип. около 270°C/15—20 мм; его можно получить с количественным выходом кипячением 1-хлор- или 1-бром-2-нафтола с анилином. Метилловый эфир имеет т. пл. 55°C. Этиловый эфир (т. пл. 51°C) производился на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене из β -нафтола следующим образом⁶⁶:

β -Нафтол (4200 кг) смешивают с этиловым спиртом (1470 кг) и в течение 2 ч приливают H_2SO_4 (78%-ную; 970 кг). Температура повышается до 80°C, после чего ее в течение 2 ч повышают до 120°C. Нижний кислотный слой отделяют, а масло нагревают при 120°C с этиловым спиртом (200 кг) и H_2SO_4 (78%-ной; 200 кг). Эту стадию можно повторить. Кислоту отделяют, а масло промывают сначала водой, а затем 10%-ным раствором NaOH. Из щелочных промывных вод регенерируют β -нафтол. Выход β -нафтилэтилового эфира (т. заст. 35°C) составляет 95—96%, считая на вошедший в реакцию β -нафтол.

Эфир (260 кг) обрабатывают азотной кислотой (38%-ной; 580 кг) в среде о-дихлорбензола (200 кг) при 43—45°C в течение 7 ч. Затем перемешивают 4 ч и отделяют кислотный слой. Продукт промывают сначала водой (4×500 л), имеющей температуру 60°C, до нейтральной реакции по конго, затем разбавленным раствором Na_2CO_3 и снова водой. Масло охлаждают на холодильной установке и кристаллический 1-нитро-2-нафтилэтиловый эфир отфильтровывают и промывают водой; выход 79%; т. заст. 95—100°C.

Нитроэфир восстанавливают железом и $FeCl_2$ при температуре кипения, экстрагируют бензолом и перегоняют в вакууме; выход 2-этоксид-1-нафтил-амин (т. заст. 40—45°C) составляет 74%, считая на нитроэфир. Продукт очищают до т. заст. выше 47°C путем перекристаллизации из 94%-ного этилового спирта. Он применяется в производстве этилового эфира 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты (см. ниже).

3-Амино-2-нафтол (т. пл. 238°C) может быть получен из 2,3-диоксинафталина нагреванием с раствором аммиака в запаянной трубке при 140°C⁶⁷ или аминированием в освинцованном автоклаве при 205°C (выход 90%)⁶⁸, а также из азида 3-окси-2-нафтойной кислоты нагреванием в бензоле с последующим гидролизом образовавшегося нафтоксазона кипящим

водным раствором КОН^{69, 71} или путем обработки абсолютным метиловым спиртом и нагревания образовавшегося метилового эфира 3-окси-2-нафтилкарбаминовой кислоты в запаянной трубке при 120°C^{69, 72}. При нагревании 3-амино-2-нафтола с NH₃ и раствором сульфата аммония при 170°C получается 2,3-нафтилендиамин. N-Ацетильное производное — т. пл. 244°C; N,O-ди-ацетильное — т. пл. 188°C; пикрат — т. пл. 206°C (разл.).

4-Амино-2-нафтол (т. пл. 198°C, разл.) получается из 4-нитро-2-нафтола непосредственно восстановлением⁷³ или через O-п-толилсульфонилпроизводное путем восстановления и щелочного гидролиза продукта⁷⁴. Его получают также из 1-нафтиламин-3-сульфокислоты сплавлением с КОН при 250—260°C⁷⁵. Диазониевое производное 4-амино-2-нафтола нестойко. 4-Амино-2-нафтол сочетается с диазотированными аминами как в кислой, так и в щелочной среде. При взаимодействии с раствором NH₃ при 150°C он превращается в 1,3-нафтилендиамин, а с концентрированной H₂SO₄ при комнатной температуре — в 4-амино-2-нафтол-1-сульфокислоту. Натриевая соль при нагревании с CO₂ образует 4-амино-2-окси-1-нафтойную кислоту⁷⁶.

5-Амино-2-нафтол (т. пл. 190,6°C) может быть получен с весьма низким выходом нагреванием β-нафтола, 2-нафтол-6-или 2-нафтол-8-сульфокислоты с NaNH₂ и нафталином при температуре выше 200°C²⁷. Он был получен также щелочным плавлением 1-нафтиламин-6-сульфокислоты при 310°C^{77, 78} и десульфированием 5-амино-2-нафтол-8-сульфокислоты путем обработки ее Na/Hg в токе CO₂⁷⁹. 5-Амино-2-нафтол очень чувствителен к окислению, но способен диазотироваться. В результате бисульфитной реакции дает 1,6-диоксинафталин. N-Ацетильное производное имеет т. пл. 216°C; O-ацетильное — т. пл. 101—102°C; N,O-диацетильное — т. пл. 187°C.

6-Амино-2-нафтол (т. пл. 192—194°C) был получен десульфированием 6-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты Na/Hg в тепловой разбавленной HCl⁸⁰ или 6-амино-2-нафтол-8-сульфокислоты Na/Hg в присутствии бисульфита^{80, 81}. 2-Ацетиламино-6-метоксинафталин (т. пл. 163°C), получаемый из 6-метокси-2-нафтола по реакции Бухерера (стр. 43) с последующим ацилированием⁸², или из оксима 2-ацетил-6-метоксинафталина обработкой PCl₅ в эфире⁸³, можно гидролизовать в аминафтаол соляной кислотой. N,O-Диацетильное производное имеет т. пл. 220°C; N,O-дибензоильное — т. пл. 234°C.

7-Амино-2-нафтол (т. пл. 208°C) образуется, наряду с другими продуктами, при нагревании 2-нафтол-7-сульфокислоты с NaNH₂ и нафталином при 230°C^{27, 29}. Он был получен также из 2,7-диоксинафталина нагреванием с раствором аммиака под давлением⁸⁴ и с малым выходом по реакции Бухерера^{85, 86, 87}

(стр. 45—53); из 2,7-нафтилендиамина нагреванием с водным раствором NaHSO₃ с последующей обработкой продукта реакции щелочью⁸⁸; из 2-нафтиламин-7-сульфокислоты сплавлением с NaOH при 260—300°C⁸⁹. 7-Амино-2-нафтол можно диазотировать нитрозилсерной кислотой в среде CH₃COOH или H₃PO₄, но получаемое диазосоединение устойчиво только в сильноокислом растворе⁹⁰. N-Ацетильное производное имеет т. пл. 232°C; N,O-диацетильное — т. пл. 156°C; N-бензоильное — т. пл. 243—246°C; N,O-дибензоильное — т. пл. 181°C (187,5°C).

8-Амино-2-нафтол (т. пл. 207°C) образуется из 8-нитро-2-нафтола при восстановлении SnCl₂—HCl⁹¹, но для получения его в производственном масштабе удобнее всего исходить из 1-нафтиламин-7-сульфокислоты и сплавлять ее с NaOH^{40, 92, 34, 77} или с КОН, как делалось на заводе фирмы «И. Г.»⁹³.

Расплавляют КОН (90%-ный; 2200 кг) с небольшим количеством воды в открытом чугунном котле. В полученный 80%-ный раствор КОН в течение 4—5 ч загружают сухую размолотую натриевую соль 1-нафтиламин-7-сульфокислоты (350 кг), давая температуре повыситься за это время с 210°C до 225°C. Плавку завершают при 230°C (3—6 ч), когда в фильтрате от выделенного из пробы продукта (после экстрагирования аминафтаола эфиром) при диазотировании его почти или вовсе не будет обнаруживаться исходная 1-нафтиламинсульфокислота. Плав осторожно разбавляют водой (2500 л) и разливают в два чана, в которые загружено по 2500 л HCl (плотность 1,162 г/см³) и по 7000 л воды. Слабокислый раствор перемешивают для удаления SO₂ и оставляют на двое суток для осаждения смолообразных продуктов. Если раствор мутный, или мутнеет при разбавлении, его обрабатывают кизельгуром и фильтруют. Продукт выделяют путем прибавления к раствору хлоридрата при 40°C раствора NaOH или уксуснокислого натрия, фильтрования и промывки осадка холодной водой. Выход 30—85%.

8-Амино-2-нафтол диазотируется и сочетается с диазотированными аминами в щелочной среде в положение 1. При действии эквивалентного количества сульфлирующего агента при 100—250°C получается 8-амино-2-нафтол-5-сульфокислота. N-Ацетильное производное диморфно, оно имеет т. пл. 167°C и 198°C (с разл.); O-ацетильное — т. пл. 82—83°C; N,O-диацетильное — т. пл. 184°C; N-бензоильное — т. пл. 211°C; N,N-ди-метильное — т. пл. 105—106°C.

Ди- и триаминонафтаолы

Все известные ди- и триаминонафтаолы нестойки на воздухе, и их выделяют обычно в виде хлоргидратов или ацилпроизводных.

2,4-Диамино-1-нафтол был получен из 2,4-динитро-1-нафтола восстановлением Sn—HCl⁹⁴ или водным раствором Na₂S₂O₄⁹⁵; путем сочетания α-нафтола⁹⁶ или 1-окси-2-нафтойной кислоты⁹⁷ с двумя молями диазотированного анилина в щелочной среде

с последующим восстановлением полученного 2,4-бис-бензол-азо-1-нафтола; восстановлением 2-амино-1,4-нафтохинон-4-имина^{98, 95}. При нагревании 2,4-диамино-1-нафтола с разбавленной HCl при 180°C образуется 1,2,4-триоксинафталин. Триацетильное производное имеет т. пл. 274°C.

2,5-Диамино-1-нафтол. N,N-Диацетильное производное (т. пл. 245°C) было получено из 5-ацетиламино-1-нафтола нитрованием, восстановлением продукта нитрования фенилгидразином в этиловом спирте и ацетилированием⁹⁹.

2,6-Диамино-1-нафтол образуется при восстановлении Sn—HCl 6-нитро-2-диазо-1-нафтола, полученного диазотированием 1,6-динитро-2-нафтиламина¹⁰⁰. Триацетильное производное имеет т. пл. 261°C (с разл.).

2,8-Диамино-1-нафтол был получен нитрозированием 8-амино-1-нафтола с последующим восстановлением SnCl₂—HCl⁴⁵. Триацетильное производное плавится при 234°C.

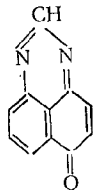
3,4-Диамино-1-нафтол получают из 4-нитрозо-3-амино-1-нафтола восстановлением Na₂S₂O₄ в щелочной среде⁹⁵. Триацетильное производное имеет т. пл. 270—275°C (с разл.).

4,5-Диамино-1-нафтол* получают восстановлением SnCl₂—HCl на холоду 5-нитро-4-нитрозо-1-нафтола¹⁰¹ или восстановлением Zn—HCl азокрасителя, полученного сочетанием 5-амино-1-нафтола с диазотированной Аш-кислотой⁹⁹.

4,8-Диамино-1-нафтол получают аналогичным образом из 8-нитро-4-нитрозо-1-нафтола¹⁰¹ или сочетанием 8-ацетиламино-1-нафтола с диазотированным анилином и восстановлением образовавшегося при этом азокрасителя SnCl₂—HCl⁴⁵. Триацетильное производное имеет т. пл. 258°C.

5,6-Диамино-1-нафтол (т. разл. 206—207°C) получают сочетанием 5-амино-1-нафтола с диазотированным анилином, разделением образовавшихся при этом 2-, 4- и 6-бензолазопроизводных и восстановлением последнего из них гидросульфитом³⁶.

* Нагреванием дихлоргидрата 4,5-диамино-1-нафтола с муравьиной кислотой получена солянокислая соль 4-оксиперимидина, при окислении которой образуется производное нафтохинонимина:



[Н. Н. Ворожцов мл., А. И. Рюлина, Хим. наука и пром., 3, 940 (1958)].—Прим. ред.

5,8-Диамино-1-нафтол получают из 8-амино-1-нафтола¹⁰² или 5-амино-1-нафтола⁹⁹ сочетанием в кислой среде соответственно с диазотированной сульфаниловой кислотой и диазотированной Аш-кислотой с последующим восстановлением образовавшихся азокрасителей Zn—HCl. Он был получен также из 5-амино-1-нафтола сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением продукта, полученного с выходом 16%, действием Na₂S₂O₄ в 90%-ном этиловом спирте²⁷².

7,8-Диамино-1-нафтол образуется путем сочетания 7-амино-1-нафтола с сульфаниловой кислотой в CH₃COOH с последующим восстановлением красителя цинковой пылью в нейтральном или слабокислом растворе¹⁰³.

1,3-Диамино-2-нафтол является продуктом восстановления SnCl₂—HCl красителя, полученного сочетанием 3-амино-2-нафтола с сульфаниловой кислотой в щелочной среде¹⁰⁴. N,N-Дибензоильное производное имеет т. пл. 254°C.

1,4-Диамино-2-нафтол получают из 1-амино-2-нафтола сочетанием с диазотированной сульфаниловой кислотой и восстановлением образовавшегося красителя^{105, 106} или ацетилированием 1-амино-2-нафтола с последующим нитрованием и восстановлением^{105, 106}, а также из 4-амино-1-нитрозо-2-нафтола или 4-амино-1,2-нафтохинон-1-имина восстановлением SnCl₂—HCl в этиловом спирте¹⁰⁷.

1,5-Диамино-2-нафтол. 5-N-Ацетильное производное было получено восстановлением 5-ацетиламино-1-нитрозо-2-нафтола¹⁰⁸.

1,6-Диамино-2-нафтол является продуктом восстановления 1,6-динитро-2-нафтола Sn—HCl или SnCl₂—HCl^{109, 110} или продуктом десульфирования 1,6-диамино-2-нафтол-4-сульфоокислоты Na/Hg¹¹⁰. Триацетильное производное имеет т. пл. 103°C; трибензоильное — т. пл. 267—269°C.

1,7-Диамино-2-нафтол образуется из 7-амино-2-нафтола при восстановлении его 1-арилазопроизводных¹¹¹, а также при восстановлении 7-ацетиламино-1-нитрозо-2-нафтола SnCl₂—HCl¹⁸⁴. N,N-Диацетильное производное — т. пл. 226°C.

3,4-Диамино-2-нафтол был получен сочетанием 3-амино-2-нафтола с сульфаниловой кислотой в разбавленной HCl с последующим восстановлением красителя SnCl₂—HCl¹⁰⁴.

7,8-Диамино-2-нафтол получен осторожным восстановлением 7-окси-1,2-нафтохинондноксима SnCl₂—HCl¹¹². Метилвый эфир имеет т. пл. 188°C; триацетильное производное — т. пл. 245°C.

2,4,5-Триамино-1-нафтол был получен восстановлением соответствующего тринитронафтола^{113, 114} или 2,5-диамино-1,4-нафтохинон-4-имина¹¹⁴ Sn—HCl.

2,4,7-Триамино-1-нафтол может быть получен из соответствующего тринитронафтола восстановлением $\text{Sn}-\text{HCl}$ ^{115, 116}.

Аминафтаолмоносульфокислоты

Из 84 теоретически возможных изомерных моноаминонафтаолмоносульфокислот (стр. 13) в литературе описано, около 50, причем многие из них лишь упоминаются. Из небольшого числа аминафтаолмоносульфокислот, применяемых в производстве азокрасителей (стр. 118), наибольшее значение имеют 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислота (И-кислота), 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислота (Гамма-кислота), 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислота (С-кислота) и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота. Последнюю применяют в качестве диазосоставляющей, тогда как остальные сочетают с диазотированными аминами, применяя их в качестве конечных азосоставляющих или дважды сочетающихся (средних) азосоставляющих (стр. 119). В И-, Гамма- и С-кислотах группы OH и NH_2 находятся в разных ядрах и сульфогруппы расположены так, что они при сочетании направляют азогруппы в орто-положение к NH_2 группе в кислой среде и к OH -группе в щелочной среде. При этом образуются два ряда моноазокрасителей, отличающихся по цвету. Особенно большое значение имеет И-кислота, так как дисазокрасители, получаемые из нее и ее производных сочетанием сначала в кислой, а затем в щелочной среде, обладают сродством к хлопку, обнаруживаемым обычно только у значительно более сложных красителей.

Аминафтаолмоносульфокислоты получают следующими методами:

а) Сплавление нафталиндисульфокислот со щелочами при температуре около 200 °C (стр. 53—59); пользуясь правилами Фридлендера (стр. 56), можно предсказать, какая сульфогруппа при этом заместится гидроксильной группой.

б) Сочетание нафтаолсульфокислот с диазотированными аминами и восстановление образовавшихся азокрасителей SnCl_2-HCl или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в водном растворе соды. Если гидроксильная группа находится в α -положении, а сульфогруппа (например, в положении 3 или 5) не ограничивает вступления азогруппы только 2-ым или только 4-ым положением (см. стр. 412), то направление сочетания часто зависит от применяемого амина (см. 2-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты, а также соответствующие 3,8-дисульфокислоты). Применение энергично сочетающихся диазосоединений (полученных из аминов с электроотрицательными заместителями) способствует сочетанию в положение 4.

в) Действие азотистой кислоты на нафтаолсульфокислоты и восстановление образовавшихся нитрозосоединений (типичный производственный способ см. 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислота). Сульфокислоты β -нафтола нитрозируются в положение 1 (см. стр. 447). α -Нафтаолсульфокислоты образуют смесь 2- и 4-нитрозосоединений, если оба эти положения свободны; влиянию

сульфогрупп, находящихся в других положениях, детально не исследовалось. Вероятно, они оказывают дезактивирующее влияние на положения, являющиеся по отношению к группе $-\text{SO}_2\text{H}$ хиногенными (см. стр. 145). Так, например, в 1-нафтол-8-сульфокислоте положение 4 дезактивировано, и потому получается почти исключительно 2-нитрозосоединение. Подходящими восстановителями являются олово (или SnCl_2), цинк и железо с HCl . В лабораториях предпочитают применять SnCl_2 с HCl в производственных условиях — цинковую пыль и кислоту.

г) Сульфирование аминафтаолов. Когда амини- и окси-группы находятся в разных ядрах, то вступающая сульфогруппа направляется в то ядро, в котором находится гидроксил, так как в концентрированной серной кислоте аминогруппа существует преимущественно в виде аммоний катона, дезактивирующего ядро (стр. 244—245). В этих случаях главное ориентирующее влияние оказывает гидроксильная группа. Так, 7-амино-1-нафтол под действием 96%-ной H_2SO_4 образует смесь 2- и 4-сульфокислот, в которой содержание 4-изомера увеличивается по мере повышения температуры. 8-Амино-1-нафтол тоже образует смесь 2- и 4-сульфокислот, но выход 4-изомера с повышением температуры уменьшается и при 100 °C главным продуктом реакции является 2,4-дисульфокислота. 4-Амино-1-нафтол сульфировается 10%-ным олеумом при 30—40 °C в положение 2. 4-Амино-2-нафтол при действии концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре дает 1-сульфокислоту. 8-Амино-2-нафтол сульфировается H_2SO_4 при 20—30 °C с образованием 6-сульфокислоты, а обработка его ClSO_3H в инертном растворителе при температуре выше 100 °C дает 5-сульфокислоту. В первом из этих случаев сказывается дезактивирующее влияние аммонийной формы амина (см. сульфирование β -нафтола и β -нафтиламина). Сульфирование 8-амино-2-нафтола H_2SO_4 при 80—120 °C дает 8-амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислоту. 7-Амино-2-нафтол превращается под действием концентрированной H_2SO_4 в 3,6-дисульфокислоту, так как положение 8 дезактивировано положительно заряженной аминогруппой (ср. с получением 2-нафтол-3,6- и 2-нафтол-6,8-дисульфокислот).

д) Удаление сульфогруппы из аминафтаолдисульфокислот, осуществляемое обычно путем многочасового кипячения с 15—50%-ной H_2SO_4 или нагреванием с разбавленной кислотой под давлением. В первую очередь всегда удаляется сульфогруппа из α -положения.

Так, из 8-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислоты кипячением с цинковой пылью и водным раствором NaOH была получена 8-амино-1-нафтол-3-сульфокислота. В случае 2-амино-1-нафтол-4,8-дисульфокислоты, в которой обе сульфогруппы находятся в α -положениях, первым удаляется заместитель из положения 8.

е) Замена на гидроксил одной аминогруппы в диаминафталинсульфокислотах с помощью бисульфитной реакции (о границах применения этой реакции см. стр. 50) или гидролизом 15—20%-ной H_2SO_4 при нагревании с обратным холодильником. Последний метод был применен для получения 8-амино-1-нафтол-3- и 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислот из 4,5-диаминафталин-2- и 4,5-диаминафталин-1-сульфокислот.

ж) Замена аминогруппой одной гидроксильной группы в диоксинафталинсульфокислоте путем нагревания с раствором бисульфита натрия и NH_3 при 100—150 °C (стр. 45—53) или с раствором NH_3 при 150—190 °C.

з) α -Нафтаолдисульфокислоты, имеющие сульфогруппу в положении 3, способны обменивать ее на аминогруппу при нагревании с раствором NH_3 и NH_4Cl при 180—190 °C под давлением. Этим путем из 1-нафтол-3,6- и 1-нафтол-3,7-дисульфокислот были получены 3-амино-1-нафтол-6 и 3-амино-1-нафтол-7-сульфокислоты.

и) 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота (см. ниже) и 2,1,4-изомер получают из 1-нитрозо-2- и 2-нитрозо-1-нафтолов, специальным методом, заключаю-

щимся в восстановлении бисульфитных соединений. 4,1,2-, 2,1,4- и 1,2,4-Аминафтаолсульфонокислоты получают аналогичным путем — обработкой соответствующих нафтохинонмонохлориминов бисульфитом натрия.

к) α -Нитронафталинсульфонокислоты, имеющие два заместителя в разных ядрах, при электрохимическом восстановлении в кислом растворе или при обработке сернистым аммонием с последующим подкислением дают 4-оксипроизводные. Так, 6-, 7- и 8-сульфонокислоты 4-амино-1-нафтаола были получены соответственно из 8,2-, 5,2- и 5,1-нитронафталинсульфонокислот.

л) 5-Амино- и 6-амино-2-нафтаол-4-сульфонокислоты получают восстановлением соответствующих нитросоединений.

Аминафтаолмоносульфонокислоты, подобно нафтиламинсульфонокислотам, существуют преимущественно в форме внутренних солей и потому лишь с трудом растворяются в воде; их изолируют обычно в виде свободных кислот. Их соли со щелочными металлами легко растворимы. Кислоты этого типа обычно образуют труднорастворимые диазосоединения желтого или оранжевого цвета, но 1,2- и 2,1-аминафтаолсульфонокислоты азотистой кислотой в присутствии минеральной кислоты окисляются с образованием 1,2-нафтохинонсульфонокислот. Однако при диазотировании путем обработки NaNO_2 в слабокислом растворе в присутствии солей металлов, например CuSO_4 , они образуют стойкие диазоксины (см. 1-амино-2-нафтаол-4-сульфонокислота).

Обычно аминафтаолмоносульфонокислоты сочетаются с диазотированными аминами в разбавленной кислоте в орто- или пара-положения к аминогруппе, а в щелочи — в орто- или пара-положения к гидроксильной группе (стр. 113).

Многие из изомеров (в частности, И-кислота) образуют при сочетании в кислой среде азокрасители, способные сочетаться в щелочной среде со вторым молекулой диазотированного амина. С другой стороны, Гамма-кислота (7-амино-1-нафтаол-3-сульфонокислота) и М-кислота (5-амино-1-нафтаол-3-сульфонокислота), после сочетания с диазотированным амином в кислой среде, не могут сочетаться вторично в щелочной среде. Возможно, это объясняется образованием водородной связи между сульфогруппой и водородом возможного положения сочетания²⁷³. Когда сульфогруппа находится в мета- или пара-положении по отношению к оказывающей ориентирующее действие группе OH или NH_2 , находящейся в α -положении, сочетание происходит только в орто-положение (исключение см. стр. 408, 112); это правило сохраняется (независимо от положения SO_3H -группы) и при нахождении направляющей группы (OH или NH_2) в β -положении; в этих случаях сочетание происходит исключительно в соседнее α -положение. Получаемые таким путем α -аминоазокрасители имеют большое техническое значение. Самыми важными аминафтаолмоносульфонокислотами, применяемыми в производстве подобных красителей, являются: Гамма-, И- и С-кислоты,

то есть соответственно 7,1,3-, 6,1,3- и 8,1,5-изомеры. И-кислота, как полупродукт для красителей, обладает еще дополнительным преимуществом — большим сродством получаемых из нее азосоединений к непротравленному хлопку (стр. 119). Это свойство проявляется еще сильнее у ацилпроизводных И-кислоты, например у ацетил-И-кислоты и алой кислоты (карбонил-И-кислоты). N-Алкил-, N-арил- и N-ацилпроизводные многих аминафтаолсульфонокислот производятся в промышленном масштабе; получаемые из них азокрасители по оттенкам и другим свойствам отличаются от азокрасителей из соответствующих незамещенных полупродуктов.

При сочетании Аш-, Гамма- и И-кислот с диазотированными аминами наблюдаются следующие тенденции²⁷⁴:

1. Уменьшение величины pH благоприятствует сочетанию в орто-положение к OH -группе, тогда как увеличение pH способствует сочетанию в орто-положение к NH_2 -группе.

2. Аш-кислота проявляет сильную тенденцию к сочетанию в то ядро, где находится OH -группа, а Гамма- и И-кислоты — в ядро, в котором находится NH_2 -группа.

3. Присутствие электроотрицательных заместителей в диазотированном амине благоприятствует сочетанию в то ядро, в котором находится NH_2 -группа.

Положение азогруппы определяют путем подкисления смеси красителей нафталин- α -сульфонокислотой и 2 н. серной кислотой и титрованием раствором NaNO_2 при 15°C с иодкрахмальной бумажкой в качестве индикатора. Аминогруппа, находящаяся в орто-положении к азогруппе, при этом в реакцию не вступает, следовательно, титрованием определяется только количество присутствующего орто-оксиазокрасителя²⁷⁴.

Аминафтаолсульфонокислоты можно идентифицировать по окрашиванию водных растворов их солей при действии FeCl_3 (применяется не очень часто); путем превращения в диоксинафталинсульфонокислоту (реакцией с бисульфитом, кислотным гидролизом или кипячением раствора диазосоединения); превращением в диоксинафталин (путем получения диоксинафталинсульфонокислоты одним из указанных выше методов и последующего продолжительного кипячения ее с 30%-ной H_2SO_4); превращением в диаминафталинсульфонокислоту (реакцией с аммиаком и бисульфитом; применяется не часто); элиминированием аминогруппы, т. е. превращением в нафтаолсульфонокислоту (см. стр. 97—100); ступенчатым превращением в трихлорнафталин (по реакции Зандмейера, стр. 101—104, с последующим нагреванием с PCl_5); при помощи хроматографии²⁷⁵; по спектрам поглощения (изучались спектры 2-, 3-, 6- и 8-сульфонокислот 5-амино-1-нафтаола)¹¹⁷.

Главными методами определения являются диазотирование и сочетание с диазотированными аминами в кислой и щелочной среде.

При изучении бромирования различных технически важных аминафтаолсульфокислот²²⁶ установлено, что при этом они обычно окисляются, превращаясь в аминобронафтохиноны. Для ряда аминафтаолсульфокислот были построены кривые титрования и вычислены константы k_{OH} и k_{NH_2} ¹¹⁸.

4-Амино-1-нафтол-2-сульфокислота получается из 1-нафтол-2-сульфокислоты восстановлением 4-нитрозопроизводного $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹¹⁹ или сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением образовавшегося азосоединения SnCl_2 ¹²⁰; из 4-амино-1-нафтола сульфированием 10%-ным олеумом при 30—40°C²⁴; из 1,4-нафтохинонмоноклоримина обработкой раствора в CH_3COOH водным раствором NaHSO_3 ⁵⁰. 4-Амино-1-нафтол-2-сульфокислота очень трудно растворима в воде; азотная кислота окисляет ее в 1,4-нафтохинон-2-сульфокислоту.

5-Амино-1-нафтол-2-сульфокислота, вероятно, является продуктом сульфирования 5-амино-1-нафтола серной кислотой при температуре ниже 100°C¹²¹. Она растворяется в 870 частях воды при 20°C.

7-Амино-1-нафтол-2-сульфокислота получается с выходом 65%, наряду с 16% 7-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты, при сульфировании 7-амино-1-нафтола 96%-ной H_2SO_4 в течение 4 ч при температуре 0—3°C; при 20—30°C соотношение изомеров составляет 50:35.

Из двух получаемых изомеров 7-амино-1-нафтол-2-сульфокислота менее растворима^{42, 122}.

8-Амино-1-нафтол-2-сульфокислота получается сульфированием 8-амино-1-нафтола 75%-ной H_2SO_4 при 130—160°C¹²³ или концентрированной H_2SO_4 при 15—20°C¹²⁴ (во втором случае основным продуктом реакции является 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислота (см. ниже). Из 1,8-нафтилендиамина можно получить 8-амино-1-нафтол-2-сульфокислоту с 85%-ным выходом путем нагревания с водным раствором NaHSO_3 , выделения бисульфитного соединения 8-амино-1-нафтола и нагревания его с 70%-ной H_2SO_4 при 70—100°C⁴⁷. Кальциевая соль кислоты значительно хуже растворима, чем кальциевая соль 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты. Сульфокислоту можно нитровать в 94%-ной H_2SO_4 при минус 30°C, получая с выходом 60% 8-амино-4-нитро-1-нафтол-2-сульфокислоту⁴⁷.

2-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота получается из 1-нафтол-3-сульфокислоты путем сочетания с диазотированным анилином с последующим восстановлением образовавшегося азокрасителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹¹ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в нейтральной среде¹²⁵.

4-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота получается восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ продукта азосочетания 1-нафтол-3-сульфокислоты с диазотированным 2-нитро-, 2,4-динитро- или 2,4,5-трихлоранилином^{126, 127} (ср. с синтезом 2-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты).

5-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (М-кислота) получается из 4,8-диаминонафталин-2-сульфокислоты при гидролизе ее водой или разбавленной кислотой при 140—160°C¹²⁸; из 4,8-диоксинафталин-2-сульфокислоты с помощью бисульфитной реакции¹²⁹; из 5-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты путем гидролиза 10%-ной H_2SO_4 при 130—135°C¹³⁰; из 1-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты сплавлением с NaOH при температуре около 175°C^{131, 132}. Последний способ применялся на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене¹³³.

Раствор едкого натра (50%-ный; 2700 кг) упаривают до концентрации 72%, а 1-нафтиламин-5,7-дисульфокислоту (20%-ный раствор натриевой соли; 2000 кг в пересчете на свободную 100%-ную кислоту) — до плотности 1,308 г/см³. Раствор дисульфокислоты приливают к щелочи в течение 10 ч при 172—174°C (при этом непрерывно испаряется вода) и нагревают 6 ч при 176°C. Конец плавки определяют в отобранной пробе по сходности результатов анализа фильтрата (после выделения продукта) методом диазотирования и методом сочетания с диазотированным анилином. Плав разбавляют водой до объема 4300 л и выливают в серную кислоту (плотность 1,383 г/см³; 2800 кг), разбавленную горячей водой (6000 л). Плавильный котел тщательно промывают горячей водой, присоединяя ее к реакционной массе (суммарный объем 15 000—16 000 л). После перемешивания для удаления SO_2 продукт отфильтровывают при 45°C и промывают водой, нагретой до 35°C. Промывные воды используют для разбавления плава при следующей операции. Выход 80% от теоретического.

М-Кислота, ее натриевая соль и диазосоединение трудно растворимы в воде. Она сочетается с диазотированными аминами в кислом или щелочном растворе, но не может сочетаться дважды (см. стр. 410). При бисульфитной реакции получается 4,8-диоксинафталин-2-сульфокислота.

6-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (И-кислота), по литературным данным, получается бисульфитной реакцией из 4,7-диоксинафталин-2-сульфокислоты¹²⁹. В промышленном масштабе ее получают из 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты сплавлением со щелочью при температуре около 180°C^{134, 135}; этот способ применялся и на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене¹³⁶.

Раствор NaOH (50%-ный; 2000 кг) упаривают до концентрации 72%, сливают в предварительно нагретый плавильный котел и нагревают до 180°C. 2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислоту (раствор динатриевой соли; 2020 кг в пересчете на свободную 100%-ную кислоту) упаривают до объема 6000—7000 л и приливают к щелочи (при этом температура понижается до 150—155°C). Реакционную массу нагревают до 187°C в течение 8—10 ч и выдерживают при этой температуре 7—8 ч — до конца плавки, который определяют в отобранной пробе по сходности результатов анализа фильтрата (после выделения продукта) методом диазотирования и методом сочетания

с диазотированным анилином в содово-щелочной среде. Плав разбавляют водой (2000 л) и медленно вливают в H_2SO_4 (30—40%-ная; 6000—8000 л, что соответствует 2000 кг 100%-ной), предварительно нагретую до 70 °С. Кислый раствор разбавляют до объема 15 000 л и перемешивают для удаления SO_2 . Продукт отфильтровывают при 55—60 °С и отмывают от сульфата и кислоты водой, нагретой до 60 °С. Выход 88% от теоретического.

Пасту, полученную от двух операций, при энергичном перемешивании, нейтрализуют раствором NaOH (50%-ный; около 1000 кг), не допуская щелочной реакции. Раствор (7000 л) нагревают до 80 °С и прибавляют сначала насыщенный раствор NaCl (13 000 л), а затем твердую NaCl (около 1600 кг). Натриевую соль отфильтровывают при 20 °С и отжимают досуха; выход 90—94%, считая на исходную пасту неочищенного продукта.

Кислота очень трудно растворима в воде (0,077% при 17 °С); водный раствор обнаруживает характерную сине-фиолетовую флуоресценцию. Соли щелочных металлов прекрасно растворимы; на воздухе растворы их обесцвечиваются вследствие окисления. Соль с диэтиламиноном имеет т. пл. 212—213 °С; пиридиниевая соль N,O-диацетильного производного — т. пл. 190—191 °С. И-кислоту можно определять путем сочетания с диазотированным анилином в насыщенном водном растворе натриевой соли ксилосульфокислоты, а присутствие Гамма-кислоты легко обнаружить хроматографически по образованию характерного фиолетового пятна¹³⁷.

Обладая способностью сочетаться с диазотированными аминами как в кислой, так и в щелочной среде, И-кислота образует соответственно два ряда моноазокрасителей. Ее можно сочетать дважды: сначала в кислой, а затем в щелочной среде (стр. 113). И-кислота может диазотироваться в суспензии, образуя желтое диазосоединение. Она имеет большое значение в качестве азосоставляющей при производстве прямых красителей для хлопка (стр. 410—411).

При кипячении И-кислоты с водным раствором $NaHSO_3$ (плотность 1,383 г/см³; 12 частей) и водой (5 частей) с последующей обработкой продукта щелочью получается 4,7-диокси-нафталин-2-сульфокислота (ср. ниже производство ди-И-кислоты). И-кислота галоидируется в положение 5.

Ниже описано получение производных И-кислоты, вырабатывавшихся на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене и применявшихся в качестве конечных и средних азосоставляющих в производстве прямых азокрасителей для хлопка⁶⁶:

N-Метил-И-кислота (см. стр. 52).

N-Ацетил-И-кислота¹³⁸. К слабокислому водному раствору натриевой соли И-кислоты приливают при 20—30 °С уксусный ангидрид, прибавляют NaOH и Na_2CO_3 , нагревают 2 ч при 95 °С для отщепления О-ацетильной группы, нейтрализуют соляной кислотой и высаливают; выход 85% (ср. со способом получения N-ацетил-Аш-кислоты, стр. 432).

N-Фенил-И-кислота. И-Кислоту нагревают с анилином и раствором бисульфита натрия при температуре кипения в течение 40 ч; выход 85—86%.

N-п-Анизил-N-кислота получается аналогичным путем из N-кислоты и п-анизидина; выход 95%.

N-м-Карбоксифенил-N-кислота получается нагреванием 4,7-диокси-нафталин-2-сульфокислоты с м-аминобензойной кислотой и раствором бисульфита натрия при температуре кипения (108—110 °С) в течение 36 ч; выход 69,5%.

N-4-Окси-3-карбоксифенил-И-кислота получается кипячением И-кислоты и л-аминосалициловой кислоты с раствором бисульфита натрия в течение 24 ч; выход 82,6%.

Ди-И-кислота (6,6'-имино-бис-1-нафтол-3-сульфокислота) получается нагреванием И-кислоты (паста натриевой соли; 1200 кг; количество, эквивалентное 180 кг $NaNO_2$) с раствором бисульфита натрия (40%-ный; 1300 л) и сульфитом натрия (20 кг) при 106 °С в течение 36 ч. Плав от двух операций разбавляют до объема 9000 л, обрабатывают поваренной солью (2000 кг) и фильтруют на холоду. Пасту с фильтр-пресса растворяют в воде (3000 л) при 90 °С и осаждают поваренной солью (1000 кг). Подкисляют HCl (900 л), перемешивают при 85 °С для удаления SO_2 и после остывания продукт отфильтровывают на холоду. Выход 89% от теоретического.

N-м-Аминобензоил- и N-п-аминобензоил-И-кислоты получают путем медленного прибавления м- или п-нитробензоилхлорида к И-кислоте в среде уксуснокислого натрия при 75 °С, выделения нитросоединения (выход 93—94%) и восстановления его железом (выход 95%).

N-м-Аминобензоил- и N-п'-аминобензоил-м-аминобензоил-N-кислоты получают взаимодействием м-аминобензоил-И-кислоты с м- или п-нитробензоилхлоридом и восстановления нитропродукта без промежуточного его выделения; выход 80%.

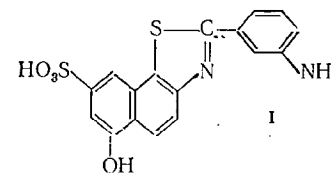
N-п-Сульфаминбензоил-N-кислота получается восстановлением N-п-нитробензоил-И-кислоты раствором бисульфита при 95 °С (при этом нитрогруппа превращается в группу — $NHSO_3H$). Реакционную массу нейтрализуют NaOH, осаждают сульфит прибавлением $CaCl_2$, фильтруют и полученный фильтрат применяют непосредственно в производстве азокрасителей; выход 80—81%.

N-м-Карбокси-п-оксифенилсульфонил-N-метил-И-кислота получается взаимодействием N-метил-И-кислоты с салицилсульфохлоридом в среде уксуснокислого натрия при температуре ниже 25 °С; выход 88%.

Карбонил-И-кислота (6,6'-уренил-бис-1-нафтол-3-сульфокислота)* получается путем пропускания фосгена в раствор (4000 л) И-кислоты (натриевая соль; количество, эквивалентное 55 кг $NaNO_2$) в присутствии соды (100 кг) при 30 °С, нагревания до 80 °С прибавления NaCl (300 кг) и фильтрования при 25—30 °С; выход почти теоретический.

N-α-Хлорацетил-И-кислота получается взаимодействием И-кислоты с хлор-ацетилхлоридом в водном растворе при 5—8 °С, с добавлением NaOH для поддержания нейтральности среды; выход 85%.

2-м-Аминофенил-6-оксинафто-(β, α)-тиазол-8-сульфокислота (I)



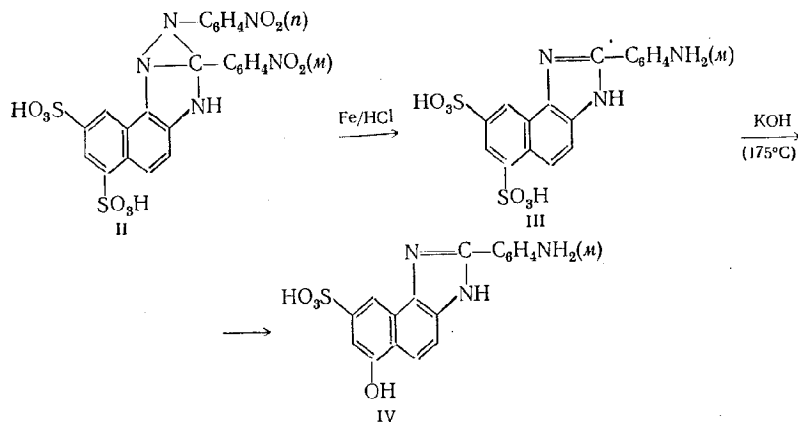
получается следующим образом. Раствор полисульфида натрия, приготовлен-

* Карбонил-И-кислоту часто называют алой кислотой. — Прим. ред.

ный из раствора сернистого натрия (32%-ный; 1000 кг), серы (310 кг) и воды (1650 л), перекачивают в смесь N-кислоты (паста; количество эквивалентное 140 кг NaNO_2), м-нитробензальдегида (320 кг), соды (130 кг) и воды (3950 л) при 70 °C в течение 4 ч. После этого в течение 45 ч поддерживают температуру 103 °C, охлаждают осторожно подкисляют HCl (плотность 1,52 г/см³; 1490 л) и фильтруют при 85 °C. Пасту с фильтрпресса превращают в раствор натриевой соли, который фильтруют в горячем состоянии и обрабатывают поваренной солью (1200 кг) при 30 °C. Осадок отфильтровывают; выход 72,8%.

Соответствующее л-аминофенилпроизводное получают аналогичным путем, применяя л-аминобензальдегид; выход 75,5%.

2-М-Аминофенил-6-оксинафт-(α , β)-имидазол-8-сульфокислота (IV) получается следующим образом. 2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислоту сочетают с диазотированным л-нитроанилином и образовавшийся краситель обрабатывают м-нитробензальдегидом, получая триазин (II) (выход 99%). При восстановлении железом он превращается с отщеплением л-фенилендиамина в соединение (III) (выход 95%). Для замены α -сульфогруппы гидроксидом соединение (III) нагревают с водным раствором KOH при 175 °C (2,5—3,0 ат) в течение 12 ч (выход 98,5%):



7-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (Гамма-кислота) может быть получена из 4,6-диоксинафталин-2-сульфокислоты нагреванием с 30%-ным водным раствором аммиака при 120—150 °C¹³⁹ или с помощью бисульфитной реакции (стр. 45—53) при 150 °C¹⁴⁰. Из 3,5-диокси-7-сульфо-2-нафтойной кислоты при бисульфитной реакции тоже образуется Гамма-кислота¹⁴¹. В промышленном масштабе ее обычно получают щелочным плавлением 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты, в которой при этом замещается сульфогруппа, находящаяся в α -положении (см. стр. 56). Первоначально применяли едкое кали^{142, 143}, но затем было установлено, что применение едкого натра тоже дает удовлетворительные результаты, как при проведении процесса

в автоклаве при 205—210 °C (7 ч)¹³⁵, так и при открытой плавке при более низкой температуре. Последний способ применялся на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене¹⁴⁴.

Раствор NaOH (50%-ный; 2400 кг) упаривают до концентрации 70—72%, перекачивают в нагретый чугунный открытый плавильный котел емкостью 4500 л и повышают температуру до 185—190 °C. Туда же медленно приливают 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоту (2500 л раствора калиевой соли, см. стр. 264), поддерживая температуру 183—186 °C (16—20 ч). Плав выдерживают 1—2 ч при 186 °C, и так как он становится очень густым, мешалку останавливают, а газовый обогрев уменьшают. Температура начинает постепенно понижаться и через 4—6 ч плавка заканчивается (при анализе пробы методами диазотирования и сочетания с диазотированным анилином должны получаться сходящиеся результаты). Плав остается вязким до конца процесса. Аппарат закрывают и приливают воду, заполняя его почти целиком (давление 1,5 ат). Спустя час можно снова включить мешалку. Плав выливают в регенерированную H_2SO_4 (количество, эквивалентное 2100 кг SO_3), разбавляют до объема 8000—9000 л, нагревают до 70—75 °C, разбавляют до объема 18 000—19 000 л и перемешивают для удаления SO_2 . Гамма-кислоту отфильтровывают при 55—60 °C и отмывают от сульфата и кислоты теплой водой; выход 84—85% от теоретического, считая на 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислоту.

Гамма-кислота трудно растворима в воде (0,4% при температуре кипения), но ее натриевая соль весьма растворима, и раствор обнаруживает синюю флуоресценцию. Пиридиновая соль N,O-диацетильного производного имеет т. пл. 245—246 °C; соль с л-толуидином — т. пл. 282—283 °C. Кислота способна сочетаться как в щелочной, так и в кислой среде, образуя два ряда монокрасителей (стр. 113), но не может сочетаться дважды (см. стр. 410). Она образует труднорастворимое диазосоединение желтого цвета. Хлорируется в положение 8. При нагревании с NH_3 и NH_4Cl при 170 °C образуется 1,3,7-триаминонафталин. При элиминировании NH_2 -группы получается 1-нафтол-3-сульфокислота.

На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене вырабатывались следующие производные Гамма-кислоты, применявшиеся в производстве прямых красителей для хлопка и кислотных красителей для шерсти:

N-Фенил-Гамма-кислота¹⁴⁵. Гамма-кислоту (паста; 2594 кг, количество, эквивалентное 400 кг NaNO_2) и анилин (630 кг) нагревают с раствором бисульфита натрия (40%-ный; 3700 л) и содой (350 кг) при 106 °C с обратным холодильником в течение 42 ч. Для выделения продукта реакционную массу разбавляют до объема 10 000 л, прибавляют NaCl (2000 кг), фильтруют при 18 °C, растворяют пасту в воде при 90 °C, подкисляют HCl, размешивают при 80—85 °C до удаления SO_2 , фильтруют при 18 °C и осадок промывают раствором соли. Выход 90%.

N-Ацетил-Гамма-кислота⁶⁶. Уксусный ангидрид (375 кг) приливают при 22—30 °C к смеси Гамма-кислоты (паста; 592 кг в пересчете на 100%-ную), воды (1500 л) и раствора NaOH (50%-ный 230 кг). Массу разбавляют до объема 4400 л, прибавляют поваренную соль (1100 кг), фильтруют и промывают раствором соли (плотность 1,162 г/см³; 2000 л); выход 87%.

N-Метил-Гамма-кислота 4,6-Диоксинафталин-2-сульфоокислоту (820 кг, количество, эквивалентное 150 кг NaNO_2) нагревают 36 ч при 96°C с раствором бисульфита натрия (плотность 1,375 г/см³; 440 л) и раствором метиламина (1050 кг 4,3%-ного + 400 кг 25%-ного). Реакционную массу выливают в HCl (1150 л), удаляют SO_2 и фильтруют при 18°C; выход 95,3%.

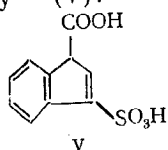
N-β-Оксиэтил-Гамма-кислота⁶⁶ получается аналогичным путем из 4,6-диоксинафталин-2-сульфоокислоты и этаноламина; выход 91,6%.

N-β-Сульфозтил-Гамма-кислота⁶⁶ получается нагреванием Гамма-кислоты с β-хлорэтансульфоокислотой в течение 10 ч в водном растворе при 150°C под давлением в присутствии мела; выход (в растворе после удаления кальциевых солей) 95%.

N-л-Карбоксифенил-Гамма-кислота⁶⁶ получается нагреванием 4,6-диоксинафталин-2-сульфоокислоты с л-аминобензойной кислотой и бисульфитом натрия в водном растворе при 105°C с обратным холодильником в течение 12 ч. Продукт отфильтровывают, растворяют в разбавленном NaOH, добавляют поваренную соль (до концентрации 10%), подкисляют HCl, фильтруют и промывают 15%-ным раствором соли; выход 70%.

8-Амино-1-нафтол-3-сульфоокислота может быть получена из 1-нафтиламин-6,8-дисульфокислоты нагреванием с 50%-ным водным раствором KOH при 180—200°C¹⁴⁶; из 4,5-диаминонафталин-2-сульфоокислоты нагреванием с 15%-ной H_2SO_4 при 120°C¹⁴⁷ и из 8-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислоты кипячением с цинковой пылью и водным раствором NaOH¹⁴⁸.

2-Амино-1-нафтол-4-сульфоокислота может быть получена из 2-нитрозо-1-нафтола нагреванием с раствором бисульфита натрия¹⁴⁹; из 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоокислоты аналогичным путем^{150, 151}, или восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹⁵⁰; из 1-нафтол-4-сульфоокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением образовавшегося красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ^{152, 150} или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹²⁵; из 1,2-нафтохинон-2-хлоримина обработкой раствором NaHSO_3 ⁵⁰. Кислота способна диазотироваться в присутствии сульфата меди (см. стр. 81) с образованием диазоксида, который при облучении его солнечным светом в кислом растворе превращается в результате сужения кольца, потери атома азота и присоединения воды в 3-сульфоинден-1-карбоновую кислоту¹⁵³ (V):



Пиридиниевая соль N,O-диацетил-2-амино-1-нафтол-4-сульфоокислоты имеет т. пл. 181—182°C.

5-Амино-1-нафтол-4-сульфоокислота получается из 4,8-диаминонафталин-1-сульфоокислоты¹⁵⁴ по бисульфитной реакции.

6-Амино-1-нафтол-4-сульфоокислота получается при нагревании 4,7-диоксинафталин-1-сульфоокислоты с раствором NH_3 при

140—180°C под давлением¹⁵⁵ и с 33%-ным выходом (наряду с 65% 4,7-диоксинафталин-1-сульфоокислоты) при нагревании 5-амино-2-нафтол-8-сульфоокислоты с раствором NaHSO_3 и NH_3 (1—2 моль)¹⁵⁶.

7-Амино-1-нафтол-4-сульфоокислота — см. 7-амино-1-нафтол-2-сульфоокислота.

8-Амино-1-нафтол-4-сульфоокислота получается из 4,5-диаминонафталин-1-сульфоокислоты кипячением с 20%-ной H_2SO_4 ¹⁵⁷ или бисульфитной реакцией при 90°C^{158, 31, 32} (стр. 45—53); сульфированием 8-амино-1-нафтола концентрированной H_2SO_4 при 15—20°C (небольшое количество 8-амино-1-нафтол-2-сульфоокислоты удаляют из продукта в виде менее растворимой кальциевой соли)^{43, 44, 159}; нагреванием 1-нафтиламин-5,8-дисульфокислоты с 75%-ным KOH при 150—160°C¹⁶⁰; гидролизом 8-хлор-1-нафтиламин-5-сульфоокислоты 50%-ным раствором NaOH при 195°C под давлением¹⁶¹. Кислота может сочетаться с диазотированными аминами дважды — сначала в кислой, а затем в щелочной среде (стр. 113).

2-Амино-1-нафтол-5-сульфоокислота получается из 1-нафтол-5-сульфоокислоты сочетанием с диазотированным анилином¹¹, сульфаниловой кислотой¹²⁶ или п-хлоранилином¹²⁶ и восстановлением образовавшегося красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ^{11, 126} или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹²⁵. Пиридиниевая соль O,N-диацетильного производного имеет т. пл. 196—197°C.

3-Амино-1-нафтол-5-сульфоокислота является продуктом сплавления 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты с KOH при 215°C¹⁶².

4-Амино-1-нафтол-5-сульфоокислота получается из 1-нафтол-5-сульфоокислоты сочетанием с диазотированными нитро-, дихлор-, трихлор- или хлорнитроанилинами (ср. с 2-амино-1-нафтол-5-сульфоокислотой) и восстановлением образовавшегося красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹²⁶.

6-Амино-1-нафтол-5-сульфоокислота получается сплавлением 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоты с KOH при 210—230°C¹⁶³. В результате подробного исследования условий щелочного плавления было установлено, что наибольший выход дает следующий метод³⁸:

Смесь KOH (365 г) и воды (75 г) нагревают в никелевом автоклаве на масляной бане до 190°C и при перемешивании прибавляют 2-нафтиламин-1,5-дисульфокислоту (дихлорную соль; 73,2 г). Температуру повышают до 205°C и поддерживают на этом уровне 1 ч. Плав охлаждают прибавлением льда и подкисляют концентрированной HCl. Выпавший в осадок продукт отфильтровывают и промывают. Выход 76%.

Кислота сочетается в щелочной среде в положение 2; в кислой среде она сочетается в положение 5 с отщеплением SO_3H -группы.

8-Амино-1-нафтол-5-сульфокислота (С-кислота) получается сплавлением 1-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты с KOH при 210 °C¹⁶⁴. Ее можно получить также из 4,5-диаминонафталин-1-сульфокислоты, которую обрабатывают ацетоном и образовавшееся N,N'-изопропилиденное соединение (с промежуточным его выделением или без выделения) подвергают бисульфитной реакции (см. стр. 45—53)^{31, 165}. Кислота может сочетаться дважды — сначала в кислой, а затем в щелочной среде.

2-Амино-1-нафтол-6-сульфокислота получается нагреванием 2-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты с 50%-ной H₂SO₄ в течение 30 ч, с обратным холодильником¹⁶⁶.

3-Амино-1-нафтол-6-сульфокислота получается нагреванием 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты с раствором NH₃ и NH₄Cl при 180 °C¹⁶⁷ и нагреванием 2-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты с 35%-ным раствором едкой щелочи при 200 °C¹⁶⁸. Она сочетается в щелочной среде с диазотированными аминами.

4-Амино-1-нафтол-6-сульфокислота получается восстановлением 8-нитронафталин-2-сульфокислоты, либо электрохимически в H₂SO₄¹⁶⁹, либо сернистым аммонием с последующим подкислением¹⁷⁰.

5-Амино-1-нафтол-6-сульфокислота получается из 1,5-диаминонафталин-2-сульфокислоты бисульфитной реакцией (стр. 45—53)¹⁵⁴ и из 1-нафтиламин-2,5-дисульфокислоты нагреванием с 50%-ным NaOH при 240—270 °C¹⁷¹.

8-Амино-1-нафтол-6-сульфокислота получается в результате нагревания 8-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты с разбавленной H₂SO₄ при 140 °C¹⁷² и путем нагревания 1-нафтиламин-3,8-дисульфокислоты с едкой щелочью при температуре ниже 210 °C¹⁷³.

2-Амино-1-нафтол-7-сульфокислота может быть получена из 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоты путем избирательного восстановления 4-нитрогруппы SnCl₂—HCl (см. стр. 200—201)¹⁷⁴, дезаминирования диазосоединения нагреванием с этиловым спиртом и порошкообразной медью и восстановления 2-нитро-1-нафтол-7-сульфокислоты SnCl₂—HCl¹⁷⁵. Она была получена также кипячением 2-амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислоты с 50%-ной H₂SO₄ в течение 30 ч¹⁶⁶.

3-Амино-1-нафтол-7-сульфокислота получается нагреванием 1-нафтол-3,7-дисульфокислоты с раствором NH₃ и NH₄Cl при 190 °C¹⁶⁷.

4-Амино-1-нафтол-7-сульфокислота образуется из 5-нитронафталин-2-сульфокислоты при электрохимическом восстановлении в H₂SO₄¹⁶⁹ или восстановлением сернистым аммонием с последующим подкислением¹⁷⁰.

8-Амино-1-нафтол-7-сульфокислота получена из 1-нафтиламин-2,8-дисульфокислоты сплавлением с NaOH при 170—220 °C¹⁷⁶ и из 8-амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислоты кипячением с 50%-ной H₂SO₄¹⁷⁶.

2-Амино-1-нафтол-8-сульфокислота получается кипячением 2-амино-1-нафтол-4,8-дисульфокислоты с 35%-ной H₂SO₄ в течение 30 ч^{177, 166}. Ее можно получить также из 1-нафтол-8-сульфокислоты нитрозированием и восстановлением продукта реакции железом в HCl (выход 70%)¹⁷⁸. Количество образующегося при этом 4-нитрозосоединения ничтожно; применение Zn—HCl повышает его выход до 81%¹⁷⁹. Кислоту можно диазотировать в присутствии CuSO₄. С диазотированными аминами она сочетается очень медленно.

4-Амино-1-нафтол-8-сульфокислота получается электрохимическим восстановлением 5-нитронафталин-1-сульфокислоты¹⁶⁹ и восстановлением 4-арилазопроизводных 1-нафтол-8-сульфокислоты¹²⁰.

5-Амино-1-нафтол-8-сульфокислота получается из 4,8-диоксинафталин-1-сульфокислоты по бисульфитной реакции³⁰ (стр. 45—53).

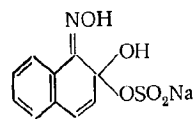
4-Амино-2-нафтол-1-сульфокислота образуется при растворении 4-амино-2-нафтола в концентрированной H₂SO₄¹⁶. При нагревании с водой при 120 °C она превращается в 1,3-диоксинафталин.

7-Амино-2-нафтол-3-сульфокислота, по литературным данным¹⁸⁰, является продуктом нагревания 3,6-диоксинафталин-2-сульфокислоты с 30%-ным раствором NH₃ под давлением при 120—150 °C. Сочетаясь с диазотированными аминами как в кислой, так и в щелочной среде она образует соответственно два ряда азокрасителей.

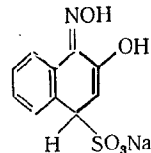
1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота была впервые получена Бёнигером из 1-нитрозо-2-нафтола путем обработки его раствором бисульфита натрия на холоду и подкисления при 30—40 °C¹⁸¹. Она была получена также из 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты сплавлением с NaOH¹⁸²; из 3-хлор-1-нитрозо-2-нафтола путем растворения в горячем растворе бисульфита натрия и подкисления HCl¹⁸³; из 1-нитрозо-2-нафтола путем обработки Na₂S₂O₄ в кипящем щелочном растворе¹⁸⁴; из 1,2-нафтохинон-1-хлоримина нагреванием с раствором NaHSO₃⁵⁰; из 1-амино-2-нафтола путем обработки в растворе NaOH сульфитом натрия и пропускания воздуха через продукт реакции¹⁸⁵; из 2-нафтол-4-сульфокислоты путем сочетания с диазотированной сульфаниловой кислотой с последующим восстановлением азокрасителя горячим водным раствором NaHSO₃.

(выход 85%)^{186, 187}; восстановлением 1-бензолазо-2-нафтол-4-сульфокислоты $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹⁸⁵.

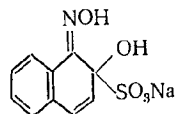
В производственном масштабе 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту всегда получают по методу Бёнигера, механизм которого еще не вполне ясен. Первой стадией является образование растворимого бисульфитного производного 1-нитрозо-2-нафтола или его таутомера — 1,2-нафтохинон-1-оксима. Бухерер считал, что бисульфитное производное имеет строение (VI), но это маловероятно. Пытаясь объяснить его восстановление в 1,2,4-кислоту, Богданов¹⁸⁸ приписывает продукту присоединения строение VII, т. е. таутомерную кето-форму.



VI



VII



VIII

Однако Уфимцев¹⁸⁹ восстановлением бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-нафтола действием Zn—HCl при 10°C получил 1,2-дигидро-1-амино-2-нафтол-2-сульфокислоту и показал, что при окислении кислородом воздуха в водном растворе она превращается в 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту. Поэтому он приписывает бисульфитному соединению строение (VIII) (1-изонитрозо-1,2-дигидро-2-нафтол-2-сульфокислота)*. Бисульфитное соединение может быть превращено в 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту при помощи SO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$. Таким образом, избыток бисульфита, обычно применяемый в производственных условиях, действует только как восстановитель¹⁸⁸.

Опубликован лабораторный метод получения 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты из β -нафтола с выходом 82—84%¹⁹⁰. На заводе фирмы «И. Г.» в Хёхсте применялся следующий способ³⁵:

β -Нафтол (чешуированный; 576 кг) растворяют при 33°C в растворе NaOH (33,5%-ный; 478 кг) в воде (3000 л). Доводят объем раствора до 4500 л и охлаждают до 3°C, пропуская рассол через змеевик аппарата. Серную кислоту, не содержащую железа (плотность 1,263 г/см³; 560 кг), вводят через специальное распределительное устройство, чтобы выделить β -нафтол в мелкодисперсной форме (суспензия должна иметь все время щелочную реакцию по фенолфталеину). После тщательного перемешивания через то же распределительное устройство приливают сначала раствор нитрита натрия (40%-ный; 690 кг), а затем при 5—8°C серную кислоту (плотность

* Э. М. Бамдас, Д. А. Бочвар и М. М. Шемякин [ЖОХ, 21, № 7, 1287 (1951)] не смогли воспроизвести работу В. Н. Уфимцева. Более поздние исследования С. В. Богданова и А. Рихе изложены в примечании к гл. II (стр. 46) Прим. ред.

1,263 г/см³; 680 кг). Проба должна окрашивать как конго, так и иодкрахмальную бумагу в синий цвет. Суспензию 1-нитрозо-2-нафтола перемешивают несколько часов при температуре не выше 8°C, нейтрализуют избыток кислоты раствором NaOH (33%-ный; 30—40 кг) и приливают раствор бисульфита натрия (плотность 1,357—1,383 г/см³; 2400 кг). Происходит растворение, и температура повышается до 18—20°C. Прибавляют поваренную соль (500 кг) и перекачивают содержимое аппарата в кислый маточный раствор (5000 л), оставшийся от предыдущей операции. Приливают серную кислоту (плотность 1,71 г/см³; 700 кг) и повышают температуру до 38°C. Она продолжает повышаться без подогрева до 50—52°C, и продукт начинает выделяться в виде блестящих серых кристаллов. Массу оставляют стоять в течение 36—40 ч, периодически ее перемешивая. Затем ее перемешивают, фильтруют на вакуум-нутч-филт্রে и осадок отмывают от кислоты водой (4500 л). Продукт получают в виде 25%-ной пасты; выход 80—81% от теоретического.

Технический продукт обычно превращают в диазоксид (см. ниже).

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота кристаллизуется из воды, в которой она почти нерастворима, в виде $\text{HA} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Пиридиневая соль N,O-диацетильного производного имеет т. пл. 194—195°C, а соответствующая соль с *p*-толуидином — т. пл. 213—214°C. Растворы солей щелочных металлов под действием воздуха окисляются. Азотная кислота окисляет 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту в 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоту. Азотистая кислота в минеральнокислой среде окисляет ее в это же соединение. Превращение в диазоксид (см. ниже) осуществляют в присутствии сульфата окисной меди и в отсутствие минеральных кислот; необходимая для реакции HNO_2 выделяется из NaNO_2 благодаря слабокислой реакции раствора аминокислоты.

На заводе фирмы «И. Г.» в Хёхсте нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфокислоту получали следующим способом³⁵:

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (25%-ную нейтральную пасту, полученную выше; 700 кг в пересчете на 100%-ную) перемешивают с водой и полученную 21,0—21,5%-ную суспензию (3000 л) перекачивают в раствор, содержащий сульфат окисной меди (кристаллический; 2,5 кг), нитрит натрия (40%-ный; 540 кг) и промывные воды (1000—1200 л) от предыдущей операции. Суспензию прибавляют с такой скоростью, что температура не превышает 25°C (в течение всего времени прибавления суспензии должен присутствовать избыток нитрита). В результате получают раствор, содержащий некоторое количество взвешенного хлопьевидного осадка, который переводят в легкофильтрующуюся форму прибавлением H_2SO_4 (плотность 1,162 г/см³) до слабокислой реакции по лакмусу. Жидкость фильтруют через фильтрпресс и осадок промывают водой при 40—45°C. Первые 500 л промывных вод присоединяют к фильтрату и при температуре 25—28°C медленно прибавляют серную кислоту (плотность 1,263 г/см³; 1350 кг). Выделение нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфокислоты заканчивается полностью, когда маточный раствор содержит 5,5—6,0% объемн. H_2SO_4 . Продукт отфильтровывают на осевинцованных центрифугах, получая его в виде похожей на песок оранжево-серой пасты (концентрация 86—88%). Продукт, предназначенный для хлори-

рования, сушат при температуре не выше 50 °С; при этом он превращается в коричневый порошок 92—93%-ной концентрации. Выход 94—95% от теоретического.

Нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфо-кислота достаточно устойчива (о строении ее см. стр. 82). Она нитруется^{80, 191}, хлорируется и бромится в положение 6^{191, 192}; сульфированию не поддается¹⁹¹; при элиминировании диазогруппы получается 2-нафтол-4-сульфо-кислота. Нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфо-кислота и ее нитропроизводное сочетаются лишь очень медленно и для их количественного определения применяется другой метод — измерение количества азота, выделившегося при действии солнечного света на их растворы¹⁹³. 1-Диазо-6-нитро-2-нафтол-4-сульфо-кислота, применяемая в качестве составляющей для азокрасителей, производилась на заводе фирмы «И. Г.» в Лёверкузене следующим способом⁶⁶ (о другом способе см. стр. 93):

Нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфо-кислоту (влажную пасту, полученную описанным выше методом; 660 кг в пересчете на 100%-ную) загружают при энергичном перемешивании в течение 4—5 ч в смесь H_2SO_4 (98%-ная; 230 кг) и олеума (26% SO_3 ; 825 кг), находящуюся в чугунном аппарате. Температура повышается при этом до 35 °С. Затем прибавляют олеум (26% SO_3 ; 260 кг) и охлаждают до 10 °С, пропуская рассол в рубашку аппарата. Спустя 2 ч к реакционной массе при 10—15 °С приливают в течение 6—8 ч нитрующую смесь (33% HNO_3 , 67% H_2SO_4 ; 510 кг) и перемешивают еще 4 ч. Нитромассу выливают в воду (2000 л), поддерживая температуру 30—35 °С путем энергичного охлаждения. Через 6 ч ее охлаждают до 5 °С, перемешивают в течение ночи, фильтруют на фильтр-прессе и осадок продувают воздухом по возможности досуха; выход 94,5%. Для очистки продукт размешивают с водой (2000 л), перемешивают 12 ч при комнатной температуре, сильно охлаждают и фильтруют. Осадок тщательно отжимают на фильтр-прессе, но не промывают; выход 85% от теоретического.

6-Хлор-1-диазо-4-сульфо-кислота, также являющаяся составляющей для азокрасителей, производилась на заводе фирмы «И. Г.» в Хёхсте следующим способом²⁶⁷:

Нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфо-кислоту (сухую, 92—93%-ную, полученную, как указано выше; 181 кг в пересчете на 100%-ную) загружают в хлорсульфоновую кислоту (399 кг) и полученный раствор подают в аппарат для хлорирования. В реакционную массу пропускают хлор (45 кг) и оставляют ее на ночь (при этом давление падает с 6 до 4—5 ат). На следующий день спускают давление, вводят новую порцию хлора (45 кг), снова оставляют на ночь и утром спускают давление. Реакционную массу перекачивают в смесь воды (90 л) и льда (1196 кг) и выделенный продукт отфильтровывают. Его применяют в виде 27—30%-ной пасты; выход 54,6%.

6-Нитро-^{194, 195} и 6-хлор-2-нафтол-4-сульфо-кислоты^{194, 196} могут быть получены соответственно из 6-нитро- и 6-хлор-1-диазо-2-нафтол-4-сульфо-кислот путем обработки их раствором сульфита в присутствии CuSO_4 и гидролиза образовавшихся 6-нитро- и 6-хлор-2-нафтол-1,4-дисульфо-кислот.

5-Амино-2-нафтол-4-сульфо-кислота получается, наряду с 8-аминоизомером, путем нитрования О-карбометокси-2-нафтол-4-сульфо-кислоты в H_2SO_4 при 0—3 °С, последующего гидролиза кислотой при 90 °С и восстановления железом в CH_3COOH . Смесь кислот осаждают HCl . 5-Амино-2-нафтол-4-сульфо-кислоту выделяют в виде труднорастворимой натриевой соли. Из филтраты путем подкисления получают 8-амино-2-нафтол-4-сульфо-кислоту¹⁹⁷.

6-Амино-2-нафтол-4-сульфо-кислота получается из 6-нитро-2-нафтол-4-сульфо-кислоты восстановлением Zn—HCl ⁸⁰ и из 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфо-кислоты (стр. 424) путем нагревания с водным раствором сульфита натрия в присутствии CuSO_4 (для замены диазогруппы сульфогруппой), удаления сульфогруппы гидролизом и восстановления нитрогруппы железом и кислотой^{194, 198}.

8-Амино-2-нафтол-4-сульфо-кислота, см. выше 5-амино-2-нафтол-4-сульфо-кислоту.

1-Амино-2-нафтол-5-сульфо-кислота получается путем сочетания 2-нафтол-5-сульфо-кислоты с диазотированным анилином и восстановления образовавшегося азокрасителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁶¹.

8-Амино-2-нафтол-5-сульфо-кислота получается из 8-амино-2-нафтола путем сульфирования его ClSO_3H (1 моль) в среде $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ при температуре выше 100 °С^{199, 200}. Ее можно получить с 70%-ным выходом путем щелочного плавления 1-нафтиламин-4,7-дисульфо-кислоты и применения к образовавшейся при этом 4,6-диоксинафталин-1-сульфо-кислоте би-сульфитной реакции при 140 °С^{199, 201}. В литературе сообщалось, что сульфирование 8-амино-2-нафтола серной кислотой при 20—30 °С тоже приводит к образованию 8-амино-2-нафтол-5-сульфо-кислоты²⁶⁸, но позднее было показано, что при этом получается 8-амино-2-нафтол-6-сульфо-кислота¹⁹⁹ (см. ниже).

1-Амино-2-нафтол-6-сульфо-кислота получается из 2-нафтол-6-сульфо-кислоты нитрозированием и восстановлением продукта реакции Zn—HCl ²⁰² или $\text{Zn—CH}_3\text{COOH}$ ²⁰³, а также сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁶¹. На заводе фирмы «И. Г.» она получалась следующим способом²⁰⁴:

2-Нафтол-6-сульфо-кислоту (паста; 910 кг, количество, эквивалентное 100 кг NaNO_2) перемешивают с водой (2000 л) и прибавляют раствор NaOH до слабощелочной реакции по триазеновому индикатору*. Раствор охлаждают до 3 °С, приливают к нему сначала раствор NaNO_2 (30% объемных), а затем уксусную кислоту (20 кг), разбавляют водой (7500 л), перемешивают в течение часа и подкисляют H_2SO_4 (25%-ная; 660 кг) до кислой реак-

* Диазоаминосоединение из 5-нитро-2-аминотолуола и 5-сульфо-2-аминобензойной кислоты, натриевая соль (FIAT № 1313, III, 369).—Прим. ред.

ции по конго. На следующий день охлаждают до 3 °С и загружают поваренную соль (800 кг) и в течение 3 ч прибавляют (распыляя) цинковую пыль. Затем вводят серную кислоту (50%-ная; 870 кг); при этом температура повышается до 38 °С. Нагревают острым паром до 70 °С и охлаждают до 35 °С. После перемешивания в течение ночи продукт отфильтровывают и промывают смесью раствора NaCl (15%-ный; 500 л) и HCl (33%-ный; 5 л). Пасту центрифугируют; выход 70% от теоретического.

1-Амино-2-нафтол-6-сульфокислота трудно растворима даже в кипящей воде. Она не диазотируется в среде минеральной кислоты, при действии NaNO_2 в присутствии CuSO_4 образуется нафталин-1-диазо-2-оксид-6-сульфокислота (ср. с 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислотой), которую можно выделить в виде бариевой соли. Диазоксид можно нитровать в среде H_2SO_4 .

1-Амино-2-этоксинафталин-6-сульфокислота имеет значение в качестве полупродукта для азокрасителей. Она производилась на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене следующим способом^{66, 133}.

Расплавленный этиловый эфир 1-амино-2-нафтола (стр. 403) (перегнаный; 500 кг) вводят в смесь серной кислоты (98%-ная; 2200 кг) и воды (130 кг) при температуре ниже 60 °С в течение 1—2 ч. Реакционную смесь выдерживают 1 ч при 60 °С, передавливают в воду (6000 л) и фильтруют на фильтр-прессе при 20 °С. Выход 97—98%. Продукт переводят в раствор в виде натриевой соли и очищают углем. Фильтрат обрабатывают поваренной солью при 60 °С; выпавший в осадок продукт отфильтровывают при 20 °С и промывают раствором соли. Общий выход составляет 94—96%.

8-Амино-2-нафтол-6-сульфокислота получается, наряду с более растворимым продуктом, при нагревании 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты с 40%-ным раствором NaOH под давлением при 200—210 °С²⁰⁵. Выход (40—50%) можно повысить до 65—70% применением метода открытой плавки с NaOH при 230—240 °С¹⁹⁹. 8-Амино-2-нафтол-6-сульфокислоту можно получить с высоким выходом сульфированием 8-амино-2-нафтола моногидратом при 20—30 °С. Строение полученного вещества, вызвавшее споры (см. 8-амино-2-нафтол-5-сульфокислота), было доказано элиминированием аминокруппы, в результате которого была получена 2-нафтол-6-сульфокислота¹⁹⁹. Способ получения 8-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты, применявшийся на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене, заключался в следующей¹³³:

8-Амино-4-нафтол (сухой, размолотый; 400 кг, количество, эквивалентное 160 кг NaNO_2) прибавляют к 100%-ной серной кислоте (3000 кг) при энергичном перемешивании при 20—30 °С. Перемешивание продолжают при этой температуре в течение 8 ч, пока проба не образует прозрачного раствора с раствором Na_2CO_3 . Содержимое аппарата выливают в воду (5000 л) при температуре ниже 25 °С; разбавленную реакционную массу нагревают до 70—80 °С и охлаждают в течение 12 ч или дольше. Продукт отфильтровывают и отмывают холодной водой от кислоты. Фильтрат выбрасывают, а промывные воды используют для разбавления сульфомассы при проведении следующей операции. Выход 90—92%.

1-Амино-2-нафтол-7-сульфокислота получается из 2-нафтол-7-сульфокислоты либо нитрозированием и восстановлением полученного продукта²⁰⁶, либо сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением образовавшегося азокрасителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁶¹ или гидросульфитом натрия¹²⁵.

3-Амино-2-нафтол-7-сульфокислота получается из 6,7-диоксинафталин-2-сульфокислоты нагреванием с раствором NH_3 при 150—160 °С²⁰⁷ или из 2-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты обработкой 75%-ным раствором NaOH при 230—250 °С^{67, 132, 142}. Ниже описан способ фирмы «И. Г.», заключающийся в сплавлении 2-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты с KOH при более низкой температуре²⁰⁹:

Едкое кали (90%-ный; 1666 кг) расплавляют с небольшим количеством воды, необходимым для получения 85%-ного раствора. 2-Нафтиламин-3,6-дисульфокислоту (сухая, размолотая; 215 кг) прибавляют при 160 °С сначала медленно, затем быстрее. Плав нагревают в течение 4 ч до 180 °С и выдерживают при этой температуре до завершения реакции (15 ч). Затем его осторожно разбавляют водой (2000 л), перемешивают и выливают в разбавленную H_2SO_4 . Удалив SO_2 перемешиванием, продукт отфильтровывают при 65—70 °С, промывают горячей водой и сушат в вакууме при 90 °С; выход 75—80%.

4-Амино- и 5-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты получают совместно при сплавлении 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты с KOH при 180—220 °С²¹⁰. Соотношение 4- и 5-аминосоединений составляет 1:3¹⁹⁹. Изомеры разделяют дробным осаждением их натриевых солей из водных растворов при помощи NaCl, при этом первым осаждается 4-аминосоединение.

1-Амино-2-нафтол-8-сульфокислота получается из 2-нафтол-8-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ^{61, 125}.

5-Амино-2-нафтол-8-сульфокислота образуется при сплавлении 1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоты с NaOH при 180—200 °С^{211, 212}; выход составляет 80%¹⁹⁹. При применении бисульфитной реакции к 4,7-диоксинафталин-1-сульфокислоте получается смесь 5-амино-2-нафтол-8-сульфокислоты и 4,7-диаминонафталин-1-сульфокислоты¹⁹⁹.

6-Амино-2-нафтол-8-сульфокислота была получена из 6-нитро-2-нафтол-8-сульфокислоты восстановлением $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ⁸¹.

Аминонафтолдисульфокислоты

Из 210 теоретически возможных изомерных моноаминонафтолдисульфокислот (см. стр. 13) описано менее 40.

По методам получения, свойствам и реакциям они в общем сходны с описанными выше моносудьфокислотами. Однако

наличие еще одной сульфогруппы сообщает им большую растворимость в воде; растворимость кислых натриевых, кислых калиевых и средних калиевых солей меньше, а средних натриевых и калиевых солей больше, чем самих аминафтаолдисульфокислот. Они образуют диазосоединения желтого или оранжевого цвета, как правило, растворимые в воде. Из дисульфокислот наибольшее техническое значение имеют Аш-кислота и К-кислота (соответственно 8,1,3,6- и 8,1,3,5-изомеры), которые сочетаются в кислой среде в орто-положение к аминогруппе, а затем в щелочной среде в орто-положение к оксигруппе, образуя таким образом ценные дисазокрасители (о поведении Аш-кислоты см. также стр. 411). N-Замещенные Аш- и К-кислоты также применяются в производстве моноазокрасителей, получаемых сочетанием с диазосоединениями в щелочной среде.

6-Амино-1-нафтол-2,4-дисульфокислота. Предполагается³⁸, что такое строение имеет продукт, полученный при обработке 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты концентрированной H_2SO_4 при 40 °C (вероятно, сульфогруппа исходного соединения гидролизует в процессе реакции); ср. с 6-амино-1-нафтол-2,5-дисульфокислотой).

8-Амино-1-нафтол-2,4-дисульфокислота получается сульфированием 8-амино-1-нафтола концентрированной H_2SO_4 сначала при 5—10 °C, а затем при нагревании на водяной бане²¹³, а также сульфированием 8-амино-1-нафтол-2- или 8-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты¹²³, например путем нагревания первой из них с 98%-ной H_2SO_4 при 65 °C⁴⁷.

4-Амино-1-нафтол-2,5-дисульфокислота получается из 8-нитронафталин-1,6-дисульфокислоты при кипячении ее с концентрированным раствором NaOH до полного растворения и последующем восстановлении образовавшейся 4-нитрозо-1-нафтол-2,5-дисульфокислоты¹⁹. Она не диазотируется и не сочетается с диазотированными аминами.

6-Амино-1-нафтол-2,5-дисульфокислота является продуктом сульфирования 6-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре³⁸ (ср. с 6-амино-1-нафтол-2,4-дисульфокислотой).

8-Амино-1-нафтол-2,5-дисульфокислота производится путем смешения 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты (2 ч.) с 100%-ной H_2SO_4 (6 ч.) при комнатной температуре, последующего вливания смеси в олеум (23% CO_2 ; 3 ч.)²¹⁴. Ее можно выделить в виде труднорастворимой кислой натриевой соли.

4-Амино-1-нафтол-2,6-дисульфокислота образуется при электрохимическом восстановлении 4-нитронафталин-2,6-дисульфокислоты²¹⁵. Бариевая соль труднорастворима.

4-Амино-1-нафтол-2,7-дисульфокислота получается из 1-нафтол-2,7-дисульфокислоты путем сочетания с диазотированным амином и восстановления образовавшегося азокрасителя¹²⁰ и из 4-нитронафталин-2,7-дисульфокислоты путем электрохимического восстановления⁶⁹.

6-Амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота получается нагреванием 2-нафталин-1,5,7-трисульфокислоты с 60%-ным раствором NaOH при 160—220 °C²¹⁶.

8-Амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота (К-кислота) производится из 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты путем нагревания под давлением с водными растворами щелочей, например с 70%-ным водным раствором NaOH при 175 °C²¹⁷. На заводе формы «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ^{66, 218}:

1-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоту (паста; 2640 кг в пересчете на 100%-ную) нейтрализуют в автоклаве NaOH (280 кг). Затем прибавляют чешуированный NaOH (1550 кг) и воду с таким расчетом, чтобы получилась смесь, содержащая 18,3% NaOH от общего веса загрузки или 28,9% от веса сухих веществ (включая и неорганические примеси в пасте трисульфокислоты). Всего требуется 3800 л воды, включая содержащуюся в пасте. Реакционную массу нагревают 12 ч при 170 °C (давление 3,5—3,8 ат) и перекачивают в смесь концентрированной HCl (3000 л) и воды. Автоклав промывают водой (с учетом этой воды общее количество ее должно составить 7500 л). Реакционную массу перемешивают для удаления SO_2 , после чего продукт отфильтровывают при комнатной температуре; выход 86% (определяется методом диазотирования). Продукт содержит 8—9% изомерной 5-амино-2-нафтол-4,8-дисульфокислоты, которую можно удалить следующим образом: пасту — продукт одной операции (5000 кг, или 1910 кг в пересчете на 100%-ный) размешивают с водой (2500 л) и прибавляют раствор NaOH (30%-ный; 800 кг) для растворения 90% общего количества дисульфокислот; 5-амино-2-нафтол-4,8-дисульфокислоту отфильтровывают, а фильтрат подкисляют HCl (плотность 1,16 г/см³; 800—900 л), после чего отфильтровывают очищенную К-кислоту и промывают ее насыщенным раствором поваренной соли; выход 87—88% продукта, содержащего 1,5—2% 5-аминоизомера.

Кислая натриевая соль К-кислоты легко растворима. 8-Ацетиламино-1-нафтол-3,5-дисульфохлорид имеет т. пл. 145—147 °C. Диазосоединение, окрашенное в желтый цвет, хорошо растворимо в воде. К-Кислота образует два ряда моноазокрасителей — при сочетании в кислой и в щелочной среде. На заводах фирмы «И. Г.» производились следующие производные К-кислоты:

N-Ацетил-К-кислота²¹⁹ получалась из очищенной пасты К-кислоты (см. выше) тем же способом, что и N-ацетил-Аш-кислота; продукт выпускался в сухом виде; выход 89%.

N-Бензоил-К-кислота²⁰⁴ получалась путем обработки раствора очищенной натриевой соли К-кислоты бензоилхлоридом при 35—40 °C в течение 18 ч, после чего прибавляли Na_2CO_3 до щелочной реакции по бриллиантовому желтому, нагревали при 90 °C в течение 1 ч, чтобы гидролизовать возможную примесь О-бензонильного производного, затем нейтрализовали (по лакмусу)

соляной кислотой при 60 °С в течение 12 ч, фильтровали при 35 °С и промывали пасту раствором NaCl; выход 80,7%.

2,5-Дихлор-N-бензоил-K-кислота получалась аналогично из очищенной K-кислоты и 2,5-дихлорбензоилхлорида; выход 83%.

2-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота получается из 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты нитрозированием²⁰⁶ или сочетанием с диазотированным анилином¹²⁵ с последующим восстановлением соответствующих продуктов $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ²⁰⁶. При диазотировании в отсутствие минеральной кислоты образуется диазоксид.

5-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота получается при нагревании 1-нафтиламин-2,5,7-трисульфокислоты с водным КОН при 175 °С до тех пор, пока проба не будет растворяться в воде с сине-фиолетовой флуоресценцией²²⁰. При нагревании с 10%-ной H_2SO_4 при 135 °С происходит элиминирование сульфогруппы в положении 6.

7-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (PP-кислота; 2P-кислота) производится из 2-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты нагреванием с водной щелочью, например с 80%-ным NaOH при 220—260 °С²²¹. По описанному ниже способу фирмы «И. Г.» сплавление со щелочью проводилось при более низкой температуре²²²:

2-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоту (слабощелочной раствор; 5000 л, или 1700 кг в пересчете на 100%-ную) концентрируют сначала в аппарате для упаривания, а затем в автоклаве, с таким расчетом, чтобы после прибавления раствора NaOH (50%-ный; 3550 кг) общий объем реакционной массы составил 4500 л. Автоклав закрывают, нагревают в течение 10 ч до 195 °С (6 ат) и выдерживают при этой температуре до завершения реакции, т. е. до тех пор, пока не будут сходиться результаты анализов пробы методом сочетания в содовом растворе с диазотированным анилином и методом диазотирования. Для этого требуется еще 8—10 ч. Плав разбавляют водой (2000 л) и медленно выливают в смесь HCl (плотность 1,162 г/см³, 4800 л) и H_2SO_4 (плотность 1,383 г/см³; 1300 л), которая должна быть предварительно разбавлена равным объемом горячей воды. Образовавшуюся суспензию разбавляют горячей водой до объема 19 000 л, перемешивают для удаления SO_2 и фильтруют на предварительно нагретом нутч-филт্রে при 55 °С (при этой температуре изомерная 3-амино-2-нафтол-5,7-дисульфокислота остается в растворе). Пасту промывают раствором NaCl (плотность 1,116 г/см³; 2000 л); выход 63—65%. Продукт содержит 2—3% изомеров. С целью очистки его переводят в слабощелочной раствор, применяя для этого горячую воду (6000 л) и соду (175 кг), прибавляют активированный уголь (30 кг) и кизельгур (10 кг), фильтруют при 80 °С, прибавляют к фильтрату раствор NaCl (2000 кг), нагревают до 80 °С, подкисляют HCl и фильтруют при 55 °С. Пасту промывают водой (3×1000 л), фильтрат используют при следующей операции очистки. Потери продукта при очистке составляют 10—15%. Очищенный продукт содержит 0,1—0,5% 3-амино-2-нафтол-5,7-дисульфокислоты.

PP-кислота и ее соли легко растворимы в воде. Свободная кислота образует труднорастворимое диазосоединение желтого цвета и сочетается с диазотированными аминами в щелочной среде.

8-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (Аш-кислота) получается из 4,5-диаминонафталин-2,7-дисульфокислоты нагреванием с 10%-ной H_2SO_4 при 110—120 °С или с 40%-ным раствором NaOH при 200—210 °С²²³; из 4,5-динитронафталин-2,7-дисульфокислоты нагреванием с водным раствором бисульфита натрия при 90—100 °С²²⁴; из 4,5-диаминонафталин-2,7-дисульфокислоты путем обработки HNO_2 и нагревания образовавшегося нафтоотриазина при 170 °С с разбавленной H_2SO_4 ²²⁵; из 1,8-сультама 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты кратковременным нагреванием с NaOH при 180 °С²²⁶. В производственном масштабе ее всегда получают из 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты сплавлением со щелочью, например: с NaOH (2 части) и небольшим количеством воды в открытом аппарате при 180—190 °С²²⁷; с 30—40%-ным раствором NaOH в автоклаве при 210 °С²²⁷; с 50%-ным раствором NaOH при 178—180 °С и давлении 7 ат в течение 8 ч¹³⁵ или с раствором NaOH при 176—185 °С в течение 30—60 мин (выход 78,8%)²²⁸. Ниже описан способ, применявшийся на заводе фирмы «И. Г.» в Лверкузене¹³³, по условиям равнозначный нагреванию сухой трисульфокислоты с 5 моль NaOH в виде 23,5%-ного раствора при 178—182 °С:

1-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоту (раствор тринатриевой соли; концентрация, эквивалентная 55 г NaNO_2 в 1 л; 4360 кг) загружают в автоклав емкостью 6000 л одновременно с раствором NaOH (50%-ный, 2400 кг). Автоклав закрывают и нагревают содержимое его до 150 °С, чтобы все растворилось без остатка. Затем температуру повышают в течение 1 ч до 178 °С и в течение следующего часа до 182 °С, после чего для завершения плавки необходима еще 3-часовая выдержка при 182 °С и давлении 6,5 ат. На этой стадии процесса берут пробу: до подкисления из раствора не должна выпасть нафтиламинтрисульфокислота; после подкисления пробы определяют длительность фильтрации, анализируют методом диазотирования отфильтрованную пасту, маточный раствор и промывные воды, определяют растворимость кислой калиевой соли при 15 °С (для этого пасту растворяют в растворе K_2CO_3 , прибавляют HCl, фильтруют спустя 30 мин при 15 °С и диализируют фильтрат). Полученные результаты должны соответствовать установленным нормам. Готовый плав для быстрого охлаждения сразу выдвигают в промежуточную емкость с воздушником, из которой сливают в предварительно нагретую до 70 °С смесь H_2SO_4 (плотность 1,38 г/см³, 3000 л) и промывных вод (4000 л) от предыдущей операции. В случае необходимости добавляют еще некоторое количество кислоты до кислой реакции по конго. После 2-часового перемешивания при 95 °С (с целью удаления SO_2) приливают холодную воду до общего объема реакционной массы 15 000 л и плотности 1,19—1,20 г/см³ при 45 °С, далее охлаждают до 26 °С, при этой температуре фильтруют на барабанном фильтре в течение 6 ч и промывают осадок водой (3×1200 л). Тиксотропную пасту загружают в пастосмеситель, из которого ее можно подавать насосом в бочки или на вальцевую сушилку.

В малотоннажных производствах Аш-кислоту применяли в виде пасты, для крупнотоннажных производств пасту растворяли в воде с добавкой Na_2CO_3 , получая слабокислый раствор с концентрацией, эквивалентной 45 г NaNO_2 в 1 л. Такой раствор передавали в пехи азокрасителей по гум-

мированным трубопроводам в гуммированные сборники и использовали не позднее чем через 24 ч²²⁹.

Аш-кислота и ее кислая натриевая соль трудно растворимы в холодной воде. Для идентификации используют ее соли с аминами^{230, 231}. Соль с диэтиламино имеет т. пл. 306—307 °С (разл.); соль с анилином — разл. при 340 °С; соли с *о*- и *п*-толуидином — разл. при 320 °С и 335 °С. 1-Ацетиламино-8-нафтол-3,6-дисульфохлорид — т. пл. 188—189 °С. Аш-кислоту количественно определяют титрованием NaNO_2 или диазотированным анилином¹³⁵. Количество присутствующей в ней хромотроповой кислоты пропорционально интенсивности красного окрашивания при действии сульфата титана в H_2SO_4 ²³².

Аш-кислота способна диазотироваться. Она очень широко применяется в производстве азокрасителей в качестве дважды сочетающейся азосоставляющей: сначала она сочетается с диазотированными аминами в среде разбавленной кислоты в положение 7, после чего полученное моноазосоединение может сочетаться в положение 2 в щелочной среде (см. стр. 411). При нагревании с разбавленными кислотами или щелочами Аш-кислота превращается в 4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоту.

На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене производились следующие *N*-ацилпроизводные Аш-кислоты:

***N*-Ацетил-Аш-кислота**²³³. Пасту Аш-кислоты (1390 кг в пересчете на 100%-ную) растворяют в воде (2000 л) с добавкой Na_2CO_3 (250 кг). Раствор разбавляют до объема 6300 л, обрабатывают раствором NaOH (30%-ный; 580 кг) и Na_2CO_3 (600 кг) и нагревают до 70 °С. Затем приливают уксусный ангидрид (600 кг) и спустя 1 ч отбирают пробу на присутствие свободного амина, который определяют диазотированием. В случае необходимости добавляют еще уксусного ангидрида. Реакционную массу нагревают до 2 ч при 95 °С для омыления *O*-ацетильного производного, охлаждают до 50 °С и добавляют HCl (плотность 1,16 г/см³; 800 л) до нейтральной реакции по лакмусу в течение 48 ч, постепенно охлаждая массу до 20 °С. Если после фильтрования отобранной пробы плотность фильтрата выше 1,135 г/см³ или концентрация *N*-ацетил-Аш-кислоты в нем эквивалентна более чем 3—4 г NaNO_2 в 1 л, то к реакционной массе прибавляют поваренную соль (300 кг). Продукт отфильтровывают и промывают насыщенным раствором поваренной соли; выход 88%.

***N*-Бензоил-Аш-кислота**²³⁴. Аш-кислоту обрабатывают в водном растворе при 35 °С бензоилхлоридом и Na_2CO_3 в течение 5 ч. *O*-Бензоильное производное гидролизуют 2-часовым нагреванием при 95 °С, после чего реакционную массу подкисляют, высаливают *N*-бензоилированный продукт при 95 °С, фильтруют при 20 °С и промывают полунасыщенным раствором поваренной соли; выход 80%.

***N*-м-Аминобензоил- и *N*-п-аминобензоил-Аш-кислоты**⁴¹ получают восстановлением железом и HCl соответствующих нитросоединений, полученных обработкой Аш-кислоты *м*- и *п*-нитробензоилхлоридом; выход 90%.

5-Амино-1-нафтол-3,7-дисульфокислота получается сплавлением 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислоты с NaOH при 160—170 °С²³⁵.

6-Амино-1-нафтол-3,7-дисульфокислота получается при нагревании 2-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислоты с раствором NaOH (плотность 1,32 г/см³) при 190 °С²³⁶.

2-Амино-1-нафтол-3,8-дисульфокислота является продуктом восстановления азокрасителя, полученного сочетанием 1-нафтол-3,8-дисульфокислоты с диазотированным анилином²⁰⁸. Она способна диазотироваться, но не сочетается с диазотированными аминами.

4-Амино-1-нафтол-3,8-дисульфокислота получается из 1-нафтол-3,8-дисульфокислоты путем сочетания с диазотированной 4-нитроанилин-2-сульфокислотой (ср. с 2,1,3,8-изомером, выше) и восстановления образовавшегося азокрасителя²³⁷. *N*-Ацетильное производное, применяемое в производстве красителей, получают диацетилированием и последующим гидролизом *O*-ацетильной группы, разбавленной щелочью²³⁷.

2-Амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислота является продуктом восстановления азокрасителя, полученного сочетанием 1-нафтол-4,6-дисульфокислоты с диазотированным анилином¹²⁷.

3-Амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислота была получена нагреванием 1-нафтол-2,3,4,6-тетрасульфокислоты с раствором NH_3 (25%-ным) при 115 °С в течение 4 ч²³⁸. При нагревании 3-амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислоты с водной HCl получается 3-амино-1-нафтол-6-сульфокислота.

8-Амино-1-нафтол-4,6-дисульфокислота получается сульфированием 8-амино-1-нафтол-6-сульфокислоты 100%-ной серной кислотой при нормальной температуре²³⁹.

2-Амино-1-нафтол-4,7-дисульфокислота получается из 1-нафтол-4,7-дисульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя или восстановлением нитрозосоединения¹²⁷.

2-Амино-1-нафтол-4,8-дисульфокислота получается сочетанием 1-нафтол-4,8-дисульфокислоты с диазотированным анилином и восстановлением красителя^{127, 125}. Она способна диазотироваться, но с диазотированными аминами не сочетается.

3-Амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота получается нагреванием 2-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты с 60%-ным NaOH при 170—180 °С²⁶⁹.

8-Амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота (2С-кислота, Чикаго-кислота) производится из сультама 4-аминонафталин-1,3,5-трисульфокислоты путем сплавления с NaOH при 170—190 °С^{226, 249} или с KOH , как на заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене²⁴¹.

Нафтсультам-2,4-дисульфокислоту (сультам 4-аминонафталин-1,3,5-трисульфокислоты), применяемую в виде раствора динатриевой соли (6000—7000 л; 2134 кг дисульфокислоты в пересчете на 100%-ную), упаривают до объема приблизительно 3500 л, переводят в плавильный котел и упаривают

при перемешивании до объема приблизительно 2400 л. Суспензию охлаждают до 100 °С и приливают к ней раствор КОН (50%-ный; 1320 кг в пересчете на 100%-ный), предварительно упаренный до концентрации 62%. Во время приливания щелочи поддерживают температуру 132 °С, затем нагревают в течение 20—24 ч до 155 °С (при этом происходит значительное вспенивание). После часовой выдержки при 155—156 °С плавка заканчивается и дальнейшего увеличения числа сочетания с диазотированным анилином в содово-щелочной среде не наблюдается. К концу процесса плав становится вязким. Аппарат закрывают, плав разбавляют водой (1000 л) и выливают в смесь HCl (плотность 1,152 г/см³; 3800 л) и фильтратов (3000 л) от предыдущей операции. Полученную суспензию охлаждают до 30 °С и отфильтровывают. Осадок перемешивают с водой (3000 л) при 60—70 °С и снова отфильтровывают при 30 °С. (Эти фильтраты применяют при проведении следующей операции или высаливают для регенерации остатков продукта.) Выход Чикаго-кислоты (кислая калиевая соль) составляет 87% от теоретического.

Чикаго-кислота и ее кислая натриевая соль легко растворимы в воде. В щелочной и уксуснокислой среде она сочетается в положение 2 (как всегда, в орто-положение к оксигруппе); положения орто- и пара- по отношению к аминогруппе заняты, но в сильнокислой (HCl) среде может произойти сочетание в положение 7 с вытеснением сульфогруппы. Чикаго-кислота образует растворимое диазосоединение.

6-Амино-2-нафтол-1,4-дисульфокислота получается нагреванием диазотированной 6-нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты с водным раствором сульфита натрия в присутствии CuSO₄ и восстановлением образовавшейся 6-нитро-2-нафтол-1,4-дисульфокислоты железом и кислотой¹⁹⁴.

5-Амино-2-нафтол-1,7-дисульфокислота является продуктом сульфирования 5-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты 12%-ным oleумом при температуре ниже 20 °С²⁴². Кальциевая соль трудно растворима. Кислота сочетается в щелочной и кислой среде с образованием только одного ряда азокрасителей.

1-Амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислота получается из 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты путем сочетания с диазотированным анилином и восстановления красителя SnCl₂—HCl^{161, 243}, Na₂S₂O₄²⁴⁴ или электрохимически.

7-Амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислота получается из 7-амино-2-нафтола путем обработки концентрированной H₂SO₄ при 30 °С²⁴⁵; из 3,6-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоты нагреванием с 23%-ным раствором NH₃ при 180—220 °С²⁴⁶; из 2-нафтиламин-3,6,7-трисульфокислоты нагреванием с 55%-ным раствором NaOH при 180—240 °С²⁴⁷.

1-Амино-2-нафтол-3,7-дисульфокислота может быть получена из 2-нафтол-3,7-дисульфокислоты нитрозированием и восстановлением нитрозосоединения SnCl₂—HCl²⁰⁶. Она способна диазотироваться в отсутствие минеральной кислоты и в присутствии FeCl₃ с образованием диазоксида.

5-Амино-2-нафтол-3,7-дисульфокислота получается из 5-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты или 5-амино-2-нафтол-1,7-дисульфокислоты нагреванием с концентрированной H₂SO₄ при 150 °С²⁴⁸.

1-Амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислота получается из 2-нафтол-6-сульфокислоты путем нитрозирования, обработки 1-нитро-2-нафтол-6-сульфокислоты раствором NaHSO₃ и подкисления HCl^{249, 250} (ср. с 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислотой).

8-Амино-2-нафтол-4,6-дисульфокислота получается сульфированием 8-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты 100%-ной серной кислотой при 80—120 °С или непосредственным сульфированием 8-амино-2-нафтола¹⁹⁹.

1-Амино-2-нафтол-4,7-дисульфокислота получается из 2-нафтол-7-сульфокислоты путем нитрозирования, обработки продукта раствором NaHSO₃ и подкисления HCl²⁴⁹ (ср. с 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислотой).

5-Амино-2-нафтол-4,8-дисульфокислота получается наряду с 8-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислотой (см. выше), но в меньшем количестве, при нагревании 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты с водными щелочами при температуре около 170 °С под давлением^{68, 218}.

3-Амино-2-нафтол-5,7-дисульфокислота является продуктом сульфирования 3-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты²⁵¹. На заводе фирмы «И. Г.» она получалась в качестве побочного продукта в производстве 7-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты (см. выше), обладающей меньшей растворимостью.

1-Амино-2-нафтол-6,8-дисульфокислота может быть получена сочетанием 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты с диазотированным анилином и восстановлением азокрасителя SnCl₂—HCl^{161, 243}. Ее можно диазотировать теми же способами, что и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (стр. 423). С диазотированными аминами она не сочетается.

Аминафтаолтрисульфокислоты

Из 280 теоретически возможных изомеров в литературе описаны лишь несколько. Технического интереса они не представляют.

8-Амино-1-нафтол-3,5,7-трисульфокислота была получена из 1,8-сульфама 1-нафтиламин-2,4,6,8-тетрасульфокислоты сплавлением с КОН при 150—160 °С²⁵². Она образует труднорастворимую кислую калиевую соль. Способна диазотироваться и сочетаться с диазотированными аминами.

2-Амино-1-нафтол-3,6,8-трисульфокислота получается сочетанием 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты с диазотированным ани-

лином и восстановлением азокрасителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{206}$. Ее можно диазотировать в тех же условиях, что и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (стр. 423).

8-Амино-1-нафтол-4,5,7-трисульфокислота. Бисульфитное соединение этой кислоты является одним из продуктов, образующихся при нагревании 1,8-динитронафталина с раствором NaHSO_3^{253} .

4-Амино-2-нафтол-1,3,7-трисульфокислота получается нагреванием 2,4-диоксинафталин-1,3,7-трисульфокислоты с NH_3 и NaHSO_3 при 145°C в течение 5 ч (выход 25%; дальнейшее нагревание дает 2,4-диаминосоединение)²³⁸.

1-Амино-2-нафтол-3,6,8-трисульфокислота получается из 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{206}$. Она способна диазотироваться в присутствии CuSO_4 (см. 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту). С диазотированными аминами не сочетается.

Ди- и триаминонафтолсульфокислоты

2,5-Диамино-, 2,6-диамино- и 2,7-диамино-1-нафтол-3-сульфокислоты получают соответственно из 5-амино-, 6-амино- и 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислот сочетанием с диазотированным анилином и восстановлением красителя Sn—HCl^{125} или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4^{253}$.

4,6-Диамино- и 4,7-диамино-1-нафтол-3-сульфокислоты. Их 6-N- и 7-N-ацетильные производные были получены соответственно из 6-ацетиламино- и 7-ацетиламино-1-нафтол-3-сульфокислот путем сочетания с диазотированной 4-нитроанилин-2-сульфокислотой и немедленного восстановления красителей²⁵⁴.

5,6-Диамино-1-нафтол-3-сульфокислота получается из 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты сочетанием в HCl или CH_3COOH с диазотированным *п*-нитроанилином и восстановлением красителя^{125, 255} $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$.

5,7-Диамино-1-нафтол-3-сульфокислота является продуктом нагревания 5,7-диаминонафталин-1,3-дисульфокислоты с 60%-ным раствором NaOH при 210°C^{256} .

5,8-Диамино-1-нафтол-3-сульфокислота получается из 5-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты сочетанием с диазотированным *п*-нитроанилином¹²⁵ или анилином²⁵⁷ в кислом растворе и восстановлением красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$.

6,7-Диамино-1-нафтол-3-сульфокислота получается из 6,7-диаминонафталин-1,3-дисульфокислоты нагреванием с 90%-ным KOH при $190\text{—}200^\circ\text{C}^{251}$.

6,8-Диамино-1-нафтол-3-сульфокислота получается нагреванием 6,8-диаминонафталин-1,3-дисульфокислоты с 60%-ным раствором NaOH при 210°C^{256} .

7,8-Диамино-1-нафтол-3-сульфокислота получается из 7-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты сочетанием с диазотированным анилином в кислом растворе и восстановлением красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{125}$.

7,8-Диамино-1-нафтол-4-сульфокислота может быть получена путем сочетания 7-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты с диазотированным анилином при pH 5, в результате которого образуется преимущественно 8-азосоединение, наряду с некоторым количеством 2-азосоединения, с последующим восстановлением азосоединения $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{142}$.

2,8-Диамино-1-нафтол-5-сульфокислота получается из 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты сочетанием в щелочной среде с диазотированными аминами и восстановлением образующихся при этом красителей^{258, 125}.

7,8-Диамино-1-нафтол-5-сульфокислота получается путем сочетания 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты в среде HCl с диазотированным сульфаниловой кислотой²⁵⁹ или *п*-нитроанилином¹²⁵ и последующего восстановления красителей $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$.

2,4-Диамино-1-нафтол-7-сульфокислота является продуктом восстановления нафтол желтого S (2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислота) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4^{260}$ или $\text{Sn—HCl}^{174, 260}$.

1,6-Диамино-2-нафтол-4-сульфокислота получается восстановлением эриохром черного T (продукт сочетания 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты с α -нафтолом в щелочной среде) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4^{125}$ или $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{110}$.

1,4-Диамино-2-нафтол-6-сульфокислота получается из 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты сочетанием с диазотированным амином и восстановлением красителя¹⁰⁵.

4,8-Диамино-2-нафтол-6-сульфокислота является продуктом сплавления 4,8-диаминонафталин-2,6-дисульфокислоты с NaOH при $200\text{—}240^\circ\text{C}^{262}$ (выход 70%)²⁶¹. Ее можно получить также из нафталин-2,6-дисульфокислоты путем нитрования до динитросоединения и последующего восстановления продукта²⁶¹.

3,4-Диамино-2-нафтол-7-сульфокислота получается восстановлением азокрасителей, полученных из 3-амино-2-нафтол-7-сульфокислоты сочетанием с диазотированными аминами в кислой среде²⁶³.

1,4-Диамино-2-нафтол-8-сульфокислота была получена из 2-нафтол-8-сульфокислоты нитрованием кроцеин желтого до динитросоединения с последующим восстановлением²⁶⁴.

2,5,6-Триамино-1-нафтол-3-сульфокислота получается путем сочетания 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислоты с диазотированным *p*-нитроанилином в кислой среде, сочетания образовавшегося моноазокрасителя с диазотированным анилином в щелочной среде и последующего восстановления продукта $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{125}$.

2,7,8-Триамино-1-нафтол-5-сульфокислота получается аналогичным путем из 8-амино-1-нафтол-5-сульфокислоты¹²⁵.

2,8-Диамино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота является продуктом восстановления азокрасителей, полученных сочетанием Аш-кислоты с диазотированными аминами в щелочной среде $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^{125, 258, 265}$.

7,8-Диамино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота синтезируется таким же способом из красителя, полученного сочетанием Аш-кислоты в кислой среде^{125, 259}.

2,7,8-Триамино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота получается восстановлением дисазокрасителя, приготовленного сочетанием Аш-кислоты с диазотированным амином сначала в кислой, а затем в щелочной среде¹²⁵.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

- Liebermann, Dittler, Ber., 1874, 7, 240.
- Liebermann, Ann., 1876, 183, 225.
- Desai, Hunter, J. Chem. Soc., 1938, 321.
- Fisher, Hamer, J. Chem. Soc., 1934, 962.
- Liebermann, Jacobson, Ann., 1882, 211, 36.
- Grandmougin, Michel, Ber., 1892, 25, 972.
- Reverdin, de la Harpe, Ber., 1893, 26, 1279.
- Goldschmidt, Schmid, Ber., 1885, 18, 568.
- Pat. США 2446519 (1948).
- Pat. США 2525515 (1950).
- Gattermann, Schulze, Ber., 1897, 30, 50.
- Zincke, Rathgen, Ber., 1886, 19, 2493.
- Bonser, et al., British Journal of Cancer, 1952, 6, 412.
- Auwers, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, 1924, 18 (2), 15, 45.
- Zincke, Ber., 1886, 19, 2493.
- Friedländer, Rüdt, Ber., 1896, 29, 1609.
- Neunhoeffer, Liebich, Ber., 1938, 71, 2247.
- Fuchs, Pirak, Ber., 1926, 59, 2454.
- Friedländer, Ber., 1895, 28, 1535.
- Nielski, Guiterman, Ber., 20, 1274.
- Конант, Люти, Корсон, Синтезы органических препаратов, Сборник 1, Издательство, 1949, стр. 32.
- Л. Физер, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 48.
- Liebermann, Ber., 1881, 14, 1795.
- Seidel, Ber., 1892, 25, 423.
- Zincke, Wiegand, Ann., 1895, 286, 58.

- Sisley, Porcher, Compt. rend., 1911, 152, 1062.
- Sachs, Ber., 1906, 39, 3006.
- Герм. пат. 181333 (1907) (Frdl., 8, 173).
- Герм. пат. 173522 (1906) (Frdl., 8, 172).
- Bucherer, Uhlmann, J. pr. Chem., 1909, [iii] 80, 201.
- Bucherer, J. pr. Chem., 1904 [iii] 69, 49; 70, 345.
- Герм. пат. 120690 (1901) (Frdl., 6, 867).
- Герм. пат. 49448 (1889) (Frdl., 2, 280).
- Fierz, Helv., 1920, 3, 318.
- B. I. O. S. Final Report 986, Pt. I, pp. 41, 44, 77, 146.
- А. Е. Порай-Кошиц, Б. А. Порай-Кошиц, В. В. Перекалин, ЖОХ, 1945, 15, 446; 1947, 17, 1758.
- Shah, Tilak, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., 1948, 28A, 142.
- Bucherer, Wahl, J. pr. Chem., 1921, [iii] 103, 129.
- Mueller, Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 860.
- Friedländer, Zinberg, Ber., 1896, 29, 37.
- B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 71—72.
- В. В. Перекалин, Л. Н. Кононова, ЖОХ, 1951, 21, 1150.
- Герм. пат. 54662 (1890) (Frdl., 2, 400).
- Герм. пат. 55404 (1890), 62289 (1892) (Frdl., 2, 281; 3, 457).
- Fichter, Gageur, Ber., 1906, 39, 3331.
- Dannerth, J. Am. Chem. Soc., 1907, 29, 1319.
- B. I. O. S. Documents FD. 712/50, Frames 1043—1047.
- Герм. пат. 72381 (1894) (Frdl., 3, 446).
- Lesser, Gad, Ber., 1925, 58, 2551.
- Friedländer, Reinhardt, Ber., 1894, 27, 238.
- Groves, J. Chem. Soc., 1884, 45, 294.
- Stenhouse, Groves, Ann., 1877, 189, 153.
- Дж. Конант, Б. Корсон, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 41.
- Zincke, Ann., 1892, 268, 274.
- Paul, Z. angew. Chem., 1897, 10, 48.
- Plancher, Gazz. 1895, 25, II 379.
- Skita, Rohrmann, Ber., 1930, 63, 1473.
- Liebermann, Ber., 1883, 16, 2858.
- Grandmougin, Ber., 1906, 39, 2494.
- Liebermann, Ber., 1881, 14, 1310.
- Witt, Ber., 1888, 21, 3468.
- Russig, J. pr. Chem., 1900, [ii] 62, 30.
- Böeseken, Rec. trav. chim., 1922, 41, 778.
- Л. Физер, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 48; см. также L. Fieser, M. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1943, 57, 491.
- Wahl, Lantz, Compt. rend., 1922, 175, 171.
- B. I. O. S. Final Report 1152.
- Friedländer, Zakrzewski, Ber., 1894, 27, 761.
- B. I. O. S. Documents FDX. 544, Frames 5370—5371.
- Fries, Ber., 1925, 58, 2845.
- Fries, Watter, Schilling, Ann., 1935, 516, 248.
- Wolf, Friedman, Dickinson, Seligman, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 390.
- Jambuserwala, Holt, Mason, J. Chem. Soc., 1931, 373.
- Morgan, Evens, J. Chem. Soc., 1919, 115, 1126.
- Challenor, Ingold, J. Chem. Soc., 1923, 123, 2066.
- Friedländer, Ber., 1895, 28, 1946.

76. Шведск. пат. 134386 (1952); С. А., 1953, 47, 3350.
77. Brown, Hebden, Withrow, J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 1766.
78. Butenandt, Schramm, Ber., 1935, 68, 2083.
79. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 1978.
80. Ruggli, Knapp, Merz, Zimmermann, Helv., 1929, 12, 1034.
81. Jaccchia, Ann., 1902, 323, 113.
82. Windaus, Ber., 1924, 57, 1731.
83. Robinson, Rydon, J. Chem. Soc., 1939, 1394.
84. Kehrman, Wolff, Ber., 1900, 33, 1538.
85. Franzen, Deibel, J. pr. Chem., 1908, [ii] 78, 143.
86. Raiford, Talbot, J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 559.
87. Fuchs, Stix, Ber., 1922, 55, 658.
88. Герм. пат. 134401 (1902) (Frld., 6, 186).
89. Герм. пат. 47816 (1889) (Frld., 2, 278).
90. Hopper, Syme, Wilson, J. Soc. Dyers and Colourists, 1942, 58, 93.
91. Friedländer, Szymanski, Ber., 1892, 25, 2076.
92. Герм. пат. 69458 (1896) (Frld., 3, 476).
93. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 114.
94. Martius, Griess, Ann., 1865, 134, 375.
95. Fieser, Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1565.
96. Krohn, Ber., 1888, 21, 3240.
97. Grandmougin, Ber., 1906, 39, 3609.
98. Graebe, Ludwig, Ann., 1870, 154, 303.
99. Л. С. Эфрос, А. Е. Порай-Кошиц, ЖОХ, 1947, 17, 1801.
100. Gaess, Ammelberg, Ber., 1894, 27, 221.
101. Graebe, Oser, Ann., 1904, 335, 145.
102. Friedländer, Silberstern, Monatsh., 1902, 23, 513.
103. Герм. пат. 90212 (1896) (Frld., 4, 400).
104. Goldstein, Gardiol, Helv., 1937, 20, 516.
105. Nietski, Becker, Ber., 1907, 40, 3397.
106. Герм. пат. 195901 (1908) (Frld., 9, 233).
107. Kehrman, Hertz, Ber., 1896, 29, 1415.
108. Kehrman, Denk, Ber., 1900, 33, 3295.
109. Loewe, Ber., 1890, 23, 2542.
110. Ruggli, Zimmermann, Knapp, Helv., 1930, 13, 748.
111. Герм. пат. 117298 (1900) (Frld., 6, 218).
112. Nietski, Knapp, Ber., 1897, 30, 1119.
113. Ekstrand, Ber., 1878, 11, 161.
114. Diehl, Merz, Ber., 1878, 11, 161.
115. Kehrman, Haberkant, Ber., 1898, 31, 2420.
116. Kehrman, Steiner, Ber., 1900, 33, 3285.
117. В. В. Перекалин, ЖОХ, 1951, 21, 1329.
118. В. В. Перекалин, ЖОХ, 1951, 21, 1057.
119. Conrad, Fischer, Ann., 1893, 273, 114.
120. Reverdin, de la Harpe, Ber., 1892, 25, 1403.
121. Герм. пат. 86564 (1893) (Frld., 3, 486).
122. Англ. пат. 5149 (1894).
123. Герм. пат. 82900 (1895) (Frld., 4, 552).
124. Герм. пат. 84951 (1895) (Frld., 4, 554).
125. Fierz-David, Kunstliche organische Farbstoffe, Berlin (1926), pp. 105, 676—686.
126. Gattermann, Liebermann, Ann., 1912, 393, 211.
127. Reverdin, de la Harpe, Ber., 1893, 26, 1281.

128. Герм. пат. 85058 (1895) (Frld., 4, 580).
129. Герм. пат. 117471 (1900) (Frld., 6, 190).
130. Герм. пат. 188505 (1907) (Frld., 8, 1360).
131. Герм. пат. 73276 (1893) (Frld., 3, 488).
132. Levi, Giorn. Chim. ind. appl., 1921, 3, 298.
133. F. I. A. T. Final Report 1016.
134. Герм. пат. 75469 (1894) (Frld., 3, 690).
135. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Блашке, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957, стр. 180—185, 191.
136. B. I. O. S. Documents FD. 235/47, Frames 805—806; FD. 4367/47, Frames 56—57.
137. Sovva, Allen, Chem. Listy, 1954, 48, 417.
138. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 16—17.
139. Герм. пат. 62964 (1892) (Frld., 3, 497).
140. Bucherer, J. pr. Chem., 1904, [ii] 69, 89.
141. Bucherer, Seyde, J. pr. Chem., 1907, [ii] 75, 292.
142. Герм. пат. 53076 (1890) (Frld., 2, 284).
143. Täuber, Walder, Ber., 1896, 29, 2268.
144. B. I. O. S. Documents FD. 4637/47, Frames 58—60.
145. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 1004.
146. Герм. пат. 80853 (1895) (Frld., 4, 554).
147. Герм. пат. 68462, 70780 (1893) (Frld., 3, 674, 457).
148. Герм. пат. 233934 (1911) (Frld., 10, 184).
149. Schmidt, J. pr. Chem., 1891, [ii] 44, 531.
150. Witt, Kaufmann, Ber., 1891, 24, 3159.
151. С. В. Богданов, И. И. Левкоев, В. В. Дурмашкина, Анил-крас. пром., 4, 70 (1934).
152. König, Ber., 1890, 23, 808.
153. Süs, Ann., 1944, 556, 65.
154. Bucherer, Uhlmann, J. pr. Chem. 1909, [ii] 80, 213, 226.
155. Герм. пат. 70285 (1893) (Frld., 3, 480).
156. B. I. O. S. Documents FD. 3781/45, Frame 992.
157. Герм. пат. 73607 (1894) (Frld., 3, 455).
158. Герм. пат. 109102 (1899) (Frld., 5, 164).
159. Герм. пат. 77937 (1894) (Frld., 4, 551).
160. Герм. пат. 75055 (1894) (Frld., 3, 452).
161. Герм. пат. 112778 (1900) (Frld., 5, 936).
162. Герм. пат. 85241 (1895); герм. заявка 8070 (1895) (Frld., 4, 586, 593).
163. Герм. пат. 233105 (1911) (Frld., 10, 188).
164. Герм. пат. 63074 (1892), 75317 (1894) (Frld., 3, 686, 450).
165. Герм. пат. 120016 (1901) (Frld., 6, 185).
166. Англ. пат. 451478 (1936); герм. пат. 632933 (1936); пат. США 2091743 (1937).
167. Герм. пат. 94079 (1897) (Frld., 4, 601).
168. Герм. заявка F. 7978 (1894); герм. пат. 84991 (1895) (Frld., 4, 593, 927).
169. Герм. пат. 81621 (1895) (Frld., 4, 58).
170. Fabrowicz, Lesnianski, Roczniki Chemji, 1931, 11, 636; С. А., 1932, 26, 3791.
171. Герм. заявка С. 4479 (1893) (Frld., 3, 486).
172. Герм. заявка F. 8626 (1896) герм. пат. 108848 (1899) (Frld., 4, 567, 764; 5, 503).
173. Герм. заявка F. 4723 (1890) (Frld., 3, 454).
174. Lauterbach, Ber., 1881, 14, 2029.
175. Finger, J. pr. Chem., 1909, [ii] 79, 444.
176. Герм. пат. 75710 (1894) (Frld., 4, 557).
177. Швейц. пат. 181530 (1936).

178. Англ. пат. 417861 (1934); герм. пат. 609928 (1935).
179. B. I. O. S. Documents FDX. 816, Frame 4368.
180. Герм. пат. 63956 (1892) (Frld., 3, 491).
181. Böniger, Ber., 1894, 27, 23.
182. Tomiooka, et al., J. Chem. Ind. Tokyo, 1917, 20, 577.
183. Schmidt, J. pr. Chem., 1891, [ii] 44, 529.
184. Grandmougin, J. pr. Chem., 1907, [iii] 76, 136.
185. Marschall, Bull. soc. chim., 1929, [iv] 45, 662.
186. Bucherer, Stickel, J. pr. Chem., 1925, [ii] 110, 336.
187. В. Н. Уфимцев, ЖОХ, 1946, 16, 1845.
188. С. В. Богданов, ЖОХ, 1932, 2, 9.
189. В. Н. Уфимцев, ЖПХ, 1944, 17, 159.
190. Л. Физер, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательский лит., 1949, стр. 51.
191. Battegay, Silbermann, Kienzle, Bull. soc. chim., 1931, [iv] 49, 716.
192. Ruggli, Michels, Helv., 1931, 14, 779.
193. Spencer, Taylor, J. Soc. Dyers and Colourists, 1947, 63, 394.
194. Krebs, Vannotti, Helv., 1938, 21, 1221.
195. Швейц. пат. 193339 (1937).
196. Швейц. пат. 199958 (1938).
197. Швейц. пат. 2347/4 (1945); см. также швейц. пат. 220749 (1942), англ. пат. 553535 (1943), пат. США 2335237 (1943).
198. Пат. США 2124070 (1938).
199. B. I. O. S. Documents FD. 2745/49, Frames 1295—1303.
200. Герм. пат. 706836 (1941).
201. Герм. пат. 676956 (1939).
202. Meldola, J. Chem. Soc., 1881, 39, 47.
203. Fierz-David, Kaul, Helv., 1946, 29, 1765.
204. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I, p. 269.
205. Герм. пат. 57007 (1891), 58352 (1891), 82676 (1895) (Frld., 3, 545, 671; 4, 572).
206. Герм. пат. 171024 (1906) (Frld., 8, 640).
207. Герм. пат. 62904.
208. Bernthsen, Ber., 1890, 23, 3093.
209. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 127—128.
210. Герм. пат. 82676 (1895) (Frld., 4, 572).
211. Friedländer, Kielbasinski, Ber., 1896, 29, 1979.
212. Герм. пат. 68232 (1893) (Frld., 3, 478).
213. Герм. пат. 82900 (1895) (Frld., 4, 552).
214. Герм. пат. 125696 (1901) (Frld., 6, 866).
215. Герм. пат. 81621 (1895) (Frld., 4, 58).
216. Герм. пат. 80878 (1895) (Frld., 4, 578).
217. Герм. пат. 80741 (1895) (Frld., 4, 564).
218. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 123.
219. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 18.
220. Герм. пат. 188505 (1907); герм. заявка F. 7001 (1894) (Frld., 8, 1360; 4, 581).
221. Герм. пат. 53023 (1890) (Frld., 2, 283).
222. B. I. O. S., Documents FD. 235/47, Frames 862—863.
223. Герм. пат. 67062 (1893) (Frld., 3, 466).
224. Герм. пат. 113944 (1900) (Frld., 6, 184).
225. Герм. пат. 69963 (1893) (Frld., 3, 467).
226. Dressel, Kothe, Ber., 1893, 27, 2141.
227. Герм. пат. 69722 (1893) (Frld., 3, 468).
228. Takahashi, Shimada, J. Soc. Chem. Ind., Japan, 1941, 44, 697.

229. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. II, p. 241.
230. Forster, Mosby, J. Soc. Chem. Ind., 1928, 47, 157T.
231. Lynch, Ind. Eng. Chem., 1922, 14, 964.
232. Joszt, Melland Textilberichte, 1937, 18, 95, 159.
233. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 16—17.
234. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 195.
235. Герм. пат. 75423 (1894) (Frld., 3, 484).
236. Герм. пат. 158147 (1904) (Frld., 8, 633).
237. Швейц. пат. 215819 (1941).
238. Blangey, Fierz-David, Ulrich, Bretscher, Helv., 1951, 34, 501.
239. Герм. заявка F. 8626 (1896); герм. пат. 108848 (1899) (Frld., 4, 567, 764; 5, 503).
240. Герм. пат. 75710 (1894), 77703 (1895), 79566 (1894), 80668 (1895) (Frld., 4, 557, 748, 530, 562).
241. B. I. O. S. Documents FD. 235/47, Frame 772.
242. Герм. заявка C. 5163 (1895) (Frld., 4, 575).
243. Герм. пат. 49857 (1889) (Frld., 2, 271).
244. Grandmougin, J. pr. Chem., 1907, 76, 128.
245. Англ. пат. 131526 (1919).
246. Герм. пат. 75142 (1894) (Frld., 3, 492).
247. Герм. заявка F. 7019 (1894) (Frld., 4, 602).
248. Герм. пат. 84952 (1895) (Frld., 4, 576).
249. Böniger, Ber., 1894, 27, 3052.
250. Герм. пат. 155083 (1904) (Frld., 7, 405).
251. Герм. пат. 86448 (1896) 116768 (1900) (Frld., 4, 606; 6, 930).
252. Герм. пат. 84597 (1895) (Frld., 4, 563).
253. Kauffler, Karrer, Ber., 1907, 40, 3269.
254. Швейц. пат. 215820, 215824 (1941).
255. Герм. пат. 172319 (1906) (Frld., 8, 696).
256. Герм. пат. 92239 (1896) (Frld., 4, 608).
257. Англ. пат. 399097 (1933).
258. Герм. пат. 101953 (1897) (Chem. Zent., 1899, I, 1143).
259. Герм. пат. 193350 (1907) (Frld., 9, 182).
260. Gaess, Ber., 1899, 32, 232.
261. B. I. O. S. Documents FD. 2745/49, Frames 1291—1294.
262. Герм. пат. 91000 (1897) (Frld., 4, 608).
263. Герм. пат. 233939 (1911) (Frld., 10, 916).
264. Nietski, Zübelen, Ber., 1889, 22, 455.
265. Герм. пат. 92012 (1896) (Frld., 4, 609).
266. Meiler, Arnold, Schmidt, Z. angew. Chem., 1930, 43, 1132.
267. B. I. O. S. Final Report 986, Pt. I, p. 77.
268. Герм. пат. 75066 (1894) (Frld., 3, 476).
269. Герм. пат. 89242 (1896) (Frld., 4, 592).
270. Verticalier, Sannié, Bull. soc. chim., 1954, 234.
271. Gaertner, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 6150.
272. В. В. Перекалин, З. С. Сегалина, ЖОХ, 1954, 24, 683.
273. В. В. Перекалин, ЖОХ, 1947, 17, 1788.
274. Allan, Dobáš, Chem. Listy, 1950, 44, 227.
275. Latinák, Collection Czechoslov., 1955, 20, 1371.

ГЛАВА XII

НАФТОХИНОНЫ

Известны три изомерных нафтохинона, а именно: 1,2- 1,4- и 2,6-нафтохиноны, часто называемые соответственно β -, α - и *амфи*-нафтохинонами. Возможность существования других изомеров была рассмотрена Физером¹, который указывает, что 1,5-нафтохинон может существовать лишь очень кратковременно, а образование 2,3-нафтохинона, в соответствии со строением ядра нафталина, вообще невозможно (см. стр. 20—21). *амфи*-Нафтохинон и некоторые его производные могут быть получены, но они не имеют практического значения. 1,4- и 1,2-Нафтохиноны и их производные представляют большой теоретический и практический интерес, причем большее значение имеет первый из них.

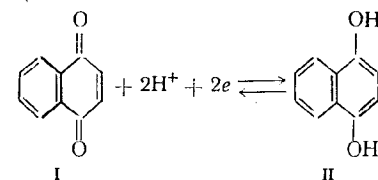
Только один важный кубовый краситель, индантрен желтый 6 GD (стр. 470), содержит в молекуле остаток нафтохинона. Прочность кубовых красителей, полученных из α -нафтохинона, ниже, чем красителей из антрахинона, что можно объяснить незащищенностью хиноидного кольца. В антрахиноне хиноидное кольцо защищено с обеих сторон, окислительно-восстановительный потенциал (см. ниже) благодаря этому понижается, а стойкость возрастает. (В индантрине желтом 6 GD хиноидная структура защищена с одной стороны бензольным ядром, а с другой — гетероциклической системой.) К производным 1,4-нафтохинона относятся соединения группы витамина К и многие пигменты природного происхождения.

Нафтохиноны чаще всего получают: а) окислением соответствующих диоксинафталинов водным раствором FeCl_3 , Ag_2O , CrO_3 , *n*-бензохиноном или PbO_2 в кипящем бензоле (для получения *амфи*-нафтохинона пригодна только особо активная форма PbO_2) и б) окислением аминафтолов или нафтилендиамина хромовой кислотой, FeCl_3 , HNO_2 или бромной водой. Кроме того, 1,4-нафтохинон можно получить непосредственно окислением нафталина хромовой кислотой.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Восстановление нафтохинона (I) в нафтогидрохинон (II) в водном растворе протекает количественно и является процессом обратимым, который можно рассматривать как электро-

химическую реакцию²:



Платиновый электрод, погруженный в раствор, содержащий нафтохинон и нафтогидрохинон, приобретает электрический потенциал, который можно измерить относительно полуэлемента сравнения. Термин «нормальный окислительно-восстановительный потенциал», E_0 , определяется как потенциал (по отношению к водородному электроду), приобретаемый электродом в растворе, содержащем хинон и гидрохинон в равных молярных концентрациях при нормальной концентрации ионов водорода ($\text{pH}=0$)³. Раствор нафтохинона и нафтогидрохинона готовят путем растворения соответствующего хингидрона или путем потенциометрического титрования нафтохинона восстановителем до средней точки кривой титрования. В растворах с известной величиной pH (например, в растворах в этиловом спирте) необходимо применять водородный электрод, погруженный в тот же растворитель, который применяется для растворения нафтохинона².

Определены окислительно-восстановительные потенциалы большого числа хинонов. В табл. 24 приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов различных нафтохинонов и нескольких других хинонов, взятых для сравнения. Точное значение потенциала зависит от применяемого растворителя (обычно водный спирт, содержащий соли) и от температуры, однако приводимые цифры приблизительно сопоставимы. Более подробные сведения по этому вопросу можно почерпнуть из приводимой литературы.

Влияние замещения на окислительно-восстановительные потенциалы исходных хинонов можно проследить в табл. 24. Физер⁴, исследовавший большое число замещенных хинонов, пришел к выводу, что потенциал зависит не только от положения заместителя, но главным образом от его природы и сделал следующее обобщение:

Группы, облегчающие замещение в бензольном ядре, понижают окислительно-восстановительный потенциал исходного хинона; группы, затрудняющие замещение в бензольном ядре, увеличивают этот потенциал, т. е. делают хинон более сильным окислителем.

Влияние различных заместителей в положении 2 на окислительно-восстановительный потенциал 1,4-нафтохинона² видно из табл. 25.

Таблица 4

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы (E_0) хинонов

Хиноны	E_0 мВ	Ссылка на ли- тера- ту- ру
o-Бензохинон	783	4
p-Бензохинон	696	5
Антрахинон	155	4
1,2-Нафтохинон	576	6
1,2-Нафтохинон-4-сульфокислота	630	7
3-Метил-1,2-нафтохинон	543	5
4-Метил-1,2-нафтохинон	531	8
1,4-Нафтохинон	484	8
2-Метил-1,4-нафтохинон	422	5
2-Амино-1,4-нафтохинон	274	9
2-Метиламино-1,4-нафтохинон	232	9
2-Хлор-1,4-нафтохинон	508	5
5-Хлор-1,4-нафтохинон	482	10
5,8-Дихлор-1,4-нафтохинон	471	10
2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон	499	5
2-Окси-1,4-нафтохинон	362	5
5-Окси-1,4-нафтохинон	450	5
2,3-Диокси-1,4-нафтохинон	288	5
2,3-Диметокси-1,4-нафтохинон	393	5
5,8-Диокси-1,4-нафтохинон	376	5
2,5,8-Триокси-1,4-нафтохинон	256	5
2,6-Нафтохинон	758*	1
1,5-Дихлор-2,6-нафтохинон	862	5
1,5-Дибром-2,6-нафтохинон	866	5
1,4,5,8-Нафтодихинон	около 926	11

* 2,6-Нафтохинон слишком густок для непосредственного измерения потенциала, и Физер вычислил эту величину косвенным путем. Сравнивая потенциалы различных хлорзамещенных 1,4- и 2,6-нафтохинонов, Валленфельд и Мэдс⁵ пришли к выводу, что действительная величина потенциала должна быть выше приведенной в таблице.

Таблица 25

Влияние заместителей в положении 2 на нормальный окислительно-восстановительный потенциал (E_0) 1,4-нафтохинона в растворе этилового спирта

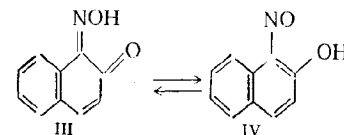
Заместитель в по- ложении 2	Влияние на E_0 мВ	Заместитель в по- ложении 2	Влияние на E_0 мВ
NHCH ₃	-252	NHCOCH ₃	-67
NH ₂	-210	C ₆ H ₅	-32
N(CH ₃) ₂	-181	OCOCH ₃	-9
OH	-128	Cl	+24
OCH ₃	-131	SO ₃ Na	+69
CH ₃	-76	SO ₂ C ₆ H ₄ Cl ₃	+121

Тот же порядок наблюдается и для 1,2-нафтохинонов, замещенных в положении 4. Влияние замещения в бензольном кольце значительно меньше влияния замещения в хиноидном кольце. Точно предсказать окислительно-восстановительные потенциалы неисследованных нафтохинонов невозможно, но приближенные вычисления сделать можно (см. примечание к таблице 24).

Между окислительно-восстановительными потенциалами и разностью энергий сопряжения хинонов и соответствующих им гидрохинонов существует определенная взаимосвязь^{183, 184}. В результате работ Физера и других исследователей в этой области стала известна относительная стойкость таутомерных форм окси- и аминонафтохинонов. Заместитель всегда понижает потенциал исходного хинона, причем это понижение наиболее заметно, если заместитель находится в хиноидном кольце. Физер¹² установил, например, что нафтопурпурин (см. ниже) существует в растворе почти исключительно в форме 2,5,8-триокси-1,4-нафтохинона, а не 5,6,8-триокси-1,4-нафтохинона.

Нафтохиноноксиды

Монооксиды 1,2- и 1,4-нафтохинонов таутомерны соответствующим нитрознафтолам. 1,2-Нафтохинон-1-оксид (III) таутомерен 1-нитрозо-2-нафтолу (IV):



1,2-Нафтохинон-2-оксид таутомерен 2-нитрозо-1-нафтолу, а 1,4-нафтохинон-оксид — 4-нитрозо-1-нафтолу. На основании спектров поглощения установлено, что оба оксиды 1,2-нафтохинона существуют преимущественно в хиноидной форме, а монооксид 1,4-нафтохинона — преимущественно в нитрозоформе¹³.

Оксиды нафтохинонов, их оксипроизводные и сульфокислоты получают следующими методами:

а) Действие солянокислого гидроксилamina на нафтохинон в кипящем этиловом спирте (1,2-нафтохинон образует 2-оксид).

б) Нитрозирование замещенных нафтолов. β-Нафтол при обработке HNO₂ при 5—10 °C в водной среде превращается в 1,2-нафтохинон-1-оксид (1-нитрозо-2-нафтол), α-Нафтол образует смесь 2- и 4-нитрозопроизводных с преобладанием первого из них. β-Нафтолсульфокислоты нитрозируются в положении 1; β-нафтол моно- (но не ди-) сульфокислоты при нитрозировании обнаруживают тенденцию к образованию окрашенных побочных продуктов, но этого можно избежать, проводя реакцию при еще более низкой темпе-

ратуре (2—5 °C) и пропуская HCl под поверхность раствора сульфокислоты, содержащего NaNO₂⁴. Нитрозирование 1-нафтол-3-сульфокислоты протекает лишь очень медленно и требует температуры 8—10 °C и 10—15%-ного избытка нитрита.

а) Обработкой 1-нитрозо-2-нафтолсульфокислоты селенокислым гидроксиламином в водно-й среде получают соответствующую 2-нитрозо-1-нафтолсульфокислоту. Таким путем получены 2-оксимы 4-¹⁵, 6-, 7- и 8-сульфокислот 1,2-нафтохинона¹⁶. Если такой обработке подвергается бисульфитное соединение производного 1-нитрозо-2-нафтола, то одновременно происходит сульфирование в положении 4. Этим способом были получены 2-оксимы 4-сульфокислоты¹⁷, 4,6- и 4,7-дисульфокислот 1,2-нафтохинона¹⁸. Независимо от взаимного расположения заместителей в исходном соединении всегда образуется β-нитрозопроизводное. Промежуточным продуктом, по-видимому, является соответствующий 1,2-диоксим; он, или его ангидрид (1,2-нафтофуразан), может быть выделен при проведении реакции в щелочной среде^{15,18}.

Продукт присоединения бисульфита к 1-нитрозо-2-нафтолу является красителем, окрашивающим хлопчатобумажную ткань в желтый цвет (прочный, но нестойкий к мытью); он имеет меньшее значение, чем его 6-сульфокислота (см. ниже), получаемая нитрозированием 2-нафтол-6-сульфокислоты (кислота Шеффера) и поступающая в продажу под названием нафтол зеленый G (С. I. 6).

1,2-Нафтохинон, β-нафтохинон (т. пл. 145—147 °C, разл.), обычно получается в виде золотисто-желтых игл, но может быть получен и в виде оранжево-красных игл путем возгонки или кристаллизации из этилового спирта или бензола. Он нестойк в водном растворе и нелетуч с водяным шаром (ср. с 1,4-нафтохиноном). Удобнее всего получать его окислением 1-амино-2-нафтола в кислом растворе бихроматом¹⁹ или лучше FeCl₃ (которое не окисляет хинона)²⁰, как описано ниже^{8,21}.

1-Амино-2-нафтол (чистый; 80 г) растворяют в смеси воды (3 л) и HCl (концентрированная; 5 мл) при 35 °C, раствор быстро фильтруют и к фильтрату в 5-литровой колбе при энергичном перемешивании прибавляют сразу весь окисляющий раствор. Для приготовления окисляющего раствора хлорное железо (гексагидрат; 240 г) растворяют в смеси воды (200 мл) и HCl (концентрированная; 90 мл), нагревают и прибавляют лед (200—300 г) для охлаждения до комнатной температуры. Выделившийся при окислении нафтохинон отфильтровывают, промывают водой, перемешивают с водой (2 л) при 30 °C, снова отфильтровывают и сушат на воздухе; т. пл. 145—147 °C (разл.); выход 93—94%.

1,2-Нафтохинон был получен также из 1,2-диоксинафталина окислением FeCl₃ в водном²² или водно-спиртовом⁶ растворе, Ag₂O или PbO₂ в бензоле (количественный выход)²³ и *n*-бензохиноном в бензоле²⁴; из бензальпировиноградной кислоты C₆H₅CH=CHCOOH нагреванием с расплавленным уксуснокислым натрием и уксусным ангидридом при 180—190 °C²⁵.

1,2-Нафтохинон окисляется H₂O₂, KMnO₄ или хромовой кислотой сначала в 2-окси-1,4-нафтохинон, а затем последовательно в *o*-карбоксикоричную, фталоновую и фталевою кислоты;

действием хлорной извести и кислоты он окисляется в 3-окси-1,2-нафтохинон и 2,3-диокси-1,4-нафтохинон, а водный раствор FeCl₃ при 70 °C превращает его в 3-окси-2,2'-динафтил-1,4,3',4'-дихинон. 1,2-Нафтохинон является более слабым окислителем, чем 2,6-нафтохинон, но более сильным, чем 1,4-нафтохинон (см. таблицу 24); водным раствором Na₂S₂O₄ он восстанавливается до 1,2-диоксинафталина; при восстановлении сернистой кислотой может образоваться 3,4,3',4'-тетраокси-1,1'-динафтил, который получается также в качестве главного продукта при применении SnCl₂—HCl. 1,2-Нафтохинон хлорируется в среде CH₃COOH до 3,4-дихлор-3,4-дигидро-1,2-нафтохинона, который при нагревании легко теряет HCl, образуя 3-хлор-1,2-нафтохинон; бромирование протекает аналогичным путем. При обработке 1,2-нафтохинона HNO₃ (плотность 1,4 г/см³) при 80—90 °C получается 3-нитро-1,2-нафтохинон (красного цвета; т. пл. 158 °C). О сульфировании 1,2-нафтохинона в литературе сведений нет; при обработке разбавленной H₂SO₄ при 55 °C образуется динафтилдихингидрон, а при действии концентрированного раствора NaHSO₃—3,4-диоксинафталин-1-сульфокислота.

1,2-Нафтохинон при взаимодействии с NH₂OH·HCl образует 2-оксим (стр. 447); с анилином в кипящем этиловом спирте — таутомерный 2-окси-1,4-нафтохинон-4-анилу 4-фениламино-1,2-нафтохинон (диморфен, т. пл. 244 °C и 265 °C); с избытком анилина — 4-фениламино-1,2-нафтохинон-2-анил (т. пл. 183 °C); с фенилгидразином — таутомерный 2-бензолазо-1-нафтолу 2-фенилгидразон (т. пл. 138 °C; ацетат — т. пл. 121 °C; бензоат — т. пл. 191 °C). 1,2-Нафтохинон можно количественно определять титрованием TiCl₃ в водном растворе с применением метиленового голубого в качестве индикатора.

1,2-Нафтохинон-1-оксим (т. пл. около 112 °C, разл.) таутомерен 1-нитрозо-2-нафтолу, но существует в растворе почти исключительно в форме хинона (стр. 447). Способ его производства был описан выше (как стадия получения 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты, стр. 422). В лаборатории его можно получать следующим образом²⁶:

β-Нафтол (технический; 500 г) растворяют в теплом растворе NaOH (140 г в 6 л воды). Полученный раствор охлаждают до 0 °C в смеси льда с солью и прибавляют к нему твердый нитрит натрия (технический; 250 г). Затем при температуре 0 °C в течение 1—1,5 ч при перемешивании приливают по каплям серную кислоту (плотность 1,32 г/см³; 1100 г), прибавляя по мере необходимости дробный лед. После этого перемешивают еще 1 ч и отфильтровывают выпавший 1,2-нафтохинон-1-оксим, который тщательно промывают водой. Его сушат сначала на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе; выход 99%; т. пл. 106 °C; может быть перекристаллизован из лигрои-на, кипящего в пределах 60—90 °C.

1,2-Нафтохинон-1-оксим образуется также при действии HNO_2 на 2-окси-1-нафтойную кислоту²⁷ и при взаимодействии 1,2-нафтохинон-1-хлоримина с солянокислым гидроксиламином в этиловом спирте²⁸. Краситель прочно-зеленый для печати является бисульфитным соединением 1,2-нафтохинон-1-оксима, получаемым растворением нитрозо-нафтола в растворе NaHSO_3 с последующим высаливанием NaCl ²⁹. Он образует с железом зеленый, а с хромом — коричневый лак.

1,2-Нафтохинон-1-оксим легко летуч с водяным паром; растворимость в воде 0,2 г в 1 л при 20 °С; легко растворяется в горячем этиловом спирте и многих органических растворителях, трудно растворим в лигнине. Растворы его в щелочах окрашены в зеленый цвет, а в концентрированной H_2SO_4 — в бледно-красный. Он восстанавливается цинком и кислотой или $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ в 1-амино-2-нафтол; обработка сначала NaHSO_3 , а затем кислотой дает 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (см. выше), это же соединение образуется и при нагревании с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в разбавленном водном растворе КОН. При обработке Cl_2 или Br_2 (1 моль) в холодной CH_3COOH получается 3-галонд-производное. 1,2-Нафтохинон-1-оксим образует координационные комплексы со многими металлами и может применяться для их обнаружения и определения³⁰. Так, например, с солями кобальта он образует комплекс, окрашенный в интенсивный пурпурно-красный цвет, который можно обнаружить даже при концентрации 1:2 000 000. Бензоат 1,2-нафтохинон-1-оксима (т. пл. 114 °С) получается из натриевой соли оксима и бензилхлорида; бензолсульфонат диморфен (т. пл. 125 °С, разл. и 141 °С); метиловый эфир — т. пл. 75 °С.

1,2-Нафтохинон-2-оксим (т. пл. 162—164 °С, разл.) таутомерен 2-нитрозо-1-нафтолу. Он несколько летуч с водяным паром (ср. с 4-нитрозо-1-нафтолом). Получается действием солянокислого гидроксиламина на 1,2-нафтохинон³¹ или на 1,2-нафтохинон-2-хлоримин (получаемый из 2-амино-1-нафтола обработкой хлорной известью и водным раствором HCl при 0 °С)²⁸. Наряду с меньшим количеством 4-нитрозо-1-нафтола он образуется при обработке α -нафтола HNO_2 при температуре 0—10 °С^{32, 33}. 4-Нитрозосоединение менее растворимо в бензоле³², а его калиевая соль более растворима в воде и этиловом спирте, чем соответствующие 2-изомеры; 2- и 4-нитрозо-1-нафтолы можно разделить также перемешиванием с раствором NaHSO_3 , в котором 2-нитрозо-1-нафтол нерастворим³⁴. Он образуется в качестве единственного продукта при нагревании β -нитронафталлина с КОН в метиловом спирте при 55 °С (выход умеренный)³⁵. Он восстанавливается $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$

в 2-амино-1-нафтол; окисляется разбавленной HNO_3 в присутствии мочевины до 2-нитро-1-нафтола; превращается при обработке NaHSO_3 и последующем подкислении в 2-амино-1-нафтол-4-сульфокислоту.

1,2-Нафтохинондиоксим был получен из 1- и 2-оксимов обработкой солянокислым гидроксиламином в метиловом спирте³⁶.

1,4-Нафтохинон, α -нафтохинон (желтые иглы с т. пл. 128,5 °С), легко летуч с водяным паром, способен возгоняться. Трудно растворим в воде (0,35%), легко растворим в этиловом спирте, бензоле и других органических растворителях. 1,4-Нафтохинон является продуктом окисления нафталина и многих его производных с заместителем в α -положении. Так, например, он является побочным продуктом при превращении нафталина во фталевый ангидрид каталитическим окислением кислородом воздуха (стр. 34); при этом количество его увеличивается по мере понижения температуры реакции и уменьшения длительности контактирования. Хинон содержится в более летучих отходящих газах, из которых его можно выделить в скрубберах с водяным орошением, с последующей обработкой полученной смеси твердых веществ раствором NaHCO_3 при pH ниже 7; при этом значении pH фталевые кислоты растворяются³⁷. Окисление нафталина в 1,4-нафтохинон можно проводить в жидкой фазе путем прибавления CrO_3 в 80%-ной уксусной кислоте к раствору нафталина в уксусной кислоте в течение 2—3 ч при 10—15 °С, последующим перемешиванием в течение ночи и оставлением на 3 дня (выход 18—22%)¹⁸⁵.

На заводе фирмы «И. Г.» в Леверкузене применялся следующий способ получения 1,4-нафтохинона³⁸:

Нафталин (190 кг) нагревают с раствором бихромата натрия (59—60%-ный; 800 кг) без перемешивания при 85 °С в эмалированном аппарате емкостью 1000 л. Когда нафталин расплавится, прибавляют некаль АЕМ (смесь 25% натриевой соли изопропилнафталинсульфокислоты и 75% животного клея; 15 кг в 50 л воды). Реакционную массу тщательно перемешивают и переводят в кислотоупорный аппарат емкостью 6000 л, в который затем вливают раствор бихромата (540 кг). Серную кислоту (плотность 1,71 г/см³; 1300 кг) вводят в течение 1 ч, поддерживая при этом температуру 65 °С путем охлаждения через змеевик. Спустя еще 2,5 ч реакция заканчивается и температура понижается. Тогда приливают воду (2000 л) и фильтруют при 30—35 °С на кислотоупорном нутч-филт্রে. Продукт промывают водой (3×500 л); выход 380—400 кг влажной пасты, содержащей 30—35% 1,4-нафтохинона. Фильтрат и промывные воды восстанавливают раствором бисульфита и направляют на регенерацию хрома.

1,4-Нафтохинон в лабораторных условиях удобно получать приливанием горячего раствора солянокислого 4-амино-1-нафто-

ла (70 г в 2100 мл воды, содержащей 100 мл концентрированной H_2SO_4) к раствору $K_2Cr_2O_7$ (70 г в 1 л воды) при комнатной температуре. Продукт очищают растворением в эфире и обработкой углем; выход 78—81%; т. пл. 124—125°C³⁹. 1,4-Нафто-работкой углем; выход 78—81%; т. пл. 124—125°C³⁹. 1,4-Нафто-кинон был получен также окислением α -нафтиламина⁴⁰ и 1,4-нафтилендиамина (выход 50—60%)⁴¹ хромовой кислотой; окислением α -нафтола надуксусной кислотой (выход 22%)⁴² и окислением 1,4-диоксинафталина хромовой кислотой⁴³ или водным раствором $FeCl_3$ ⁴⁴. Его можно получить также конденсацией *n*-бензохинона с жидким 1,3-бутадиеном без нагревания (48 ч) и окислением образовавшегося 5,8-дигидро-1,4-нафтохинона хромовой кислотой при 65—70°C (выход 71—83%)⁴⁵; из α -нитронафталина электрохимическим восстановлением в смеси H_2SO_4 и CH_3COOH с последующим окислением образовавшегося 4-амино-1-нафтола хромовой кислотой при 90°C (выход 44%)⁴⁶; из α -нафталальдегида окислением 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH при нагревании⁴⁷.

1,4-Нафтохинон, по многим его реакциям сходен с *n*-бензохиноном; он является более слабым окислителем, чем 2,6- и 1,2-нафтохиноны (стр. 446), и восстанавливается в 1,4-диокси-нафталин сильными восстановителями, такими, как $SnCl_2-HCl$ или концентрированная HJ с красным фосфором, а также путем гидрирования в метиловом спирте; при применении пиперидина образуется 1,4-нафтохингидрон (пурпурные кристаллы, разл. выше 220°C). Обработка раствором $NaHSO_3$ на холоду, последующее кипячение с разбавленной H_2SO_4 и окисление хромовой кислотой при 25°C дают 1,4-нафтохинон-2-сульфокислоту (см. ниже). Под действием азиды натрия в водной среде 1,4-нафтохинон превращается в 2-амино-1,4-нафтохинон (оранжевые иголки, т. пл. 206°C). С хлором и бромом в кипящей CH_3COOH в присутствии иода получают 2,3-дигалоид-производные, а галоидирование в среде CH_3COOH без катализатора на холоду дает 2,3-дигалоид-2,3-дигидро-1,4-нафтохинон, который при нагревании с CH_3COONa и CH_3COOH теряет HX и превращается в 2-хлор- и 2-бром-1,4-нафтохиноны. При действии воздуха на 1,4-нафтохинон в щелочном растворе образуется 2-окси-1,4-нафтохинон; с гипохлоритом или с H_2O_2 и Na_2CO_3 в этиловом спирте при 40°C можно получить с хорошим выходом 2,3-эпоксид (т. пл. 134°C); при окислении в более жестких условиях, например перманганатом в кислой среде, HNO_3 или при каталитическом окислении кислородом воздуха, главным продуктом реакции является фталевая кислота. 1,4-Нафтохинон конденсируется по Дильсу—Альдеру с соединениями, содержащими две конъюгированные двойные связи. Путем конденсации 1,4-нафтохинона с замещенными 1,3-бутадиена с последующим дегидри-

рованием образовавшихся дигидропроизводных антрахинона можно получать соединения антрахинонового ряда; так, например, конденсацией 1,4-нафтохинона с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном в этиловом спирте при 70°C, с последующим окислением продукта реакции кислородом воздуха или железосинеродистым калием в щелочи, получают 2,3-диметилантрахинон⁴⁸. При нагревании хинона с избытком анилина в этиловом спирте при 100°C образуется 2-фениламино-1,4-нафтохинон; это же соединение, с примесью 2,3-ди-(фениламино)-1,4-нафтохинона, получается при нагревании 1,4-нафтохинона с диазотированным анилином в этиловом спирте в присутствии избытка уксуснокислого натрия.

1,4-Нафтохиноноксид (т. пл. 198°C) таутомерен 4-нитрозо-1-нафтолу (см. стр. 447). Он нелетуч с водяным паром, растворим в метиловом и этиловом спиртах, в эфире, трудно растворим в бензоле, хлороформе и CS_2 . Получается при нагревании 1,4-нафтохинона с солянокислым гидроксиламином и небольшим количеством HCl в кипящем этиловом спирте³⁶ и вместе с 2-нитрозо-1-нафтолом, образующимся в большем количестве (см. выше), — путем обработки α -нафтола HNO_2 при 0—10°C. Он образуется также при обработке 4-окси-1-нафтойной кислоты $NaNO_2$ и разбавленной кислотой⁴⁹ и, наряду с некоторым количеством метилового эфира, при обработке α -нитронафталина 30—35%-ным раствором KOH в метиловом спирте при 22—24°C⁵⁰.

Обработка 1,4-нафтохиноноксима сухим HCl в эфире дает 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон; концентрированная HNO_3 превращает его в 2,4-динитро-1-нафтол; восстановление $SnCl_2-HCl$ дает 4-амино-1-нафтол. Ацетат 1,4-нафтохиноноксима имеет т. пл. 132,5°C; бензолсульфонат — т. пл. 183—184°C; метиловый эфир — т. пл. 80—82°C.

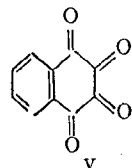
1,4-Нафтохинондиоксид (т. пл. 207°C, разл.) получается из монооксима кипячением с солянокислым гидроксиламином в водном этиловом спирте⁵¹. Восстанавливается $SnCl_2-HCl$ до 1,4-нафтилендиамина. Диацетат плавится при 164°C.

2,6-Нафтохинон (*амфи-нафтохинон*) является более сильным окислителем чем 1,2- и 1,4-нафтохиноны, и по сравнению с ними исследован значительно меньше. Он был получен из 2,6-диокси-нафталина встряхиванием с большим избытком двуокиси свинца в кипящем бензоле^{51, 52}. При этом требуется особо активная форма PbO_2 , которую можно получить гидролизом $Pb(CH_3COO)_4$ с выходом 92%⁵². *амфи-Нафтохинон* выделяют из бензольных фильтратов упариванием в вакууме; он образует призмы кирпично-красного цвета, при нагревании до 130°C окраска переходит в серую. Он очень чувствителен к действию восстанови-

телей, превращаясь при этом в 2,6-диоксинафталин и аморфное соединение неизвестного строения.

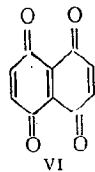
Нафтодихиноны

1,2,3,4-Нафтодихинон (V), т. пл. 131 °С, по литературным данным образуется, наряду с другими соединениями, при обработке нафталина NO_2 на водяной бане с последующим кипячением с водой и сублимацией при 200 °С⁵³. Дигидрат его (т. пл. 135 °С) был получен с хорошим выходом из 2,3-диокси-1,4-нафтохинона окислением HNO_3 в среде CH_3COOH при охлаждении с последующим насыщением раствора хлором⁵⁴ и из того же соединения дегидрированием водным раствором H_2O_2 и пероксидазой при $\text{pH}=4,7$ ⁵⁶.



1,2,3,4-Нафтодихинон устойчив к действию холодной воды и к действию HJ , но восстанавливается H_2S или просто при нагревании в разбавленной HCl или в органических растворителях до 2,3-диокси-1,4-нафтохинона. 2,3-Диоксим имеет т. пл. 228 °С.

1,4,5,8-Нафтодихинон (VI) образует кристаллы бледно-желтого цвета, разлагается при температуре около 220 °С. Он получается с 40%-ным выходом при окислении нафтазарина (5,8-диокси-1,4-нафтохинона) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в среде CH_3COOH ⁵⁶. Легко восстанавливается до нафтазарина под действием HJ , H_2SO_3 и других реагентов.



Оксинафтохиноны

3-Окси-1,2-нафтохинон (т. пл. 263—265 °С, разл.) получается путем встряхивания 1,2,3-триоксинафталина с водным раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3$ в присутствии воздуха с последующим подкислением HCl ⁵⁸. Образуется в малом количестве, наряду с большим количеством изо нафтазарина (2,3-диокси-1,4-нафтохинона), при растворении 1,2-нафтохинона в растворе хлорной извести, последующем подкислении CH_3COOH и кипячении на воздухе⁵⁴.

4-Окси-1,2-нафтохинон; см. 2-окси-1,4-нафтохинон.

5-Окси-1,2-нафтохинон-2-оксим (2-нитрозо-1,5-диоксинафталин) получается из 1,5-диоксинафталина действием HNO_2 (1 моль) в среде водного этилового спирта или 70%-ной CH_3COOH ⁵⁹.

6-Окси-1,2-нафтохинон (кристаллы, разлагающиеся при температуре около 165 °С) получается окислением 1-амино-2,6-ди-

оксинафталина при 0 °С водным раствором FeCl_3 или хромовой кислоты⁶⁰. 2-Оксим (2-нитрозо-1,6-диоксинафталин) является главным продуктом (наряду с 4-нитрозо-изомером) нитрозирования 1,6-диоксинафталина в водном растворе CH_3COOH ⁶². 6-Метокси-1,2-нафтохинон (т. пл. 124—127 °С) получается из 6-бром-2-нафтола его метоксилированием и окислением полученного из метоксипроизводного реактива Гриньяра в эфирном растворе кислородом, сочетанием образовавшегося 6-метокси-2-нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой, восстановлением азокрасителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и окислением 1-амино-6-метокси-2-нафтола $\text{FeCl}_3\text{—HCl}$ ⁶³.

7-Окси-1,2-нафтохинон (т. пл. 203—204 °С, разл.) является продуктом окисления 1-амино-2,7-диоксинафталина водным раствором FeCl_3 ⁶⁴ или хромовой кислоты при 0 °С⁶¹. 7-Метокси-1,2-нафтохинон получается из 7-метокси-2-нафтола нитрозированием, восстановлением и окислением^{65, 66}.

8-Окси-1,2-нафтохинон-2-оксим (2-нитрозо-1,8-диоксинафталин) образуется при обработке 1,8-диоксинафталина HNO_2 (1—2 моль) при 0 °С⁶⁷.

2-Окси-1,4-нафтохинон, лаусон, изоюглон (т. пл. около 192 °С, разл.), таутомерен 4-окси-1,2-нафтохинону; существует в растворе преимущественно в форме 1,4-хинона, о чем можно судить по продуктам метилирования⁶⁸ и относительной стойкости 4-метокси-1,2- и 2-метокси-1,4-нафтохинонов^{12, 68}. 2-Окси-1,4-нафтохинон является относительно сильной кислотой ($K=1,05 \cdot 10^{-4}$ при 25 °С), разлагающей растворы Na_2CO_3 . Соли со щелочными металлами окрашены в кроваво-красный цвет. Лаусон является красящим началом аравийского кустарника лаусония (*Lawsonia alba*), из которого его можно экстрагировать 5%-ным водным раствором Na_2CO_3 . Он образуется при окислении ряда аминоксипроизводных нафталина кислородом воздуха в щелочном растворе, например при окислении 1,2- и 1,3-диокси-, 1,2,4-триоксинафталинов и 4-амино-1,3-диоксинафталина. Его можно получить с 50%-ным выходом при окислении α -нафтола H_2O_2 в водном растворе KOH в присутствии дипероксодиоксоортованадиевой кислоты $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]$ ⁶⁶. Он образуется также при перемешивании на воздухе теплого раствора 1,4-нафтохинона в водном растворе NaOH ⁶⁹. Лучше всего его получать следующим образом⁷⁰:

1,2-Нафтохинон-4-сульфокислоту (аммонийную соль, стр. 462; 225 г) прибавляют к смеси абсолютного метилового спирта (1 л) и концентрированной H_2SO_4 (80 мл) при 0 °С. Через 30 мин смесь нагревают до кипения в течение 15 мин при взбалтывании; затем снова прибавляют метиловый спирт (250 мл), кипятят еще 20 мин, охлаждают до 20—25 °С и разбавляют льдом и водой до объема около 2,5 л. 2-Метокси-1,4-нафтохинон отфильтровывают, промывают холодной водой (2—2,5 л) и гидролизуют, нагревая

почти до кипения с разбавленным раствором NaOH (30 г в 1,5 л). Горячий раствор фильтруют и медленно подкисляют HCl (6 н.; 130 мл). Суспензию охлаждают до 0°C и через 2 ч осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Продукт сушат при 60–80°C; выход 58–65%.

2-Окси-1,4-нафтохинон окисляется перманганатом в кислой среде и теплой азотной кислотой во фталевую кислоту; H₂O₂ в водном растворе NaHCO₃ превращает его в изонафтазарин (2,3-диокси-1,4-нафтохинон). 2-Окси-1,4-нафтохинон является более слабым окислителем, чем 1,2- и 1,4-нафтохиноны; он не восстанавливается SO₂ или H₂, но его можно восстановить до 1,2,4-триоксинафталина цинком и кислотой. Дымящей HNO₃ в среде H₂SO₄ он нитруется в положение 3, а при обработке Br₂ в CH₃COOH при температуре кипения превращается в 3-бромпроизводное. При кипячении 2-окси-1,4-нафтохинона с первичными ариламинами в CH₃COOH получают 2-ариламино-1,4-нафтохиноны; с гидросиламином (1 моль) образуется 1-оксим (см. выше). Ацетильное производное имеет т. пл. 131°C; метиловый эфир — т. пл. 184–185°C; этиловый эфир — т. пл. 120°C.

2-Окси-1,4-нафтохинон-1-оксим (т. пл. 183°C; 195°C разл.) таутомерен 4-нитрозо-1,3-диоксинафталину и 4-окси-1,2-нафтохинон-1-оксиму. Он получается из 2-окси-1,4-нафтохинона взаимодействием с гидросиламином (1 моль) в разбавленной кислоте или щелочи⁷¹, а также нитрозированием 1,3-диоксинафталина^{71, 72}. С железной протравой образует оливково-зеленый лак.

5-Окси-1,4-нафтохинон, юглон (т. пл. 153–154°C, разл.), летуч с водяным паром. Выделен из зеленой скорлупы грецких орехов (1,5 г из 1 кг скорлупы) взбалтыванием эфирного экстракта с водным раствором K₂Cr₂O₇ и H₂SO₄. Он находится в грецком орехе (и других *Juglandaceae*) в форме 1,4,5-триоксинафталин-5-глюкозида^{73, 74}. Его можно синтезировать окислением 1,4,5-триоксинафталина FeCl₃ или бромной водой⁷⁵; окислением 1,5-диоксинафталина хромовой кислотой (выход 16%)⁶⁴ или PbO₂⁷⁶; путем сочетания 1,8-диоксинафталина⁷⁶ или 8-амино-1-нафтола⁷⁷ с диазотированной сульфаниловой кислотой, восстановления образовавшегося азокрасителя Zn—H₂SO₄ и окисления аминсоединения FeCl₃. Он был получен также из 5,8-диамино-1-нафтола⁷⁸ и 4-амино-1,5-диоксинафталина⁷⁹ окислением водным раствором FeCl₃.

Юглон является более слабым окислителем, чем 1,4-нафтохинон (см. таблицу 24); однако он восстанавливается до 1,4,5-триоксинафталина (α -гидроюглона) SnCl₂ или цинком в HCl. Щелочным раствором H₂O₂ он окисляется в 3-оксифталевую кислоту. Реакции замещения юглона были изучены недав-

но⁸⁰. Ацетат имеет т. пл. 155°C; метиловый эфир — т. пл. 189°C; 1-оксим, или 4-нитрозо-1,8-диоксинафталин (т. пл. 187,5°C, разл.), получается взаимодействием юглона с солянокислым гидросиламином (2 моль) в этиловом спирте при 45°C⁷⁹.

β -Гидроюглон (т. пл. 96–97°C), по спектроскопическим данным⁸, является, по-видимому, 5-окси-1,4-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталином (формула III, стр. 378). Он образуется из 1,4,5-триоксинафталина при нагревании его при 160–170°C в течение 10 мин (выход 70%)^{76, 81} и из юглона при нагревании с обратным холодильником с SnCl₂—HCl; в этом случае получается равновесная смесь, содержащая 65% β -гидроюглона⁸¹. При кипячении с разбавленной HCl⁸² и при растворении в водном растворе NaOH с последующим подкислением^{76, 81} он претерпевает перегруппировку в 1,4,5-триоксинафталин (α -гидроюглон). От α -гидроюглона он отличается более легкой растворимостью в хлороформе, бензоле и CCl₄. Ацетат β -гидроюглона плавится при 144°C⁸¹; семикарбазон — т. пл. 198°C (с разл.).

6-Окси-1,4-нафтохинон (т. пл. 170°C, разл.) получается окислением 1,4,6-триоксинафталина⁶² или 4-амино-1,6-диоксинафталина^{62, 83} FeCl₃—HCl. Его можно получить также из 8-амино-2-нафтола сочетанием в разбавленной кислоте с диазотированной сульфаниловой кислотой, последующим восстановлением красителя Zn—HCl и окислением аминсоединения FeCl₃ (выход 20%)⁸⁴. Метиловый эфир (т. пл. 135°C) получается путем сочетания 6-метокси-1-нафтиламина с диазотированным анилином⁸⁵ (или 7-метокси-1-нафтиламина с диазотированной ортаниловой кислотой)⁸⁶ в кислой среде, последующего восстановления красителя Zn—HCl и окисления амина FeCl₃ (выход 28–34%).

Ди- и полиоксинафтохиноны

Те изомеры, для которых можно считать возможными таутомерные 1,2- и 1,4-нафтохиноидные формы, ниже названы как производные 1,4-нафтохинона; так, например, 3,4-диокси-1,2-нафтохинон см. под названием 2,3-диокси-1,4-нафтохинона.

5,6-Диокси-1,2-нафтохинон. Диметиловый эфир (т. пл. 170–172°C) получен из 5,6-диметокси-2-нафтола нитрозированием и восстановлением с последующим окислением амина водным раствором FeCl₃⁸⁷.

2,3-Диокси-1,4-нафтохинон (изонафтазарин) образует красные иглы или листочки с металлическим блеском (т. пл. 287°C, 276°C), растворяющиеся в водных щелочах с образованием темно-синего раствора. Он получается путем обработки 1,2-нафтохинона раствором хлорной извести, подкисления CH₃COOH, прибавления HCl и кипячения в присутствии воздуха⁵⁴; из

2-окси-1,4-нафтохинона нитрованием в положение 3, восстановлением и гидролизом полученного 3-амино-2-окси-1,4-нафтохинона HCl при 180°C (выход хороший)⁸⁸; взаимодействием фталевого альдегида со смесью глиоксаль — NaHSO₃, KCN или с Na₂CO₃ в присутствии воздуха в водном диоксиде при 20°C (выход более 50%)⁸⁹; гидролизом 1,4-нафтохинон-2,3-оксида (стр. 452) водой или H₂SO₄⁹⁰.

Изофтазарин легко окисляется; в щелочном растворе в присутствии воздуха он превращается во фталоновую кислоту и синяя окраска исчезает. Более энергичными окислителями, например HNO₃, он окисляется во фталевую кислоту; см. также 1,2,3,4-нафтодихинон (стр. 454). Моноацетат изофтазарина имеет т. пл. 172°C; диацетат — т. пл. 105°C; монометилловый эфир — т. пл. 152°C; диметилловый эфир — т. пл. 115°C.

2,5-Диокси-1,4-нафтохинон, 2-оксиюглон (т. пл. 220°C, разл.), получается из юглона при стоянии его в разбавленном водном диметиламин в присутствии воздуха и последующем гидролизе образовавшегося 2-диметиламинопроизводного концентрированной HCl^{91, 92} и из соответствующего 2-фениламинопроизводного гидролизом под действием кипящей водной H₂SO₄ (выход 55%)⁹². Диацетат имеет т. пл. 152°C.

2,6-Диокси-1,4-нафтохинон получается путем щелочного гидролиза 1,2,4,6-тетраацетоксинафталина и окисления продукта реакции пропусканием кислорода через раствор (выход количественный)⁶¹, а также из 6-окси-1,4-нафтохинона путем нагревания с анилином и последующего гидролиза образовавшегося 2-фениламинопроизводного кипячением с водной H₂SO₄ (выход 77%)⁸⁴. Диацетат имеет т. пл. 163°C.

2,7-Диокси-1,4-нафтохинон (разлагается при 205—210°C) получается из 1,2,4,7-тетраацетоксинафталина аналогично 2,6-диокси-1,4-нафтохинону⁶¹.

2,8-Диокси-1,4-нафтохинон (т. пл. 218—220°C, разл.) лучше всего получать щелочным гидролизом 1,2,4,8-тетраацетоксинафталина с последующим окислением раствора пропусканием O₂ (выход 76%)^{64, 92} или нагреванием 3-хлорюглона (получаемого из юглона действием Cl₂ в среде CH₃COOH на холоду и последующим дегидрохлорированием в абсолютном этиловом спирте при 60°C) с водноспиртовым раствором NaOH (выход 79%)⁹². Диацетат имеет т. пл. 137°C; дибензоат — т. пл. 170°C.

5,6-Диокси-1,4-нафтохинон (о-нафтазарин). Это соединение, по-видимому, не было идентифицировано. Раньше это строение приписывали нафтазарину (см. ниже). Димрот и Роос⁸³ пытались синтезировать аутентичный 5,6-диокси-изомер из 6-окси-1,4-нафтохинона нитрованием, восстановлением и окислением, но полученный ими продукт (т. пл. 201—202°C) оказался, как

было показано, 5-амино-6-окси-1,4-нафтохиноном (N-ацетильное производное — т. пл. 160°C)¹⁹⁰.

5,8-Диокси-1,4-нафтохинон (нафтазарин). Ранее предполагалось, что это вещество имеет строение 5,6-диоксипроизводного (см. выше); действительное строение его было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями¹⁸⁷. Чистое вещество кристаллизуется из бензола в виде зеленых игл с металлическим блеском; менее чистый продукт окрашен в красный цвет⁶⁴. Нафтазарин был впервые получен Руссеном⁹³ в 1861 г. нагреванием 1,5-динитронафталина с цинком и серной кислотой. Его получают из 1,5-динитронафталина нагреванием с олеумом в присутствии кизельгура или древесного угля с последующим разбавлением реакционной смеси и кипячением⁹⁴, или путем прибавления к раствору 1,5-динитронафталина в 100%-ной H₂SO₄ при 40°C раствора серы в 40%-ном олеуме, разбавления водой и кипячения⁹⁵ (см. метод, описанный ниже). Из 1,8-динитронафталина он может быть получен путем нагревания с концентрированной H₂SO₄ при 130°C в присутствии восстановителя⁹⁶, или с одновременным электрохимическим восстановлением⁹⁷ и последующего кипячения разбавленной реакционной массы (о получении из 1,8-динитронафталина см. также ниже).

Удобным лабораторным методом получения нафтазарина является следующий⁹⁸:

1,5-Динитронафталин (20 г) перемешивают с H₂SO₄ (100%-ная; 400 г) и при температуре ниже 40°C приливают раствор серы (7 г) в олеуме (66% SO₃; 120 г). Когда проба будет полностью растворяться в воде с образованием синего раствора (примерно через 30 мин), всю реакционную смесь медленно выливают на лед (500 г) и фильтруют. Фильтрат, содержащий аминоксинафтохинонимин, нагревают до кипения. По охлаждении выделяется нафтазарин. Его очищают возгонкой при 170—180°C в вакууме или путем экстрагирования бензолом; выход 59%.

При применении этого метода к 1,8-динитронафталину Фи Давиду и Стокару⁹⁸ не удалось получить даже следов нафтазарина.

На заводе фирмы «И. Г.» в Хёхсте нафтазарин получали 1,5-динитронафталина способом, аналогичным описанному выше⁹⁹. Концентрированный плава отфильтровывали от серы, фильтрат выливали в воду и гидролизировали при 60°C в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждали и выделившийся осадок отфильтровывали. Нафтазарин (краситель альфа-черный) промывали водой и устанавливали на тип, как ализарин черный WX (применяемый в качестве прочного хром-протравного красителя для шерсти)¹⁰⁰. Ализарин черный S является бисульфитным соединением нафтазарина. Он получается из альфа-черного путем

нагревания с 40%-ным раствором бисульфита аммония при 65°C в течение 10 ч (до тех пор, пока проба не перестанет обнаруживать признаков сублимации при нагревании на водяной бане) и подщелачивания аммиаком до слабощелочной реакции. Выпускавшаяся на рынок паста предназначалась для печати по хлопку¹⁰⁰.

Нафтазарин получен также восстановлением 1,4,5,8-тетранитронафталина $\text{Sn}-\text{HCl}$ с последующей обработкой NaOH и кипячением с HCl ¹⁰¹; окислением его лейкосоединения (1,4,5,8-тетраоксинафталина)¹⁰²; восстановлением 1,4,5,8-нафтодихинона⁵⁶; из бензохинона и янтарного ангидрида через соответствующую β -бензоилпропионовую кислоту¹⁰³; из гидрохинона конденсацией с малеиновым ангидридом (1 моль) в присутствии AlCl_3 и NaCl при 200°C (выход 25%)⁵⁶ или конденсацией с янтарной кислотой¹⁰⁴.

При окислении на воздухе в щелочном растворе нафтазарин превращается в нафтопурпурин (см. ниже); при действии тетраацетата свинца в среде CH_3COOH дает 1,4,5,8-нафтодихинон; при действии HNO_3 образуется щавелевая кислота. Он восстанавливается $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или цинком и кислотой до 1,4,5,8-тетраоксинафталина. Диацетат плавится при 192°C.

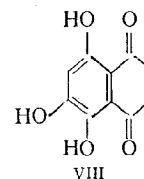
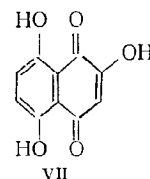
6,7-Диокси-1,4-нафтохинон, по литературным данным, получается путем сочетания 1,6,7-триоксинафталина с diaзотированной сульфаниловой кислотой, последующего восстановления красителя SnCl_2-HCl и окисления амина водным раствором FeCl_3 на холоду⁷⁷. Диацетат имеет т. пл. 65—67°C. Диметиловый эфир получается из 6,7-диметокси-1-нафтола аналогичным путем или из 1,6,7-триметоксинафталина нитрованием, каталитическим восстановлением водородом и последующим окислением¹⁰⁵.

2,3,6-Триокси-1,4-нафтохинон (т. пл. 300°C, сублимируется) получен из 4-оксифталевого альдегида путем обработки смесью глиоксаль — NaHSO_3 , KCN и водным раствором Na_2CO_3 (выход 35%)¹⁰⁶. Триметиловый эфир имеет т. пл. 116°C.

2,5,7-Триокси-1,4-нафтохинон (флавиолин) является продуктом метаболизма *Aspergillus citricus*. Триметиловый эфир (т. пл. 186—188°C) синтезирован из диметилового эфира резорцина и янтарного ангидрида¹⁸⁸, а также из $3,5-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ путем конденсации, замыкания кольца, декарбоксилирования, окисления и метилирования¹⁸⁹.

Нафтопурпурину часто приписывают строение 5,6,8-триокси-1,4-нафтохинона (VIII); однако сопоставление окислительно-восстановительных потенциалов (см. стр. 446) заставляет предположить, что он существует в растворе в форме тауто-

мерного 2,5,8-триокси-1,4-нафтохинона (VII):



Он образует красные иглы с т. пл. 222°C (195°C); бисульфитное соединение выпускалось под названием нафтомелан SB и SR. Оно окрашивает шерсть из уксуснокислой ванны в оранжево-красный, а после хромирования — в красновато-черный цвет. Нафтопурпурин получают окислением нафтазарина MnO_2 и концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре¹⁰⁷ или кислородом воздуха в щелочном растворе следующим методом¹⁰⁸:

Нафтазарин (50%-ная паста; 100 кг) перемешивают с водой (5000 л) и раствором NaOH (плотность 1,26 г/см³; 220 кг) и кипятят, лучше при одновременном введении воздуха, в течение 3—4 ч до получения синевато-красного раствора. Раствор охлаждают и осаждают нафтопурпурин прибавлением H_2SO_4 ; выход количественный.

Нафтопурпурин получается (с одновременным образованием других продуктов) непосредственно из 1,5-динитронафталина нагреванием выше 100°C в концентрированной H_2SO_4 в присутствии борной кислоты с последующим разбавлением и кипячением¹⁰⁹. Он был синтезирован из 1,2,4-триоксибензола¹¹⁰ и, с лучшим результатом, из 1,2,4-триметоксибензола¹¹¹ путем конденсации с малеиновым ангидридом в присутствии AlCl_3 и NaCl при 200°C.

При восстановительном ацетилировании нафтопурпурин дает 1,2,4,5,8-пентаацетоксинафталин. Триацетат имеет т. пл. 166°C; 2-метокси-5,8-диокси-1,4-нафтохинон (т. пл. 178°C) получается взаимодействием нафтопурпурина с метиловым спиртом в HCl или в H_2SO_4 .

3,5,7-Триокси-1,4-нафтохинон. Триметиловый эфир (т. пл. 197—199°C) был синтезирован из 3,5-диметоксибензойной кислоты¹⁸⁸.

2,3,5,8-Тетраокси-1,4-нафтохинон, спинизарин (т. пл. 265°C), синтезирован путем конденсации 2,3-диметокси-1,4-гидрохинона с малеиновым ангидридом в присутствии AlCl_3-HCl при 260°C с последующим гидролизом HCl при комнатной температуре¹¹². 2,3-Диметиловый эфир плавится при 133,5°C. При восстановительном ацетилировании спинизарина получается 1,2,3,4,5,8-гексаацетоксинафталин (т. пл. 212°C).

Сульфокислоты 1,2-нафтохинона

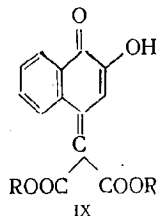
1,2-Нафтохинон-3-сульфокислота образуется при сочетании 2-нафтол-3-сульфокислоты с диазотированным анилином в щелочной среде, последующем восстановлении образовавшегося красителя $\text{Sn}-\text{HCl}$ и осторожном окислении продукта HNO_3 в эфире¹⁹⁵.

1,2-Нафтохинон-4-сульфокислота получается окислением 3,4-диоксинафталин-1-сульфокислоты HNO_2 ¹¹³ или окислением 2-амино-1-нафтол-4-сульфокислоты^{114, 115} или 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты¹¹⁶ HNO_3 , как описано ниже¹¹⁷:

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислоту (чистая, безводная; 350 г) прибавляют порциями по 20—25 г к смеси азотной кислоты (плотность 1,42 г/см³, 145 мл) и воды (400 мл) при перемешивании и охлаждении (температура 25—30 °C); для предотвращения вспенивания прибавляют эфир. Затем к реакционной смеси, охлажденной до 5—10 °C, прибавляют насыщенный раствор NH_4Cl (175 мл), имеющий температуру 30 °C. Образовавшуюся аммониевую соль 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты отфильтровывают при 0 °C, промывают последовательно раствором NH_4Cl (150 мл насыщенного раствора + 100 мл воды) в три приема, этиловым спиртом (2×50 мл) и эфиром (300 мл, порциями) и сушат при 35—40 °C. Выход 94—98% (выход из технической 1,2,4-кислоты составляет 84%).

Описан метод превращения аммониевой соли в чистую калиевую с выходом 90—92%.

Аммониевая соль 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты окрашена в оранжевый цвет; натриевая и калиевая — в желтый. Таллиевая соль имеет т. пл. 228—232 °C. Под действием $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ при температуре ниже 50 °C 1,2-нафтохинон-4-сульфокислота превращается в 2-окси-3-нитро-1,4-нафтохинон. Сульфогруппа весьма подвижна и при обработке серной кислотой или теплым водным раствором щелочи замещается гидроксильной группой с образованием 2-окси-1,4-нафтохинона. При взаимодействии сульфокислоты с многими соединениями происходит конденсация в положении 4, сопровождающаяся вытеснением сульфогруппы. Так, например, с анилином на холоду получается 4-фениламино-1,2-нафтохинон¹¹⁸ с соединениями, содержащими реакционноспособную метиленовую группу, например с диэтиловым эфиром малоновой кислоты, в щелочном растворе образуются производные общей формулы (IX):



Такого рода реакции указывают на высокий энергетический уровень 1,2-нафтохиноновой структуры и на легкость ее таутомеризации в 1,4-нафтохиноновые производные. **1-Оксим** (таутомер 1-нитрозо-2-нафтол-4-сульфокислоте) получается действием HNO_2 на 2-нафтол-4-сульфокислоту¹¹⁹. При кипячении с 2%-ным водным раствором NaOH сульфогруппа замещается гидроксильной группой. **2-Оксим** (таутомер 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоте) получается нитрозированием 1-нафтол-4-сульфокислоты¹¹⁴ и обработкой бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-нафтола солянокислым гидроксиламином в водной среде^{15, 17}.

1,2-Нафтохинон-5-сульфокислота получена из 2-нафтол-5-сульфокислоты тем же методом, что и изомерная 1,2-нафтохинон-3-сульфокислота¹⁹⁵. **1-Оксим** (таутомер 1-нитрозо-2-нафтол-5-сульфокислоте) является продуктом нитроирования 2-нафтол-5-сульфокислоты¹⁴ при 2—5 °C. **2-Оксим** получается аналогичным путем из 1-нафтол-5-сульфокислоты¹²⁰.

1,2-Нафтохинон-6-сульфокислота получается (в виде аммониевой соли) осторожным окислением 1-амино-2-нафтол-6-сульфокислоты азотной кислотой (плотность 1,2 г/см³) при 0 °C^{121, 122}. **1-Оксим** (таутомер 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоте) получается нитрозированием 2-нафтол-6-сульфокислоты при 2—5 °C^{14, 124, 125}; его растворимое координационное соединение с железом, являющееся зеленым пигментом (нафтол зеленый В; С. 1.5), применяется для крашения шерсти из кислой ванны по железной протраве¹²³. Он способствует поглощению солнечного света и вводится в концентрации 1:300 000 в воды Мертвого моря для интенсификации выпаривания при извлечении минеральных солей.

1,2-Нафтохинон-7-сульфокислота получена из 2-нафтол-7-сульфокислоты¹⁹⁵ (см. получение 1,2-нафтохинон-3-сульфокислоты). **1-Оксим** (таутомер 1-нитрозо-2-нафтол-7-сульфокислоте) является продуктом нитроирования 2-нафтол-7-сульфокислоты^{14, 126}. **2-Оксим** (2-нитрозо-1-нафтол-7-сульфокислота) образуется при действии солянокислого гидроксилана на 1-амино-2-нафтол-7-сульфокислоту¹⁶ (см. стр. 448).

1,2-Нафтохинон-8-сульфокислота получается из 2-нафтол-8-сульфокислоты¹⁹⁵ (см. получение 1,2-нафтохинон-3-сульфокислоты). **2-Оксим** образуется при обработке солянокислым гидроксиламином 1-амино-2-нафтол-8-сульфокислоты¹⁶.

1,2-Нафтохинондисульфокислоты. 3,6-, 4,6- и 4,7-Дисульфокислоты 1,2-нафтохинона получают окислением разбавленной HNO_3 соответствующих 1,2- или 2,1-аминонафтолдисульфокислот^{127, 195}. 6,8-Дисульфокислота получена окислением 1-арилазо-производных 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты, например краси-

теля кристалл понсо 6R (С.1.89), действием NaOCl в кислой среде¹²⁸. 1-Оксим 3-6-дисульфокислоты (таутомерен 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоте) получается нитрозированием Р-кислоты (2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) и применяется в качестве реактива на кобальт, с которым образует окрашенное в красный цвет растворимое комплексное соединение¹²⁹. 2-Оксимы 4,6- и 4,7-дисульфокислот (2-нитрозо-1-нафтол-4,6- и 2-нитрозо-1-нафтол-4,7-дисульфокислоты) получаются с выходами соответственно 75 и 90% при нагревании бисульфитных соединений 1-нитро-2-нафтол-6- и 1-нитро-2-нафтол-7-сульфокислот с солянокислым гидроксиламином¹⁸.

1,2-Нафтохинон-4,6,8-трисульфокислота получается из 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты путем превращения в 1-аминопроизводное, сульфирования и окисления¹³⁰.

Сульфокислоты 1,4-нафтохинона

1,4-Нафтохинон-2-сульфокислота может быть получена окислением 4-амино-1-нафтол-2-сульфокислоты оксидами азота в этиловом спирте¹³¹ или азотной кислотой^{131, 132} или из 1,4-нафтохинона следующим образом⁸:

1,4-Нафтохинон (тонкоизмельченный; 32 г) прибавляют в течение 15 мин к интенсивно перемешиваемому раствору бисульфита натрия (36 г в 400 мл воды) при 20–25°C. Через час раствор фильтруют, обрабатывают серной кислотой (концентрированная; 4 мл), кипятят 15 мин и обрабатывают при 25°C бихроматом калия (24 г) и смесью H_2SO_4 (концентрированная; 18 мл) и воды (70 мл). Затем приливают порциями насыщенный водный раствор KCl (200 мл), отфильтровывают выпавшую в осадок калиевую соль сульфокислоты и растворяют ее в воде (600 мл) при 55°C. Полученный раствор обрабатывают активированным углем (норитом), после чего приливают к нему насыщенный раствор KCl (300 мл); при этом оба раствора должны иметь температуру 45°C. Отфильтровывают окрашенный в ярко-желтый цвет моногидрат калиевой соли 1,4-нафтохинон-2-сульфокислоты; выход 79%.

4-Оксим 1,4-нафтохинон-2-сульфокислоты (таутомерен 4-нитрозо-1-нафтол-2-сульфокислоте) является продуктом нитрозирования 1-нафтол-2-сульфокислоты¹³².

1,4-Нафтохинон-6-сульфокислота получается осторожным окислением 5,8-диаминонафталин-2-сульфокислоты азотной кислотой при температуре ниже 30°C (выход 64%)¹³³.

1,4-Нафтохинон-2,5-дисульфокислота. 4-Оксим этой кислоты (таутомерен 4-нитрозо-1-нафтол-2,5-дисульфокислоте), по имеющимся в литературе сведениям, получается в качестве основного продукта при кипячении калиевой соли 8-нитронафталин-1,6-дисульфокислоты с очень концентрированным раствором NaOH ¹³⁴. При обработке Na/Hg оксим превращается в 4-амино-1-нафтол.

1,4-Нафтохинон-2,7-дисульфокислота. 4-Оксим (таутомерен 4-нитрозо-1-нафтол-2,7-дисульфокислоте) образуется при обработке 1-нафтол-2,4,7-трисульфокислоты HNO_2 в водной среде¹²⁰.

Сульфокислоты оксинафтохинонов

7-Окси-1,2-нафтохинон-4-сульфокислота образуется при окислении 1-амино-2,7-диоксинафталин-4-сульфокислоты HNO_2 или PbO_2 ¹²⁷.

8-Окси-1,2-нафтохинон-3,6-дисульфокислота получается окислением 3-амино-4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоты HNO_3 при 0°C¹³⁵. **2-Оксим** образуется при нитрозировании 4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоты¹³⁶. Он применялся для открытия кобальта и других металлов.

2-Окси-1,4-нафтохинон-3-сульфокислота образуется при сульфировании 2-окси-1,4-нафтохинона олеумом¹³⁷. Калиевая соль получается путем обработки 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона сначала сульфитом или бисульфитом калия, а затем KOH ¹³⁸.

2-Окси-1,4-нафтохинон-6-сульфокислота получается окислением 1,2-нафтохинон-6-сульфокислоты щелочным раствором H_2O_2 ¹³⁹, а также путем обработки 1,2-нафтохинон-4,6-дисульфокислоты концентрированной H_2SO_4 ¹⁴⁰, приводящей к замещению сульфогруппы в положении 4 гидроксильной группой, сопровождающемуся таутомеризацией в более устойчивую 1,4-нафтохиноновую структуру (ср. получение 2-окси-1,4-нафтохинона).

2-Окси-1,4-нафтохинон-7-сульфокислота получается щелочным кислотным гидролизом 2-ацетиламино-1,4-нафтохинон-7-сульфокислоты¹⁴¹, окислением 2,4-диамино-1-нафтол-7-сульфокислоты $\text{FeCl}_3\text{—HCl}$ ¹⁴² или HNO_2 ¹⁴¹ или пропусканием воздуха через аммиачный раствор с последующим гидролизом образовавшегося имина кипящей разбавленной HCl или Ba(OH)_2 ¹⁴¹.

Витамин К

До 1935 г. было известно, что изменение рациона питания цыплят может ухудшить свертываемость их крови, а в 1935 г. было показано, что причиной этого является недостаток жирорастворимого витамина (витамин К; коагулирующий витамин)^{143, 144}. Были выделены две формы этого витамина: K_1 из люцерны и K_2 из загнивающей рыбной муки. Было обнаружено, что ранее известный фтиокол (см. ниже) обладает кровеостанавливающей способностью. Когда строение витаминов K_1 и K_2 было выяснено (спектроскопически и методом окислительного расщепления) и подтверждено синтезом, то оказалось, что многие подобные соединения обладают значительной физиологической активностью.

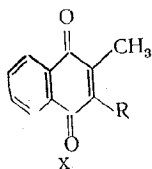
Номенклатура соединений этой группы, называемых *филлохинонами*, недостаточно разработана, но приводимые ниже названия являются принятыми:

K ₁	2-Метил-3-фитил-1,4-нафтохинон
K ₂	2-Метил-3-дифарнезил-1,4-нафтохинон
K ₃	2-Метил-1,4-нафтохинон (менадион)
K ₄	2-Метил-1,4-дицетокснафталин
K ₅	4-Амино-2-метил-1-нафтол, солянокислый
K ₆	2-Метил-1,4-нафтилендиамин, солянокислый
K ₇	4-Амино-3-метил-1-нафтол, солянокислый

(В природе найдены только K₁ и K₂).

Цыплята и другие птицы легко лишаются витамина К при ограничительной диете, так как, по-видимому, из-за малой длины кишечного тракта ассимиляция витамина K₂, синтезируемого кишечной бактерией, происходит неполностью. Млекопитающие, в том числе и человек, обычно не обнаруживают симптомов недостатка витамина К даже при ограничительной диете. Однако введение витамина К имеет очень большое значение для человека при отсутствии кишечной флоры (у новорожденного ребенка и, возможно, после приема таких лекарств, как сульфамиды) и тогда, когда жирорастворимые витамины не могут ассимилироваться из-за отсутствия желчи (при желтухе от закупорки желчного протока и других расстройствах желчного или кишечного трактов). Витамины К применяются при геморрагическом заболевании (несвертываемость крови) коров, вызываемом дикумарином [3,3'-метил-бис-(4-оксикумарин)], содержащимся в сене из душистого клевера. Дикумарин вводят людям в качестве антикоагулянта при тромбозе, а витамин К полезен как смягчающее средство при чрезмерно больших дозах дикумарина.

Витамин K₁ (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон), имеющий строение, отвечающее формуле X, в которой заместитель R —CH₂—CH=C(CH₃)—(CH₂)₃—[CH(CH₃)—(CH₂)₃]₂—CH(CH₃)₂, распространен в зеленых растительных веществах. Он был выделен наиболее совершенным способом в США из люцерны, путем экстрагирования растворителем и хроматографического разделения. По-видимому, он является единственным К-витамином, существующим в высших растительных организмах (ср. с витамином



K₂). Синтез его осуществлен путем конденсации 2-метил-1,4-нафтохинона с фитолом в диоксане при 75°C в присутствии щавелевой кислоты и последующего окисления полученного нафтогидрохинона Ag₂O (выход 29%)¹⁴⁵. Выход гидрохинона улуч-

шается при применении BF₃ в качестве катализатора¹⁹¹. Промежуточный нафтогидрохинон получен также конденсацией 2-метил-1,4-нафтохинона с фитилбромидом в петролейном эфире и CH₃COOH в присутствии цинковой пыли¹⁴⁶ и конденсацией моносодиевой соли 1,4-диокси-2-метилнафталина с фитилбромидом в бензоле^{147,148}.

Витамин K₁ представляет собой бледно-желтое масло, дающее при охлаждении кристаллы, плавящиеся при —20°C; его можно перегонять в высоком вакууме. Обычно его идентифицируют по максимуму в спектре поглощения раствора в гексане или этиловом спирте. При обработке H₂O₂ и Na₂CO₃ в этиловом спирте он образует 2,3-эпоксид, который значительно более устойчив к свету и теплу, чем сам витамин K₁.

Хотя витамин K₁ и является менее эффективным коагулянтном крови, чем менадион (см. ниже), однако он, по-видимому, дает лучшие результаты как антагонист дикумарина. Он растворим в жирах и при отсутствии желчи его вводят совместно с солями желчных кислот. Однако в условиях простой недостаточности предпочитают применять один из его водорастворимых заменителей, рассматриваемых ниже.

Витамин K₂ (3-дифарнезил-2-метил-1,4-нафтохинон) отвечает формуле X, где R = CH₂[CH=C(CH₃)CH₂CH₂]₅CH=C(CH₃)₂. Он еще не синтезирован. Эта форма витамина К вырабатывается микроорганизмами, в том числе и многими бактериями. В организме человека витамин K₂ вырабатывается в кишечках культурой *Escherichia coli*. Богатым источником его является влажная рыбная мука в состоянии бактериального гниения¹⁴⁹. Что касается его действия, то он несколько слабее витамина K₁. Он получается в виде светло-желтых пластинок (т. пл. 54°C), очень нестойких к свету. При восстановительном ацилировании он образует соответствующий гидрохинондиацетат (т. пл. 57°C; 60°C).

Витамин K₃ (менадион, 2-метил-1,4-нафтохинон) отвечает формуле X, где R=H. Он является самым сильным из известных антигеморрагических средств (в 2—3 раза эффективнее витамина K₁) и наиболее легко синтезируется. Главным его недостатком с точки зрения возможности широкого применения является нерастворимость в водной среде. Соединение, образуемое им с бисульфитом, имеет такую же активность, поэтому витамин K₃ можно вводить в организм в форме бисульфитного производного или в форме сернокислого или фосфорнокислого эфиров, или диацетата соответствующего гидрохинона (витамина K₄, см. ниже).

Менадион получают окислением β-метилнафталина хромовой кислотой в CH₃COOH¹⁵⁰, в водном ацетоне¹⁵¹, в CCl₄ при тем-

пературе ниже 85°C (выход 88%)¹⁵² или в водной среде при 92—95°C¹⁵³. Его можно получить также из толухинона путем конденсации с бутadiеном в CH_3COOH при 110°C и окисления CrO_3 полученного раствора 2-метил-5,8-дигидро-1,4-нафтохинона¹⁵⁴, или с 75,2%-ным выходом путем конденсации толухинона с 1,3-циклогексadiеном (через стадию образования 5,8-этилен-5,8,9,10-тетрагидро-2-метил-1,4-нафтохинона)¹⁵⁵; из 1,4-нафтохинона обработкой $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и сухим HCl в эфире при охлаждении льдом с последующим гидролизом и восстановлением (выход низкий)¹⁵⁶; из диметилового эфира 1,4-диоксинафталина хлорметилированием, восстановлением в метильное производное, гидролизом метоксигрупп NBg в присутствии SO_2 и окислением хромовой кислотой в CH_3COOH ¹⁵⁶; из 4-нитро-1-нафтола хлорметилированием, гидрированием и окислением полученного 4-амино-2-метил-1-нафтола¹⁵⁷.

2-Метил-1,4-нафтохинон имеет т. пл. 105—106°C, летуч с водяным паром и сублимируется при 100°C. Он неустоек при хранении, даже в темноте; на солнечном свете образует димер. С H_2O_2 в водном растворе Na_2CO_3 дает 2,3-оксид (т. пл. 96,5°C; 102°C). Его количественно определяют восстановлением в гидроксикинон с помощью KJ и HCl или с помощью TiCl_3 , а также биологически, испытанием на цыплятах.

Витамин K_4 (2-метил-1,4-диацетоксинафталин) и менадиол (2-метил-1,4-диоксинафталин). Менадиол получают с выходом 94% путем встряхивания эфирного раствора менадиона с водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и осаждения продукта реакции петролейным эфиром, выкипающим в пределах 20—40°C¹⁵⁸. Менадиол (т. пл. 170°C; 178°C) очень легко окисляется на воздухе в хинон. Витамин K_4 (т. пл. 114°C) более стоек. Его получают ацетилированием менадиола или кипячением менадиона со смесью уксусного ангидрида и CH_3COOH и цинковой пылью в присутствии уксуснокислого натрия или пиридина. Как менадиол, так и его диацетат обладают очень высокой антигеморрагической активностью.

Витамин K_5 (4-амино-2-метил-1-нафтол) получен из менадиона восстановлением его 4-оксима (т. пл. 165°C, получаемого взаимодействием нафтохинона с водным раствором солянокислого гидроксилamina) с помощью $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹⁵⁹ или лучше $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹⁶⁰; из 2-метилнафталина путем нитрования, восстановления, кипячения диазотированного амина с водой, сочетания полученного 2-метил-1-нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой и восстановления красителя $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ ¹⁶¹.

Витамин K_6 (2-метил-1,4-нафтилендиамин) получают сочетанием 3-метил-1-нафтиламина с диазотированной сульфаниловой кислотой и последующим восстановлением красителя¹⁶².

Витамин K_7 (4-амино-3-метил-1-нафтол) получают сочетанием 3-метил-1-нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой и восстановлением красителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ¹⁶³. N-Ацетильное производное имеет т. пл. 206—208°C.

Хлорнафтохиноны

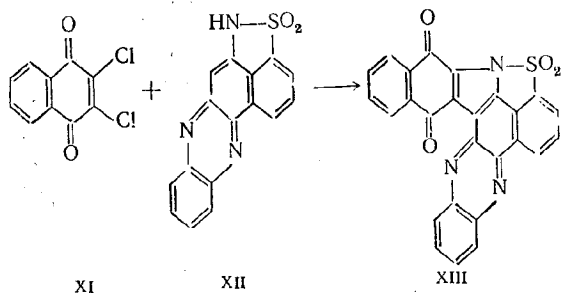
2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон (т. пл. 193°C) является единственным технически важным представителем этого класса соединений. Он получен из α -нафтола¹⁶⁴, 1-нафтол-4-сульфоокислоты^{165, 166} и 2,4-динитро-1-нафтола¹³⁸ путем обработки KClO_3 и HCl ; из 1-нафтиламин-2,4-дисульфоокислоты в водном растворе CH_3COOH путем обработки хлором при нагревании или непосредственно из α -пित्रонафталина через ту же дисульфоокислоту (см. реакцию Пириа, стр. 246), выход 64%¹⁹³; из тетрахлорбензохинона (хлоранила) путем конденсации с 1,3-бутadiеном, последующего восстановления железом или цинком в CH_3COOH и окисления продукта (выходы соответственно 84 и 71%)¹⁹⁴. В производственном масштабе его можно получать с 85%-ным выходом путем пропускания хлора в суспензию α -нафтола в смеси H_2SO_4 и водной CH_3COOH при 10—20°C в присутствии FeSO_4 и последующего нагревания при 100—120°C в течение 6 ч¹⁶⁷. Его получают с хорошим выходом хлорированием 1,4-нафтохинона, например в горячей CH_3COOH в присутствии иода^{168, 169} или в нитробензоле в присутствии железа по описанному ниже способу, применявшемуся на заводе фирмы «И. Г.» в Людвигсгафене¹⁷⁰.

1,4-Нафтохинон (100%-ный; 200 кг) сушат при 40—45°C/40 мм и загружают в освинцованный аппарат для хлорирования, в котором находится сухой нитробензол (900 кг). Перемешивают 30—60 мин при комнатной температуре, прибавляют в течение 15 мин порошкообразное железо (2,8 кг) и начинают пропускать хлор (400 кг) со скоростью 50 кг в час. Температуру дают постепенно повышаться: от 15—20°C вначале до 30—32°C через 2 ч, 43—45°C через 4 ч, 68—70°C через 6 ч и 94—96°C через 8 ч. Чтобы добиться такого постепенного повышения температуры, сначала охлаждают хлоратор водой через рубашку, а затем нагревают паром. Отобранную пробу охлаждают, фильтруют, промывают осадок сначала бензолом, затем лигроином и сушат; когда т. пл. достигает 190—198°C, хлорирование заканчивают. Избыток хлора и HCl удаляют пропусканием азота через реакционную массу, затем охлаждают, фильтруют и отсасывают как можно полнее. Продукт получается с 83,4%-ным выходом в виде 75%-ной пасты.

Примечание. 1,4-Нафтохинон образует с хлором продукт присоединения, который при нагревании без избытка хлора полимеризуется. Поэтому хлорирование прерывать нельзя. При нагревании продукта присоединения в присутствии избытка хлора получается 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон; при этом сначала отщепляется HCl и образуется 2-хлор-1,4-нафтохинон, который затем хлорируется до желаемого продукта. Продукт присоединения бесцветен, конечный продукт окрашен в желтый цвет.

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон определяют перегонкой с водяным паром его раствора в смеси нитробензола и раствора NaOH. Оставшийся красный раствор натриевой соли 2-хлор-3-окси-1,4-нафтохинона подкисляют и осадок сушат и взвешивают. 2-Хлор-3-окси-1,4-нафтохинон имеет т. пл. 214—218 °С.

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон (XI) конденсируют с 1,8-нафтсультам-5,6-феназином (5Н-[1:2]-бензизотиазоло-[3:4-ab]-феназин-4,4-диоксидом) (XII) в нитробензоле в присутствии уксуснокислого натрия сначала при 120 °С, затем при 160 °С и получают с выходом 90,8%¹⁷¹ кубовый краситель индантрен желтый 6 GD* (XIII);



Промежуточный продукт (XII) получают из 1-нафтиламин-8-сульфоуксусной кислоты путем нагревания с POCl_3 в *o*-дихлорбензоле в присутствии NaCl при 145—150 °С, обработки образовавшегося нафтсультама NaNO_2 и H_2SO_4 в водной среде при 35 °С и конденсации его нитрозопроизводного с *o*-фенилендиамином¹⁷¹ в водном растворе Na_2SO_3 при температуре кипения**.

Соединения, встречающиеся в природе

Многие производные нафтохинонов встречаются в растениях и несколько из них содержится в тканях животных, например

* Кубовый желтый 3X.—Прим. ред.

** Известны и некоторые нитро- и аминопроизводные нафтохинонов; в частности, при нагревании 4-нитрозо-5-нитро-1-нафтола с фенилгидразином в толуоле получен 5-нитро-4-амино-1-нафтол, а из него окислением—5-нитро-1,4-нафтохинон [Н. Н. Ворожцов мл., Т. Н. Герасимова, Е. Н. Карпова, Г. С. Лисенкова, Хим. наука и пром., 5, 474 (1960)].

При действии водно-метанольного раствора NaOH на 1,8-динитронафталин получается 4-нитрозо-5-нитро-1-нафтол (выход 88%), восстанавливаемый в 4,5-диамино-1-нафтол, окислением которого получен 5-амино-1,4-нафтохинон. Конденсацией его с бугадиеном-1,3 получен 1-аминоантрахинон [Н. Н. Ворожцов мл., А. И. Рюлина, Хим. наука и пром., 4, 286 (1959)]—Прим. ред.

в тканях морских ежей. Ниже описаны только те производные, строение которых установлено.

Лаусон и юглон (2-окси- и 5-окси-1,4-нафтохиноны) описаны выше (см. стр. 455—456), так же как и **Витамины K₁ и K₂** (стр. 466—467).

Лапахол экстрагирован из древесины деревьев видов *Tecoma*, например из лапахового и других тропических деревьев, при помощи водного раствора Na_2CO_3 (выход около 3%)¹⁷². Он является 3-(3'-метил-2'-бутенил)-2-окси-1,4-нафтохиноном [см. стр. 466, формула X, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$]. Образует желтые призмы или пластинки (т. пл. 142 °С). Синтезирован из 1,2,3,4-тетраоксинафталина конденсацией с изопреном в диоксане при 90—100 °С в присутствии щавелевой кислоты¹⁷³.

Ломатиол (δ-оксилапахол) содержится в семенах видов *Lomatia*, растущих в Австралии, например *L. longifolia*, из которых экстрагирован с 12%-ным выходом¹⁷². Он представляет собой 3-(3'-метил-4'-окси-2'-бутенил)-2-окси-1,4-нафтохинон [см. стр. 466, формула X, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$]. Образует желтые иглы (т. пл. 127 °С). Синтезирован путем окисления лейколапахолтриацетата действием SeO_2 в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида при температуре кипения и последующего щелочного гидролиза¹⁷⁴.

Плюмбагин содержится в корнях растения плюмбаго (свинцовка) и в *Drosera rotundifolia*. Плюмбагинацетат (т. пл. 117—118 °С) синтезирован из γ-(*m*-толил)-масляной кислоты путем циклизации ее в 6-метил-1-тетралон, бромирования и дегидробромирования в 6-метил-1-нафтол и окисления его ацетата действием CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH при 0 °С¹⁷⁵. Плюмбагин является 5-окси-2-метил-1,4-нафтохиноном (оранжево-желтые иглы, т. пл. 78—79 °С).

Фтиокол выделен из растворимой в ацетоне фракции жиров туберкулезной палочки человека. Он является 2-метил-3-окси-1,4-нафтохиноном (желтые иглы т. пл. 173 °С); летуч с водяным паром. Его удобно получать из 2-метил-1,4-нафтохинона путем окисления H_2O_2 в присутствии Na_2CO_3 в этиловом спирте при охлаждении и обработкой образовавшегося 2,3-эпоксида концентрированной H_2SO_4 (выход после перекристаллизации 84—88%)¹⁵⁸ или путем обработки уксусным ангидридом и HClO_3 с последующим щелочным гидролизом¹⁷⁶. Ацетат имеет т. пл. 106 °С (109 °С); бензоат — т. пл. 130 °С; семикарбазон — т. пл. 234—235 °С (разл.); метиловый эфир — т. пл. 94 °С.

Дрозерон содержится в луковицах австралийского насекомо-ядного растения *Drosera Whittakeri*, из которых его можно экстрагировать кипящим этиловым спиртом¹⁷⁷. Он является 3,5-диокси-2-метил-1,4-нафтохиноном (т. пл. 181 °С; диаце-

26. Марвел, Портер, Синтезы органических препаратов, Сборник 1, Издательство, 1949, стр. 300.
27. Nietski, Gitterman, Ber., 1887, 20, 1274.
28. Friedländer, Reinhardt, Ber., 1894, 27, 238.
29. B. I. O. S. Final Report 961.
30. Elsevier, 12B, 2746—2738.
31. Goldschmidt, Ber., 1884, 17, 213.
32. Fuchs, Ber., 1875, 8, 625.
33. Valeur, Ann. chim., 1900, 7, 21, 470.
34. Н. Н. Ворожцов, С. В. Богданов, ЖРФХО, 1929, 61, 497.
35. Meisenheimer, Witte, Ber., 1903, 36, 4164.
36. Goldschmidt, Schmid, Ber., 1884, 17, 2060, 2066.
37. Фр. пат. 949465 (1949); пат. США 2536833 (1951).
38. B. I. O. S. Documents FD. 235/47, Frame 832.
39. Физер, Синтезы органических препаратов, Сборник 1, Издательство, 1949, стр. 287.
40. Monnet, Reverdin, Nölting, Ber., 1879, 12, 2305.
41. Liebermann, Ann., 1876, 183, 225.
42. Böeseken, Königsfeldt, Rec. trav. chim., 1935, 54, 313.
43. Groves, J. Chem. Soc., 1873, 26, 209.
44. Bamberger, Böcking, Kraus, J. pr. Chem., 1922, [ii] 105, 251.
45. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3165.
46. Harman, Corson, J. Org. Chem., 1952, 17, 1047.
47. Пат. США 2373003 (1945).
48. Герм. пат. 496393 (1930) (Frld., 16, 1203).
49. Heller, Ber., 1912, 45, 674.
50. Meisenheimer, Ann., 1907, 355, 299.
51. Willstätter, Parnas, Ber., 1907, 40, 1406.
52. Kuhn, Hammer, Ber., 1950, 83, 413.
53. Leeds, J. Am. Chem. Soc., 1880, 2, 277.
54. Zincke, Ossenbeck, Ann., 1899, 307, 1.
55. Wallenfels, Gauhe, Ber., 1942, 75, 785.
56. Zahn, Ochwat, Ann., 1928, 462, 72.
57. Wallenfels, Gauhe, Ber., 1943, 76, 325.
58. Erdtmann, Ann., 1934, 513, 240.
59. Fischer, Bauer, J. pr. Chem., 1916, [ii] 94, 13; 1917, 95, 261.
60. Kehrman, Ber. 1907, 40, 1960.
61. Dimroth, Kerkovius, Ann., 1913, 399, 36.
62. Fischer, Bauer, J. pr. Chem., 1916, [ii] 94, 1.
63. French, Sears, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1279.
64. Fieser, Dunn, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 1016.
65. Chakravarti, Pasupati, J. Chem. Soc., 1937, 1859.
66. Fieser, Brown, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 3615.
67. Heller, Kretzschmann, Ber., 1921, 54, 3050.
68. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1926, 48, 2922.
69. Kuroda, J. Sci. Research Inst. (Tokyo), 1951, 45, 166.
70. Л. Физер, Э. Мартин, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 367.
71. Goldstein, Grandjean, Helv., 1943, 26, 468.
72. В. В. Козлов, Ю. П. Одинцов, ЖПХ, 1944, 17, 219.
73. Daglish, Biochem. J., 1950, 47, 452.
74. Ruelius, Gauhe, Ann., 1950, 571, 69.
75. Mylius, Ber., 1884, 17, 2411; 1888, 18, 2567.
76. Willstätter, Wheeler, Ber., 1914, 47, 2796.
77. Friedländer, Silberstern, Monatsh., 1902, 23, 513.

78. Л. С. Эфрос, А. Е. Порай-Кошиц и Б. А. Порай-Кошиц, ЖОХ, 1947, 17, 1807.
79. Goldstein, Grandjean, Helv., 1943, 26, 181.
80. Cooke, Dowd, Segal, Australian J. Chem., 1953, 6, 38.
81. Thompson, J. Chem. Soc., 1950, 1737.
82. Mylius, Ber., 1885, 18, 2567.
83. Dimroth, Roos, Ann., 1927, 456, 177.
84. Thompson, J. Chem. Soc., 1953, 2910.
85. Grob, Jundt, Helv., 1948, 31, 1691.
86. Fierz-David, Krannichfeldt, Helv., 1947, 30, 816.
87. Gates, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 228.
88. Diehl, Merz, Ber., 1878, 11, 1314.
89. Weygand, Ber., 1942, 75, 625.
90. Zincke, Ber., 1892, 25, 3599.
91. Mylius, Ber., 1885, 18, 463.
92. Thompson, J. Org. Chem., 1948, 13, 870.
93. Roussin, Compt. rend., 1961, 52, 1033, 1177.
94. Герм. пат. 84892 (1895) (Frld., 4, 437).
95. Герм. пат. 71386 (1893) 77330 (1894) (Frld., 3, 271; 4, 346).
96. Герм. пат. 76922 (1894) (Frld., 4, 344).
97. Герм. пат. 79406 (1894) (Frld., 4, 345).
98. Fierz-David, Stockar, Helv., 1943, 26, 92.
99. B. I. O. S. Documents, Microfilm 80 CC, Frames 744—745; Microfilm 187 CC, Frames 2942—2943.
100. B. I. O. S. Documents, Microfilm 80 CC, Frames 470—473.
101. Will, Ber., 1895, 28, 2234.
102. Zincke, Schmidt, Ann., 1895, 286, 27.
103. Пат. США 1911945 (1930).
104. Kuroda, J. Sci. Research Inst. (Tokyo), 1953, 47, 61.
105. Adams, et al., J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 528.
106. Weygand, et al., Ber., 1947, 80, 391.
107. Jaubert, Compt. rend., 1899, 129, 684.
108. Герм. пат. 167641 (1905) (Frld., 8, 378); см. также Kuroda, J. Sci. Research Inst. (Tokyo), 1951, 45, 166.
109. Герм. пат. 82574 (1895), 127766 (1901) (Frld., 4, 347; 6, 448).
110. Macbeth, Price, Winzor, J. Chem. Soc., 1935, 325.
111. Lugg, Macbeth, Winzor, J. Chem. Soc., 1937, 1597.
112. Kuroda, J. Sci. Research Inst. (Tokyo), 1952, 46, 188.
113. Герм. пат. 83046 (1895) (Frld., 3, 1011).
114. Witt, Kaufmann, Ber., 1891, 24, 3160.
115. Wamann, Schriever, Ber., 1953, 86, 996.
116. Böninger, Ber., 1894, 27, 25.
117. Э. Мартин, Л. Физер, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 69.
118. Герм. пат. 109273 (1900) (Frld., 5, 347).
119. С. В. Богданов, И. Б. М'ягачева, ЖОХ, 1949, 19, 1490.
120. Friedländer, Taussig, Ber., 1897, 30, 1460.
121. Fierz-David, Blangey, Kaul, Helv., 1946, 29, 1765.
122. Witt, Ber., 1891, 24, 3154.
123. Герм. пат. 28065 (1884) (Frld., 1, 335).
124. Meldola, J. Chem. Soc., 1881, 39, 41.
125. Пат. США 2383762 (1945).
126. Weinberg, Ber., 1887, 20, 2908.
127. Böninger, Ber., 1894, 27, 3051.
128. Seyewitz, Chain, Bull. soc. chim., 1927, [iv] 41, 341.
129. van Klooster, J. Am. Chem. Soc., 1921, 43, 747.

130. Пат. США 2092425 (1937).
131. Seidel, Ber., 1892, 25, 425.
132. Conrad, Fischer, Ann., 1893, 273, 112.
133. Fabrowicz, Lesnianski, Roczniki Chem., 1931, 11, 636.
134. Friedländer, Ber., 1895, 28, 1536.
135. Hantower, Tauber, Ber., 1898, 31, 2158.
136. Brenner, Helv., 1920, 3, 93.
137. Герм. пат. 99759 (1898) (Frdl., 5, 174).
138. Graebe, Ann., 1869, 149, 1.
139. Teichner, Weil, Ber., 1905, 38, 3376.
140. Герм. пат. 100703 (1898) (Frdl., 5, 175).
141. Gaess, Ber., 1899, 32, 233.
142. Lauterbach, Ber., 1881, 14, 2030.
143. Dam, Nature, 1935, 135, 652; Biochem. J., 1935, 29, 1273.
144. Almqvist, Stokstad, Nature, 1935, 136, 31; J. Biol. Chem., 1935, 111, 105.
145. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2559.
146. Almqvist, Klose, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2557; J. Biol. Chem., 1940, 133, 721.
147. Binkley, et al., J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2558.
148. MacCorquodale, et al., J. Biol. Chem., 1939, 131, 357.
149. MacKee, et al., J. Biol. Chem., 1939, 131, 327.
150. Vesely, Karr, Chem. Listy, 1924, 18, 20; Rec. trav. chim., 1925, 44, 360.
151. Н. С. Николаев, ЖОХ, 1945, 15, 654.
152. Пат. США 2402226 (1946).
153. Пат. СССР 66489 (1946).
154. Г. И. Острожинская, ЖОХ, 1946, 16, 1053.
155. Grdinié, Jugovic, C. A., 1952, 46, 11165.
156. Ravolini, C. A., 1950, 44, 1470.
157. Oyama, Nagano, C. A., 1953, 47, 4866.
158. Fieser, J. Biol. Chem., 1940, 133, 391.
159. Голланд. пат. 58675 (1946).
160. Голланд. пат. 60933 (1948).
161. Sah, Daniels, C. A., 1950, 44, 5858.
162. Sah, Subbaraju, Daniels, C. A., 1950, 44, 5859.
163. Baker, Carlson, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2657.
164. Darmstaedter, Wichelhaus, Ann., 1869, 152, 298.
165. Zincke, Cooksey, Ann., 1889, 255, 356.
166. Ullmann, Ettisch, Ber., 1921, 54, 259.
167. Пат. США 2422229 (1947).
168. Bertheim, Ber., 1901, 34, 1554.
169. Brass, Köhler, Ber., 1922, 55, 2543.
170. B. I. O. S. Final Report 1152, pp. 125—128.
171. B. I. O. S. Final Report 987, pp. 125—126.
172. Hooker, J. Am. Chem. Soc., 1926, 58, 1168, 1181.
173. Gates, Moesta, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 614.
174. Gates, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 617.
175. Fieser, Dunn, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 572.
176. Burton, Prall, J. Chem. Soc., 1952, 755.
177. Lugg, Macbeth, Winzor, J. Chem. Soc., 1936, 1457; 1951, 1597.
178. Asano, Hase, J. Pharm. Soc. Japan, 1943, 63, 90.
179. Asano, Miyashita, Hase, J. Pharm. Soc. Japan, 1943, 63, 109.
180. Winzor, J. Chem. Soc., 1935, 336.
181. Brockmann, Ann., 1936, 521, 1.
182. Cooke, Nature, 1948, 162, 178.

183. Berliner, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 49.
184. Dyatkina, Syrkin, Acta Physicochim., U. R. S. S., 1946, 21, 921.
185. Э. Брауде и Дж. Фосетт, Синтезы органических препаратов, Сборник 5, Издательство, 1954, стр. 41.
186. Nagase, Matsumoto, J. Pharm. Soc. Japan, 1954, 74, 9.
187. Billy, Compt. rend., 1955, 240, 887.
188. Davis, King, Roberts, J. Chem. Soc., 1955, 2782.
189. Birch, Donovan, Australian J. Chem., 1955, 8, 529.
190. Garden, Thomson, Chemistry & Industry, 1954, 1146.
191. Isler, Doebl, Helv., 1954, 37, 225; пат. США 2683176 (1954); англ. пат. 711010 (1954).
192. Jain, Seshadri, J. Sci. Ind. Research (India), 1954, 13B, 756.
193. Яп. пат. 1838 (1954), 1283 (1954); C. A., 1955, 49, 3263.
194. Gaertner, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 6150.
195. Langenbeck, Le Blanc, Lukowczyk, Ber., 1954, 87, 496.
196. Wakae, Konishi, C. A., 1956, 50, 12005.

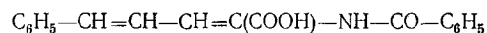
ГЛАВА XIII

НАФТАЛИНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Известны обе изомерные монокрбонные кислоты нафталина: α - и β -нафтольные кислоты¹. Незамещенные кислоты не имеют большого технического значения; среди замещенных карбонных кислот нафталина наибольшее применение имеет 3-окси-2-нафтольная кислота, ариламидами которой используются для получения азокрасителей на волокне. 8-Амино-1-нафтольная кислота применяется для производства антрацена, важного оранжево-желтого кубового красителя. 1,2- и 2,3-Нафтодинитрилы при нагревании с солями металлов образуют нафталонитрины; однако в отличие от фталонитринов (которые являются производными фталонитрила) они не приобрели технического значения.

Нафтольные кислоты

α -Нафтольная кислота (бесцветные иглы, т. пл. 162°C, т. кип. 231°C/50 мм) нерастворима в холодной воде; растворяется в горячей воде и горячем этиловом спирте, эфире и бензоле. $K = 2,025 \cdot 10^{-4}$ при 25°C в водном растворе. α -Нафтольную кислоту можно синтезировать из циннамилиденгиппуровой кислоты



продолжительным нагреванием с 24%-ной соляной кислотой в запаянной трубке при 120°C². Она получается, наряду с другими продуктами, конденсацией бензола с фуран-2-карбонной кислотой в присутствии AlCl_3 сначала при охлаждении, а затем при 60°C (12—18 ч); выход 10—13%³, а также из α -бромнафталина через реактив Гриньяра, эфирный раствор которого выливают на твердую углекислоту (выход 85—90%)^{4,5}, или обработкой α -бромнафталина бутиллитием в дибутиловом эфире при комнатной температуре с последующим прибавлением твердой CO_2 (выход до 91%)^{6,7}. По недавно запатентованному способу, α -хлорнафталин (20 г) нагревают 20 мин в автоклаве с NiI_2 (1,5 г), водой (20 г) и CO (130 ат) при 180°C (выход 11 г)⁸. По другому способу, α -метилнафталин окисляют разбавленной азотной кислотой в течение 4—5 дней⁹. Можно окислять и другие углеводороды бензольного ряда с боковой цепью. В качестве

окислителей с наибольшим успехом применяются бихромат, перманганат (или MnO_2 и H_2SO_4) и азотная кислота; например, нагревают в течение нескольких часов нафталин с формальдегидом и раствором соляной кислоты и полученный α -хлорметилнафталин обрабатывают двуокисью марганца в 10%-ной H_2SO_4 при 90—95°C¹⁰. Физер⁴ получил α -нафтольную кислоту с выходом 90% окислением α -нафтилметилкетона гипохлоритом калия в растворе KOH при 60—70°C. α -Нафталальдегид окисляется в α -нафтольную кислоту бихроматом натрия в CH_3COOH при температуре кипения¹¹ или просто при стоянии на воздухе¹².

Чаще всего α -нафтольную кислоту получают окислением α -нафтилметилкетона или омылением α -нафтонитрила (см. ниже). Нитрил (50 г) нагревают 1,5 ч со смесью CH_3COOH , концентрированной H_2SO_4 , и воды (по 100 мл каждой) при 120°C с обратным холодильником; охлажденную реакционную массу растирают с водой, растворяют в растворе соды, фильтруют и подкисляют. Высушенный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира (выход количественный)¹³. При нагревании с обратным холодильником нафтонитрила с 10%-ным спиртовым KOH (избыток 25%) в течение 24 ч получается смесь 44% α -нафтольной кислоты и 55% α -нафтамида^{14,15}; гидролиз доводит до конца в кислой среде¹⁵.

По описанному ниже лабораторному методу¹⁶, дающему хорошие результаты, нафтионовую кислоту превращают в 4-цианнафталин-1-сульфокислоту и подвергают нитрил кислотному гидролизу, который сопровождается отщеплением сульфогруппы:

Нафтионовую кислоту (223 г) растворяют в воде (2 л), содержащей NaOH (45 г). К раствору приливают соляную кислоту (30%-ную; 300 г) и перемешивают несколько минут для получения тонкой суспензии. Затем суспензию охлаждают до 12°C и приливают раствор NaNO_2 (30%-ный; 230 г). Диазотирование заканчивается после перемешивания в течение примерно 15 мин при 20°C. Нерастворимое диазосоединение отфильтровывают и отмыывают от кислоты. Купроцианидный комплекс готовят, растворяя CuSO_4 (250 г) и NaCl (64 г) в воде (300 мл) и прибавляя раствор NaHSO_3 (53 г) и NaOH (35 г) в воде (400 г), а затем раствор KCN (170 г) в воде (250 мл). Перед применением раствор слабо подщелачивают по лакмусу. Пасту диазосоединения прибавляют к купроцианиду при 50—60°C, перемешивают реакционную массу в течение часа, насыщают хлористым калием и охлаждают льдом снаружи. 4-Цианнафталин-1-сульфонат отфильтровывают и промывают холодным насыщенным раствором KCl . Продукт очищают перекристаллизацией из воды. Выход 82%.

4-Цианнафталин-1-сульфонат кипятят с 50%-ной H_2SO_4 с обратным холодильником в течение 7 ч. Нерастворимый продукт отфильтровывают и очищают, дважды переосаждая серной кислотой из раствора в 5%-ном растворе соды. Выход 55—60%, считая на цианнафталинсульфонат; т. пл. 160°C.

α -Нафтольная кислота при действии хлора в CH_3COOH в присутствии иода на холоду дает 5-хлорпроизводное (т. пл.

245°C)¹⁷. Аналогичная реакция с бромом в CH_3COOH при нагревании дает 5-бром-1-нафтоиную кислоту (т. пл. 262°C; 248—250°C). Нитрование азотной кислотой в CH_3COOH при нагревании на водяной бане приводит к образованию 5-нитро- и 8-нитро-1-нафтоиновых кислот (т. пл. 239°C и 217°C). При сульфировании концентрированной H_2SO_4 при 60—70°C получается смесь 5-, 6- и 7-сульфо-1-нафтоиновых кислот¹⁵⁶. α -Нафтоиновая кислота сравнительно устойчива по отношению к перманганату в щелочной среде, но хромовая кислота в CH_3COOH окисляет ее во фталевый ангидрид. При перегонке сухой кальциевой соли с формиатом кальция (10 частей) получается α -нафталальдегид. При нагревании α -нафтоиновой кислоты с натронной известью или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ происходит декарбоксилирование.

Метиловый эфир α -нафтоиновой кислоты имеет т. пл. 59,5°C, т. кип. 165°C/17 мм, 100—102°C/0,04 мм; этиловый эфир — т. кип. 310°C, 171°C/13 мм, 110°C/0,05 мм; фениловый эфир — т. пл. 98,9°C; α -нафтоилхлорид — т. пл. 26°C, т. кип. 189°C/20 мм.

α -Нафтамид (т. пл. 205°C) очень трудно растворим в этиловом спирте и в горячей воде; получается из хлористого α -нафтоила и аммиака или (наряду с α -нафтоиновой кислотой) щелочным гидролизом α -нафтонитрила (см. стр. 479). Он гидролизруется в α -нафтоиную кислоту при энергичной обработке щелочами или минеральными кислотами, а также при обработке нитритом натрия в горячем растворе серной кислоты. α -Нафтанилид имеет т. пл. 164°C; α -нафтиламид α -нафтоиновой кислоты — т. пл. 241°C (244°C); β -нафтиламид — т. пл. 200°C.

α -Нафтонитрил (т. пл. 38°C, т. кип. 299°C, 152°C/12 мм) — бесцветная, сильно преломляющая жидкость с зеленой флуоресценцией и запахом горького миндаля. Нерастворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей. Получается из α -бромнафталина следующим методом^{18, 19}:

α -Бромнафталин (свежеперегнанный; 66 г) нагревают с CuCN (безводный порошок; 35 г) в сухом пиридине (30 мл) при 200°C с обратным холодильником в течение 15 ч. По охлаждению до 100°C раствор выливают в смесь водного аммиака (плотность 0,90 г/см³; 150 мл) и воды (150 мл), прибавляют бензол (140 мл) и встряхивают. По охлаждении прибавляют эфир (100 мл) и фильтруют смесь через пористый стеклянный фильтр. Из фильтрата отделяют эфирно-бензольный слой и промывают его последовательно разбавленным раствором аммиака, 6 н. соляной кислотой и насыщенным раствором поваренной соли. Отгоняют органические растворители, а остаток перегоняют в вакууме. Получают α -нафтонитрил с выходом 82—90%; т. кип. 173—174°C/27 мм, 166—169°C/18 мм. α -Нафтонитрил получается примерно с таким же выходом из α -хлорнафталина, но реакцию необходимо проводить 24 ч при 245—250°C.

α -Нафтонитрил получен также пропусканием паров α -бромнафталина над безводным $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и кварцевым песком при температуре красного каления^{20, 21} и нагреванием α -хлорнафта-

лина с $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в пиридине при 270°C²². Его можно получить из α -нафтиламина по реакции Зандмейера (о лабораторном способе см. стр. 104); из α -нафтамида нагреванием с PCl_5 (почти теоретический выход)²³ или с AlCl_3 — NaCl ²⁴, из нафталин- α -сульфокислоты нагреванием ее натривой или калиевой соли с цианидом, например, перегонкой натриевой соли (3 части) с неочищенным KCN (2 части) с выходом 66%²⁵ (следует избегать перегрева):

α -Нафтонитрил хлорируется в CH_3COOH в присутствии иода при комнатной температуре, давая 5-хлорпроизводное с т. пл. 145°C; сульфруется олеумом, образуя 5-сульфокислоту; при нитровании концентрированной HNO_3 на холоду образуется 5-нитро-1-нафтонитрил и другие продукты. О гидролизе в α -нафтоиную кислоту см. стр. 479. Пикрат имеет т. пл. 98°C; продукт присоединения 1,3,5-тринитробензола (1:1) — т. пл. 88°C.

β -Нафтоиновая кислота (бесцветные кристаллы, т. пл. 185,5°C) перегоняется при температуре выше 300°C. Нерастворима в холодной воде, трудно растворима в горячей воде, легко растворима в этиловом спирте и эфире. Получается из β -бромнафталина кипячением с KCN и CuCN в водном этиленгликоле в присутствии следов меди в течение 31 ч (выход 14%)²⁶ или превращением в реактив Гриньяра и обработкой эфирного раствора последнего углекислым газом при —20°C (выход 42%)²⁷; окислением β -алкилнафталинов, например при продолжительном кипячении β -метилнафталина с концентрированной азотной кислотой²⁸; обработкой β -(1-бутенил)-нафталина перманганатом бария в ацетоне при комнатной температуре²⁹ (по последнему способу получается большое количество β -нафталальдегида, который можно превратить в β -нафтоиную кислоту окислением бихроматом натрия в кипящей CH_3COOH)¹¹.

Лучшими способами получения β -нафтоиновой кислоты являются: а) гидролиз β -нафтонитрила (см. ниже) кипящей смесью H_2SO_4 , CH_3COOH и воды³⁰ (ср. с α -нафтоиновой кислотой); выход хороший или б) окисление метил- β -нафтилкетона:

а) Поскольку β -нафтонитрил (см. ниже) трудно получить с высоким выходом, рекомендуется следующий способ его получения³¹ из кислоты Тобиаса через 1-сульфо-2-нафтонитрил. 2-Нафтиламин-1-сульфокислоту (1 моль) растворяют в теоретическом количестве разбавленного раствора NaOH и прибавляют NaNO_2 (1 моль). Раствор выливают в смесь равных количеств (по весу) соляной кислоты (3 моль) и льда. Диазосоединение, которое тотчас же выкристаллизовывается, отфильтровывают и промывают холодной водой. Сульфат окисной меди (125 г) растворяют в воде (200 мл), прибавляют NaCl (50 г) и при 80°C приливают раствор бисульфита натрия (60 мл). Избыток SO_2 удаляют кипячением и прибавляют раствор KCN (110 г) в воде (250 мл). К полученному комплексу прибавляют при перемешивании влаж-

ное диазосоединение при 5—8°C. Выделяется азот и образуется осадок. Через 10 ч реакцию смесь нагревают до кипения, прибавляют KCl (200 г), прекращают размешивание и оставляют кристаллизоваться. Бледно-оранжевые кристаллы (пластинки) отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды. Неочищенный 2-цианнафталин-1-сульфонат калия сушат в сушильном шкафу, суспендируют в 80%-ной H_2SO_4 и нагревают с обратным холодильником в течение 12 ч. β -Нафтойную кислоту отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр и очищают пересадкой из раствора NaOH; выход 80—84%; т. пл. 185°C.

б) В сборнике «Синтезы органических препаратов» описан следующий способ²². В охлажденный до комнатной температуры раствор NaOH (218 г) в воде (300 мл) прибавляют лед (1250 г) и пропускают хлор до привеса 161 г. Полученный раствор гипохлорита натрия нагревают до 55°C и прибавляют метил- β -нафтилкетон (85 г). Смесь энергично перемешивают и, когда начнется экзотермическая реакция, в течение 30—40 мин поддерживают температуру путем внешнего охлаждения в пределах 60—70°C. Раствор перемешивают еще 30 мин, после чего разрушают избыток гипохлорита прибавлением $NaHSO_3$ (50 г в 200 мл воды). Реакционную массу охлаждают, подкисляют соляной кислотой (конц.; 200 мл) и отфильтровывают β -нафтойную кислоту, которую промывают, сушат и перекристаллизовывают из этилового спирта (95%-ного; 600 мл); т. пл. 184—185°C; выход 87—88% (концентрированным маточного раствора можно получить еще 10% вещества с т. пл. 181—183°C).

β -Нафтойную кислоту можно получить таким же способом из смеси α - и β -нафтилметилкетонов; изомерные продукты реакции разделяются дробной кристаллизацией²⁶⁹.

β -Нафтойная кислота бромится в CH_3COOH с образованием 5-бром- и 5,8-дибромпроизводных (т. пл. 270°C и 301°C). При обработке дымящей HNO_3 в подогретой CH_3COOH образуются 5- и 8-нитропроизводные; оба они плавятся при 295°C. Сульфирование напоминает сульфирование нафталин- β -сульфокислоты: при обработке 20%-ным олсумом при 10—20°C получают 5- и 8-сульфопроизводные в отношении 80:20; нагревание с концентрированной H_2SO_4 при 160°C (5 ч) приводит к образованию 7-сульфо-2-нафтойной кислоты.

Метилловый эфир имеет т. пл. 77°C; этиловый эфир — т. пл. 32°C; т. кип. 178°C/12 мм; β -нафтоилхлорид — т. пл. 51—52°C, т. кип. 304—306°C; β -нафтамид — т. пл. 195°C (200—202°C); β -нафтанилд — т. пл. 173°C; β -нафтоилгидразин — т. пл. 147,5°C.

β -Нафтонитрил (т. пл. 68°C, т. кип. 304—305°C, 190°C/35 мм) нерастворим в воде, легко растворяется в этиловом спирте и эфире. Получен из β -нафтиламина по реакции Зандмейера (стр. 104), но выходы здесь значительно ниже, чем в случае α -изомера. При получении β -нафтойной кислоты через нитрил целесообразно исходить из кислоты Тобиаса (см. выше), чтобы избежать применения токсичного β -нафтиламина. β -Нафтонитрил можно получить по измененному методу Зандмейера прибавлением при 0°C хлористого нафталин- β -диазония к охла-

жденному раствору никелевого комплекса, приготовленного из азотнокислого никеля, цианистого калия и едкого натра, и нагреванием смеси до 50°C; полученный нитрил отфильтровывают^{30,33}. Кроме того, β -нафтонитрил можно получить нагреванием β -нафтамиды с $AlCl_3-NaCl$ (выход 80%)²⁴; перегонкой нафталин- β -сульфоната с цианистым калием (выход 60%)²⁵ или с $K_4Fe(CN)_6$ ³⁴, лучше в вакууме³⁵; нагреванием N,N-динафтилтиомочевин* с порошкообразным железом в парафиновом масле при 280°C³⁶.

β -Нафтонитрил хлорируется в CH_3COOH в присутствии йода на холоду с образованием 5-хлорпроизводного (т. пл. 144°C), при более высокой температуре получается 5,8-дихлор-2-нафтонитрил (т. пл. 301°C). При нитровании дымящей HNO_3 на холоду образуется, преимущественно, 5-нитро-2-нафтонитрил (т. пл. 173°C), но возможен и частичный гидролиз цианогруппы.

Нафталиндикарбоновые кислоты

Бредбрук и Линстед³⁷ получили все 10 нафталиндикарбоновых кислот. Ими получены динитрилы из соответствующих нафтиламинсульфокислот (за исключением 2,3-изомера, ввиду недоступности 2-нафтиламин-3-сульфокислоты) по следующей схеме: сначала по реакции Зандмейера получали соответствующие цианнафталинсульфокислоты, соли которых затем сплавлялись с железистосинеродистым калием или с цианистым калием или натрием. Выходы динитрилов, получаемых при сплавлении с железистосинеродистым калием или с цианистым калием, зависят от относительного положения двух заместителей.

Нафталин-1,2-дикарбоновая кислота (т. пл. 177°C) трудно растворима в холодной воде и в бензоле, легко растворяется в горячей воде, этиловом спирте, эфире и уксусной кислоте. Получается окислением 2-ацетилнафтил-(1)- или 1-ацетилнафтил-(2)-глиоксиловой кислоты перекисью водорода в растворе NaOH при 60°C³⁸; обработкой 4,5-бензиндана железосинеродистым калием в растворе KOH при 60°C (24 ч; выход 78%)³⁹; из 2-метил-4,5-бензиндана таким же способом⁴⁰, а также (наряду с другими продуктами) при термическом разложении перекиси β -нафтойной кислоты в чегырехлористом углероде⁴¹. Наибольшее практическое значение имеют следующие 2 метода:

* Идет ли речь о симметричной или несимметричной динафтилтиомочевине — указания в подлиннике нет. — *Прим. ред.*

а) Гидролиз динитрила (см. ниже) водно-спиртовым раствором КОН в автоклаве при 150°C (10 ч; выход 83%⁴²) или кипящим 30%-ным раствором КОН в метиловом спирте (1 ч), затем 50%-ным водным раствором КОН (1,5 ч)⁴³ или смесью H₂SO₄, CH₃COOH и воды при нагревании с обратным холодильником в течение 1,5 ч (выход 71—74%)³⁷.

б) Конденсацией этилового эфира γ-фенилмасляной кислоты с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты в присутствии этилата калия и обработкой продукта реакции концентрированной H₂SO₄ при комнатной температуре получают с количественным выходом⁴⁴ ангидрид 3,4-дигидронафталин-1,2-дикарбоновой кислоты (т. пл. 127°C), который нагревают с серой (1 г-атом) при 250°C в течение 30 мин. Продукт реакции перегоняют при 210—215°C/12—13 мм и перекристаллизовывают, из бензола получают ангидрид нафталин-1,2-дикарбоновой кислоты (т. пл. 168°C)⁴⁵ с выходом 76—91%. Для получения дикарбоновой кислоты ангидрид кипятят с водой.

Диметиловый эфир нафталин-1,2-дикарбоновой кислоты имеет т. пл. 85°C; диамид — т. пл. 265°C.

Динитрил нафталин-1,2-дикарбоновой кислоты, 1,2-дицианонафталин (т. пл. 190°C) получается перегонкой натриевой соли 1-хлорнафталин-2-сульфоокислоты с K₄Fe(CN)₆ в токе CO₂ (выход 50%)³⁷ или сплавлением натриевой соли 2,1- или 1,2-цианонафталинсульфоокислоты с безводным K₄Fe(CN)₆ при 320—390°C/40 мм в токе CO₂ (выход 75—76%)^{37, 46}. При нагревании с медью при 250—260°C в течение 1 ч он образует с выходом 46% 1,2-нафталодианин меди⁴⁷ (зеленого цвета с фиолетовым оттенком).

Нафталин-1,3-дикарбоновая кислота (т. пл. 267—268°C) получена из 2-нафтиламин-4-сульфоокислоты через 2-цианпроизводное, при нагревании которого с K₄Fe(CN)₆ при 390—400°C/100 мм в токе CO₂ получается с выходом 17% динитрил (т. пл. 179°C); динитрил омыляют нагреванием со смесью CH₃COOH, H₂SO₄ и небольшого количества воды с обратным холодильником в течение 1 ч (выход 86%)³⁷.

Нафталин-1,4-дикарбоновая кислота (т. пл. 325°C) почти не растворима в холодной и горячей воде и в большинстве органических растворителей, но очень хорошо растворяется в этиловом спирте. Получается окислением 4-ацетил-1-метилнафталина⁴⁸; обработкой 4-ацетил-1-этилнафталина кипящей 35%-ной азотной кислотой⁴⁹; из α-метилнафталина ацилированием хлористым бензоилом по Фриделю и Крафтсу, окислением 4-метилнафтил-(1)-фенилкетона (т. пл. 75°C), гипохлоритом натрия и обработкой полученной 4-метил-1-нафтойной кислоты (т. пл. 176°C) азотной кислотой⁵⁰ или KMnO₄ в растворе едкого натра⁵¹; окислением 1-хлорметил-4-метил-, 1,4-бис-(хлорметил)- и 1,4-бис-(оксиметил)-нафталинов перманганатом калия в растворе NaOH при нагревании на водяной бане⁵²; нагреванием динитрила со смесью H₂SO₄, CH₃COOH и воды с обратным холодильником (выход 94%)³⁷. Дихлорангидрид имеет

т. пл. 80°C; диметиловый эфир — т. пл. 67°C, т. кип. 195—197°C/12 мм.

Динитрил 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты, 1,4-дицианонафталин (т. пл. 211°C), получается сплавлением калиевой или натриевой соли 4-цианнафталин-1-сульфоокислоты с K₄Fe(CN)₆ в токе CO₂ при 320—360°C/100 мм (выход 71%)³⁷. Кроме того, он получен перегонкой динатриевой соли нафталин-1,4-дисульфокислоты с цианистым калием (выход 50%)⁵³.

Нафталин-1,5-дикарбоновая кислота (разл. при 390—395°C) нерастворима почти во всех растворителях, кроме нитробензола (1 г в 300 мл кипящего нитробензола)⁵⁴. Ее можно получить с количественным выходом обработкой 1,5-бис-(хлорметил)-нафталина железосинеродистым калем в растворе КОН при 60°C⁵⁵, а также из 1,5-дибромнафталина через магнийорганическое соединение, обработкой последнего углекислым газом при —18°C (выход почти теоретический)²⁷. Она получается гидролизом динитрила умеренно концентрированной H₂SO₄; например, 8,9 г динитрила нагревают в течение 3 ч со смесью H₂SO₄ (плотность 1,85 г/см³; 30 мл) и воды (20 мл) на бане, температуру которой поддерживают в пределах 170—180°C (выход 10,4 г)⁵⁴. Диметиловый эфир имеет т. пл. 120°C; диэтиловый эфир — т. пл. 124°C; дихлорангидрид — т. пл. 156°C.

Динитрил нафталин-1,5-дикарбоновой кислоты, 1,5-дицианонафталин (т. пл. 270°C, из диоксана), получается нагреванием дибромнафталина с SiCN в хиолине с обратным холодильником в течение 48 ч⁵⁴; нагреванием динатриевой соли нафталин-1,5-дисульфокислоты (20 г) с цианистым калием (30 г) при 410—430°C в токе CO₂ в продолжение 1 ч (выход 52%)^{53, 54, 56}; из 1,5-нафтилендиамина по реакции Зандмейера⁵⁷; сплавлением натриевой соли 5-цианнафталин-1-сульфоокислоты с K₄Fe(CN)₆ при 300—420°C/40 мм (выход 53%)³⁷.

Нафталин-1,6-дикарбоновая кислота (т. пл. 310°C) трудно доступна; ее можно получить обработкой 1,6-диметилнафталина железосинеродистым калием в растворе КОН при 60°C в течение 48 ч (выход 9%)⁵⁸, а также нагреванием 1,6-дизопропилнафталина с 5%-ной HNO₃ с обратным холодильником в продолжение 6 дней⁵⁹. Она получается из динитрила нагреванием с водно-спиртовым КОН с обратным холодильником⁵⁸. Диметиловый эфир имеет т. пл. 99°C.

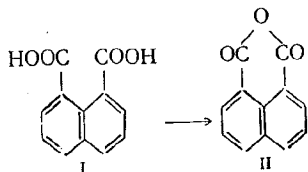
Динитрил нафталин-1,6-дикарбоновой кислоты (т. пл. 213°C) получается с выходом 18% сплавлением 5-цианнафталин-2-сульфоокислоты (калиевой соли) с K₄Fe(CN)₆ при 340—390°C/90 мм³⁷ и с выходом 25% перегонкой калиевой соли 6-цианнафталин-1-сульфоокислоты с цианистым калием в токе CO₂⁵⁸; получен также нагреванием 1,6-дибромнафталина в пиридине с

CuCN при 185°C в течение 10 ч, а затем при 200°C в течение 4 ч⁶⁰.

Нафталин-1,7-дикарбоновая кислота (т. пл. 308°C) может быть синтезирована следующим образом⁶¹. Конденсацией этилового эфира γ -(*n*-этилфенил)-масляной кислоты с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты в смеси эфира и этилового спирта в присутствии этилата калия и циклизацией продукта реакции путем обработки раствором H_2SO_4 получают с выходом 27% 7-этил-3,4-дигидро-1-нафтойную кислоту (т. пл. 120°C), которую дегидрированием серой при 200 — 210°C превращают с выходом 75% в 7-этил-1-нафтойную кислоту (т. пл. 126°C); последнюю окисляют $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в растворе едкого кали при 60°C . Лучшим способом получения нафталин-1,7-дикарбоновой кислоты является нагревание динитрила с водно-спиртовым раствором едкого кали⁶² или с H_2SO_4 — CH_3COOH с обратным холодильником (выход 98%)³⁷. Ее можно получить из 1,7-диалкилнафталина окислением разбавленной HNO_3 или железосинеродистым калием или натрием; например, эудалин (1-метил-7-изопропилнафталин) окисляют $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и KOH или разбавленной HNO_3 при нагревании 48 ч с обратным холодильником⁶³. Диметилвый эфир имеет т. пл. 90°C .

Динитрил нафталин-1,7-дикарбоновой кислоты, 1,7-дициано-нафталин (т. пл. 167°C), получается из 1-нафтиламин-7-сульфокислоты превращением ее с выходом 82% в 1-цианпроизводное, которое сплавляют с $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при 340 — $450^\circ\text{C}/50$ мм (выход 30%)³⁷ или из 7-цианнафталин-1-сульфокислоты перегонкой с KCN в атмосфере инертного газа (выход 28%)⁶².

Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота, нафталевая кислота (I); белые иглы; при 145 — 150°C теряет воду и, не плавясь, превращается в нафталевый ангидрид (II) с т. пл. 274°C :

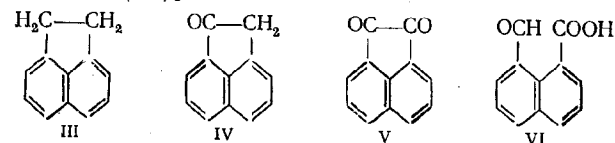


Кислота почти нерастворима в воде и эфире; растворяется в горячем этиловом спирте и в кипящей 15%-ной соляной кислоте. Ангидрид почти нерастворим в воде, эфире и в бензоле на холоду; немного растворим в кипящем этиловом спирте, растворяется при нагревании в уксусной кислоте, хлороформе и бензоле. Ангидрид получается нагреванием кислоты при 160°C

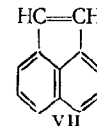
в течение 1 ч или нагреванием ее с HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$), CH_3COOH , спиртовым раствором H_2SO_4 или с этиловым спиртом. Кислоту получают из ангидрида растворением в кипящем растворе едкой щелочи или соды и последующим подкислением раствора по охлаждению (при этом следует избегать повышения температуры).

В дальнейшем изложении описаны только препаративные методы, имеющие практический интерес, независимо от того, относятся ли они к кислоте или к ангидриду.

Большинство методов получения нафталевой кислоты основано на окислении аценафтена (III) или одного из продуктов его окисления, а именно аценафтенона (IV), аценафтенхинона (V) или нафталдегидкарбоновой кислоты [8-формил-1-нафтойной кислоты (VI)]:



Альдегидокислота VI (т. пл. 290 — 295°C) получается с почти количественным выходом при нагревании аценафтенхинона (V) с 30%-ным раствором KOH при 140 — 150°C ⁶⁴; ее можно окислить в нафталевую кислоту хромовой кислотой, горячей концентрированной HNO_3 или перманганатом в щелочной среде⁶⁴. Нафталевая кислота получается из аценафтенхинона окислением бихроматом натрия или калия в CH_3COOH (выход количественный)⁶⁴ или бихроматом калия в водной H_2SO_4 ⁶⁴; из аценафтенона при продолжительном кипячении с раствором едкого натра⁶⁴ и из аценафтилена (VII) окислением хромовой кислотой. Обычно нафталевую кислоту получают непосредственно из аценафтена. Например, аценафтен (100 г) нагревают с тонкоизмельченным $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (600 г) в CH_3COOH (1200 мл) при 80°C в течение 5 ч, а затем 25 ч при температуре кипения (с обратным холодильником)^{64, 65} или аценафтен (42 г), нагревают с $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (155 г) и водой (415 г) в автоклаве при 200 — 210°C под давлением 15—18 ат в течение 15 ч, фильтруют, осаждают нафталевую кислоту H_2SO_4 , суспензию перемешивают 4 ч при 30 — 35°C и фильтруют (выход 78,5%)⁶⁶. Нафталевая кислота получается также паровым окислением аценафтена воздухом при 350 — 400°C с применением в качестве катализатора соединений щелочноземельных металлов⁶⁷, ванадата окисного железа⁶⁸ или соединений других тяжелых метал-



лов⁶⁹; прибавлением аценафтена (108 частей) порциями к катализатору, получаемому в смесителе с турбинной мешалкой аэрацией смеси ацетата кобальта, масляной кислоты и масляного альдегида (выход через 7 ч при 80—95°C составляет 98 частей)⁷⁰.

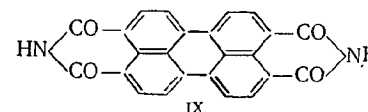
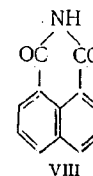
На заводе «И. Г.» в Юрдингене (1946 г.) нафтаlevую кислоту получали окислением аценафтена нейтральным раствором бихромата натрия при 260°C под высоким давлением по непрерывному способу⁷¹:

Насос для подачи аценафтена обогревают перед пуском *о*-дихлорбензолом с температурой 95°C, а всю систему — пропуская воду при 260°C/200 ат (в течение 3 ч). Сначала начинают подавать насосом раствор технического бихромата натрия (18%-ный; 400 л/ч), а через 15 мин расплавленный аценафтен (15—17 кг/ч) при 95°C. Поступающие в систему жидкости подогреваются в теплообменниках. Смесь проходит последовательно через ряд автоклавов емкостью 100, 40, 50, 100 и 30 л при 260°C/200 ат. Продукты реакции поступают в теплообменник, где они отдают тепло. Затем давление понижают до 2 ат; заполнение аппарата для сброса давления продолжается 24 ч. Выгружаемый раствор, содержащий 3—4% хрома, фильтруют и осадок гидроксида хрома промывают водой, нагретой до 90°C. Фильтрат и промывные воды объединяют, фильтруют и подкисляют HCl. Выпавшую в осадок нафтаlevую кислоту отфильтровывают и сушат. Выход 100 частей на 100 частей аценафтена, что составляет 71% от теоретического.

Нафтаlevую кислоту можно очистить раствором гипохлорита⁷² в щелочной среде, по отношению к которому она устойчива, а также превращением в эфир с последующей перегонкой⁷². При нагревании с раствором аммиака она образует нафталимид (см. ниже). Диметилловый эфир имеет т. пл. 104°C; диэтиловый эфир — т. пл. 59—60°C.

Нафтаlevый ангидрид (II, стр. 486) сульфuriруется 25%-ным олеумом при 90—95°C в положение 3, а при 200—230°C (3 ч) в положение 3 и 6. При действии HNO₃ в концентрированной H₂SO₄ при температуре до 30°C образуется 3-нитронафтаlevый ангидрид, при 0—40°C с последующим нагреванием до 55°C — 3,6-динитропроизводное с выходом 85%⁷³, при избытке HNO₃ и температуре 60°C — 3,6-динитронафтаlevый ангидрид с примесью 4,5-динитропроизводного. Хлорирование в олеуме при температуре 180—200°C приводит к образованию главным образом тетрахлорпроизводных. Чувствительная качественная реакция на нафтаlevый ангидрид — взаимодействие с резорцином и концентрированной H₂SO₄ при 130°C; продукт реакции обладает в щелочном растворе желто-коричневой флуоресценцией (темно-зеленой в ультрафиолетовом свете)⁷⁴. При взаимодействии с 1 моль аценафтенхинона в CH₃COOH нафтаlevый ангидрид образует оранжево-желтый кристаллический продукт присоединения (т. пл. 254—255°C).

Нафталимид (т. пл. 307—308°C) получается кипячением нафтаlevого ангидрида с концентрированным раствором аммиака^{75, 76} или с 10%-ным раствором NH₃ (5 ч; выход 97,9%)⁷⁷, или с раствором аммиака в автоклаве при 130—190°C (1—2 ч; выход хороший)⁶⁵, а также при умеренном нагревании аценафтенхинонмонооксида с 70%-ной серной кислотой⁷⁸. Нафталимид нерастворим в воде, очень трудно растворим в бензоле, эфире, сероуглероде и этиловом спирте; растворяется в подогретом разбавленном растворе KOH, а также в CH₃COOH, концентрированной HNO₃ и концентрированной H₂SO₄. Раствор в H₂SO₄ обладает голубой флуоресценцией. При сплавлении с едким кали с окислением воздухом при 290—300°C нафталимид превращается в динимид 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (IX), выход 80%⁷⁹.



N,N'-Диметилпроизводное соединения (IX) — кубовый краситель индантрен красный GG (Каледон красный 2G), обладающий хорошей прочностью к свету. N-Арилпроизводные получают гидролизом динида концентрированной серной кислотой и нагреванием полученного диангирида перилентетракарбоновой кислоты с арилами. Они представляют собой кубовые красители, отличающиеся высокой яркостью. При применении *n*-анизидина получается краситель индантрен алый R⁸¹, с *n*-хлоранилином — алголь алый В. Имидазол, полученный из диангирида и *о*-фенилендиамин, представляет собой кубовый темно-синий краситель⁸².

Нафталин-2,3-дикарбоновая кислота (т. пл. 240°C) трудно растворима в воде и в большинстве органических растворителей. Получается из 3-амино-2-нафтойной кислоты по реакции Зандмейера (стр. 104) с последующим кислотным гидролизом полученного мононитрила (3-циан-2-нафтойной кислоты)⁸⁰ или обработкой мононитрила амальгамой алюминия в 50%-ном этиловом спирте⁸³. Она образуется также при окислении 3-изобутирил-⁸⁴ или 3-диэтилацетил-2-нафтойной кислоты⁸⁵ азотной кислотой в CH₃COOH при 120°C в запаянной трубке. Нитруется сначала в положение 5.

Диметилловый эфир нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты имеет т. пл. 47°C; ангидрид (т. пл. 246°C) образуется при суб-

лимации кислоты. Имид (т. пл. 275 °С) получается сплавлением ангидрида с мочевиной³⁷, выпариванием водного раствора аммониевой соли досуха или нагреванием мононитрила. Динитрил, 2,3-дицианонафталин (т. пл. 251 °С), получен возгонкой имида над окисью тория при 490 °С в токе аммиака³⁷. При нагревании 2,3-дицианонафталина с солями одно- или двухвалентной меди или других металлов образуются зеленые нафталоцианины.

Нафталин-2,6-дикарбоновая кислота (т. пл. выше 300 °С, разл.) трудно растворима в воде и большинстве органических растворителей; получается с выходом около 30% из 2-нафтил-амин-6-сульфокислоты по реакции Зандмейера (стр. 104) с последующим нагреванием полученной натриевой соли 6-цианонафталин-2-сульфокислоты с $K_4Fe(CN)_6$ при 350—450 °С/50 мм³⁷ или с цианистым калием⁵⁶ и гидролизом 2,6-дицианнафталина (т. пл. 293 °С) смесью CH_3COOH и H_2SO_4 при нагревании с обратным холодильником³⁷. Ее можно получить нагреванием нафталевого ангидрида (180 г) с безводным K_2CO_3 (130 г) и окисью кадмия (20 г) в шаровой мельнице при 425 °С (4 ч) под давлением CO_2 10 ат (выход 30,4%)²⁷⁰. Она получена при продолжительном нагревании 6-метил-2-нафтойной кислоты с $K_3Fe(CN)_6$ в растворе едкого кали⁸⁶; окислением 2,7-диизопропилнафталина 5%-ной азотной кислотой при нагревании с обратным холодильником (150 ч)⁵⁹ или при окислении 2-ацетил-6-метилнафталина 14%-ной азотной кислотой при 150 °С (10 мин), а затем при 200 °С (5 мин; выход 20%)⁸⁷. Диметиловый эфир имеет т. пл. 191 °С; диамид — т. пл. 360 °С (частично возгоняется); дихлорангидрид — т. пл. 186—187 °С.

Нафталин-2,7-дикарбоновая кислота (т. пл. >300 °С) труднодоступна. Ее можно получить с низким выходом из 2-нафтил-амин-7-сульфокислоты (ср. выше 2,6-изомер)³⁷. Она получена также перегонкой динатриевой или дикалиевой соли нафталин-2,7-дисульфокислоты с избытком цианистого калия (выход 2,7-динитрила 22% наряду с 6% 1,7-изомера)⁵⁶ с последующим гидролизом. Диметиловый эфир имеет т. пл. 135—136 °С, дианилид — т. пл. 297—298 °С; динитрил — т. пл. 267—268 °С.

Нафталинтрикарбоновые кислоты

Нафталин-1,2,5-трикарбоновая кислота (т. пл. 270 °С) получается окислением 1,2,5-триметилнафталина солью железосинеродистой кислоты в растворе КОН при 60 °С (70 ч)^{88, 89}. Триметиловый эфир — т. пл. 91 °С.

Нафталин-1,2,7-трикарбоновая кислота получается окислением 1,2,7-триметилнафталина⁹⁰. Ее триметиловый эфир имеет т. пл. 153—154 °С; триэтиловый эфир — т. пл. 80—81 °С.

Нафталин-1,4,5-трикарбоновая кислота (т. пл. 266—268 °С) получена окислением некоторых замещенных в положении 5 аценафтен, например обработкой аценафтена хлористым ацетилом и $AlCl_3$ ^{92, 93} или $AlCl_3$, HCN и HCl в $C_2H_2Cl_4$ ⁹⁴ с последующим окислением 5-ацетил- или 5-формилаценафтена (т. пл., соответственно, 75 °С и 87 °С) кипящим раствором $KMnO_4$ или бихроматом в CH_3COOH , а затем перманганатом в щелочной среде⁹¹. Кроме того, она получена окислением в таких же условиях продукта взаимодействия аценафтена с амилнатрием, а затем с CO_2 ⁹⁵, а также из бис-(4,5-дикарбокси-1-нафтил)-кетона, полученного фосгенированием аценафтена и окислением продукта фосгенирования, сплавлением с едким кали при температуре выше 200 °С⁹³. Нафталин-1,4,5-трикарбоновая кислота легко образует 4,5-ангидрид (т. пл. 274—275 °С, 289—290 °С), который при кипячении с раствором аммиака превращается в 4-карбоксинафталимид (т. пл. 338 °С); 4-карбоксинафталианилид имеет т. пл. 308 °С.

Метиловый эфир ангидрида имеет т. пл. 226—227 °С; этиловый эфир ангидрида — т. пл. 183 °С.

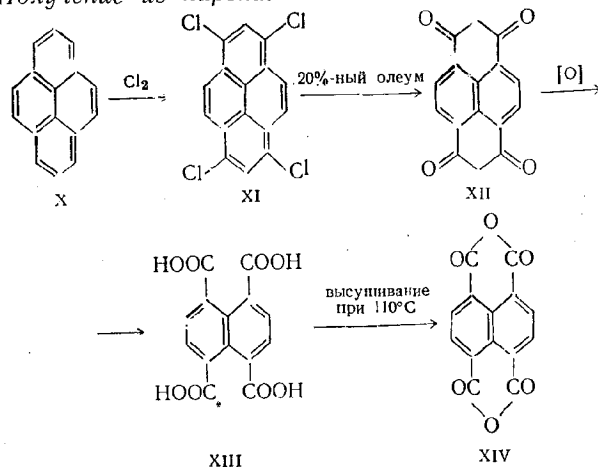
Нафталинтетракарбоновые кислоты

Нафталин-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота (диангидрид, т. пл. 263 °С) получена с выходом 80% окислением 2-ацетилнафталин-1,4,5-трикарбоновой кислоты гипохлоритом в щелочной среде⁹⁶. Она не имеет технического значения. Из остальных изомеров получена только нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота, являющаяся важным полупродуктом в производстве кубовых красителей.

Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота — белые листочки или иглы; несколько растворима в горячей воде и в горячей уксусной кислоте; растворима в растворах щелочей и в концентрированной H_2SO_4 ; нерастворима в этиловом спирте и других органических растворителях. При высушивании при температуре выше 100 °С нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота превращается в ангидрид (см. ниже).

Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновую кислоту обычно получают окислением двух типов соединений: а) производных пирена или б) производных аценафтена. Метод (а) более экономичен вследствие низкой стоимости пирена, который выделяется из высококипящих фракций каменноугольной смолы.

а) Получение из пирена:



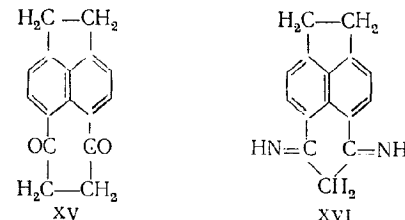
Перен (X) превращается с хорошим выходом в 3,5,8,10-тетрахлорперен (XI) хлорированием в хлороформе⁹⁸, в $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ при 60°C ⁹⁹ или в трихлорбензоле при 135°C ¹⁰⁰. Тетрахлорперен обрабатывают 20%-ным олеумом при 100°C (1 ч), прибавляют концентрированную H_2SO_4 и нагревают при 120°C в течение 30 мин¹⁰¹. Полученный раствор 3,5,8,10-тетракетогеперена (ди-пери-нафтиндандиона, XII) охлаждают до 70°C , обрабатывают азотной кислотой (при этом температура повышается до 130°C) и нагревают непродолжительное время при 160°C ¹⁰¹. По охлаждении реакцию массу выливают в воду и оставляют на ночь. Выделившуюся нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновую кислоту (XIII) очищают обработкой раствора ее натриевой соли углем, фильтрованием и подкислением. Кислоту превращают в ангидрид (XIV) высушиванием при 110°C в течение 3 ч. Лабораторный синтез этим путем описан Фирц-Давидом¹⁰⁰.

По другому способу перен окисляют бихроматом натрия и H_2SO_4 , а полученную смесь перен-3,8- и перен-3,10-хинонов далее окисляют в нафталинтетракарбоновую кислоту хлорной известью в присутствии гидроокиси кальция¹⁰⁰ или гипохлоритом натрия в щелочном растворе¹⁰². Запатентовано также окисление пирена непосредственно в нафталинтетракарбоновую кислоту¹⁰³.

Тонкоизмельченный перен (50 частей) растворяют в холодной концентрированной H_2SO_4 (800 частей), приливают воду (1600 частей) и загружают бихромат натрия (500 частей). Температура повышается в течение 1 ч до $60\text{--}70^\circ\text{C}$. После охлаждения отфильтровывают выпавшую в осадок нафталинтетракарбоновую кислоту.

б) Получение из аценафтена:

Аценафтен (III, стр. 487) конденсируется с ангидридом янтарной кислоты в присутствии AlCl_3 при 80°C с образованием 5,6-сукциноилаценафтена (XV)¹⁰⁴, который окисляют хромовой кислотой¹⁰⁵ или бихроматом в CH_3COOH , а затем перманганатом в щелочной среде¹⁰⁶, или с кобальтовым катализатором в смеси масляной кислоты и масляного альдегида⁷⁰ в нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновую кислоту



По другому способу аценафтен конденсируют с нитрилом малоновой кислоты в дикетимид пери-аценафтиндандиона (XVI), который окисляют хромовой кислотой, азотной кислотой или перманганатом¹⁰⁷. На заводе фирмы «И. Г.» в Хёхсте применялся следующий способ¹⁰⁸:

Обработкой метилового эфира циануксусной кислоты аммиаком при -12°C получают (с выходом 88,5%) цианацетамид¹⁰⁹, который нагреванием с PCl_5 в хлорбензоле сначала при 55°C , затем при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ превращают в нитрил малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{CN})_2$. Нитрил выделяют перегонкой при остаточном давлении 4—10 мм в присутствии небольшого количества гидрохинона для предупреждения полимеризации (выход 77%).

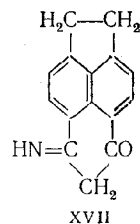
Хлористый алюминий (специальный гранулированный; 957 кг) загружают в сухой хлорбензол (600 кг) в эмалированном аппарате и в течение 1 ч приливают воду (20 л), пропуская через смесь хлористый водород. Нитрил малоновой кислоты (80 кг) и аценафтен (195 кг) загружают одновременно в течение 45 мин, продолжая пропускать хлористый водород; при этом температура повышается с 20 до 45°C . Смесь нагревают до 70°C в течение 1—2 ч и прекращают подачу HCl . В течение 20—30 мин идет энергичная реакция, выделяется большое количество хлористого водорода и температура повышается до $125\text{--}130^\circ\text{C}$. Часть хлорбензола отгоняют в вакууме, пока температура не понизится до 110°C , затем быстро прибавляют соль (190 кг) и отгоняют остаток хлорбензола. Реакционную массу (температура 125°C) перекачивают в смесь воды (10 000 л) и льда (1500—2000 кг), поддерживая температуру ниже 40°C . Продукт отфильтровывают и применяют в виде пасты. Выход дикетимида (XVI) 89% от теоретического.

Пасту дикетимида (250 кг, в пересчете на 100%-ный продукт) перемешивают с водой (2000 л), приливают соляную кислоту (30%-ная; 2217 кг) и нагревают смесь до 40°C . В течение 2 ч прибавляют хлорат натрия (145 кг) и перемешивают массу при температуре около 60°C в течение 8 ч. Приливают холодную воду (10 000 л); суспензию фильтруют и отмывают осадок от кислоты. Третью часть пасты прибавляют к смеси воды (2130 л), раствора NaOH (22%-ный; 385 кг) и раствора NaOCl (12%-ный; 650 кг) при 40°C , нагревают при 50°C в течение 2 ч и приливают раствор бисульфита

натрия (50 кг) для разрушения избыточного гипохлорита. Суспензию фильтруют и фильтрат окисляют дальше: прибавляют раствор NaOH (22%-ный; 60 кг) и NaOCl (12%-ный; 575 кг) при 30—40 °С, затем медленно загружают KMnO_4 (120 кг), нагревают до 70 °С и через 20 мин разрушают избыток перманганата, прибавляя раствор NaHSO_3 (50 кг). Отфильтровывают и промывают двуокись марганца. Из фильтрата выделяют нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновую кислоту соляной кислотой (30%-ная; 1000 кг), фильтруют и промывают 0,25%-ным раствором соляной кислоты (820 л). Сушат при 80—90 °С. Выход 69% от теоретического.

Фирмой «И. Г.» был разработан другой гораздо более экономичный способ получения нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, от которого позднее, когда пирен стал более доступным по цене, отказались; тособ заключается в конденсации аценафтена с хлорангидридом карбаминной кислоты и окислении образовавшегося имида⁹⁷:

Хлорангидрид карбаминной кислоты NH_2COCl получают взаимодействием аммиака с фосгеном и выделяют в виде молекулярного соединения с AlCl_3 . Аценафтен (1 моль) растворяют в *о*-дихлорбензоле или тетрахлорэтано (1 л), прибавляют порциями указанное выше молекулярное соединение (500 г) при 70—80 °С и нагревают до 80—90 °С в течение 2 ч. Неочищенный имид омыляют 10%-ным раствором едкого натра и полученный щелочной раствор аценафтен-5,6-дикарбоновой кислоты окисляют перманганатом. Выход технической нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 50—55%; после очистки — выход 42%.

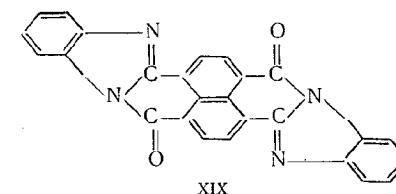
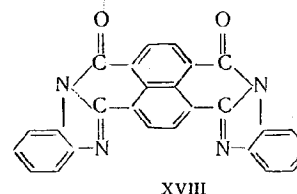


По другому аналогичному способу аценафтен конденсируют с цианацетилахлоридом и нагревают полученный 5-цианацетилаценафтен с AlCl_3 в хлорбензоле при 90—160 °С¹¹⁰; при этом получается продукт (XVII), который окисляют перманганатом или гипохлоритом в щелочной среде или хромовой кислотой¹¹¹.

Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновую кислоту можно получить также через диимид (возникает при температуре выше 270 °С). Так, 5,8-дибромнафталин-1,4-дикарбоновую кислоту кипятят с CuCN в бензилцианиде и окисляют продукт реакции концентрированной азотной кислотой¹¹². Диимид гидролизуют концентрированной H_2SO_4 при 200—210 °С; выход нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 80%¹¹³.

Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота очень стойкое соединение; на нее не действует ни олеум при умеренном нагревании, ни азотная кислота при 160 °С, ни бром в концентрированной H_2SO_4 . Однако она легко декарбоксилируется при нагревании с известью. Подобно нафталевой кислоте (см. выше) она дает при нагревании с резорцином и H_2SO_4 продукт, обладающий флуоресценцией. Тетраметилловый эфир имеет т. пл. 195—196 °С.

Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота (в форме диангидрида) является важным промежуточным продуктом в производстве некоторых кубовых красителей, которые получают взаимодействием ее с *о*-диаминми. Индантрен алый GG (кубовый алый 2Ж) получается взаимодействием диангидрида с *о*-фенилендиаминиом в CH_3COOH при 120 °С и давлении 0,2 ат (6—7 ч) с последующим фильтрованием при 90 °С (выход 98%)¹⁰⁸. Этот краситель является смесью *цис*- и *транс*-изомеров, известных под названиями индантрен бордо RR или кубовый бордо (XVIII) и индантрен ярко-оранжевый GR, или кубовый ярко-оранжевый (XIX). Эти изомеры получают в отношении 82 : 118:



Для их разделения смесь обрабатывают раствором едкого кали (2 части) в этиловом спирте при 75 °С; при этом выпадает труднорастворимый продукт присоединения KOH к *транс*-соединению XIX. Его отфильтровывают и подвергают гидролизу водой при 60 °С. Из фильтрата разбавлением спиртового раствора водой и подкислением выделяют *цис*-соединение. *Транс*-соединение представляет больший интерес: это очень яркий и прочный оранжевый краситель. Относительное количество *транс*-изомера увеличивается при применении в качестве растворителя пиридина вместо уксусной кислоты. Его можно получить без примеси *цис*-изомера ацилированием 1,5-дихлорнафталина ацетилахлоридом по Фриделю и Крафтсу, окислением полученного 4,8-диацетилпроизводного в 4,8-дихлорнафталин-1,5-дикарбоновую кислоту, конденсацией последней с *о*-фенилендиаминиом, нагреванием полученного продукта с CuCN и гидролизом¹¹⁴.

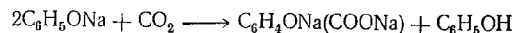
Диимидазолы получают также конденсацией нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с другими *о*-диаминми: с 4-хлор-1,2-фенилендиаминиом получается индантрен коричневый для печати 5R, с 4-этокси-1,2-фенилендиаминиом — индантрен коричневый для печати В.

Оксинафтойные кислоты

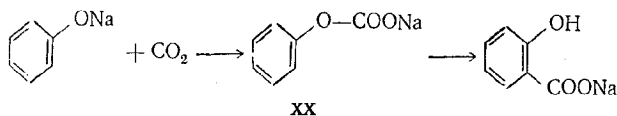
Из 14 возможных изомерных оксинафтойных кислот, которые все были получены, резко выделяется по значению 3-окси-2-нафтойная кислота. Ее ариламины широко применяются в каче-

стве продуктов для холодного крашения или азонидных красителей (стр. 512). Промышленным значением этой группы красителей обусловлено внимание к синтезу других менее доступных оксинафтойных кислот и изучению их производных.

Реакция Кольбе—Шмитта. Реакция карбоксилирования нафтолов по Кольбе—Шмитту является техническим методом производства 3-окси-2-нафтойной кислоты и может быть использована также для получения 2,1- и 1,2-изомеров. Эта реакция является одним из немногих известных способов (см. стр. 21) прямого введения заместителя в положение 3 ядра нафталина при наличии заместителя в положение 2, и поэтому рассматривается более подробно. Кольбе^{115–118} в 1860 г. установил, что при пропускании CO₂ над сухим фенолятом натрия сначала при 100 °C, затем при 180–200 °C происходит карбоксилирование в ортоположение, образуется салициловая кислота (динатриевая соль) и отгоняется свободный фенол:



Шмитту¹¹⁹ удалось повысить выход соли салициловой кислоты; он пропускал CO₂ над фенолятом натрия при комнатной температуре и нагревал образовавшуюся натриевую соль фенилугольного эфира (XX) при 130–140 °C в течение нескольких часов:



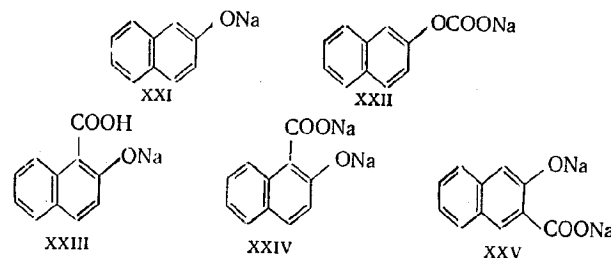
В 1887 г. Шмитт и Буркард¹²⁰ изучали взаимодействие α - и β -нафтолятов натрия с CO₂ при нагревании. α -Нафтолят образует при 130 °C соль 1-окси-2-нафтойной кислоты; β -нафтолят при 120 °C превращается в 2-окси-1-нафтойную кислоту, а выше 200 °C — в 3-окси-2-нафтойную кислоту.

Катион нафтолята влияет на результат реакции Кольбе—Шмитта. Так, при взаимодействии β -нафтолята калия с CO₂ при 220–240 °C наряду с 3-окси-2-нафтойной кислотой образуется также в значительном количестве 6,2-изомер (см. ниже).

Механизм реакции не вполне ясен, но некоторые стороны процесса исследованы. Шмитт, выделивший натриевую соль фенилугольного эфира, считает его и соответствующие нафтилсоединения важными промежуточными продуктами в этой реакции. Против этого возражает Тимстра¹²¹, установивший, что арилкарбонаты разлагаются при температуре ниже температуры карбоксилирования. С начала текущего столетия различными

авторами развивались оба эти взгляда, однако ни один из них не получил полного признания.

Силин и Мошинская¹²² отметили образование следующих соединений при получении 3-окси-2-нафтойной кислоты из β -нафтолята натрия (XXI) и CO₂:

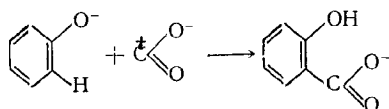


При изучении этой реакции ими было установлено следующее:

1. При 40–60 °C под давлением 10 ат (1,5 ч) образуется соединение XXII с выходом 92–94%.
2. При более высокой температуре преобладает обратная реакция; при этом освобождается CO₂ и соответственно повышается давление.
3. При 120 °C отмечено образование соединения (XXIII); авторы объясняют это разложением натриевой соли нафтилугольного эфира и освобождением активной молекулы CO₂, которая карбоксилирует ядро.
4. При 145–160 °C соединение (XXIII) превращается в эквимолекулярные количества динатриевой соли 2-окси-1-нафтойной кислоты (XXIV), β -нафтола и CO₂, причем реакцию не удается подавить даже при повышении давления CO₂ до 45 ат. Этим объясняется невозможность получения 2-окси-1-нафтойной кислоты с выходом более 50%.
5. При 200 °C соединение (XXIV) перегруппировывается в соединение (XXV); механизм этой перегруппировки неизвестен.
6. Если карбоксилирование проводится непосредственно при 150–160 °C, то поглощается только половина того количества CO₂, которое вступает в реакцию при 40–60 °C; образуется соединение (XXIII), но оно частично разлагается на 2-нафтолят натрия и CO₂. 2-Нафтолят вступает в реакцию с соединением (XXIII); при этом образуется соединение (XXIV) и β -нафтол.
7. Карбоксилирование непосредственно при температуре выше 200 °C протекает через образование соединений (XXII), (XXIII) и (XXIV), но период существования двух первых промежуточных продуктов чрезвычайно мал.

Независимо от того, насколько правилен механизм, предложенный советскими исследователями, их работа показывает сложность этой реакции.

Точку зрения Тимстра поддерживает Физер¹²³, который считает, что происходит присоединение ядра к карбонильной группе углекислого газа с переходом отрицательного заряда к группе, обладающей более сильным кислотным характером:

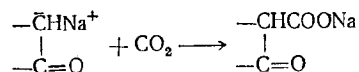


Наименее понятная реакция (карбоксилирование β -нафтола в положение 3 при высоких температурах) согласно этой теории объясняется активированием положения 3 оксигруппой через систему трех сопряженных двойных связей. Физер считает перегруппировку натрийнафтилкарбоната менее вероятной, поскольку известно (стр. 18—19), что аналогичные β -нафтилаллиловые эфиры, содержащие устойчивый заместитель в положении 1, не перегруппировываются в производные 3-аллил-2-нафтола даже при температуре кипения. Физер отмечает также, что известные перегруппировки такого типа не идут в аналогичных условиях; для их осуществления необходим кислотный катализатор. Остается объяснить еще, почему в нафтоляте натрия карбоксилируется положение 3, а не 6 (следующее после положения 1 активное положение в β -нафтоле). Джонсон¹²⁴ считает, что причиной этого является стабилизация 3,2-производного в результате образования хелатного соединения, что, по мнению автора, подтверждает и желтая окраска 3-окси-2-нафтойной кислоты (аналогично 3-ацетил-2-нафтолу).

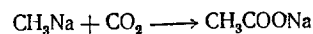
Барнет¹²⁵ приводит следующие возражения против механизма перегруппировки натрийнафтилкарбоната, хотя и не отрицает возможности этой перегруппировки:

1. Активные фенолы, например резорцин и флороглюцин, легко карбоксилируются при умеренном нагревании с раствором бикарбоната калия, в то время как калийарилкарбонаты гидролизуются водой.

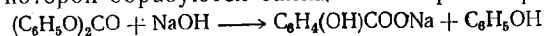
2. Натриевые производные соединений, содержащих реакционноспособную метиленовую группу, реагируют с CO_2 с образованием карбоновых кислот:



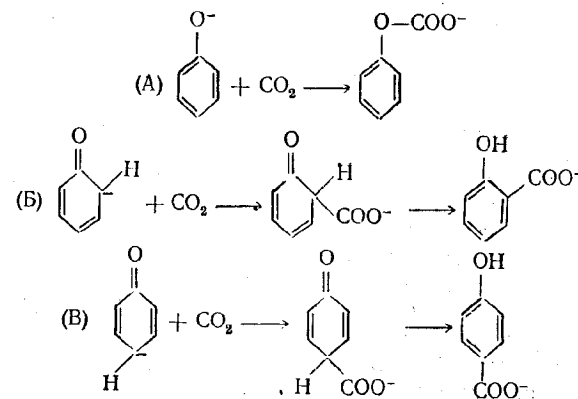
причем не возникает вопроса о промежуточном образовании карбоната енола. Действительно, при карбоксилировании метилнатрия:



промежуточное соединение такого типа не может образоваться. С другой стороны, Хенчел¹²⁶ открыл, что дифенилкарбонат и сухой едкий натр при 150°C вступают в экзотермическую реакцию, при которой образуются салицилат натрия и фенол:

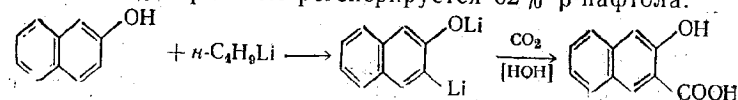


В этом случае наличие свободного CO_2 весьма маловероятно. Барнет считает наиболее удовлетворительным следующее толкование: в ионе фенолята отрицательный заряд неполностью локализован на атоме кислорода, а потому CO_2 может вступить в реакцию с этим ионом по следующим схемам:



Поскольку (А) обратимая реакция, а (Б) и (В) необратимы, карбоксилирование в ядро идет до конца. (В случае β -нафтолята натрия образование нафтилкарбоната и карбоксилирование в положение 1 обратимы; карбоксилирование в положение 3 идет до конца.) По этой теории различие в поведении β -нафтолятов калия и натрия обусловлено различным поляризующим действием ионов Na^+ и K^+ , приводящим к неодинаковому распределению электронной плотности в ядре.

Хюкель¹²⁷ считает, что реакция Кольбе идет через стадию образования металлоорганического соединения, которое вступает в реакцию с CO_2 ; при этом образуются *о*- и *п*-фенолкарбоновые кислоты и соответственно 1-, 3- и 6-карбоксипроизводные β -нафтола. Позднее Джильман¹²⁸ высказался в пользу промежуточного металлирования и привел некоторые экспериментальные доказательства. Например, β -нафтол вступает в реакцию с *п*-бутиллитием (в кипящей смеси бензола и эфира) с образованием соединения, которое при взаимодействии с твердым CO_2 дает 3-окси-2-нафтойную кислоту (но не 1,2-изомер) с выходом 7%; при этом регенерируется 62% β -нафтола:



Джилман считает, что металлизированный фенолят или нафтолят реагирует, как истинное металлоорганическое соединение. В этом случае необходимо выяснить, почему металл атакует, казалось бы, инертное положение 3 нафтолята натрия.

В последнее время Зейдель, Вольф и Краузе²⁶⁷ наблюдали влияние характера растворителя на реакцию Кольбе—Шмитта: акцепторы протона способствуют карбоксилированию, доноры протона почти останавливают реакцию. Растворители можно расположить в следующий ряд по их эффективности: диоксан > пиридин > дифениламин > толуол >> бутанол > фенол. В диоксане β-нафтолят вступает в реакцию с CO₂ даже при 20°C с образованием 2-окси-1-нафтойной кислоты; прибавление небольших количеств воды заметно уменьшает выход. Названные исследователи приходят к выводу, что натриевая соль β-нафтилугольного эфира не является промежуточным продуктом при реакции Кольбе, так как при карбоксилировании β-нафтолята в эфире соли β-нафтилугольного эфира и 2-окси-1-нафтойной кислоты образуются одновременно и, по-видимому, нет тенденции к превращению одной в другую. При нагревании в атмосфере азота выше 200°C не происходит превращения 2-окси-1-нафтойной кислоты в 3,2-изомер, поэтому они заключают, что CO₂ вступает в положение 3 непосредственно, а не путем перегруппировки. (Им удалось получить 4-бензил-3-окси-2-нафтойную кислоту непосредственным карбоксилированием 1-бензил-2-нафтола.)

Эксперименты с веществами, меченными изотопами, также показывают, что β-нафтилкарбонат не является промежуточным продуктом при образовании 2-окси-1-нафтойной кислоты²⁷⁴ и последняя не перегруппировывается²⁷⁵ в 3-окси-2-нафтойную кислоту*.

* По А. Н. Несмеянову и И. Ф. Луценко, в реакцию с углекислотой вступает неионизированный фенолят (нафтолят) металла. Карбоксильная группа вступает по месту повышенной электронной плотности, обусловленной гиперконъюгацией σ-связей. Усиление ионного характера связи металл-кислород приводит к повышению гиперконъюгационного эффекта с перемещением реакционного центра, в частности для фенолята калия, от орто- к пара-атому углерода относительно гидроксильной группы [ДАН СССР, 59, 707 (1948)].

Хейлс, Джонс и Линдси считают необоснованным принятое Шмиттом строение натрийфенилкарбоната C₆H₅OCOONa для продукта присоединения CO₂ к феноляту натрия при комнатной температуре. Шмитт пришел к этому выводу на том основании, что продукт присоединения диссоциирует в вакууме уже при 20°C, а при 80°C полностью теряет CO₂. Учитывая, что в ИК-спектре наличие фенильной группы слабо сказывается на частоте, характерной для карбонильной группы, и, принимая во внимание способность фенолята натрия к комплексообразованию с ацетоном и другими кислородсодержащими соединениями, авторы считают, что соединение Шмитта имеет строение комплекса C₆H₅ONa ← O=C=O [J. L. Hales, J. I. Jones, A. S. Lindsley, Soc., 3145, 1954; Chem. a. Ind., 49, 1954].—Прим. ред.

Реакцию Кольбе—Шмитта можно применить к различным замещенным нафтолам. Из 6-хлор-, 7-хлор- и 8-хлор- и из 8-бром-2-нафтолятов получены¹²⁹ соответствующие 3-карбоновые кислоты с т. пл., соответственно, 260, 278, 250 и 266°C. 6-Метокси-2-нафтол карбоксилируется в положение 3 (превращение на 55%) с образованием 3-окси-7-метокси-2-нафтойной кислоты¹³⁰. 3,7-Диокси-2-нафтойная кислота получена с выходом 35% из мононатриевой соли 2,6-диокси-нафталина¹³⁰. При действии CO₂ на соли 1,4-диокси-нафталина и щелочных металлов в автоклаве при 170°C получается 1,4-диокси-2-нафтойная кислота¹³¹. Наличие карбоксильной группы во втором кольце β-нафтола не препятствует карбоксилированию в положение 3; из 6,1-, 6,2- и 7,2-оксинафтойных кислот получены 6,1,7-, 6,2,7- и 3,2,6-нафтолдикарбоновые кислоты с т. пл., соответственно, 295, 331 и 350°C¹³². 4-Амино-2-нафтол превращается в 4-амино-2-окси-1-нафтойную кислоту (т. пл. 166—167°C, разл.) при обработке его натриевой соли углекислым газом в толуоле при температуре кипения или при нагревании сухой калиевой соли под давлением CO₂ 9 ат¹³³. Алкилпроизводные β-нафтола, замещенные во втором ядре, без труда превращаются в соответствующие производные 3-окси-2-нафтойной кислоты¹³⁴. При нагревании солей 2,7-диокси-нафталина и щелочных металлов с CO₂ под давлением при температуре выше 250°C в ядро вступают две карбоксильные группы и образуется 3,6-диокси-нафталин-2,7-дикарбоновая кислота¹³⁵.

Реакция Кольбе—Шмитта ограничивается почти исключительно получением оксикарбоновых кислот, однако в последнее время найдено, что при нагревании N-ацетил-α-нафтиламина с X₂CO₂ и CO₂ под давлением 20—25 ат при 185—190°C получаются с небольшим выходом¹³⁶ 1,2- и 1,4-аминонафтойные кислоты*.

В табл. 26 приведены данные, характеризующие условия производства оксикарбоновых кислот нафталинового ряда, а также некоторых других (получаемых карбоксилированием по Кольбе—Шмитту). Ниже рассмотрены индивидуальные оксинафтойные кислоты.

* Еще одна область применения метода Кольбе—Шмитта была описана Рихтером [Ber., 6, 876 (1873)], показавшим, что бензоат калия при нагревании с формиатом натрия образует изо- и терефталевые кислоты. В настоящее время одним из промышленных методов получения терефталевой кислоты является взаимодействие бензоата калия с двуокисью углерода при температуре выше 340°C, повышенном давлении и добавлении K₂CO₃ и KCl. Развитием той же работы является изомеризация калиевой соли нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты при 400°C в соль нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты.

Обзор работ по реакции Рихтера см. Angew. Chem., 70, № 1, 1 (1958) — Прим. ред.

2-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 157—159 °С) образуется при сплавлении 2-окси-1-нафталяльдегида с едким кали¹⁴³, а также при обработке 1-бромнафтил-2-метилового эфира бутиллитием в эфире при 20 °С, последующим прибавлением твердой CO_2 и гидролизом (выход 42,7%)¹⁴⁴. Впервые 2-окси-1-нафтойная кислота была получена в 1869 г. Шеффером¹⁴⁵ (с небольшим выходом) нагреванием β -нафтола и натрия в токе CO_2 при 130—140 °С, а в 1887 г. Шмитт и Буркард^{120, 146} получили ее обработкой β -нафтолята натрия углекислотой и нагреванием полученного натрий- β -нафтилкарбоната с CO_2 в автоклаве при 120—140 °С (о реакции Кольбе—Шмитта см. выше). Реакцию можно проводить в органических средах; например, β -нафтол и металлический натрий нагревают в толуоле¹⁴⁷, тетралине¹⁴⁸ или в окиси дифенила¹⁴⁸, а затем пропускают CO_2 при температуре кипения; или пропускают CO_2 в раствор β -нафтолята натрия в диалкилкетоне, например в $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ¹¹⁹. Техническая 2-окси-1-нафтойная кислота получена с выходом 69% нагреванием β -нафтола, K_2CO_3 и небольшого количества пемзы с CO_2 в автоклаве при температуре до 192 °С¹⁵⁰. В способе «И. Г.» (Левсркузен) применен нафтолят калия, а не натрия¹⁵¹:

β -Нафтол (350 кг) и раствор КОН (50%-ный; 276,2 кг) смешивают в автоклаве и высушивают в течение 12 ч, доводя остаточное давление в конце сушки до 20 мм при 175—180 °С. Массу охлаждают до 80 °С и вводят CO_2 , поддерживая температуру 115—120 °С. Через 10 ч, когда давление достигает 4,5 ат, массу нагревают снаружи паром (давление 3 ат) в течение 6 ч. Давление спускают через фильтр из ткани и, минуя стадию дистилляции, повторяют карбонизацию. Снова спускают давление, вычерпывают массу и промывают автоклав водой при 50—55 °С (водный раствор не следует нагревать выше 55 °С вследствие возможности декарбоксилирования). Продукт растворяют в промывной воде, нейтрализуют раствор по лакмусу для осаждения не вошедшего в реакцию β -нафтола, который отфильтровывают при 20 °С. Фильтрат подкисляют по конго серной кислотой при 55 °С и отфильтровывают при 18 °С 2-окси-1-нафтойную кислоту; осадок, промывают, центрифугируют и сушат в алюминиевой сушилке в течение двух дней (первый день при 40—45 °С, второй при 50 °С). Выход 78,5% от теоретического; выход в расчете на вошедший в реакцию β -нафтол — 87% от теоретического.

2-Окси-1-нафтойная кислота разлагается при температуре плавления на β -нафтол и CO_2 , а ее моноватриевая соль неустойчива в горячем растворе. О превращении натриевой соли в соль 3,2-изомера см. стр. 497—500. При действии азотистой кислоты 2-окси-1-нафтойная кислота превращается в 1-нитрозо-2-нафтол; декарбоксилирование происходит также при сочетании с диазотированным анилином в щелочной среде в положении 1. Водный раствор 2-окси-1-нафтойной кислоты дает темносинее окрашивание с FeCl_3 . Метилловый эфир имеет т. пл. 80 °С; этиловый эфир — т. пл. 55 °С; амид — т. пл. 186—188 °С; ани-

Таблица 26
Условия проведения реакции Кольбе—Шмитта

Исходный продукт	Катион фенolato ил другого елoлята	Температура, °С	Продолжительность, ч*	Число циклов	Продукт реакции	Выход, % от теоретического		Ссылки
						без учета регенерации и хода н. го соедине-ния	с учетом регенерации и хода н. го соедине-ния	
α -Нафтол	Na	135	4, 6, ?	3	1-Окси-2-нафтойная кислота	—	82—83	(См. стр. 507—508 (См. ниже)
β -Нафтол	K	130	6, 6	2	2-Окси-1-нафтойная кислота	78, 5	87	(См. стр. 517)
β -Нафтол	K	230—240	7, 8, 7, 2	4	6-Окси-2-нафтойная кислота	32, 7**	52, 4**	(См. стр. 509)
β -Нафтол	Na	260	9, 4, 4	3	3-Окси-2-нафтойная кислота	35, 6	72, 5	137
Фенол	Na { а) б)	150—160 180	36, 37?	2	Салициловая кислота	—	90—92	138
Фенол	Na	215—220	2—3, 2, 2?	3	п-Оксибензойная кислота	58	85	139, 140
2-Оксикарбазол	K	250—260	4, 6	2	2-Оксикарбазол-3-карбоновая кислота	66	89, 6	141
2-Оксибензофуран	Na	260—265	4, 4	2	2-Оксибензофуран-3-карбоновая кислота	—	84	142
5, 6, 7, 8-Тетрагидро-2-нафтол	Na	220—230	6, 6, 3	3	3-Окси-5, 6, 7, 8-тетрагидро-2-нафтойная кислота	39, 4	77, 4	

* Продолжительность проведения реакции под полным давлением CO_2 (4,5 атм во всех случаях).
 ** Продукт содержит 12% 2,3-изомера; о разделении см. стр. 517.

лид — т. пл. 172 °С; *o*-ацетильное производное — т. пл. 131,5 °С; 2-метокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 176 °С; 2-этокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 147 °С; 2-окси-1-нафтонитрил — т. пл. 157 °С.

2-Окси-1-карбоксинафталин-6-сульфохлорид получается по способу «И. Г.»¹⁵² из хорошо высушенной 2-окси-1-нафтойной кислоты (385 кг), которую загружают в хлорсульфоновую кислоту (1580 кг) при охлаждении до температуры ниже 30 °С и перемешивают при 30—35 °С в течение 10 ч. Реакционную массу выливают в смесь воды (1000 л) и льда (5000 кг), поддерживая температуру ниже 20 °С, фильтруют и отмывают от кислоты. Выход 82—84 %.

3-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 248—249 °С) получается из диазотированной 3-амино-1-нафтойной кислоты¹⁵³ выливанием диазораствора в кипящий раствор CuSO_4 или из 1-нафтиламин-3-сульфокислоты по реакции Зандмейера (стр. 104—105). Полученную 4-цианонафталин-2-сульфокислоту далее сплавляют с NaOH при 180—230 °С¹⁵⁴ или при 220—230 °С¹⁵⁵ или кипятят с раствором щелочи для омыления цианогруппы и образовавшуюся нафталин-2-сульфо-4-карбоновую кислоту сплавляют с KOH при 260—280 °С¹⁵⁶. Нитрил (т. пл. 138 °С, ацетильное производное — т. пл. 84 °С) может быть получен нагреванием 1-нитрозо-2-нафтола с раствором KCN при 80—90 °С, подкислением, диазотированием полученного 1-амино-2-окси-4-нафтонитрила и нагреванием диазоксида в этиловом спирте с обратным холодильником¹⁹¹.

3-Окси-1-нафтойная кислота сочетается с диазотированными аминами в положение 4; бромруется в среде CH_3COOH в положение 4; с FeCl_3 дает красновато-коричневое окрашивание. Метилловый эфир имеет т. пл. 92 °С; амид — т. пл. 220 °С (разл.); анилид — т. пл. 113 °С; нитрил — т. пл. 138 °С; *O*-ацетильное производное — т. пл. 170 °С; *O*-бензоильное производное — т. пл. 222—223 °С; 3-метокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 159 °С.

4-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 188—189 °С, разл.) получается из 4-окси-1-нафталальдегида сплавлением с KOH при 250 °С (выход более 50 %)¹⁵⁷ или окислением в растворе NaOH окисью серебра (выход 23 %)¹⁵⁸; из 4-ацетил-1-нафтола окислением гипобромитом натрия в щелочном растворе при комнатной температуре (24 ч)¹⁵⁹; из *N*-ацетил-1-нафтиламина нагреванием с K_2CO_3 и CO_2 при 185—195 °С (20—25 ат), диазотированием полученной 4-амино-1-нафтойной кислоты и кипячением раствора диазосоединения (выход небольшой)¹⁶⁰; из 4-бром-1-метоксинафталина обработкой бутиллитием в эфире, карбоксилированием продукта реакции твердым CO_2 и последующим гид-

ролизом¹⁴⁴; из α -нафтола нагреванием с CCl_4 и NaOH в водном метиловом спирте в присутствии порошкообразной меди и гидролизом полученного метилового эфира раствором едкого натра¹⁶⁰; из 4-цианонафталин-1-сульфокислоты (полученной из 1-нафтиламин-4-сульфокислоты) или из 4-сульфо-1-нафтойной кислоты сплавлением с KOH при 200 °С¹⁶¹.

При нагревании 4-окси-1-нафтойной кислоты выше температуры плавления или при продолжительном кипячении с водой образуется α -нафтол. Бромирование, нитрозирование и азосочетание протекают с декарбоксилированием и образованием 4-замещенного α -нафтола. Нитрование в CH_3COOH и сульфирование при комнатной температуре приводят к образованию 3-нитро- и, соответственно, 3-сульфо-4-окси-1-нафтойных кислот. 4-Метокси-1-нафтойная кислота имеет т. пл. 241,8—242,8 °С; 4-этокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 217 °С; анилид — т. пл. 145 °С; нитрил — т. пл. 176,5 °С.

5-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 236 °С) легче всего получается из 1-нафтиламин-5-сульфокислоты по следующему способу «И. Г.»¹⁶²:

1-Нафтиламин-5-сульфокислоту (33,5 кг в расчете на 100%-ную) растворяют без нагревания в смеси воды (225 л) и раствора NH_3 (25%-ного; 17,1 кг) и прибавляют NaNO_2 (12 кг). Соляную кислоту (техническая концентрированная; 400 кг) приливают под поверхность жидкости и прибавляют лед (приблизительно 20 кг), поддерживая температуру около 25 °С. После перемешивания в продолжение двух часов отфильтровывают диазосоединение, промывают осадок соляной кислотой (плотность 1,20 г/см³; 7,5 л) и загружают его при 10 °С в раствор купроцианида натрия $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, приготовленный из однохлористой меди (см стр. 523; 10,6 кг Cu), цианистого калия (19,2 кг в расчете на 100%-ный) и бикарбоната натрия (9,4 кг). Поддерживают температуру 10 °С, прибавляя лед. Затем приливают раствор NaOH (плотность 1,297 г/см³, 9 кг) и раствор тетрасульфида натрия (40 л), нагревают при 60 °С в течение 3 ч и фильтруют горячим. Осадок меди экстрагируют горячей водой. Фильтрат охлаждают, высаливают NaCl и отфильтровывают натриевую соль 5-цианонафталин-1-сульфокислоты; выход 71% от теоретического.

Отфильтрованную пасту (7,6 кг), KOH (13,0 кг) и воду (15,0 л) нагревают при 245 °С/28 ат в течение 4 ч в автоклаве с мешалкой; выход 5-окси-1-нафтойной кислоты 90%, т. пл. 233—235 °С. (Продукт можно выделить из плава разбавлением водой и подкислением, но на заводе фирмы «И. Г.» раствор применяли непосредственно для сочетания с диазотированным *p*-толуидином (стр. 524).

5-Окси-1-нафтойная кислота сочетается с диазотированным *p*-толуидином в положение 8 (см. 5-метоксинафтостирил, стр. 524). Метилловый эфир имеет т. пл. 131 °С; этиловый эфир — т. пл. 73 °С; 5-метокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 228 °С; ацетильное производное — т. пл. 206 °С; бензоильное производное — т. пл. 241 °С.

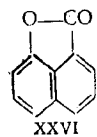
6-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 213°C) получена с очень низким выходом нагреванием фенола и фуранкарбоновой кислоты с AlCl_3 при 60—70°C¹⁶³. Лучшее всего ее получать из 1-нафтиламин-6-сульфокислоты по реакции Зандмейера (стр. 104—105) с последующим гидролизом образовавшейся 5-цианонафталин-2-сульфокислоты кипящим 10%-ным раствором KOH и сплавлением полученной 6-сульфо-1-нафтойной кислоты с KOH при 260—280°C¹⁵⁶. Метилловый эфир имеет т. пл. 113°C; этиловый эфир — т. пл. 105—107°C; 6-метокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 182,5°C (206°C); ацетильное производное — т. пл. 210°C.

7-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 256—257°C) получается из β -нафтола нагреванием с фталевым ангидридом в присутствии AlCl_3 или H_3BO_3 (в концентрированной H_2SO_4) и сплавлением полученного 1,8-фталонил-2-нафтола с NaOH при 240—280°C¹⁶⁴; из аценафтена сульфированием серной кислотой при 100°C¹⁶⁵; окислением полученного продукта хромовым ангидридом в CH_3COOH в аценафтенхинон-3-сульфокислоту и 2-сульфонафталевую кислоту¹⁶⁶ и сплавлением последней с KOH при 240—250°C¹⁶⁷; из 8-амино-2-нафтола по реакции Зандмейера (стр. 104—105) с последующим гидролизом полученного 8-циан-2-нафтола (т. пл. 196°C) 50%-ным KOH ¹⁶⁸.

7-Окси-1-нафтойная кислота сочетается с диазотированным анилином в содово-щелочной среде в положение 8; при нагревании с NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ при 200—210°C превращается в 7-амино-1-нафтойную кислоту. Метилловый эфир имеет т. пл. 126°C; 7-метокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 170°C; ацетильное производное — т. пл. 222—223°C; бензоильное производное — т. пл. 197°C; анилид — т. пл. 210°C.

8-Окси-1-нафтойная кислота (т. пл. 169°C) получается из нафтолактона (см. ниже) гидролизом кипящим разбавленным раствором едкого кали¹⁶⁹ или из 8-цианонафталин-1-сульфокислоты (стр. 522—523) нагреванием с 60%-ной H_2SO_4 при 70°C и сплавлением полученного ангидрида 8-сульфо-1-нафтойной кислоты (т. пл. 152—153°C) с щелочью при 220—230°C¹⁷⁰. Сочетается с диазотированным анилином в положение 5.

Нафтолактон (XXVI) (т. пл. 108°C) получен с выходом 47% кипячением 8-бром-1-нафтойной кислоты с раствором едкого натра в присутствии медной бронзы с последующим подкислением и нагреванием при 100°C¹⁷¹. Лучше получать его из 8-амино-1-нафтойной кислоты диазотированием и нагреванием диазосоединения с разбавленной серной кислотой¹⁶⁹. При осторожном нагревании с бромом в CS_2 в присутствии йода нафтолактон превращается в лактон 5-бром-8-окси-1-нафтойной



кислоты (т. пл. 192°C), а при нагревании с концентрированной азотной кислотой образуется соответствующее 5-нитросоединение (т. пл. 248°C).

8-Метокси-1-нафтойная кислота имеет т. пл. 163°C; 8-этокси-1-нафтойная кислота — т. пл. 210—211°C.

1-Окси-2-нафтойная кислота (т. пл. 200°C) слабо растворима в воде (0,058% при 17°C; 0,55% при 100°C), легко растворима в этиловом спирте, эфире и бензоле. Она образуется с небольшим выходом при обработке δ -хлор- α -бензоил- γ -валеролактона хлористым алюминием¹⁷² в бензоле*. Получена также из лактона 1-оксинафтил-2-глиоксиловой кислоты гидролизом при нагревании с водой¹⁷³; из 1-нитро-2-нафтиламина через 1-нитро-2-нафтонитрил, который кипятят с баритовой водой в течение нескольких часов¹⁷⁴; из 1-амино-2-нафтойной кислоты кислотным гидролизом диазосоединения¹³⁶.

В промышленном масштабе 1-окси-2-нафтойную кислоту получают из α -нафтола по реакции Кольбе—Шмитта (стр. 496). α -Нафтол можно обрабатывать металлическим натрием в толуоле и пропускать CO_2 в полученную смесь (выход количественный)¹⁷⁵; по другому способу α -нафтол и раствор едкого натра смешивают с диалкилкетон, например с $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, отгоняют воду, после чего в раствор пропускают CO_2 при 100°C в течение 6 ч¹⁷⁶. По классическому способу, запатентованному Шмиттом и Буркардом¹⁴⁶ в 1884 г., сухой α -нафтолят щелочного металла обрабатывают CO_2 в автоклаве при 120—140°C. С нафтолятом калия реакция проводилась при 200°C под давлением 27 ат (выход 64%)¹⁵⁰; по способу «И. Г.» (Лeverкузен) применяется нафтолят натрия¹⁷⁷.

α -Нафтол (сорт экстра, 400 кг) смешивают в автоклаве с 50%-ным раствором NaOH (112,8 кг, считая на 100%-ный). Полученный нафтолят высушивают сначала при атмосферном давлении, а под конец в вакууме при 185°C (15—16 ч). Углекислоту начинают вводить при 110°C, дают температуру повыситься до 118—120°C и поддерживают ее на этом уровне путем внешнего охлаждения. По истечении 12 ч давление достигает максимальной величины (4,5 ат) и температуру повышают до 135°C. Через 4 ч давление спускают, после чего вторично вводят CO_2 . Еще через 6 ч снова спускают давление и повторяют карбоксилирование. Продукт реакции растворяют в горячей воде, нейтрализуют раствор серной кислотой и отфильтровывают не вошедший в реакцию α -нафтол. Фильтрат кипятят с углем и небольшим количеством сульфата натрия, фильтруют и подкисляют при 75°C серной кислотой в присутствии небольшого количества бисульфита

* Реакция протекает через стадии образования δ -фенил- γ -хлор- α -бензоил-валериановой кислоты, а затем 4-бензилтетралон-2-карбоновой кислоты. Последняя, отщепляя под действием AlCl_3 элементы толуола, образует 1-нафтол-2-карбоновую кислоту.—Прим. ред.

и гидросульфита. Продукт отфильтровывают при 18°C и сушат при 80°C в алюминиевой сушилке. Выход 82–83%; т. пл. 198–200°C.

1-Окси-2-нафтойная кислота сочетается с диазотированными аминами в положение 4; при сочетании с двумя молекулами диазотированного анилина образуется 2,4-бис-бензолазо-1-нафтол с элиминированием карбоксильной группы. При сульфировании олеумом получается 4-сульфо-, а затем 4,7-дисульфокислота, а при нитрозировании элиминируется карбоксильная группа и образуется 2-нитрозо-1-нафтол.

Хлорирование и бромирование в CH_3COOH идут в положение 4.

1-Окси-2-нафтонитрил (т. пл. 179°C) можно получить нагреванием оксима 1-окси-2-нафталальдегида с KCN в водном этиловом спирте с обратным холодильником (выход 58%)¹⁷⁵.

Метиловый эфир 1-окси-2-нафтойной кислоты имеет т. пл. 78°C; этиловый эфир — т. пл. 49°C; хлорангидрид — т. пл. 86°C; анирид — т. пл. 156°C; получены также различные замещенные анириды.

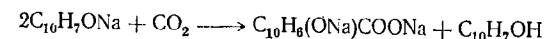
3-Окси-2-нафтойная кислота, β -оксинафтойная кислота (светло-желтые кристаллы, т. пл. 222–223°C), значительно превосходит по своему значению остальные оксинафтойные кислоты, так как она применяется в производстве большого числа продуктов для холодного крашения (азоидных красителей, см. стр. 512). Она трудно растворима в горячей воде (0,104% при 25°C), легко растворяется в спирте и эфире, растворима в бензоле и хлороформе.

Щелочные растворы обладают зеленой флуоресценцией. С раствором FeCl_3 дает синее окрашивание; при нагревании с хлороформом и NaOH появляется сине-зеленое окрашивание, переходящее в зеленое.

3-Окси-2-нафтойную кислоту получают по реакции Кольбе—Шмита (стр. 496) с различными изменениями. При более низких температурах (130°C) получается 2-окси-1-нафтойная кислота (стр. 497), но при температуре выше 200°C она исчезает и образуется 2,3-изомер. При получении 3-окси-2-нафтойной кислоты можно исходить из β -нафтола или из соли 2-окси-1-нафтойной кислоты и щелочного металла. Так, сухую натриевую соль нагревают до 200–250°C и насыщают CO_2 под давлением¹⁷⁶; или динатриевую соль нагревают с β -нафтолом выше 180°C²⁷³ или без β -нафтола в отсутствие воздуха при 220–360°C (почти количественный выход) или загружают β -нафтол (72 части) и гидрид натрия (12,4 части) во вращающийся автоклав, заполненный шарами или цилиндрами, и размалывают в атмосфере азота 1 ч при 120°C, а затем 1 ч при 150°C; азот

вытесняют углекислотой (5 ат) и нагревают смесь при 230–250°C в течение 8 ч (выход 42% на загруженный β -нафтол)²⁶⁸. Из ряда применявшихся органических растворителей лучшим оказался диоксан²⁷⁶. Так, при получении β -нафтолята натрия в этом растворителе, последующей отгонке образовавшейся воды и карбоксилации при 250°C получена 3-окси-2-нафтойная кислота с выходом 80%²⁷⁷.

В обычном процессе регенерируется около половины β -нафтола; общее уравнение реакции:



Часть израсходованного β -нафтола превращается в динафтиловый эфир и смолы, так что обычно получаемые выходы значительно ниже теоретически возможного (50%). На заводе фирмы «И. Г.» в Оффенбахе загружали на каждую операцию 3000 кг β -нафтола; из них 1527 кг регенерировались для повторного использования. Выход 3-окси-2-нафтойной кислоты составлял 1392 кг, что соответствует 35,6% от теоретического на загруженный β -нафтол или 72,5% на β -нафтол, вошедший в реакцию. Расход NaOH 100,9% от теоретического, расход углекислоты 182,6%. Очень важно полностью исключить доступ воздуха и тщательно высушить β -нафтолят натрия. Аппарат для карбонизации снабжен мощной мешалкой с пятью лопастями, между которыми установлены неподвижные пластины, так что содержимое аппарата подвергается энергичному режущему действию. Нагрев паром (31–32 ат) осуществляется с помощью змеевика, расположенного снаружи. Ниже описан способ, применявшийся фирмой «И. Г.»¹⁷⁹:

В аппарат для карбонизации загружают нагретый до 100°C раствор едкого натра (50%-ный; 840 кг), затем расплавленный β -нафтол (3000 кг); при этом температура повышается до 135–140°C. Аппарат закрывают, нагревают содержимое до 182°C (давление 3–3,5 ат), после чего давление медленно спускают в течение 5–6 ч, принимая меры против вспенивания. При этом температура понижается до 172°C, несмотря на непрерывное нагревание. Высушивание продолжают при нагревании и удалении пара вакуум-насосом с такой скоростью, чтобы в течение примерно 6 ч температура повысилась до 195°C, а давление понизилось до 40 мм. Последние следы влаги удаляют при 220–230°C и давлении 15 мм. Продукт должен быть высушен весьма тщательно (общая продолжительность сушки 24 ч). На этой стадии аппарат почти заполнен тонким белым порошком. Углекислоту вводят с такой скоростью, чтобы в течение 2 ч давление поднялось до 4,5 ат, и поддерживают его на этом уровне в течение 8–10 ч; температура достигает 260°C. Давление спускают через железные ловушки, снабженные джутовыми фильтрами, и отгоняют свободный β -нафтол (около 800 кг) при температуре до 230°C и давлении 15 мм в продолжение 7 ч.

Второй раз вводят CO_2 , как при первой карбонизации, и поддерживают давление 4,5 ат до тех пор, пока скорость поглощения не станет незначи-

тельной. Конечная температура 250—255 °С, продолжительность карбонизации 4 ч. Затем отгоняют β-нафтол (310 кг), как раньше (3—4 ч). Третью карбонизацию и отгонку β-нафтола (150 кг) проводят таким же образом; конечная температура 220 °С. Общее количество регенерированного нафтола составляет 1260 кг, или 42% от загруженного.

Остановив мешалку, аппарат для карбонизации наполняют водой, смесь нагревают глухим и острым паром и снова включают мешалку. При 145 °С и давлении 2,1 ат реакцию массу передавливают в аппарат для растворения технического продукта, вторично выщелачивают остаток массы, после чего аппарат для карбонизации остается совершенно чистым.

Раствор технической 3-окси-2-нафтойной кислоты, полученный из полутора загрузок, спускают в стальной аппарат емкостью 50 000 л и разбавляют до плотности 1,045—1,052 г/см³ при 56 °С. Нейтрализуют соляной кислотой (плотность 1,162 г/см³; приблизительно 2400 кг) для осаждения β-нафтола, доводят объем до 40 000 л и охлаждают (рН должен быть 6,8 и отфильтрованная проба должна оставаться прозрачной при разбавлении). Отделенный фильтрованием осадок β-нафтола промывают и продавливают фильтрпрессом воздухом. (Смолистые побочные продукты остаются в аппарате для нейтрализации; их расплавляют и удаляют.)

Отфильтрованный раствор 3-окси-2-нафтойной кислоты подкисляют по конго соляной кислотой (плотность 1,162 г/см³; 1700 кг) при 80 °С в футерованных чанах. Суспензию охлаждают до 50 °С и дают тяжелому зернистому продукту осесть. Примерно 2/3 жидкости сливают в канализацию, а оставшуюся суспензию центрифугируют. Продукт (влажность 13—15%) сушат в тарельчатой сушилке, обогреваемой паром (2—3 ат) и снабженной вращающимися режущими пластинами и вальцами.

β-Нафтол с фильтрпресса сушат в аппарате для обезвоживания при 145 °С и очищают перегонкой при 230 °С и остаточном давлении 15 мм. Получается 270 кг β-нафтола на одну операцию карбонизации. Регенерированный β-нафтол соединяют с β-нафтолом, отогнанным непосредственно при карбонизации. Полученный продукт не отличается по качеству от исходного β-нафтола.

Полученная таким способом 3-окси-2-нафтойная кислота представляет собой желтоватый мелкокристаллический продукт (т. пл. 219—220 °С), содержащий 1,2% β-нафтола (определено растворением в разбавленном NaOH, осаждением сульфатом аммония, экстракцией эфиром и титрованием иодом); общее содержание кислоты и нафтола, определяемое методом сочетания, равно 96% (определено титрованием п-диазотолуолом в присутствии соды при 30 °С); растворимость в хлорбензоле при 20 °С составляет 9—10% (растворимость чистого вещества 5,9%).

Химики концерна «И. Г.» считали, что если ограничиться одной карбонизацией и перегонкой, то выход 3-окси-2-нафтойной кислоты не уменьшается, но увеличиваются смолообразование и потери β-нафтола.

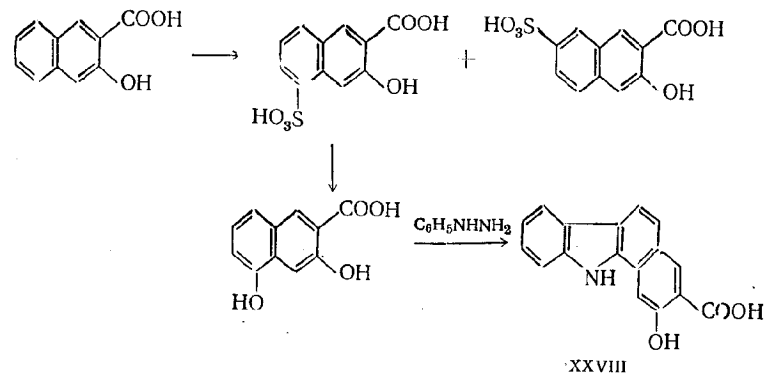
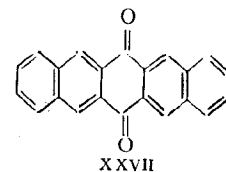
Более чистую 3-окси-2-нафтойную кислоту (проявитель ON) получали растворением центрифугированной пасты в воде с добавлением соды, обработкой углем, прибавлением к фильтрату гидросульфита натрия и осаждением 20%-ной соляной кислотой; продукт центрифугировали и сушили в тарельчатой сушилке (выход 96%)¹⁸⁰. Проявитель ONL, состоящий из 3-окси-2-нафтойной кислоты (40%), тринатрийфосфата (25,6%), сульфата натрия (17,2%) и декстрина (17,2%), растворяется в воде без прибавления щелочи¹⁸⁰. По данным патента²⁷², при оса-

жении 3-окси-2-нафтойной кислоты из раствора ее натриевой соли уксусной кислотой при 90 °С получают крупные кристаллы.

Реакции 3-окси-2-нафтойной кислоты.

При сухой перегонке 3-окси-2-нафтойная кислота превращается в дибензоксантон (XXVII) (т. пл. 241 °С). Окисление перманганатом в щелочной среде приводит к образованию о-карбоксифенилглиоксиловой кислоты, а затем фталевой кислоты; при бромировании двумя атомами брома в присутствии SO₃ (окислитель) образуется 4,7-дибром-3-окси-2-нафтойная кислота¹⁸¹. 7-Хлор-3-окси-2-нафтойную кислоту (т. пл. 260 °С) можно получить хлорированием 4-диазо-3-окси-2-нафтойной кислоты в присутствии иода с последующим элиминированием диазогруппы обработкой закисью меди в этиловом спирте¹⁸² или же нитрованием 4-диазо-3-окси-2-нафтойной кислоты с последующим восстановлением и проведением реакции Зандмейера¹⁸². Нитрование 3-этоксид-2-нафтойной кислоты идет в положение 4; нитропродукт плавится при 155—156 °С¹⁸³. При сульфировании свободной кислоты концентрированной H₂SO₄ при 30 °С образуются 5- и 7-сульфопроизводные; последнее соединение является главным продуктом сульфирования при более высокой температуре. 4-Сульфопроизводное получается при нагревании 3-окси-2-нафтойной кислоты с раствором Na₂SO₃ и MnO₂¹⁸⁴. Обработка олеумом при 100 °С приводит к образованию 5,7-дисульфопроизводного (выход 87,5%)¹⁸⁵.

5-Сульфо-3-окси-2-нафтойную кислоту получали на заводе фирмы «И. Г.» как промежуточный продукт в производстве 2-оксисбензокарбазол-3-карбоновой кислоты (XXVIII)¹⁸⁶.



3-Окси-2-нафтойную кислоту (1200 кг) сульфатируют серной кислотой (98%-ной; 3690 кг) при 30°C (48 ч), смесь 5- и 7-сульфопроизводных выделяют из разбавленной сульфомассы хлористым калием. Калиевые соли перемешивают с водой при 35—40°C, причем растворяется только 5-сульфокислота, которую выделяют из фильтрата высаливанием хлористым калием при 50—55°C. Выходы 5- и 7-сульфопроизводных составляют, соответственно, 63—64% и 17—18%. 5-Сульфо-3-окси-2-нафтойную кислоту сплавляют со смесью NaOH—KOH при 260°C, получая с выходом 88—89% 3,5-диокси-2-нафтойную кислоту. Бисульфитное соединение этой кислоты конденсируют с фенилгидразином при 85°C (3 ч), затем подкисляют серной кислотой и нагревают при 98°C в течение 10 ч. Выход 2-оксibenзокарбазол-3-карбоновой кислоты 63,5% (с учетом регенерированной диоксинафтойной кислоты).

Производные 3-окси-2-нафтойной кислоты. Метилловый эфир имеет т. пл. 75°C, этиловый эфир — т. пл. 85°C; хлорангидрид (т. пл. 99°C) получается при умеренном нагревании кислоты с тионилхлоридом в петролейном эфире, выкипающем в пределах 80—100°C в присутствии небольшого количества угля (выход 82,8%)¹⁷⁹; амид имеет т. пл. 217°C; ацетильное производное — т. пл. 186°C; 178°C; бензоильное производное — т. пл. 208—209°C; 3-метокси-2-нафтойная кислота — т. пл. 135—136°C; 3-этокси-2-нафтойная кислота — т. пл. 124°C (разл.); об анилиде (нафтол AS) и других ариламидах см. ниже.

Продукты для холодного крашения (азоидные красители); «нафтолы». Ввиду того, что 3-окси-2-нафтойная кислота применяется почти исключительно для получения нафтолов типа AS (продуктов для холодного крашения) последние рассматривают в данной главе.

Так называемое «холодное крашение» с помощью азоидных красителей было введено в практику фирмой Read Holliday в 1880 г.¹⁸⁷ При погружении хлопка или хлопчатобумажной ткани сначала в раствор нафтолята натрия, а затем, после легкого отжима и высушивания, в раствор диазотированного амина образуется непосредственно на волокне нерастворимый в воде краситель; окраска отличается высокой прочностью к стирке. Наиболее важным из полученных красителей был паракрасный (*p*-нитроанилин → β-нафтол). Недостатком крашения с применением β-нафтола является малая субстантивность β-нафтолята по отношению к хлопку и ограниченность цветовой гаммы получаемых красителей.

В 1912 г. фирма Griesheim-Elektron A.-G. применила в качестве азосоставляющей нафтол AS, представляющий собой анилид 3-окси-2-нафтойной кислоты. Позднее были выпущены на рынок другие «нафтолы», но не все они являются ариламидами 3-окси-2-нафтойной кислоты.

«Нафтолы» можно разделить на 3 группы:

1. Ариламиды 3-окси-2-нафтойной кислоты; применяются главным образом для получения красных, а также фиолетовых и синих окрасок.
2. Ариламиды других *o*-оксикарбоновых кислот; например, ариламиды 3-оксianтрацен-2-карбоновой кислоты — для зеленых, 2-оксикарбазол-3-карбоновой и 2-оксидибензофуран-3-карбоновой кислот — для коричневых и 3-оксibenзокарбазол-2-карбоновой кислоты — для черных окрасок.
3. Ариламины ацетоуксусной кислоты (например, ацетоацетанилид); в реакцию сочетания вступает активная метиленовая группа с образованием соединений типа $RNHCOCII(N=NR')COCH_3$, окрашенных в желтые цвета.

Из соединений нафталинового ряда приобрели значение в качестве продуктов для холодного крашения только производные 3-окси-2-нафтойной кислоты; они и составляют основную массу «нафтолов», применяющихся в настоящее время. Нафтол AS до сих пор остается важнейшим из всех «нафтолов».

«Нафтолы» — производные 3-окси-2-нафтойной кислоты обладают большими преимуществами по сравнению с β-нафтолом; полученные из них красители отличаются более высокой прочностью к стирке, трению и свету. Щелочные растворы ариламидов оксинафтойной кислоты обладают коллоидными свойствами, благодаря чему значительно повышается их субстантивность по отношению к хлопку и льну. Соединения бензоильного ряда обладают недостаточной субстантивностью, а у производных антрацена и карбазола, упомянутых выше, субстантивность больше, чем у производных 3-окси-2-нафтойной кислоты. Некоторые азоидные красители выдерживают сравнение с кубовыми антрахиноновыми красителями по всем видам прочности. Однако если в молекуле нафтола AS в остатке анилина замещены положения 2 и 6, субстантивность теряется, по-видимому, в результате нарушения плоскостного строения молекулы²⁷¹.

В комбинации с «нафтолами» применяют диазотированные амины, не содержащие групп, способствующих растворимости. К ним относятся производные анилина, толуидина и анизидина, содержащие Cl и группы —NO₂, —CN, —CF₃, —NHAg и —NHCOAg.

В продаже имеется около 50 аминов (прочных оснований) для холодного крашения. Большинство из них выпускается также в виде соответствующих стойких диазосолей (прочные соли). Ариламиды 3-окси-2-нафтойной кислоты сочетаются с диазосоединениями в положение 4.

В табл. 27 приведены строение, температуры плавления и даты выпуска фирмой «И. Г.» «нафтолов» — производных 3-окси-2-нафтойной кислоты, а также наименования соответствующих продуктов фирм I. C. I. и Цiba.

Таблица 27

Нафтолы—производные 3-окси-2-нафтойной кислоты¹⁸⁸

Нафтол («И. Г.»)	Дата выпуска концерном «И. Г.»	Брен- тол (I.C.I)	Нафтол (Циба)	Т. пл. (°C)	Строение ($R = \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{CO-} \\ \text{OH} \end{array}$)
AS	1912	AS	RF	243—244	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_5$
AS.BS	1912	NM	RM	246—247	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
AS.E	1920	BB	RC	258—259	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
AS.BO	1921	AN	RN	223	$R-NH-\text{C}_{10}\text{H}_7$
AS.RL	1922	PA	RBL	230	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
AS.SW	1923	BN	RA	243—244	$R-NH-\text{C}_{10}\text{H}_7$
AS.BG	1925	FO	RDM	180—181	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{CO})(\text{OCH}_3)$
AS.BR	1925	DA	—	348	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{CO})(\text{OCH}_3)-\text{NH-R}$
AS.D	1925	OT	RDT	196—197	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Продолжение табл. 27

Нафтол («И. Г.»)	Дата выпуска концерном «И. Г.»	Брен- тол (I.C.I)	Нафтол (Циба)	Т. пл. (°C)	Строение ($R = \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{CO-} \\ \text{OH} \end{array}$)
AS.TR	1925	CT	RCT	245	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{C})(\text{Cl})$
AS.OL	1927	FR	RK	167—168	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_3\text{CO}$
AS.LT	1930	MA	—	196—197	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{C})(\text{OCH}_3)$
AS.ITR	1932	—	—	193—194	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{CO})(\text{OCH}_3)(\text{Cl})$
AS.LC	1935	—	—	188—189	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{CO})(\text{Cl})(\text{OCH}_3)$
AS.BM	1937	—	—	327	$R-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_3\text{C})(\text{CH}_3)-\text{NH-R}$
AS.S	1938	—	—	207—211	$R-NH-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{H}_3\text{CO})$ (90%) и $R-NH-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{H}_3\text{CO})$ (10%)

На заводе фирмы «И. Г.» в Оффенбахе «нафтолы» получали взаимодействием 3-окси-2-нафтойной кислоты с соответствующими аминами в толуоле в присутствии треххлористого фосфора.

В производстве Нафтолов AS·BO, AS·D, AS·LT, AS·TR и AS·S применялась натриевая соль 3-окси-2-нафтойной кислоты, которую получали непосредственно перед употреблением путем прибавления раствора NaOH к раствору 3-окси-2-нафтойной кислоты в толуоле с последующей отгонкой воды. В производстве Нафтолов AS и AS·S применяли мочевины для предупреждения осмоления¹⁹⁹.

Ниже приводится применявшийся на заводе фирмы «И. Г.» в Оффенбахе способ получения Нафтола AS¹⁹⁰:

В эмалированный аппарат емкостью 6000 л загружают 3-окси-2-нафтойную кислоту (96,5%-ную; 600 кг в расчете на 100%), толуол (3600 кг), анилин (300 кг) и опалоген А (мочевина) (30 кг). Аппарат закрывают, нагревают содержимое до 75°C и в течение 2 ч приливают PCl_3 (194 кг) при 75—85°C; (сначала массу приходится охлаждать, а в конце прибавления PCl_3 выделяется HCl и для поддержания температуры необходимо нагревание). Через 1,5—2 ч смесь нагревают до кипения и кипятят с обратным холодильником в продолжение 8 ч (температура повышается от 107 до 111°C). Реакционную массу выливают при 90—100°C в профильтрованный раствор соды (180 кг в 1600 л воды) и отгоняют толуол с паром. Водную суспензию (5000 л) фильтруют через фильтрпресс. Осадок промывают водой, нагретой до 70—80°C, сушат в тарельчатой сушилке с добавлением «некаля В экстра» ($3 \times 1,5$ кг) и соды ($3 \times 1,5$ кг) и размалывают. Выход 93,4% от теоретического; содержание чистого вещества 97%.

4-Окси-2-нафтойная кислота (т. пл. 225—226°C). По-видимому, ее лучше всего получать из 5-сульфо-2-нафтойной кислоты, приготовленной из β -нафтойной кислоты сульфированием 20%-ным олеумом при 10—20°C или из 2-нафтиламин-5-сульфокислоты по реакции Зандмейера с последующим гидролизом. 5-Сульф-2-нафтойную кислоту нитруют в положение 4, восстанавливают $\text{Fe}-\text{CH}_3\text{COOH}$ и обрабатывают продукт 10%-ной H_2SO_4 под давлением; в этих условиях аминокгруппа превращается в оксигруппу при 175°C и давлении 6—7 ат (6 ч), а сульфогруппа элиминируется при 200°C и давлении 14—15 ат (6 ч) (выход почти количественный)¹⁹². 4-Окси-2-нафтойная кислота получена также из 4-нитро-3-амино-2-нафтойной кислоты обработкой сульфата диазония станнитом натрия (ср. стр. 87, 98—99)¹⁹³ и из 4-галоид-3-амино-2-нафтойной кислоты обработкой диазосоединения щелочью и восстановлением полученной 3-диазо-4-окси-2-нафтойной кислоты концентрированным раствором сернистого натрия при 60—70°C⁹⁴. 4-Метокси-2-нафтойная кислота имеет т. пл. 202,5°C; ацетильное производное 4-окси-2-нафтойной кислоты — т. пл. 99,5°C.

5-Окси-2-нафтойная кислота (т. пл. 215—216°C) получается с хорошим выходом сплавлением 5-сульфо-2-нафтойной кислоты с KOH при 260—280°C (выход 90%)^{195, 196} или с NaOH при 245—255°C¹⁹². Она получена из 5-амино-2-нафтонитрила гидролизом 10%-ной серной кислотой при 225°C (выход 67%)¹⁹¹; из 5-метокси-2-нафтиламина по реакции Зандмейера, с последующим гидролизом цианогруппы раствором NaOH в метилцеллозолье ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) и обработкой полученной 5-метокси-2-нафтойной кислоты (т. пл. 215°C), хлоргидратом пиридина при 200°C¹⁹⁸; из производных 1,2-бенз- и 1,2,5,6-дибензантрахинонов сплавлением со щелочами, например сплавлением 1,2-бензантрахинон-4'-сульфокислоты с KOH при 210—230°C¹⁹⁹. Этиловый эфир 5-окси-2-нафтойной кислоты имеет т. пл. 151°C; ацетильное производное — т. пл. 216°C; анилид — т. пл. 163—164°C.

7-Сульф-5-окси-2-нафтойная кислота может быть получена из 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты по реакции Зандмейера, гидролизом нитрила кипячением с раствором H_2SO_4 при 125—130°C с обратным холодильником (6 ч) и сплавлением 5,7-дисульф-2-нафтойной кислоты с KOH при 185—188°C (2 ч)²⁰⁰.

6-Окси-2-нафтойная кислота (т. пл. 245—248°C) получается наряду с 3,2-изомером при нагревании сухого β -нафтолята калия с CO_2 под давлением при 170—230°C²⁰¹ (см. стр. 497). Выходы продуктов зависят от ряда факторов, в частности от давления и температуры реакции. Исследованиями²⁰², проведенными фирмой «И. Г.» в Оффенбахе в 1948 г., установлено, что при повышении давления с 4,5 до 20 ат общий выход 3,2- и 6,2-изомеров повышается (83,7% против 75,1% от теоретического в расчете на вошедший в реакцию β -нафтол), но отношение второго изомера к первому уменьшается с 6,8:1 до 0,16:1. Ниже приводится лабораторная пропись синтеза Кольбе-Шмитта и последующего разделения изомеров, дающая удовлетворительные результаты:

β -Нафтол (3000 г), KOH (99%-ный; 1188 г, считая на 100%-ный; количество, эквивалентное 101,8% от теоретического), воду (200 мл) и сольвент-нафту (1 л) смешивают в автоклаве и высушивают нафтолят калия сначала при 185°C, а потом при 215°C в вакууме. На следующий день вводят CO_2 (4,5 ат) при 163°C и в течение 7 ч повышают температуру до 239°C. В последующие 2 дня вводят CO_2 при 180°C, повышая постепенно температуру до 232°C в течение 8 ч, соответственно, 7 ч. В заключение карбонизацию ведут при 243°C (максимальная температура) в течение 2 ч. Отгоняют свободный нафтол (11,7%), растворяют реакционную массу в воде и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют для отделения β -нафтола, не вошедшего в реакцию (всего регенерируется 52,2%), кипятят для декарбонизации примеси 2-окси-1-нафтойной кислоты (не была обнаружена) и фильтруют. Полученный фильтрат обрабатывают гидросульфитом, подкисляют по

конго соляной кислотой и фильтруют при 10 °С. Смесь (1025 г) 3,2- и 6,2-оксинафтойных кислот содержит 123 г (12%) первого изомера. Часть смеси (500 г) растворяют в воде (5 л) при 80 °С с добавлением соды. Раствор обрабатывают углем (5 г) и фильтруют; фильтрат подкисляют при 80 °С соляной кислотой (концентрированная кислота, разбавленная 3 частями воды; около 150 мл). После каждого прибавления HCl сверх 100 мл отбирают пробу и фильтруют ее при 10 °С; осадок промывают; около 0,2 г его растворяют в этиловом спирте (20 мл) и к полученному раствору прибавляют раствор FeCl₃ (0,4%-ного, 10 мл). При отсутствии 3,2-изомера образуется желто-коричневое окрашивание, при наличии 5% указанного изомера — оливковое, при большем количестве — синее. При положительной реакции на нежелательный изомер суспензию охлаждают до 10 °С, фильтруют и промывают. Выход сухой 6-окси-2-нафтойной кислоты (т. пл. 243 °С; содержание основного вещества 96,9%, 3,2-изомера 0,8%, нафтола 1%) составляет около 398 г. В фильтрате остается еще 6%; подкислением фильтрата можно выделить 56,5 г (сухой) 3-окси-2-нафтойной кислоты.

К другим методам получения 6-окси-2-нафтойной кислоты относятся: обработка 6-бром-2-нафтола *n*-бутиллитием в эфире и карбоксилирование продукта твердой CO₂ в эфире (выход 48%)¹⁴⁴; окисление β-(6-этоксид-2-нафтоил)-пропионовой кислоты гипохлоритом натрия и гидролиз эфирной связи бромистоводородной кислотой в CH₃COOH²⁰³; гидролиз 6-амино-2-нафтонитрила 10%-ной серной кислотой при 220 °С¹⁹⁷; синтез нитрила из 2-нафтиламин-6-сульфоуксусной кислоты по Зандмейеру (стр. 104—105) с последующим гидролизом цианогруппы кипящим раствором КОН и заменой сульфогруппы на гидроксил сплавлением с КОН при 260—280 °С или нагреванием с 25%-ным КОН под давлением при 260 °С¹⁹⁶.

6-Окси-2-нафтойная кислота сочетается с диазотированными аминами в положение 5. 6-Метокси-2-нафтойная кислота имеет т. пл. 209 °С; 6-этоксид-2-нафтойная кислота — т. пл. 112 °С; анилид 6-окси-2-нафтойной кислоты — т. пл. 198 °С; ацетильное производное — т. пл. 224 °С. 6-Метокси-2-нафтонитрил (т. пл. 104—106 °С) получается нагреванием 2-бром-6-метоксинафталена с SiCN и пиридином при 180—190 °С в течение 15 ч (выход 67%)²⁰⁴.

7-Окси-2-нафтойная кислота (т. пл. 274—275 °С) получается сульфированием β-нафтойной кислоты концентрированной H₂SO₄ при 160 °С¹⁹⁶ (выход 40%)²⁰⁵ и сплавлением Na- или K-соли 7-сульфопроизводного с КОН при 260—280 °С (выход 90%)^{196, 205}. Сочетается с диазотированным анилином в щелочной среде в положение 8. Ацетильное производное имеет т. пл. 211 °С; анилид — т. пл. 220 °С; 7-метокси-2-нафтойная кислота — т. пл. 196 °С.

8-Окси-2-нафтойная кислота (т. пл. 229 °С; 210 °С) лучше всего получается из 2-нафтиламин-8-сульфоуксусной кислоты по реакции Зандмейера (стр. 104—105), омылением нитрила щелочью и

Таблица 28

Ди- и триоксинафтойные кислоты, окси- и диоксинафталинкарбоновые кислоты и их производные
(Температуры плавления и литературные ссылки на методы получения)

Изомер	Т. пл. °С		Метилловый эфир* простый	Метилловый эфир слож-ный**	Метилловый эфир сложный*	Метилловый эфир сложный**	Ацетильное производ-ное***	Другие производные	Литературные ссылки на методы получения
	ОН	COOH							
2,7	1	1	113	—	—	—	—	Нитрил диметилового эфи-ра, 129	207, 208, 209
2,8	1	1	—	—	—	—	—	Лактон, 193—194	210
3,4	1	1	161,5	—	131—132	—	—	Нитрил ди-метилового эфира, 110	157, 211
4,6	1	1	—	—	—	—	—	—	161
4,7	1	1	—	—	—	—	—	—	161
4,8	1	1	222	—	—	—	—	—	213, 209
1,3	2	2	121—122	—	—	—	—	Этиловый эфир, 85; ди-ацетильное производное этилового эфира, 64; диметилловый эфир (про-стой); этиловый эфир (сложный), 92—95 (т. кип. 160—162 °С/1 мм)	214, 215 (см. также стр. 367)
1,4	2	2	—	—	57—59	—	—	—	131, 216, 217
1,5	2	2	151—152	—	180—181	—	—	—	213
1,7	2	2	—	99	(т. кип. 126—127 °С/при 0,5 мм)	—	—	—	218
3,4	2	2	123—124	—	—	—	210—211	Этиловый эфир (сложный), 84, 5; анилид, 167	131, 219, 220, 221
3,5	2	2	—	—	—	—	188	Этиловый эфир (сложный) 148—150	222, 223, 224, 186, 225 (см. стр. 512)

Продолжение табл. 28

Изомер		Т. пл. °C	Метиловый эфир простой* т. пл. °C	Метиловый эфир слож- ный** т. пл. °C	Метиловый эфир полный т. пл. °C	Ацетильное производ- ное*** т. пл. °C	Другие производные т. пл. °C	Литературные ссылки на методы получения
ОН	COOH							
3,6 3,7	2 2	254—256 225—228 (разл.)	185,5 140	—	— 113	— 178	— Диметиловый эфир (про- стой) хлорангидрида, 88—90 Этиловый эфир (слож- ный), 153—154,5 6-Метиловый эфир (про- стой), 238—239	223, 161, 144 223, 224, 226, 227, 228, 130, (см. стр. 512) 192, 229
4,5	2	—	—	—	—	—	—	230, 231, 232
4,6	2	276—277 (разл.)	—	—	—	—	—	233, 234
6,7	2	247—248,5 271—273	81—83	—	—	—	—	235, 163
6,7,8 (пурпураллот)	1	—	—	—	—	—	—	234
4,6,7	2	—	—	—	—	—	—	236
5	1,2	271—272 (безводн.)	228—229 (безводн.) 210,5	—	—	—	—	237
6	1,2	—	(безводн.) 194—195 (безводн.)	—	—	—	—	237
7	1,2	—	—	—	—	—	—	238
2	1,3	—	—	—	—	—	1-Метиламид 3-этилового эфира (сложного) 190,5 Этиловый эфир, 98	239, 240
4	1,3	304 (разл.) 320—322	252 (разл.)	144	—	—	—	241, 242
7	1,6	—	—	—	—	—	—	243, 167, 244
2	1,8	245—246 287 (280)	— 244	—	—	—	—	245, 243, 246
3	1,8	(безводн.)	(безводн.)	—	216 (безводн.)	—	—	

4	1,8	350—351	257 (безводн.) 229	—	188—189 (безводн.)	—	Ангидрид бензойного производного 235—236	243
6,7	1,2	—	(безводн.)	—	—	—	—	247
2,3	1,4	—	—	—	—	—	Нитрил, 291	248, 249
3,4	1,8	324—325 (безводн.)	226—228 (безводн.)	—	217 (безводн.)	—	Дибензойное производ- ное, 223	250
3,6	1,8	330 (безводн.)	280 (безводн.)	—	260 (безводн.)	—	Дибензойное производ- ное, 235—236	251, 252
1,4	2,3	ок. 280 (разл.)	203—204 (безводн.)	28—29	—	—	Дизтиловый эфир (слож- ный), 63; дикарбокси- производное, 62—63; дикарбоксипроизвод- ное диметилового эфира 80—81	216, 217
1,5	2,6	300 (разл.)	—	—	—	—	—	253, 254
3,6	2,7	365—368	271—272	—	—	—	—	135, 255
6,7,8	1,2	—	167	—	—	—	—	163
1,6,8	2,3	263—264 (безводн.)	—	—	—	—	—	256

* Все OH-группы метилированы.

** Все COOH-группы этерифицированы.

*** Все OH-группы ацетилированы.

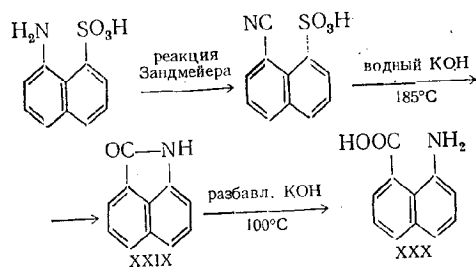
сплавлением полученной 8-сульфо-2-нафтойной кислоты с КОН при 260—280 °С¹⁹⁶. 8-Окси-2-нафтойная кислота получена также из β-нафтойной кислоты нитрованием в положения 5 и 8, восстановлением 8-нитропроизводного и обработкой 8-амино-2-нафтойной кислоты сернистым ангидридом в кипящем растворе бисульфита натрия²⁰⁶. Метилловый эфир имеет т. пл. 152 °С; этиловый эфир — т. пл. 137 °С; анилид — т. пл. 240 °С; ацетильное производное — т. пл. 177 °С; 8-метокси-2-нафтойная кислота — т. пл. 177 °С.

Константы ди- и триоксинафтойных кислот, окси- и диоксинафталиндикарбоновых кислот и некоторых их производных сведены в табл. 28 (см. стр. 519—521).

Аминонафтойные кислоты

Аминонафтойные кислоты не имеют большого технического значения; исключение составляет 8-амино-1-нафтойная кислота и ее лактам (см. ниже). Большинство изомеров получают восстановлением соответствующих нитросоединений. 3-Амино-2-нафтойную кислоту (т. пл. 216—217 °С) получают в промышленных условиях из легкодоступной 3-окси-2-нафтойной кислоты нагреванием с $ZnCl_2 \cdot NH_3$ при 180—190 °С при атмосферном давлении^{257, 258}.

8-Амино-1-нафтойная кислота (XXX) получается превращением 1-нафтиламин-8-сульфокислоты в нафтостирил (XXIX) и гидролизом кипящим разбавленным NaOH:



В производстве гидролиз осуществляют нагреванием разбавленного щелочного плава, содержащего нафтостирил²⁵⁹.

1-Нафтиламин-8-сульфокислоту (740 кг, считая на 100%-ную) смешивают с водой (1500 л) и соляной кислотой (плотность 1,162 г/см³; 690 кг). При 5—8 °С прибавляют $NaNO_2$ (295 кг) и отфильтровывают нерастворимое диазосоединение (общая продолжительность процесса один день). Половину полученной пасты смешивают с водой и льдом и выливают суспензию (3000 л) при 40 °С в раствор, приготовленный смешением раствора купро-

хлорида натрия $Na(CuCl_2)^*$ (102 кг меди) с раствором цианистого натрия (250 кг в 600 л воды) и прибавлением бикарбоната натрия (100 кг). Поддерживают температуру 40 °С. Прибавляют цианистый натрий (83 кг), $NaHCO_3$ (100 кг) и приливают суспензию, приготовленную таким же образом из второй половины пасты диазосоединения. Полученную 8-цианнафталин-1-сульфокислоту (две загрузки, соединенные вместе) подщелачивают раствором NaOH (140 кг). Затем прибавляют раствор тетрасульфида натрия (900 л) для превращения избытка цианистой соли в тиоцианат и осаждения меди в виде сульфида; температура 60—65 °С. Фильтрат высаливают $NaCl$ (3000 кг) и фильтруют по охлаждению. Выход 8-цианонафталин-1-сульфокислоты 80,2%.

Пасту 8-цианнафталин-1-сульфокислоты (215 кг, считая на 100%-ную) медленно загружают в смесь КОН (430 кг) и воды (180 л) при 142—146 °С, закрывают автоклав, содержащее его нагревают в продолжение 4 ч до 185 °С и выдерживают при этой температуре еще 4 ч. К реакционной массе при 160—165 °С приливают холодную воду (400 л). Разбавленную массу (950 л) выдерживают при 95—100 °С в течение 3 ч с целью гидролиза нафтостирила. Затем ее перекачивают в 1000 л холодной воды и при 20—25 °С прибавляют соляную кислоту (300 л) до почти нейтральной реакции. Раствор перекачивают через очистной фильтрпресс в смесь соляной кислоты (400 л) и льда (1600 кг), поддерживая температуру ниже 10 °С. Затем подкисляют соляной кислотой по метиловому оранжевому. Продукт отфильтровывают и отмывают от кислоты раствором соли. Выход 8-амино-1-нафтойной кислоты 91,9% от теоретического, считая на 8-цианнафталин-1-сульфокислоту. Продукт применяется для получения 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты (стр. 556), которая превращается затем в антранол.

8-Амино-1-нафтойная кислота превращается в 8-хлор- или в 8-бром-1-нафтойную кислоту (т. пл., соответственно, 171 °С и 178 °С) обработкой диазосоединения хлористой или бромистой медью. *n*-Толилсульфонилпроизводное имеет т. пл. 159 °С (разл.).

Нафтостирол (XXIX) (т. пл. 181 °С) может быть получен из свободной 8-амино-1-нафтойной кислоты растворением в этиловом спирте или нагреванием с водой²⁶⁰; из 8-галонд-1-нафтойной кислоты нагреванием с 30%-ным NH_3 при 150 °С в течение 5 ч (выход 93—94%)²⁶¹; из нафталимиды окислением гипохлоритом натрия в щелочном растворе²⁶² (выход 56,5%)²⁶³; из α-нафталина обработкой фосгеном в трихлорбензоле при 170—180 °С с последующим выделением α-нафтилизоната (т. кип. 268—270 °С) и обработкой его смесью $AlCl_3$ и $NaCl$ при 155—160 °С (5 мин)²⁶⁴. Однако в промышленных условиях его обычно получают щелочным плавлением 8-цианнафталин-1-сульфокислоты (см. выше); способ запатентован концерном «И. Г.» в 1928 г.²⁶⁵

Нафтостирил растворяется в теплом растворе NaOH, не гидролизуясь, но при продолжительном нагревании он превращает-

* Раствор купрохлорида натрия $Na(CuCl_2)$ готовят из регенерированной меди, которую растворяют в соляной кислоте, содержащей $NaCl$ и небольшое количество $NaClO_3$. Содержание меди определяют титрованием перманганатом. Перед применением раствор нейтрализуют раствором NaOH.

ся в натриевую соль 8-амино-1-нафтойной кислоты. При нитровании в CH_3COOH получается 5-нитропроизводное (лактам 5-нитро-8-аминонафтойной кислоты; 6-нитронафтостирил).

5-Метоксинафтостирил вырабатывался фирмой «И. Г.» как промежуточный продукт в производстве диметоксикантантрона (фиолетовый кубовый краситель)²¹²:

К плаву, содержащему 5-окси-1-нафтойную кислоту (стр. 505), прибавляют раствор диазотированного *п*-толуидина (3,2 кг) при 0—5°C. По окончании сочетания раствор нагревают до 40—45°C и прибавляют бланкит (88%-ный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). После восстановления (золотисто-желтый раствор) охлаждают и отфильтровывают регенерированный *п*-толуидин (регенерируется 80%). Для осаждения 8-амино-5-окси-1-нафтойной кислоты прибавляют 50%-ную H_2SO_4 (6,6 л) до pH фильтрата 5,5, фильтруют и промывают осадок разбавленной соляной кислотой. Осадок растворяют в кипящей 12%-ной H_2SO_4 (90 кг) и перемешивают в течение 1 ч. По охлаждении отфильтровывают образовавшийся 5-оксинафтостирил и промывают. Выход 83%, считая на 5-окси-1-нафтойную кислоту; т. пл. 275°C (разл.). Продукт метилируют хлористым метилом в метиловом спирте в присутствии раствора NaOH при 75°C. Выход 5-метоксинафтостирила 83%; т. пл. 237—239°C.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Азонидные красители: нафтолы

- Maynard in Lubs (Ed.), *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, New York (1955), pp. 181—227.
 К. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, т. I, Госхимиздат, 1956, стр. 740—803.
 M. L. ap worth, *Dyestuffs, Azo-*, in *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, Vol. IV, London (1940), pp. 227—231.
 Adams, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1951, 67, 223.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Merz, Mühlhäuser, *Z. für Chem.*, 1869, 12, 70.
2. Erlennmeyer, Matter, *Ann.*, 1904, 337, 271.
3. Price, Chapin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1857; 1942, 64, 2227.
4. Fieser, Holmes, Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1055.
5. Blicke, Parke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1201 (примечание 7).
6. Gilman, Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1843.
7. Gilman, Swiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1847.
8. Яп. пат. 2424 (1952); C. A., 1954, 48, 2105.
9. Roux, *Ann. chim.*, 1887, [vi] 12, 289.
10. Швейц. пат. 256515 (1949).
11. Wahl, Goedkoop, Heberlein, *Bull. soc. chim.*, 1939, [v] 6, 533.
12. Bamberger, Lodter, *Ber.*, 1888, 21, 256.
13. Kay, Morton, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 1565.
14. Chovin, Gunthart, *Bull. soc. chim.*, 1945, 12, 105.
15. Kamm, McClugage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 419.
16. Bassilios, *Bull. soc. chim.*, 1950, 757.

17. Jacobs, et al., *J. Org. Chem.*, 1946, 11, 229.
18. М. Ньюмен, *Синтезы органических препаратов*, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 344.
19. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2472.
20. Merz, Weith, *Ber.*, 1877, 10, 746.
21. Whitmore, Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 3363.
22. Герм. пат. 293094 (1916) (*Frld.*, 13, 269).
23. Blicke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2843.
24. Norris, Klenka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1432.
25. Merz, Mühlhäuser, *Ber.*, 1870, 3, 709.
26. Loevenich, Loeser, *Ber.*, 1927, 60, 320.
27. Salkind, *Ber.*, 1934, 67, 1031.
28. Ciamician, *Ber.*, 1878, 11, 269.
29. Pickering, J. C. Smith, *Rec. trav. chim.*, 1950, 69, 535.
30. Goldstein, Stern, *Helv.*, 1940, 23, 809.
31. Wahl, Bassilios, *Compt. rend.*, 1945, 221, 446.
32. М. Ньюмен, Х. Холмс, *Синтезы органических препаратов*, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 351.
33. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4550.
34. Vieth, *Ber.*, 1875, 8, 1278.
35. Derick, Kamm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 400.
36. Герм. пат. 259363 (1913) (*Frld.*, 11, 203).
37. Bradbrook, Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1739.
38. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 940, 1896.
39. Kruber, *Ber.*, 1932, 65, 1382.
40. Baddeley, Pendleton, *J. Chem. Soc.*, 1952, 807.
41. Kharasch, Dannley, *J. Org. Chem.*, 1945, 10, 406.
42. Waldmann, *J. pr. Chem.*, 1930, [ii] 127, 195.
43. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1932, 456.
44. von Auwers, Möller, *J. pr. Chem.*, 1925, [ii] 109, 124.
45. Е. Хершберг, Л. Физер, *Синтезы органических препаратов*, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 347.
46. Англ. пат. 436661 (1935); фр. пат. 788725 (1935).
47. Bradbrook, Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1744.
48. Герм. пат. 558471 (1929).
49. Fröschl, Harlass, *Monatsh.*, 1932, 59, 275.
50. Англ. пат. 333667 (1929).
51. Mayer, Sieglitz, *Ber.*, 1922, 55, 1835.
52. Lock, Schneider, *Ber.*, 1951, 84, 636.
53. Scholl, Neumann, *Ber.*, 1922, 55, 118.
54. Lock, *Monatsh.*, 1950, 81, 850.
55. Anderson, Short, *J. Chem. Soc.*, 1933, 485.
56. King, Wright, *J. Chem. Soc.*, 1939, 253.
57. Moro, Gazz., 1896, 26, I 89.
58. Weissberger, Kruber, *Ber.*, 1919, 52, 346.
59. Meyer, Bernhauer, *Monatsh.*, 1929, 53—54, 731.
60. Fieser, Riegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2561.
61. Badar, Warren, *J. Chem. Soc.*, 1939, 944.
62. Kruber, Schade, *Ber.*, 1936, 69, 1722.
63. Ruzicka, van Meisen, *Helv.*, 1931, 14, 397.
64. Graebe, Gfeller, *Ber.*, 1892, 25, 652; *Ann.*, 1893, 276, I.
65. А. Е. Порай-Кошиц, И. С. Павлушенко, *ЖОХ*, 1947, 17, 1739.
66. Пат. США 2379032 (1945).
67. Пат. США 1844392 (1932).
68. Пат. США 1844391 (1932).

69. Пат. США 1844390 (1932).
70. Пат. США 2578759 (1951).
71. B. I. O. S. Documents FDX. 823 Frames 157—158.
72. Пат. США 1943892 (1934).
73. Hodgson, Wood, J. Chem. Soc., 1945, 590.
74. Feigl, Spot Tests, Vol. II (Organic Applications), Amsterdam (1954), pp. 175—178.
75. Behr, van Dorp, Ann., 1874, 172, 270.
76. Jaubert, Ber., 1895, 28, 360.
77. Maki, Hashimoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1951, 54, 479.
78. Reissert, Ber., 1911, 44, 1750; герм. пат. 232714 (1911) (Frld., 10, 538).
79. Герм. пат. 276357 (1914), 394794 (1924), 406041 (1924) (Frld., 12, 492; 14, 482, 485).
80. Waldmann, J. pr. Chem., 1930, [ii] 128, 150; Waldmann, Mathiowetz, Ber., 1931, 64, 1713; фр. пат. 682474, англ. пат. 332122 (1929).
81. B. I. O. S. Documents FD. 2537/46, Frame 982.
82. Фр. пат. 852254 (1940).
83. Yagi, C. A., 1951, 45, 5142.
84. Freund, Fleischer, Ann., 1913, 399, 182.
85. Freund, Fleischer, Ann., 1914, 402, 51.
86. Haworth, Letsky, Mavin, J. Chem. Soc., 1932, 1784.
87. Пат. США 2644841 (1953).
88. Heilbron, Wilkinson, J. Chem. Soc., 1930, 2546.
89. Brandt, Neubauer, J. Chem. Soc., 1939, 1031.
90. Ruzicka, et al., Ann., 1929, 471, 21.
91. Nürsten, Peters, J. Chem. Soc., 1950, 2389.
92. Graebe, Haas, Ann., 1903, 327, 77.
93. Dzięwoński, et al., Roczniki Chemji, 1933, 13, 154.
94. Hinkel, Ayling, Beynon, J. Chem. Soc., 1936, 339.
95. Morton, et al., J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2250.
96. Fieser, Hershberg, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 1272.
97. B. I. O. S. Documents FD. 293/51, Frames 444—451.
98. Goldschmidt, Wegscheider, Monatsh., 1883, 4, 237.
99. Vollmann, Becker, Corell, Streeck, Ann., 1937, 531, I.
100. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издательство, 1957, стр. 202—203.
101. Герм. пат. 602445 (1934); пат. США 2009596 (1935).
102. Пат. США 2050657 (1936); герм. пат. 658352 (1938); англ. пат. 449192 (1936).
103. Герм. пат. 601104 (1934).
104. Герм. пат. 561900 (1926).
105. Пат. США 1803182 (1931).
106. Fieser, Peters, J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 4347.
107. Герм. пат. 566154 (1931); пат. США 1803182 (1931); англ. пат. 363044 (1930).
108. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. II, pp. 163—169.
109. B. I. O. S. Final Report 1154, p. 43.
110. Герм. пат. 547643 (1929).
111. Герм. пат. 556659 (1931); англ. пат. 342379 (1931).
112. Герм. пат. 552760 (1932).
113. Англ. пат. 364116 (1929); герм. пат. 573796 (1933); пат. США 1949202 (1934).
114. O. T. S. Documents PB. 76339, Frames 10903—10906.

115. Kolbe, Ann., 1860, 113, 125.
116. Kolbe, Lautemann, Ann., 1860, 115, 157.
117. Kolbe, J. pr. Chem., 1875, [ii] 10, 89.
118. Герм. пат. 426 (1877) (Frld., 1, 229).
119. Schmitt, J. pr. Chem., 1885, [ii] 31, 397.
120. Schmitt, Burkhard, Ber., 1887, 20, 2699.
121. Tijmstra, Ber., 1905, 38, 1375; 1912, 45, 2837; Tijmstra, Eggink, Ber., 1906, 39, 14.
122. Н. Ф. Силин, Н. К. Мощинская, ЖОХ, 1938, 8, 810.
123. Fieser, in Gilman (Ed.), Organic Chemistry: An Advanced Treatise, Vol. I, New York (1943), pp. 201—202.
124. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 3029.
125. Barnett, Mechanism of Organic Chemical Reactions, London (1956), pp. 76—81.
126. Henschel, J. pr. Chem., 1883, [ii] 27, 39.
127. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. I, Издательство, 1955, стр. 275—276.
128. Gilman, Arntzen, Webb, J. Org. Chem., 1945, 10, 374.
129. Герм. пат. 564128 (1931).
130. B. I. O. S. Documents FDX. 738, Frames 7216—7217.
131. Russig, J. pr. Chem., 1900, [ii] 62, 30.
132. Фр. пат. 819050 (1937).
133. Шведск. пат. 134386 (1952).
134. Пат. США 1951832 (1934).
135. Англ. пат. 395365 (1933).
136. А. И. Кизбер, А. С. Глаголева, ДАН СССР, 1952, 83, 89; ЖОХ, 1953, 23, 1028.
137. F. I. A. T. Final Report 744.
138. B. I. O. S. Final Report 986, pp. 219—225.
139. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 444—445.
140. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. I, pp. 364—367.
141. B. I. O. S. Final Report 1149, p. 93.
142. B. I. O. S. Final Report 1149, p. 111.
143. Kaufmann, Ber., 1882, 15, 804.
144. Sunthakar, Gilman, J. Org. Chem., 1951, 16, 8.
145. Schaeffer, J. pr. Chem., 1869, [i] 106, 449; Ann., 1869, 152, 279.
146. Герм. пат. 31240 (1884), 38052 (1886) (Frld., 1, 235, 236).
147. Oddo, Mamelì, Chem. Zeit., 1902, I 312.
148. Пат. США 2534022 (1950); англ. пат. 647981 (1950).
149. Англ. пат. 638196 (1950).
150. В. М. Родионов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1940, № 3, 421—425.
151. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 511—512.
152. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 513; FDX. 604, Frame 1386.
153. Leuck, Perkins, Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 1831.
154. Shoesmith, Rubli, J. Chem. Soc., 1927, 3098.
155. Герм. пат. 413836 (1925) (Frld., 15, 297).
156. Ryle, Schedler, J. Chem. Soc., 1923, 123, 1641.
157. Heller, Ber., 1912, 45, 674.
158. Cavill, Tetaz, J. Chem. Soc., 1952, 3634.
159. Akram, Desai, Proc. Indian Acad. Sci., 1940, A11, 149.
160. Герм. пат. 373737 (1923) (Frld., 14, 729).
161. Англ. пат. 296010 (1928); пат. США 1677086 (1928).
162. B. I. O. S. Documents FDX. 604, Frames 1263—1268.
163. R. D. Haworth, Moore, Pauson, J. Chem. Soc., 1949, 3271.
164. Rieche, Frühwald, Ber., 1931, 64, 1603; герм. пат. 561186 (1931).

165. Dziewoński, Stolyhwo, Ber., 1924, 57, 1531.
166. Dziewoński, Piasecki, Bull. intern. acad. polon., A 1933, 108.
167. Dziewoński, Kocwa, Bull. intern. acad. polon., A 1928, 405.
168. Willstätter, et al., Ann., 1930, 477, 161.
169. Ekstrand, Ber., 1886, 19, 1131; J. pr. Chem., 1888, [ii] 38, 241.
170. Герм. пат. 459404 (1928) (Frđl., 15, 1809); англ. пат. 276126 (1927).
171. Rule, Barnett, J. Chem. Soc., 1932, 2728.
172. Beyer, Schulte, Ber., 1941, 74, 98.
173. Knobloch, Schraufstätter, Ber., 1948, 71, 224.
174. Friedländer, Littner, Ber., 1915, 48, 328.
175. McRae, Marion, Can. J. Research, 1937, 15B, 480.
176. Англ. пат. 638196 (1950).
177. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frames 509—510.
178. Г. И. Гершзон, авт. свид. 64328 (1945); ср. герм. пат. 485274 (1927).
179. B. I. O. S. Final Report 986, Pt. I, pp. 234—250.
180. B. I. O. S. Final Report 986, Pt. I, pp. 140—143.
181. Герм. пат. 555007 (1931).
182. B. I. O. S. Documents FDX. 738, Frames 7670—7671.
183. Tadhar, Rao, Proc. Indian Acad. Sci., 1946, 23A, 335.
184. С. В. Богданов, В. А. Иванова, ЖОХ, 1938, 8, 1071.
185. B. I. O. S. Documents FDX. 673, Frame 550.
186. B. I. O. S. Final Report 1149, pp. 95—102.
187. Англ. пат. 2757 (1880).
188. B. I. O. S. Documents FDX. 550, Frames 1196, 1200—1212.
189. F. I. A. T. Final Report 1313, Vol. II, pp. 247—250.
190. B. I. O. S. Documents FDX. 550, Frames 1317—1325.
191. Hodgson, Birtwell, J. Chem. Soc., 1944, 539.
192. B. I. O. S. Documents FD 659/50, Frames 301—313.
193. Yagi, C. A., 1952, 46, 7086.
194. Герм. пат. 523358 (1928).
195. Battershall, Ann., 1873, 168, 114.
196. Butler, Royle, J. Chem. Soc., 1923, 123, 1649.
197. Cason, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 828.
198. Jacques, Bull. soc. chim., 1953, 857.
199. И. С. Иоффе, Н. М. Федорова, ЖОХ, 1944, 14, 88, 96.
200. B. I. O. S. Documents FDX. 738, Frames 7488—7489.
201. Герм. пат. 436524 (1926) (Frđl., 15, 298).
202. B. I. O. S. Documents FDX. 550, Frames 1518—1528.
203. С. И. Сергневская, А. В. Данилова, А. А. Чемериская, ЖОХ, 1950, 20, 2314.
204. Cud, Raison, J. Chem. Soc., 1947, 160; ср. Horeau, Jacques, Bull. soc. chim., 1947, 58; фр. пат. 941289 (1949).
205. Jacques, Bull. soc. chim., 1952, 573; cf. Price, Michel, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3652.
206. Girardet, Helv., 1931, 14, 516.
207. Paserini, Gazz., 1924, 54, 633.
208. Adams, Miller, McGrew, Anderson, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1795.
209. Neill, Amstutz, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3687.
210. Adams, Burney, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1103.
211. Bradley, Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 1484.
212. B. I. O. S. Documents FDX. 604, Frames 1263—1268.
213. Hill, Short, Stromberg, J. Chem. Soc., 1937, 937.
214. Metzner, Ann., 1917, 298, 374.
215. К. Мейер, Г. Блох, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 334.

216. Homeyer, Wallingford, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 798.
217. Пат. США 2415884 (1947); 2441702 (1948).
218. Friedländer, Zinberg, Ber., 1896, 29, 37.
219. Möhlau, Kriebel, Ber., 1895, 28, 3089.
220. Robertson, J. pr. Chem., 1893, [iii] 48, 534.
221. Герм. пат. 77998 (1894) (Frđl., 4, 612).
222. Hosaeus, Ber., 1893, 26, 665.
223. Schmid, Ber., 1893, 26, 1114.
224. Герм. пат. 69357 (1893) (Frđl., 3, 506).
225. B. I. O. S. Documents FDX. 856, Frame 4171.
226. Froëlicher, Cohen, J. Chem. Soc., 1922, 121, 1652.
227. Dziewoński, Loewenhof, Bull. intern. acad. polon., A 1927, 521.
228. Cross, J. Soc. Dyers and Colourists, 1946, 62, 150.
229. Schmid, Meijer, Ebnöther, Helv., 1950, 33, 595.
230. Герм. пат. 462212 (1928) (Frđl., 16, 986).
231. Haworth, Jones, Way, J. Chem. Soc., 1943, 10.
232. B. I. O. S. Documents FDX. 676, Frames 2094—2098.
233. Holmes, Stock, Can. J. Research, 1948, 26B, 396.
234. Horning, Walker, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5147.
235. Perkin, J. Chem. Soc., 1912, 101, 803.
236. Dauben, Tanabe, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2877.
237. Fieser, Hershberg, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 2314.
238. Meisenheimer, Theilhacker, Beisswenger, Ann., 1932, 495, 249.
239. Герм. пат. 373736, 373737 (1923) (Frđl., 14, 728, 729).
240. Menon, J. Chem. Soc., 1935, 1061.
241. Герм. пат. 561186 (1931).
242. Rieche, Sauthoff, Müller, Ber., 1932, 65, 1371.
243. Dziewoński, Galitzerówna, Kocwa, Bull. intern. acad. polon., A 1926, 209.
244. Craig, Jacobs, J. Biol. Chem., 1940, 134, 123.
245. Anselm, Zuckmayer, Ber., 1899, 32, 3283.
246. Zollinger, Helv., 1950, 33, 530.
247. Bruckner, Ber., 1942, 75, 2034.
248. Hinsberg, Ber., 1910, 43, 1360.
249. Wislecenus, Penndorf, Ber., 1910, 43, 1837.
250. Dziewoński, Kahl, Olszewski, Bull. intern. acad. polon., A 1931, 531; Roczniki Chemji, 1931, 11, 870.
251. Dziewoński, Geschwindowna, Schimmer, Bull. intern. acad. polon., A 1928, 507.
252. Dziewoński, Majewicz, Schimmer, Bull. intern. acad. polon., A 1936, 43.
253. Hemmelmayr, Monatsh., 1917, 38, 77.
254. Герм. пат. 296035, 296501 (Frđl., 13, 291).
255. Герм. пат. 554235 (1931); англ. пат. 395365 (1933).
256. Nikuni, Hayashi, C. A., 1940, 34, 3259; Nikuni, C. A., 1951, 45, 5141.
257. Fierz, Tobler, Helv., 1922, 5, 557.
258. Герм. пат. 489846 (1927); пат. США 1871990 (1932).
259. B. I. O. S. Final Report 1152, pp. 118—123.
260. Ekstrand, J. pr. Chem., 1888, [iii] 38, 139.
261. Corbellini, Barbaro, C. A., 1933, 27, 5737.
262. Ullmann, Cassirer, Ber., 1910, 43, 439; Fierz, Sollmann, Helv., 1922, 5, 560.

263. Maki, Hashimoto, Kamada, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section, 1952, 55, 483.
264. Н. С. Докунин, И. Д. Плестнева, ЖОХ, 1953, 23, 798; ср. пат. США 2628964 (1953); англ. пат. 690307 (1953).
265. Герм. пат. 441225 (1927) (Frdl., 15, 1810); англ. пат. 276126 (1927); пат. США 1646290 (1927).
266. B. I. O. S. Documents FDX. 604, Frames 1263—1268.
267. Seidel, Wolf, Krause, J. pr. Chem., 1955, [iv] 2, 53.
268. Англ. пат. 736476 (1955).
269. Bassilios, Makar, Salem, Bull. soc. chim., 1954, 72.
270. Англ. пат. 756472 (1956).
271. Lantz, Bull. soc. chim., 1955, 1094.
272. Пат. США 2723290 (1955).
273. Герм. заявка F. 15415 (1955).
274. Е. А. Шилов, И. В. Смирнов—Замков, К. И. Матковский, Укр. хим. ж., 1955, 21, 484—90.
275. Burgdorf, Grisebach, Kracker, Weygand, Ber. 1954, 87, 87.
276. Пат. США 2132356—2132357 (1938); 2152851 (1939); 2193336 (1940).
277. Lecher, Scalera, J. pr. Chem., 1956, [iv] 3, 232.

ГЛАВА XIV

НАФТАЛЬДЕГИДЫ И НАФТИЛКЕТОНЫ

Нафталъдегиды не имеют технического значения, но α -нафтилфенилкетон (α -бензоилнафталин) является промежуточным продуктом в синтезе бензантропа по Шоллю.

В промышленности α - и β -нафтилкетоны обычно получают ацилированием нафталина по Фриделю и Крафтсу (стр. 535—538).

Нафталъдегиды

α -Нафталъдегид. α -C₁₀H₇CHO (почти бесцветное или слегка желтоватое масло, т. заст. 0—2,5°C, т. кип. 291,6°C; 156°C/16 мм; 144°C/4 мм; d_4^{20} =1,1503) образуется при окислении α -нафтилкарбинола бихроматом в серной кислоте¹ или N-бромсукцинимидом (выход 26%)²; при гидрировании хлористого α -нафтоила в кипящем бензоле в присутствии Pd/BaSO₄ (выход 33%)³. Он получается при нагревании α -нафтанилида с PCl₅ в смеси тетрачлорэтана с эфиром и восстановлении полученного имидхлорида SnCl₂—HCl с последующим гидролизом разбавленной соляной кислотой (выход 75%)⁴; при восстановлении N-метиланилида α -нафтойной кислоты литийалюминийгидридом (выход 42%)⁵; гидрированием α -нафтонитрила с последующей перегонкой с паром (выход 15%)⁶; при окислении α -метилнафталина SeO₂ при температуре до 200°C (выход 50%)⁷; при обработке нафталина (0,5 моль в циклопентане в качестве растворителя) окисью углерода в присутствии BF₃·HF (катализатор; 1 моль) в интервале температур от —30 до +20°C под давлением 75—725 ат в течение 10 мин (превращение 73,8%)⁸; при окислении 5-нитро-2-(α -нафтилметиламино)-бензолсульфокислоты хромовой кислотой⁹; при нагревании α -аминометилнафталина (0,9 г) с изатином (1,8 г) и водой (30 мл) при температуре кипения (выход 0,5 г)¹⁰.

Лучше всего получать α -нафталъдегид: а) из α -хлорметилина из α -бромметилнафталина по реакции Соммле или б) из α -бромнафталина через реактив Гриньяра.

а) Соммле¹¹ открыл, что при нагревании хлористого бензила с гексаметилентетраминном в воде до температуры кипения образуется бензальдегид, но не дал объяснения этой реакции. Аналогично этому при нагревании α -бромметилнафталина

с гексаметилентетраминном в 60%-ном этиловом спирте в течение 6 ч¹² или в CH_3COOH в продолжение 1 мин¹³ получается α -нафталъдегид с выходом 68%. При получении из α -хлорметилнафталина (т. пл. 31,5°C) и гексаметилентетрамина в 60%-ном этиловом спирте выходы у различных авторов составляли 45%¹⁴, 72%¹⁵ и 63%¹⁶. В ледяной уксусной кислоте при температуре кипения в присутствии KJ в качестве катализатора α -нафталъдегид получается этим методом с выходом 66%¹⁷. Превращение изучалось в разных растворителях при различных условиях¹⁵; установлено, что наибольший выход получается в 50%-ной уксусной кислоте. В сборнике «Синтезы органических препаратов» приведены следующие способы получения α -хлорметилнафталина¹⁸ и α -нафталъдегида¹⁹ с выходом 52%, считая на нафталин:

Смесь нафталина (256 г), параформальдегида (110 г), ледяной уксусной кислоты (260 мл), фосфорной кислоты (85%-ной; 165 мл) и соляной кислоты (концентрированная; 428 г) нагревают на водяной бане при 80—85°C в течение 6 ч при энергичном перемешивании. По охлаждении до 15—20°C α -хлорметилнафталин отделяют и промывают водой, 10%-ным раствором K_2CO_3 и снова водой. Его применяют без дальнейшей очистки или разбавляют эфиром (200 мл), сушат над безводным K_2CO_3 и перегоняют; сначала отгоняется эфир, затем не вошедший в реакцию нафталин (35—40 г), потом при 128—133°C/5 мм — чистый α -хлорметилнафталин (195—204 г).

α -Хлорметилнафталин (106 г) нагревают с гексаметилентетраминном (168 г) в смеси CH_3COOH (250 мл) и воды (250 мл) с обратным холодильником в течение 2 ч. Прибавляют соляную кислоту (концентрированная; 200 мл) и кипятят еще 15 мин. Смесь охлаждают и экстрагируют эфиром (300 мл). Экстракт промывают водой, 10%-ным раствором Na_2CO_3 и снова водой, высушивают над безводным Na_2SO_4 , фильтруют и отгоняют эфир. Продукт перегоняют при 160—162°C/18 мм или при 105—107°C/0,2 мм. Получают почти бесцветное вещество (т. заст. 0—2,5°C); выход 75—82%, считая на α -хлорметилнафталин.

б) α -Нафталъдегид можно получить из α -бромнафталина обработкой магнием в эфире и взаимодействием полученного α -нафтилмагнийбромида с этиловым эфиром муравьиной кислоты в абсолютном эфире при —50°C²⁰ или с этоксиметиленанилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$ в кипящем эфире с последующим гидролизом образовавшегося анила (α - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$, т. пл. 72°C) соляной кислотой (выход 48%)²¹. α -Нафталъдегид удобно получать нагреванием реактива Гриньяра (из 105 г α -бромнафталина и 12 г магния в 250 мл эфира) с 70 г этилового эфира ортомуравьиной кислоты в 150 мл толуола на водяной бане в течение часа и разложением реакционной массы, содержащей диэтилацеталь α -нафталъдегида, соляной кислотой (выход 57%)²².

α -Нафталъдегид легко окисляется воздухом и другими окислителями в α -нафтойную кислоту и восстанавливается избытком

магния и йодистым магнием в α -нафтилкарбинол (т. пл. 64°C)²³. При хлорировании его в хлороформе в присутствии FeCl_3 получен 5,8-дихлор-1-нафталъдегид (т. пл. 139—140°C)²⁴. Бромирование в кипящем хлороформе дает 5-бромпроизводное (т. пл. 105°C); в качестве побочного продукта получается 5-бром-1-нафтойная кислота. При нитровании азотной кислотой (плотность 1,47 г/см³) при температуре ниже 0°C образуется смесь 5- и 8-нитропроизводных (т. пл. 137°C и 124°C). α -Нафталъдегид растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя темно-зеленый раствор; с реактивом Шиффа дает пурпурное окрашивание.

Пикрат имеет т. пл. 94°C; анил — т. пл. 72°C; оксим — т. пл. 98,5°C; фенилгидразон — т. пл. 82°C; 2,4-динитро-фенилгидразон — т. пл. 254°C; семикарбазон — т. пл. 224°C; тиосемикарбазон — т. пл. 217°C.

β -Нафталъдегид (т. пл. 61°C; т. кип. 150°C/12 мм; $d_{40}^{20} = 1,0775$) немного растворим в горячей воде, растворяется в этиловом спирте и эфире, легко летуч с паром. β -Нафталъдегид получается теми же методами, что и α -нафталъдегид. Так, его можно получить из β -бромнафталина через реактив Гриньяра обработкой последнего триметиловым эфиром ортомуравьиной кислоты²⁵ или этоксиметиленанилином^{26, 25} и гидролизом полученных продуктов (выходы 55—60% и 36—40%); из β -метилнафталина бромированием, например, N-бромсукцинимидом²⁷, и взаимодействием полученного β -бромметилнафталина (т. пл. 56°C) с гексаметилентетраминном в кипящем 60%-ном этиловом спирте (12 ч; выход 70—80%)¹² или в CH_3COOH (1 мин; выход 51%)¹³; из β -метилнафталина (175 г) окислением селенистым ангидридом при температуре до 200°C (выход 55 г)^{7, 27}; из β -бутилнафталина бромированием N-бромсукцинимидом, дегидробромированием, бромпроизводного хинолином и окислением, получаемого β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ (выход 81%) перманганатом бария в ацетоне при комнатной температуре²⁸; из β -нафтилкарбинола окислением хромовой кислотой²⁹ или N-бромсукцинимидом (выход 27%)².

Лучше всего получать β -нафталъдегид из производных β -нафтойной кислоты, например, нагреванием ее кальциевой или бариевой соли с формиатом кальция при пониженном давлении (выход 60%)³⁰, или восстановлением β -нафтонитрила безводным $\text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl}$ в эфире с последующим гидролизом паром (выход 70—75%)³¹. На этом основан один из способов, описанных в сборнике «Синтезы органических препаратов»³²; по другому способу исходят из хлористого β -нафтоила³³:

В трехгорлую колбу помещают смесь хлористого β -нафтоила (57 г), очищенного ксилола (200 мл), катализатора Pd/BaSO_4 (6 г) и 0,6 мл раство-

ра стандартного каталитического яда (полученного нагреванием 1 г серы с 6 г хинолина с обратным холодильником и разбавленного до 70 мл очищенным ксилолом). Колбу закрывают и пропускают водород при 140—150 °C до прекращения выделения HCl (около 3 ч). По охлаждении к реакционной смеси прибавляют 1—2 г норита (см. выше) и фильтруют. Из фильтрата быстро отгоняют ксилол и перегоняют β-нафталъдегид при 147—149 °C/11 мм. Выход 74—81%, т. пл. 59—60 °C.

β-Нафталъдегид окисляется перманганатом и бихроматом в CH_3COOH в β-нафтойную кислоту; восстанавливается в β-метилнафталин амальгамой цинка в соляной кислоте или гидрированием в присутствии Pd/BaSO₄. С диметиланилином и ZnCl₂ с последующим окислением образует зеленый краситель. Анил имеет т. пл. 113 °C; оксим — т. пл. 156 °C; гидразон — т. пл. 217—218 °C; семикарбазон — т. пл. 245 °C.

Оксинафталъдегиды

2-Окси-1-нафталъдегид (т. пл. 84 °C; т. кип. 161 °C/11 мм) может быть получен следующим образом³⁴:

β-Нафтол (2 кг) растворяют в бензоле (6 кг) (применение эфира, предложенного ранее³⁵, привело к взрыву), перемешивают с хлористым алюминием (1 кг) и медленно приливают цианитоводородную кислоту (1,5 л); температура повышается до 25 °C. По охлаждении до 15 °C сразу начинают вводить HCl и загружают еще хлористый алюминий (1 кг), поддерживая температуру ниже 20 °C. Через некоторое время начинает выделяться солянокислый альдимин $\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}=\text{NH}\cdot\text{HCl}$. Хлористый водород пропускают еще 7—8 ч и затем повышают температуру до 30—35 °C. Реакционную массу оставляют на ночь, после чего осторожно разлагают AlCl₃ водой, отгоняют бензол и одновременно гидролизуют солянокислый альдимин, пропуская через смесь пар. После отгонки всего бензола прибавляют соляную кислоту и некоторое время продолжают перегонку с паром. Отделенный технический продукт (красно-коричневое масло), кипятят с разбавленной соляной кислотой, промывают водой и выливают в ледяную воду; 2-окси-1-нафталъдегид при этом кристаллизуется. Его очищают перекристаллизацией из метилового спирта и перегонкой в вакууме при 138—140 °C/5 мм. Выход 80%, т. пл. 81 °C.

2-Окси-1-нафталъдегид можно получить с выходом 38—48% нагреванием β-нафтола с хлороформом и раствором NaOH (реакция Реймера—Тимана)³⁶. Анил имеет т. пл. 92 °C; оксим (диморфен) — т. пл. 158—160 °C и 148—150 °C; фенилгидразон — т. пл. 205—208 °C; метиловый эфир — т. пл. 84 °C; этиловый эфир — т. пл. 115 °C; 2-ацетокси- и 2-бензоилокси-1-нафталъдегиды имеют соответственно т. пл. 87 °C и 109 °C.

4-Окси-1-нафталъдегид (т. пл. 181 °C) может быть получен обработкой α-нафтола безводной HCN, ZnCl₂ и сухим хлористым водородом в бензоле и гидролизом полученного солянокислого альдимина^{37, 35} (ср. выше метод получения 2,1-изомера) или следующим способом³⁸:

Нитробензол (15 кг) сульфурют олеумом (45 кг). Реакционную массу разбавляют водой (250 л) и прибавляют формальдегид (38%-ный 8 кг). Полученную жидкость медленно вливают при хорошем перемешивании в раствор, приготовленный из α-нафтола (14 кг), едкого натра (40%-ный; 13 кг) и воды (1000 л), к которому предварительно прибавляют чугунную стружку (25 кг). По прошествии 4—5 ч, когда реакционная смесь не показывает больше кислой реакции по конго, прибавляют ацетат натрия и фильтруют. Фильтрат тотчас же разбавляют и обрабатывают соляной кислотой при кипении; при этом продукт выделяется в виде кристаллической массы.

Анил 4-окси-1-нафталъдегида имеет т. пл. 133 °C; оксим — разлагается при 150 °C; фенилгидразон — т. пл. 119,5 °C; семикарбазон — т. пл. 224 °C; метиловый эфир — т. пл. 34 °C, т. кип. 201 °C/11 мм; этиловый эфир — т. пл. 72 °C.

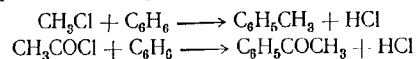
1-Окси-2-нафталъдегид (т. пл. 59 °C) может быть получен восстановлением натриевой соли 1-окси-2-нафтойной кислоты в водном растворе амальгамой натрия в присутствии борной кислоты, NaCl и смеси Na₂SO₃ и NaHSO₃ при постепенном прибавлении разбавленной соляной кислоты для поддержания слабокислой реакции. Выход 57% от теоретического, считая на вошедший в реакцию исходный продукт^{39, 40}. Оксим имеет т. пл. 145 °C; фенилгидразон — т. пл. 116 °C; метиловый эфир — т. пл. 47 °C.

3-Окси-2-нафталъдегид (т. пл. 100 °C) может быть получен из технической 3-окси-2-нафтойной кислоты следующим способом⁴¹. 3-Окси-2-нафтойную кислоту ацетируют уксусным ангидридом в хлорбензоле в присутствии небольшого количества пиридина и обрабатывают ацетилопроизводное пятихлористым фосфором в ксилоле. Полученный хлорангидрид восстанавливают в кипящем ксилоле в присутствии палладиевого катализатора в 3-ацетокси-2-нафталъдегид, который выделяют в виде бисульфитного соединения; омыляют ацетильную группу щелочью и перегоняют 3-окси-2-нафталъдегид в вакууме при 176—178 °C/15 мм. Общий выход 56%. Анил 3-окси-2-нафталъдегида имеет т. пл. 159 °C; оксим — т. пл. 207 °C (разл.); фенилгидразон — т. пл. 248 °C; 3-ацетокси-2-нафталъдегид — т. пл. 101 °C.

Ацилирование по Фриделю и Крафтсу

Реакция Фриделя и Крафтса рассматривается здесь кратко, поскольку по этому вопросу имеются прекрасные обзоры (см. общую литературу). Особенно рекомендуется статья Гора, в которой дается лучший обзор реакции Фриделя и Крафтса применительно к нафталину и приводятся многочисленные ссылки на первоисточники.

Фридель и Крафтс открыли реакцию, названную их именем, в 1877 г. в Сорбонне. Они установили, что хлористый алюминий катализирует реакцию галоидных алкилов и ацилов с ароматическими углеводородами, приводящую к образованию гомологов углеводородов или арилкетонов:



Реакция ацилирования характерна для бензола и многоядерных углеводородов, а также для их галоидных производных, фенолов и их простых эфиров. Наличие в ядре углеводорода электрооакценторных групп, например $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, тормозит реакцию. Ацилирование по Фриделю и Крафтсу отличается от алкилирования в том отношении, что для первой реакции необходимо, по крайней мере, эквивалентное количество AlCl_3 , а для второй требуются лишь каталитические количества. Причина этого различия заключается в том, что полученный кетон образует комплекс типа $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, не обладающий каталитической способностью; комплекс, образующийся с ацилхлоридом, является активным ацилирующим агентом. Таким образом хлористый алюминий непрерывно выводится из сферы реакции. Опытным путем доказано, что при взаимодействии углеводородов с галоидными ацилами оптимальное количество катализатора составляет 1,1 моль. Из других катализаторов иногда применяют AlBr_3 , ZnCl_2 и P_2O_5 .

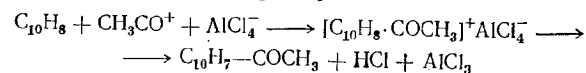
При ацилировании нафталина всегда получается смесь α - и β -ацилпроизводных. Соотношение изомеров зависит в значительной степени от примененного растворителя, соотношения количеств хлористого алюминия и галоидного ацила и от температуры. В сериях опытов⁴², в которых ацетилирование проводилось в разных растворителях, количество α -изомера в полученном продукте составляло: в хлороформе и в дихлорэтано 91%; в тетрахлорэтано 88%, в хлорбензоле 85%, в *o*-дихлорбензоле 70%, в CS_2 , CCl_4 , *n*-гексане и циклогексане 65%, в *o*-нитротолуоле 30%, в нитробензоле 25%. Беддли⁴³ наблюдал ранее, что в дихлорэтано ацетилнафталин получается с высоким выходом, если на 1 моль AlCl_3 приходится не более 1 моль CH_3COCl , содержание α -изомера составляет 97,5%, в то время как при избытке хлористого ацетила (2 моль на 1 моль AlCl_3) получается главным образом β -изомер (содержание его в смеси достигает 60%). При выполнении синтезов такого типа раньше было принято прибавлять катализатор к раствору хлористого ацила и углеводорода, так что относительное количество хлористого алюминия постепенно увеличивалось. Отсюда понятно

расхождение результатов в отдельных работах. Систематическое исследование двух методов эксперимента: а) прибавление $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ к раствору нафталина в растворителе и б) прибавление CH_3COCl и нафталина к суспензии хлористого алюминия в том же растворителе показало, что метод (а) неизменно дает продукт с более высоким содержанием α -ацетилнафталина, чем метод (б)⁷⁸.

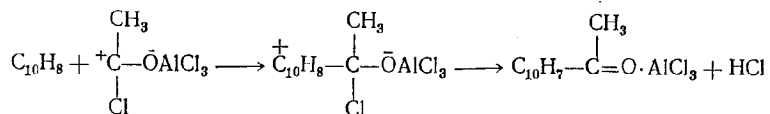
Образование больших количеств β -ацилнафталинов в таких растворителях, как нитробензол, часто объясняли образованием объемистых комплексов, содержащих, кроме AlCl_3 и галоидного ацила, также молекулы растворителя, и неспособностью таких комплексов атаковать относительно затрудненное α -положение в ядре нафталина. Однако этим нельзя объяснить, почему при ацилировании хлористым бензоилом в нитробензоле получается смесь с содержанием 68% α -бензоилнафталина, а при применении хлористого ацетила в тех же условиях образуется только 34% α -ацетилнафталина⁴³. Гор предполагает, что ацилирование по Фриделю и Крафтсу является обратимым процессом, при котором, так же как при сульфировании (глава IV), всегда атакуется преимущественно α -положение, и что образовавшееся α -ацилпроизводное, если оно остается в растворе, дезацилируется быстрее, чем более стойкое β -ацилпроизводное, которое также образуется непрерывно, но с меньшей скоростью. Если комплекс, образуемый кетоном с хлористым алюминием, выпадает в осадок (как, например, при ацетилировании нафталина в дихлорэтано), то дальнейшая реакция тормозится и получается почти чистый α -ацетилнафталин. По теории Гора, количество β -изомера возрастает с увеличением продолжительности и температуры реакции, а также с повышением растворимости конечного комплекса во взятом растворителе. Наоборот, если верна теория пространственных затруднений, то количество β -изомера должно уменьшаться с температурой. Если влияние температуры не маскируется побочными реакциями, получают данные⁴³, которые показывают, что абсолютный выход β -ацилпроизводного увеличивается с температурой. Во всяком случае это наблюдается при бензоилировании нафталина в интервале температур между 35°C и 150°C.

Механизм реакции ацилирования ароматических углеводородов по Фриделю и Крафтсу до сих пор является предметом дискуссии. Наиболее вероятны следующие два механизма:

а) ионный механизм, например:



б) механизм замещения, например:



Гор считает, что реакция может идти по ионному механизму только при наличии пространственных затруднений.

О получении α - и β -ацетил-, а также α - и β -бензоилнафталинов см. ниже. Таблицы с данными о других ацилпроизводных нафталина приведены в обзоре Гора.

Ацетилирование N-ацетил- β -нафтиламина по Фриделю и Крафтсу приводит к получению преимущественно 8-ацетилпроизводного и некоторого количества 6-изомера; положение 1 не атакуется^{44, 45}. N-Ацетил- α -нафтиламин замещается в положениях 4 и 5⁴⁵. Неспособность ацилирующего агента вступить в орто- или пара-положение к группе $-\text{NHCOCH}_3$ подтверждается на примере ацилирования нафтилендиаминов. Из 10 изомеров исследованы 8. Шесть из них (1,2-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,6- и 2,7-изомеры) не ацилируются в ядро хлористым ацетилом в сероуглероде или в симметричном тетрачлорэтаноле в присутствии AlCl_3 ; 1,6- и 1,7-нафтилендиамины образуют 4-ацетилпроизводные⁴⁶.

Нафтилкетоны

α -Нафтилметилкетон, α -ацетилнафталин, α -ацетонафтон (т. пл. 10,5°C; т. кип. 302°C; 166—167°C/12 мм; 122—124°C/3 мм; $d_{20}^4 = 1,1338$; $n_D^{20} = 1,6222$) — желтоватая жидкость с очень слабым запахом (при отсутствии примеси β -изомера). О получении α -нафтилметилкетона из нафталина ацетилированием по Фриделю и Крафтсу см. стр. 536—537, а также обзор Гора (см. общую литературу). При этой реакции всегда получается смесь двух изомеров, соотношение которых может быть различным; поэтому приходится подбирать условия, прежде всего растворитель. Изомеры разделяются дробной кристаллизацией пикратов из этилового спирта⁶³. При наличии большого количества β -изомера можно выделить α -изомер кристаллизацией из этилового спирта, в котором он менее растворим. Описанным ниже методом получается почти исключительно α -нафтилметилкетон с высоким выходом^{43, 47}.

В дихлорэтан (38 г) вносят хлористый ацетил (8 г) и AlCl_3 (14 г) и перемешивают смесь до растворения AlCl_3 . Полученный раствор приливают при перемешивании к раствору нафталина (13 г) в дихлорэтаноле (38 г) при 35°C. Перемешивание продолжают до прекращения выделения осадка; затем смесь выливают в разбавленную соляную кислоту, отделяют масло, про-

мывают его водой и перегоняют. Выход 16 г; т. пл. 9—10°C; т. кип. 163°C/15 мм.

α -Ацетонафтон может быть получен из α -нафтонитрила взаимодействием с метилмагнийбромидом в толуоле при температуре кипения (5 ч) и гидролизом полученного кетимина хлористым аммонием и льдом⁴⁸ или таким же способом с применением метилмагнийиодида, бензола в качестве растворителя и 10%-ной H_2SO_4 для гидролиза⁴⁹; другие авторы применяют в качестве исходных продуктов 1-нафтилмагнийбромид и ацетонитрил (выход 73%)⁵⁰. Кроме того, α -ацетонафтон получен прибавлением α -нафтилмагнийбромида к хлористому ацетилену в эфире при сильном охлаждении с последующим нагреванием с обратным холодильником в течение 6 ч (выход 50%)⁵¹; жидкофазным окислением α -этилнафталина воздухом в присутствии соли кобальта или марганца при 100—125°C под давлением⁵²; взаимодействием α -нафталальдегида с CH_2N_2 в этиловом спирте на холоду (в течение недели)⁵³.

α -Ацетонафтон окисляется в α -нафтойную кислоту разбавленным раствором KMnO_4 , разбавленной HNO_3 и горячим раствором гипохлорита; его можно восстановить амальгамой цинка в соляной кислоте или гидрировать в α -этилнафталин. Оксим имеет т. пл. 140°C; анил — т. пл. 134°C; фенилгидразон — т. пл. 146°C; 2,4-динитрофенилгидразон — т. пл. 259°C.

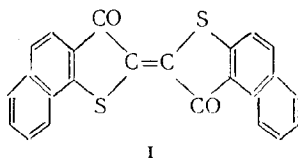
β -Нафтилметилкетон, β -ацетилнафталин, β -ацетонафтон (т. пл. 54°C; т. кип. 306°C; 171—172°C/11 мм; 130—135°C/5 мм) обладает стойким, похожим на неролин запахом и применяется в парфюмерии. Нерастворим в холодной воде, но растворяется в этиловом спирте (лучше, чем α -изомер). Обычно его получают ацетилированием нафталина по Фриделю и Крафтсу хлористым ацетилом в присутствии AlCl_3 в нитробензоле; в этом растворителе образуется только 20—30% α -изомера (от суммы кетонов). Такие же результаты получаются в о-нитротолуоле⁷⁸. Данные о влиянии растворителей и других факторов на выходы обоих изомеров приведены в виде таблиц в обзоре Гора (см. общую литературу и стр. 536—537). Лучше всего прибавлять хлористый ацетил и нафталин к суспензии хлористого алюминия⁷⁸ (см. стр. 537). В лаборатории хорошие результаты дает следующий способ⁵⁴:

В трехгорлой колбе растворяют при перемешивании AlCl_3 (безводный; 35 г) в высушенном нитробензоле (т. кип. 203—207°C; 70 мл) при температуре ниже 30°C. В капельной воронке растворяют при умеренном нагревании нафталин (32 г) в нитробензоле (130 мл) и прибавляют хлористый ацетил (свежеперегнанный; 49 мл). Полученный раствор приливают в течение 20 мин к раствору AlCl_3 при энергичном перемешивании. Сразу же начинается выделение HCl , однако в конце оно замедляется; для облегчения выделения HCl создают на несколько минут вакуум. Продукт реакции раз-

лагают смесью льда и соляной кислоты; при этом цвет нитробензольного раствора меняется из темно-красного в сине-зеленый. Органический слой промывают соляной кислотой, водой, раствором соды и, наконец, 2 или 3 раза водой, затем сушат в вакууме при 80 °C в течение 30 мин и перегоняют; нитробензол перегоняется при 110—115 °C/20 мм, кетоны при 120—178 °C. Смесью изомеров (после вторичной перегонки она плавится при 43—45 °C; выход 85—89,5%) охлаждают до 0 °C и отжимают на предварительно охлажденной воронке Бюхнера. Кристаллы высушивают, отжимая между листами фильтровальной бумаги. Выход β -нафтилметилкетона 67% от теоретического, считая на нафталин; т. пл. 52 °C.

β -Нафтилметилкетон образуется также при взаимодействии β -нафтилмагнийбромида или -иодида с триметилowym эфиром ортомуравьиной кислоты²⁵; при обработке β -нафтонитрила метилмагнийиодидом в кипящем толуоле (выход 48—50%)⁵⁶; при ацилировании тетрагидронафталина хлористым ацетилом в присутствии $AlCl_3$ в сероуглероде^{56, 57} или в бензоле при температуре ниже 10 °C⁵⁸ и последующем дегидрировании полученного 6-ацетил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (т. кип. 152 °C/12 мм; выход 90%) нагреванием с серой при 220 °C (выход 71%)⁵⁹.

β -Нафтилметилкетон окисляется в β -нафтоиную кислоту подогретым щелочным раствором перманганата; восстанавливается в β -этилнафталин амальгамой цинка в концентрированной соляной кислоте в кипящем толуоле. При нагревании с серой при 190—230 °C превращается в тиониндигоидный краситель, 6,7,6',7'-дibenзотиоиндиго (I)⁶⁰:



I

Пикрат имеет т. пл. 82 °C; оксим — т. пл. 145—146 °C; фенилгидразон — т. пл. 176—177 °C; 2,4-динитрофенилгидразон — т. пл. 262 °C (разл.); семикарбазон — т. пл. 235—237 °C (224—225 °C).

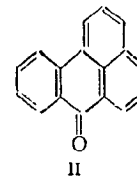
α -Нафтилфенилкетон, α -бензоилнафталин (т. пл. 75,5 °C; т. кип. 386 °C/764 мм; 225 °C/12 мм) нерастворим в воде; растворяется в 41 части абсолютного этилового спирта при 12 °C. Впервые получен нагреванием нафталина с бензойной кислотой в присутствии P_2O_5 в запаянной трубке⁶¹. Обычно его получают бензонилированием нафталина хлористым бензоилом в присутствии $AlCl_3$ или P_2O_5 (см. обзор Гора, общая литература). Применение в качестве растворителя хлор- или бромпарафина с диэлектрической постоянной 5—12 позволяет получать α -бензонилнафталин, почти не содержащий β -изомера^{43, 47}.

Раствор нафталина (128 г) в дихлорэтane (250 г) прибавляют к раствору $AlCl_3$ (140 г) и хлористого бензоила (140 г) в дихлорэтane (250 г) при 35 °C. Реакционную массу выливают в разбавленную соляную кислоту, отделяют слой масла и перегоняют его. Выход α -бензоилнафталина 200 г; содержание примесей менее 4%; т. пл. 73 °C.

При проведении этой реакции в сероуглероде при комнатной температуре, а затем при 50 °C получается бензонилнафталин с выходом 78,5% α -изомера и 14% β -изомера⁶². Лучшим способом разделения изомеров является дробная кристаллизация их пикратов из бензола или этилового спирта; пикрат β -нафтилкетона трудно растворим⁶³.

α -Нафтилфенилкетон можно также получить из α -нафтилмагнийбромида кипячением с хлористым бензоилом в эфире⁶⁴ или нагреванием с бензонитрилом и гидролизом полученного кетимина раствором H_2SO_4 и CH_3COOH ⁶⁵; из α -бензилнафталина окислением кипящей разбавленной азотной кислотой⁶⁶ (выход 95—97%)⁶⁷; ацилированием бензола хлористым α -нафтоилом в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ (выход 70%)⁶⁸; из o -(α -нафтоил)-бензойной кислоты декарбоксилированием (при 200—250 °C) в присутствии хромита меди⁷⁰ или $CuCl_2$ ⁶⁷ (выход 67,4%)⁶⁷. (Исходная o -(α -нафтоил)-бензойная кислота (т. пл. 176 °C) получается взаимодействием 1,05 моль нафталина с 1 моль фталевого ангидрида и 2,2 моль $AlCl_3$ в o -дихлорбензоле (3 моль) при 0 °C (5 ч) и обработкой продукта реакции разбавленной серной кислотой и льдом; выход 97,5%.)⁶⁹

α -Нафтилфенилкетон окисляется хромовой кислотой в бензофенон-2,3-дикарбоновую кислоту; одно из колец нафталинового ядра разрывается. Гидрирование кетона или обработка его цинком и соляной кислотой в присутствии толуола приводит к образованию α -бензилнафталина, но при восстановлении амальгамой натрия или алюминия в этиловом спирте или цинковой пылью и щелочью получается фенил- α -нафтилкарбинол (т. пл. 88 °C). При медленном нагревании с $AlCl_3$ до 150 °C или с $FeCl_3$ до 120 °C получается бензантрон (II)⁷¹:



II

Пикрат α -нафтилфенилкетона имеет т. пл. 75 °C; аддукт с 1 моль симметричного тринитробензола — т. пл. 89 °C, имин — т. пл. 68—69 °C; анил (диморфен) — т. пл. 101 °C и 93 °C; оксим (два стереоизомера) — т. пл. 127 °C и 161 °C⁷²; фенилгидра-

зон — т. пл. 189 °С; 2,4-динитрофенилгидразон — т. пл. 248—249 °С.

β-Нафтилфенилкетон, β-бензоилнафталин (т. пл. 82 °С; т. кип. 398 °С/754 мм; 225 °С/8 мм) растворяется в 49 частях абсолютного этилового спирта при 12 °С. Образуется всегда, наряду с α-изомером, при ацилировании нафталина хлористым бензоилом или бензойной кислотой в присутствии $AlCl_3$ или P_2O_5 см. стр. 536—537 и обзор Гора, общая литература). Как и при ацилировании, относительное количество β-изомера увеличивается при применении в качестве растворителя нитробензола и при повышении температуры, но при высокой температуре общий выход уменьшается⁴³. Беддл приводит температуры плавления смесей изомеров⁴³.

Другие методы получения β-нафтилфенилкетона: конденсация бензола с хлористым β-нафтолом⁷³; кипячение β-нафтонитрила с фенилмагнийбромидом в эфире (выход до 82,5%)^{74, 75}; окисление β-бензилнафталина кипящей разбавленной азотной кислотой⁶⁶; обработка тетралина хлористым бензоилом в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ и дегидрирование полученного 6-бензоил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (т. кип. 222—223 °С/12 мм) серой при 220 °С⁵⁹; прибавление по отдельности стирола (в CCl_4) и H_2SO_4 к раствору нафталина в CCl_4 при 30—35 °С, перемешивание в течение 1 ч, выделение продукта фракционированной перегонкой (225—232 °С/18 мм) и окисление хромовым ангидридом в CH_3COOH ⁷⁶.

β-Нафтилфенилкетон восстанавливается амальгамой натрия в этиловом спирте при 60 °С в β-нафтилфенилкарбинол (т. пл. 88 °С). Пикрат имеет т. пл. 115 °С; оксим (2 стереоизомера) — т. пл. 157 °С и 174 °С; фенилгидразон — т. пл. 123 °С; 2,4-динитрофенилгидразон — т. пл. 257—258 °С (232—233 °С); семикарбазон — т. пл. 175 °С.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- P. H. Gorge, The Friedel—Crafts Acylation Reaction and its Application to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, in Chemical Reviews, 1955, 55, 229—281 (442 references).
 Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Издательство, 1949.
 Г. Крендлейн, Хлористый алюминий в органической химии, Издательство, 1935.
 P. H. Groggins, et al., Unit Processes Reviews, in Ind. Eng. Chem. (1948—1955).
 P. H. Groggins, Friedel—Crafts Reaction, in Groggins (Ed.), Unit Processes in Organic Chemistry, 4th ed., New York (1952).

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Bamberger, Lodter, Ber., 1888, 21, 256; West. J. Am. Chem. Soc., 1920, 42, 1656.
2. Hebbelynck, Ind. chim. belge, 1951, 16, 483; C. A., 1952, 46, 10127.
3. Shoesmith, Guthrie, J. Chem. Soc., 1928, 2322.
4. Gibson, Hariharan, Menon, Simonson, J. Chem. Soc., 1926, 2247.
5. Weygand, Eberhardt, Angew. Chem., 1953, 65, 525.
6. Rupe, Becheer, Helv., 1923, 6, 880.
7. Jensen, Kjaer, Linholt, Acta Chem. Scand., 1952, 6, 180.
8. Пат. США 2485237 (1949); англ. пат. 633176 (1949).
9. Герм. пат. 482837 (1929) (Frdl., 16, 422).
10. Angyal, Rassack, J. Chem. Soc., 1949, 2700.
11. Sommelet, Compt. rend., 1913, 157, 852.
12. Mayer, Sieglitz, Ber., 1922, 55, 1835.
13. Badger, J. Chem. Soc., 1941, 535; cf. Bertin, Compt. rend., 1949, 229, 660.
14. Rube, Brentano, Helv., 1936, 19, 581.
15. Angyal, Morris, Tetaz, Wilson, J. Chem. Soc., 1950, 2141.
16. Caylord, Becker, J. Org. Chem., 1950, 15, 305.
17. Israelashvili, Gottlieb, Imber, Habas, J. Org. Chem., 1951, 16, 1519.
18. О. Груммит, А. Бэк, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 481.
19. С. Анжиял, Дж. Тетаз, Дж. Вильсон, Синтезы органических препаратов, Сборник 4, Издательство, 1953, стр. 346.
20. Gattermann, Maiffezzoli, Ber., 1903, 36, 4152.
21. Monier-Williams, J. Chem. Soc., 1906, 89, 273.
22. Буа-Но, Cagniant, Rev. sci., 1942, 80, 384; cf. Bodroux, Compt. rend., 1904, 138, 700.
23. Gomberg, Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 4967.
24. Price, Sing-Tuh Voong, J. Org. Chem., 1949, 14, 111.
25. Sah, Rec. trav. chim., 1940, 59, 1021.
26. Sah, Rec. trav. chim., 1940, 59, 461.
27. А. С. Султанов, В. М. Родионов, М. М. Шемякин, ЖОХ, 1946, 16, 2072.
28. Pickering, J. C. Smith, Rec. trav. chim., 1950, 69, 535.
29. Bamberger, Boekmann, Ber., 1887, 20, 1115.
30. Battershall, Z. für Chem., 1871, 14, 673; Sah, Brüll, Holzen, Ber., 1940, 73, 762.
31. Fulton, Robinson, J. Chem. Soc., 1939, 200; Williams, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2248.
32. Дж. Уильямс, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 331.
33. Э. Гершберг, Дж. Кейзон, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 328; ср. Fieser, Herhsberg, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 49.
34. B. I. O. S. Documents, FDX. 524, Frames 8285—8290.
35. Gattermann, Horlacher, Ber., 1899, 32, 284.
36. А. Расселл, Л. Локхарт, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 365.
37. Gattermann, Berchelman, Ber., 1898, 31, 1765.
38. Герм. пат. 105798 (1899) (Frdl., 5, 109).
39. Weil, Ostermeier, Ber., 1921, 54, 3217.
40. Weil, Heerdt, Ber., 1922, 55, 224.

41. B. I. O. S. Documents FD. 689/50, Frames 754—760.
42. Bassilios, Salem, Bull. soc. chim., 1954, 72.
43. Baddeley, J. Chem. Soc., 1949, S99.
44. Leonard, Hyson, J. Org. Chem., 1948, 13, 164.
45. Leonard, Hyson, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 1392.
46. Leonard, Hyson, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 1961.
47. Англ. пат. 591610 (1947); пат. США 2487777 (1949).
48. Nunn, Henze, J. Org. Chem., 1947, 12, 540.
49. Lock, Monatsh., 1942, 74, 77; cf. Cauquil, Barrena, Compt. rend., 1948, 226, 1282.
50. Blicke, Maxwell, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 1780.
51. И. И. Лапкин, Н. И. Латош, Е. С. Белов, ЖОХ, 1952, 22, 1367; ср. И. И. Лапкин, А. В. Любимова, ЖОХ, 1949, 19, 707.
52. Пат. США 2595265 (1952).
53. Tamura, Kuyama, C. A., 1954, 48, 2019.
54. Bassilios, Salem, Bul. soc. chim., 1952, 586.
55. Radcliffe, Sherwood, Short, J. Chem. Soc., 1931, 2293.
56. Scharwin, Ber., 1902, 35, 2511.
57. Hesse, Ber., 1920, 53, 1645.
58. Newman, Zahm, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 1097.
59. Barbot, Bull. soc. chim., 1930, [iv] 47, 1314; cf. Kölbel, Brennstoff-Chemie, 1949, 30, 73.
60. Dziewoński, Baraniecki, Sternbach, Bull. intern. acad. polon., A 1930, 198.
61. Kollarits, Merz., Ber., 1873, 6, 536.
62. Montagne, Rec. trav. chim., 1907, 26, 273.
63. Rousset, Bull. soc. chim., 1896, [iii] 15, 58.
64. Acree, Ber., 1904, 37, 625.
65. Blicke, Powers, J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 3378.
66. Vincent, Roux, Bull. soc. chim., 1883, [ii] 40, 163.
67. Chubach, Okawa, Tanakadate, C. A., 1952, 46, 2805.
68. Reddelien, Ber., 1913, 46, 2718.
69. Groggins, Newton, Ind. Eng. Chem., Industrial Edition, 1930, 22, 157.
70. Barnett, Campbell, J. Chem. Soc., 1935, 1031.
71. Scholl, Seer, Ann., 1912, 394, 111.
72. Betti, Poccianti, Gazz., 1915, 45, I 372.
73. Borsche, Hofmann, Kühn, Ann., 1943, 554, 23.
74. Schönber, Ber., 1925, 58, 580.
75. Berliner, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2894.
76. Yura, Hara, J. Chem. Soc., Japan., Ind. Chem. Section, 1948, 51, 155.
77. Doukas, J. Chem. Educ., 1954, 31, 12.
78. Bassilios, Makar, Salem, Bull. soc. chim., 1954, 72.

ГЛАВА XV

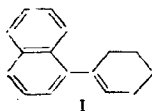
АРИЛНАФТАЛИНЫ И ДИНАФТИЛЫ

Этой группе наибольшее техническое значение имеет 1,1'-дигидро-8,8'-дикарбоновая кислота, применяемая в производстве кубовых красителей, производных антрацена. Госсипол — токсическое начало семян хлопка — является сложным производным динафтила. Соединения этой группы обладают интересными стереохимическими особенностями: отдельные ее представители, в частности производные 1,1'-динафтила, вследствие затруднения свободного вращения ароматических радикалов оптически активны.

Фенилнафталены

α-Фенилнафталин (воскообразное вещество с т. пл. около 45°C или вязкое масло, т. кип. 324—325°C, 190°C/12 мм, 147—154°C/1—1,2 мм) образуется наряду с β-фенилнафталином при прибавлении твердого хлористого бензолдиазония к расплавленной смеси нафталины и хлористого алюминия¹ и последующем восстановлении полученного продукта $\text{SnCl}_2\text{—HCl}^2$; при постепенном прибавлении цинковой пыли к смеси хлористого бензолдиазония и нафталины в ацетоне на холоду и последующем нагревании с обратным холодильником³; при прибавлении N-нитрозоацетанилида к раствору нафталины в бензоле при 20—25°C в течение трех дней⁴. α-Фенилнафталин без примеси изомера образуется при разложении хлористого α-нафталиндиазония, стабилизированного нафталин-1,5-дисульфокислотой (см. стр. 92), в бензоле содой при комнатной температуре (48 ч: выход 15,2%)⁵, а также при обработке α-нафтилмагнийбромида в эфире хлористым бензолдиазанием (соединение с ZnCl_2) и последующем прибавлении ледяной воды (низкий выход)⁶. Он синтезирован также из асимм-ди-фенилэтилена и малеинового ангидрида⁷. Большее практическое значение имеют методы получения из гидрированных производных нафталины или бензола. Так, взаимодействием циклогексанона (4,2 г) и нафтилмагнийбромида (из 10 г α-бромнафталины) в эфире и разложением аддукта раствором соляной кислоты получают

α -тетрагидрофенилнафталин [(I) т. пл. 36°C; т. кип. 332°C]:



Его выделяют перегонкой и дегидрируют нагреванием с серой при 250°C (выход 3 г)⁸. Имеются указания, что выход по первой стадии составляет 50%⁹ и 66%¹⁰, а по второй — 70%⁹. Дегидрирование можно осуществлять также хлоранилом в ксилоле при нагревании с обратным холодильником (выход 67%)¹¹ или палладием на угле при 320—360°C (выход 94%)¹⁰.

α -Фенилнафталин можно получить аналогичным образом из α -тетралона и фенилмагнийбромид^{12, 8}:

К фенилмагнийбромиду, полученному из бромбензола (75 г) и магния (11 г) в эфире (175 мл), по возможности быстро приливают раствор α -тетралона (58,4 г) в эфире (60 мл), поддерживая энергичное кипение (30 мин). Смесь нагревают с обратным холодильником еще 30 мин и оставляют стоять в течение часа. Магнийсвязанный комплекс разлагают льдом (250 г) и концентрированной соляной кислотой (40 мл). Эфирный слой отделяют и перегоняют с паром для удаления примесей. Оставшееся тяжелое масло отделяют от воды, разбавляют эфиром и высушивают хлористым кальцием. Смесь фильтруют и из фильтрата отгоняют эфир. Остаток нагревают с уксусным ангидридом (20 мл) на паровой бане в продолжение 20—25 мин, а затем перегоняют в вакууме в колонне Видмера высотой 38 см, собирают фракцию, кипящую при 135—140°C/2 мм, выход 3,4-дигидро-1-фенилнафталина 42—48%.

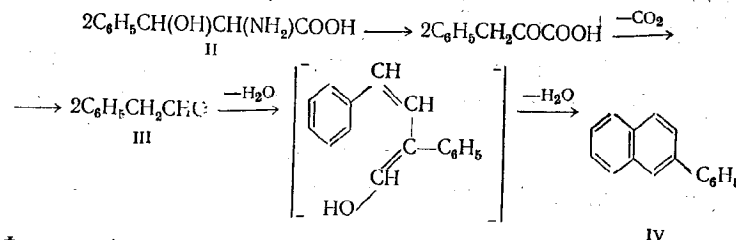
Это промежуточное соединение (35 г) нагревают с порошкообразной серой (6 г) в течение 30 мин в колбе Клайзена емкостью 200 мл, погруженной в металлическую баню (температура бани 250°C). Затем из колбы отгоняют тяжелое масло; выход 91—94%; общий выход 40%; т. кип. 134—135°C/2 мм; 189—190°C/12 мм.

α -Фенилнафталин окисляется перманганатом в щелочной среде и хромовой кислотой в α -бензоилбензойную кислоту. Сульфuriруется 20%-ным олеумом при умеренном нагревании в положение 1. При взаимодействии с бромом в CS₂ при комнатной температуре образует 4-бром-1-фенилнафталин (т. пл. 77°C); с HNO₃ в CH₃COOH дает 4-нитропроизводное (т. пл. 132°C). О стереохимии см. стр. 560—563.

4-Оксипроизводное (4-фенил-1-нафтол) можно получить взаимодействием α -нафтола с бензолом в присутствии AlCl₃ и дегидрированием полученного продукта, например оплавливанием с едким кали¹². С 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном он образует желто-коричневый кубовый краситель.

* Реакция идет через образование 4-фенилтетралона. Выход α -фенилнафталина 90%¹³. — Прим. ред.

β -Фенилнафталин (т. пл. 103—104°C, т. кип. 346—347°C, 185—190°C/5 мм) образуется наряду с α -изомером при проведении ряда реакций (см. выше). В частности, при пропускании бромбензола с избытком нафталина через трубку, наполненную пемзой, при температуре красного каления получается смесь, содержащая значительное количество β -фенилнафталина¹⁴. Его можно получить нагреванием β -хлорнафталина с хлорбензолом и натрием в ксилоле в присутствии небольшого количества этилацетата (выход 12%)¹⁵; нагреванием α -окси- β -фенилпропионовой кислоты с разбавленной H₂SO₄ при 200°C¹⁶; непродолжительным кипячением фенилэтиленгликоля C₆H₅CH(OH)CH₂OH с разбавленной H₂SO₄¹⁷; взаимодействием фенилсерина (II) с 10%-ной H₂SO₄ при 160—170°C¹⁸ или с двадцатикратным объемом 48%-ной бромистоводородной кислоты при кипячении 1 ч с обратным холодильником (выход 80—85%)¹⁹. Эта и другие аналогичные реакции, без сомнения, протекают через стадию образования фенилацетальдегида (III), две молекулы которого претерпевают затем альдольную конденсацию с последующим замыканием кольца и образованием β -фенилнафталина (IV)¹⁹:



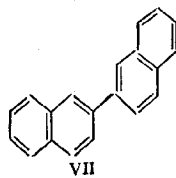
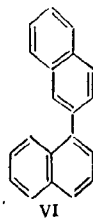
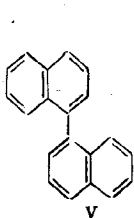
β -Фенилнафталин получается при пропускании α -фенилнафталина или 1-фенил-1,2-дигидронафталина над силикагелем при 350°C²⁰ или при 405—460°C (выход около 20%)²¹; из β -*n*-фенилбензоилпропионовой кислоты (которая получается конденсацией дифенила с янтарным ангидридом в нитробензоле в присутствии AlCl₃ на холоду с выходом 70%) восстановлением по Клемменсену, циклизацией полученной γ -4-дифенилмасляной кислоты в 7-фенил-1-тетралон, восстановлением и дегидрированием^{22, 23}; из дезоксибензоина C₆H₅COCH₂C₆H₅ конденсацией с этиловым эфиром бромуксусной кислоты*, восстановлением оксигруппы в полученной β -окси- β , γ -дифенилмасляной кислоте (т. пл. 120°C), циклизацией в 3-фенил-1-тетралон, восстановлением и дегидрированием²⁴; из β -нафтиламина диазотированием и прибавлением щелочи к смеси раствора диазосоедине-

* Реакцию проводят в присутствии цинковой пыли. — Прим. ред.

124,3—125,4 °С. β -Бензилнафталин окисляется разбавленной HNO_3 в β -бензоилнафталин, а хромовой кислотой в бензойную кислоту.

Динафтилы

Известны три ряда соединений: производные 1,1'-, 1,2'- и 2,2'-динафтилов (V, VI и VII):



Из этих соединений наибольшее значение имеет 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота, которая, подобно 1,1'-динафтил-2,2'-дикарбоновой кислоте, образует путем замыкания кольца антантрон (промежуточный продукт для кубовых красителей). Вопросы стереохимии динафтилов рассматриваются ниже, стр. 560—563.

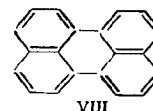
1,1'-Динафтил (т. пл. 158 °С; т. кип. 240—244 °С/12 мм) получается из α -хлорнафталина нагреванием с натрием в толуоле⁴⁶ или с литием при 260 °С⁴⁷; из α -бромнафталина нагреванием с порошкообразной медью и иодом при 280—285 °С⁴⁸ или с натрием в бензоле (низкий выход)⁴⁹, или с гидразином в растворе КОН в метиловом спирте (выход 13,8%)⁵⁰, или превращением в магнийорганическое соединение и обработкой последнего хлорным хромом⁵¹, хлорной медью⁵² или азоксибензолом (см. метод, описанный ниже); из нафталина пропусканием его паров через раскаленную докрасна трубку (образуются изомерные динафтилы)⁵³ или над накаленной докрасна платиновой проволокой (образуется также 2,2'-изомер; выход 1,1'-динафтила повышается с температурой)⁵⁴; из α -иоднафталина нагреванием с медной бронзой при 285 °С⁵⁵ или с нафталином в циклогексане в присутствии Ag_2SO_4 и H_2SO_4 (низкий выход)⁵⁶; из 4,4'-дииод-1,1'-динафтила кипячением с Na/Hg в абсолютном этиловом спирте в течение 10 ч⁵⁷; из 1,2,3,4-тетрагидро-1,1'-динафтил-3,4-дикарбоновой кислоты выпариванием с раствором NaOH и известью и последующим нагреванием с CaO при 450 °С (выход 34%)⁵⁸; из 1,1'-динафто-3,4,3',4'-дихинона нагреванием с цинковой пылью⁵⁹.

Удобными способами получения 1,1'-динафтила являются: а) нагревание нафталина с MnO_2 и H_2SO_4 ^{49, 60} и б) окисление нафтилмагнийбромида азоксибензолом⁶¹:

а) Измельченный в порошок пиролюзит в смеси с равными количествами концентрированной H_2SO_4 и воды энергично нагревают с нафталином в большой реторте. Масса вспенивается вследствие выделения CO_2 и нафталин превращается в вязкую желтовато-красную массу. Отгоняющийся с парами нафталин время от времени снова вносят в реторту. Когда он перестает отгоняться, реакционную массу разбавляют водой, кипятят и фильтруют. По охлаждении из фильтрата выкристаллизовывается некоторое количество фталевой кислоты. Остаток экстрагируют несколько раз этиловым спиртом и экстракты перегоняют. Сначала отгоняется растворитель и не вошедший в реакцию нафталин. Динафтил перегоняется при температуре выше 360 °С; вместе с ним возгоняется ярко-красное вещество. Динафтил очищают перекристаллизацией из петroleйного эфира и обработкой углем; его т. пл. 154—155 °С.

б) Раствор азоксибензола (19,2 г) в эфире прибавляют к реактиву Гриньяра, полученному из α -бромнафталина (40 г) и магния в эфире. Эфирный раствор экстрагируют разбавленной щелочью, а затем разбавленной кислотой, отгоняют эфир и из остатка получают азобензол и 1,1'-динафтил (т. пл. 157—158 °С); выход 56,3%.

1,1'-Динафтил легко растворяется в бензоле и в сероуглероде. Азотной кислотой в CH_3COOH нитруется в 4-нитро-, а затем в 4,4'-динитропроизводное. При нагревании 1,1'-динафтила с AlCl_3 при 140 °С образуется перилен (VIII) (т. пл. 274 °С):



При кипячении 1,1'-динафтила с AlCl_3 в сероуглероде образуется 2,2'-динафтил. Перилен получается также при пропускании 1,1'-динафтила над палладием на угле при 490 °С⁶².

Пикрат 1,1'-динафтила имеет т. пл. 145 °С.

1,2'-Динафтил (т. пл. 77 °С) лучше всего получается из β -нафтилмагнийбромида и α -тетралона¹⁰ (ср. получение α -фенилнафталина, стр. 546). Образуется при перегонке 1,3,3',4,4'-пентаацетокси-1',2'-динафтила⁶³ и, наряду с другими продуктами, — при нагревании α -бромнафталина с порошкообразной медью и иодом при 280—285 °С (с небольшим выходом)⁴⁸.

2,2'-Динафтил (т. пл. 187,8 °С) может быть получен (обычно наряду с другими продуктами) из нафталина простым нагреванием^{64, 65} или нагреванием с AlCl_3 при 100 °С^{66, 67} или при 250—300 °С в закрытом аппарате⁶⁸, или нагреванием с AlBr_3 ⁶⁹, с AlCl_3 и хлористым метилом^{70, 71}, с AlCl_3 и метиленхлоридом⁷²,

с AlCl_3 и бутиловым спиртом⁷³ с карбонилем никеля⁷⁴, с хлороформом⁷⁵ с ZnCl_2 и хлористым бензилом (при 110—120 °C)⁷⁶. Его можно также получить из нафталина по следующему способу «И. Г.», запатентованному⁷⁷ в 1930 г.:

Смесь паров нафталина (5 объемн. частей) и водяного пара (1 объемн. часть) пропускают при 800 °C над катализатором со скоростью 1 л в час (расчет по жидкой фазе). Катализатор готовят восстановлением смеси равных частей вольфрамовой кислоты и окиси алюминия (путем пропускания над ней паров бензина при 700 °C). Полученные в результате реакции пары охлаждают. Из твердой смеси продуктов реакции и нафталина отгоняют с перегретым паром при 150 °C большую часть нафталина, который возвращают в процесс. Вязкий коричневый остаток подвергают фракционированной перегонке. Нафталин отгоняется при 215—220 °C/760 мм; 40% продукта — при 250—280 °C/15—20 мм и 35% продукта — при 200—225 °C/1—2 мм; 20% остается в виде смолистого остатка.

Желто-коричневые фракции растворяют в кипящем ксилоле; 2,2'-динафтил (т. пл. 186 °C) выделяется при охлаждении, а после упаривания растворителя выкристаллизовывается некоторое количество 1,1'-изомера. В реакцию вступает около 20% нафталина; $\frac{2}{3}$ продуктов реакции составляют динафтилы, преимущественно 2,2'-динафтил.

2,2'-Динафтил получается из 1,1'-динафтила при кипячении в CS_2 в присутствии хлористого алюминия⁷⁸; из сернокислого β -нафталиндиазония восстановлением этиловым спиртом и Cu_2SO_4 ⁷⁹; из β -хлорнафталина кипячением с натрием в ксилоле в присутствии этилацетата^{15, 79}; из α -бромнафталина пропусканием его в смеси с нафталином над раскаленной докрасна натронной известью⁶⁰ или (наряду с другими продуктами) нагреванием с порошкообразной медью и иодом при 280—285 °C⁴⁸; из β -бромнафталина кипячением с магнием в эфире в присутствии иодистого метила⁸⁰ или восстановлением гидразином в растворе КОН в метиловом спирте с палладиевым катализатором при 135—140 °C (2,2'-динафтил и нафталин получают с одинаковым выходом)⁵⁰; из β -иоднафталина нагреванием с медью при 230—260 °C⁸¹; из различных гидрированных производных нагреванием с серой⁸² или окисью свинца⁸³, или обработкой бромом в хлороформе^{83, 84}; из 1,2-нафтохинона окислением раствором FeCl_3 при 65—70 °C до 2-окси-3,3'-динафто-1,4,1',2'-дихинона (т. пл. 253—254 °C, разл.) с последующей перегонкой с цинковой пылью⁸⁵; из 2,2'-динафто-1,4,1',4'-дихинона⁸⁶ или соответствующего гидрохинона^{59, 87} перегонкой с цинковой пылью; из 2,2'-динафтил-1,1'-дикарбоновой кислоты нагреванием с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в вакууме⁸⁸; из 2,2'-динафтил-1,1'-дисульфокислоты сплавлением с КОН в железном тигле⁸⁹.

2,2'-Динафтил легко растворяется в сероуглероде и в кипящем бензоле с образованием флуоресцирующих растворов. Окисляется хромовой кислотой в среде CH_3COOH в 1,4-хинон с

примесью 1,4,1',4'-дихинона, а разбавленной азотной кислотой при 160 °C или перманганатом — во фталевую кислоту. Пикрат имеет т. пл. 184 °C.

Диоксидинафтилы

2,2'-Диокси-1,1'-динафтил, 1,1'-ди-(нафтол-2) (т. пл. 218—219 °C), получается из β -нафтола окислением хлорным железом в щелочном растворе (выход 85—90%)^{90, 91} или в кипящем разбавленном водном растворе (выход 90%)^{92, 93}; пропусканием кислорода над расплавленным β -нафтолом в присутствии CaO при перемешивании при 310 °C (выход 88,9%)⁹⁴; окислением β -нафтола окисью железа следующим способом⁹⁵:

Кипящий коллоидный раствор Fe_2O_3 , приготовленный из технического FeCl_3 (16 г) растворением в воде (5 л), осаждением раствором аммиака при 70 °C с отмывкой осадка от иона хлора, прибавляют в течение 15 мин при перемешивании к раствору β -нафтола (10 г) в воде (2 л) и кипятят смесь в продолжение 30 мин. Полученный продукт осаждают соляной кислотой, фильтруют и сушат; т. пл. 117—119 °C; выход 92%.

2,2'-Диокси-1,1'-динафтил получен также окислением 2-нафтол-7-сульфокислоты раствором FeCl_3 с последующим элиминированием сульфогрупп⁹⁶ в кислой среде.

2,2'-Диокси-1,1'-динафтил при сульфировании 96%-ной серной кислотой (60 ч) при 100 °C превращается в 6,6'-дисульфокислоту; при действии HNO_3 в CH_3COOH при 100 °C — в 6,6'-динитропроизводное; при нагревании с PCl_5 и H_3PO_4 при 400—500 °C или при перегонке с ZnCl_2 , цинковой пылью и небольшим количеством воды — в перилен (т. пл. 274 °C) с одновременным образованием некоторого количества β -бинафтиленоксида⁹⁷ (т. пл. 154 °C)*; нагреванием с солью меди при 280—290 °C — в бинафтилен-пероксид** (т. пл. 240 °C)⁹². Диметиловый эфир 2,2'-диокси-1,1'-динафтила имеет т. пл. 191 °C; диэтиловый эфир — т. пл. 90 °C; диацетат — т. пл. 109 °C***.

4,4'-Диокси-1,1'-динафтил, 4,4'-ди-(нафтол-1) (т. пл. 300 °C; 250 °C) получается окислением α -нафтола хлорным железом в водной среде^{90, 91}. Образуется смесь изомеров⁹⁸:

* При окислении 2,2'-диокси-1,1'-динафтила образуется стабильный радикал ариол. [А. Рихе с сотр., *Angew. Chem.*, 72, № 11, 385 (1960)].

** Речь идет о динафтол-бис-пероксидинафтиленоксиде.

*** Методом электронного парамагнитного резонанса исследовано действие некоторых перекисных соединений на β -нафтол и его производные—2,2'-диокси-1,1'-динафтил и 2-окси-1,1'-динафтилоксид. Показано, что при этой реакции промежуточно образуются радикалы различного строения и стабильности. [М. Л. Хидекель, А. Л. Бугаченко, Г. А. Разуваев, Л. В. Горбунова, М. Б. Нейман, *ДАН СССР*, 140, № 5, 1096 (1961)].—Прим. ред.

α -Нафтол (25 г) в кипящей воде (2,5 л) обрабатывают раствором FeCl_3 (5%-ный; 500—540 мл), который прибавляют по каплям при перемешивании при 70—80 °С. Получается смесь 4,4'-диокси-1,1'-динафтила и 1,1'-диокси-2,2'-динафтила. Последний легко растворим в бензоле при нагревании, первый растворяется с трудом.

4,4'-Диокси-1,1'-динафтил получается с количественным выходом при пропускании пара через раствор сернокислого диазотия, приготовленного из нафтидина, в присутствии мочевины⁹⁹. Диметиловый эфир имеет т. пл. 253 °С; диэтиловый эфир — т. пл. 211 °С; диацетат — т. пл. 217 °С.

1,1'-Диокси-2,2'-динафтил, 2,2'-ди-(нафтол-1) (т. пл. 220 °С) получается вместе с 4,4'-диоксиизомером (см. выше). Диацетат 1,1'-диокси-2,2'-динафтила имеет т. пл. 169 °С.

Диаминодинафтилы

2,2'-Диамино-1,1'-динафтил разделен на оптически активные изомеры. В данном случае стереоизомерия вызвана ограниченным вращением вокруг ординарной связи между двумя нафталиновыми ядрами (стр. 560—563). В двух других диаминодинафтилах, описанных ниже, вращение не ограничено, вследствие чего нет и оптической изомерии.

2,2'-Диамино-1,1'-динафтил (т. пл. 193 °С) образуется наряду с другими соединениями из β -нитронафталина при восстановлении цинковой пылью в спиртовом растворе NaOH и последующем пропускании через фильтрат воздуха¹⁰⁰ (низкий выход)¹⁰⁴ или цинковой пылью и NH_4Cl в разбавленном спирте при 70—75 °С¹⁰¹. В качестве промежуточных продуктов образуются 2,2'-азонафталин и 2,2'-гидразонафталин; процесс можно провести по стадиям следующим образом:

β -Нафтиламин (28 кг) растворяют в концентрированной соляной кислоте (21 кг) и воде, прибавляют смесь концентрированной H_2SO_4 (28 кг) и воды и диазотируют нитритом натрия (14 кг). К отфильтрованному раствору диазосоединения прибавляют ацетат натрия (60 кг) и медленно приливают раствор Na_2SO_3 (технический; 31 кг) или пропускают через него SO_2 . Выделяется азот и выпадают желтые хлопья 2,2'-азонафталина. Его можно перекристаллизовать из толуола¹⁰². (О других методах получения см. стр. 114, 558).

2,2'-Азонафталин встряхивают с цинковой пылью и NH_4Cl в смеси этилового спирта и бензола при 10—15 °С до исчезновения окраски. Полученный 2,2'-гидразонафталин (разлагается при 133—135 °С) нагревают с сухим бензолом в атмосфере азота при 95 °С в течение 12 ч; происходит бензидиновая перегруппировка и образуется 2,2'-диамино-1,1'-динафтил (т. пл. 189—190 °С)¹⁰³.

2,2'-Диамино-1,1'-динафтил можно получить также из β -нафтола (30 г) нагреванием с гидразингидратом (5 мл) при 170—180 °С в продолжение 48 ч и выделить в виде хлоргидрата (выход 45%); выше 190 °С получается только β -нафтиламин¹⁰⁴.

Пикрат 2,2'-диамино-1,1'-динафтила имеет т. пл. 185 °С (разл.); диацетильное производное — т. пл. 235—236 °С; дибензойное производное — т. пл. 235 °С. 2,2'-Диамино-1,1'-динафтил разделен с помощью правовращающей камфор- π -сульфокислоты на два оптических антипода (т. пл. 243 °С).

4,4'-Диамино-1,1'-динафтил, нафтидин (т. пл. 202 °С), может быть получен из α -нафтиламина через 1,1'-азо- и 1,1'-гидразонафталины бензидиновой перегруппировкой (см. предыдущий изомер); однако имеются указания, что одновременно образуется 1,1'-диамино-2,2'-динафтил^{103, 105}. Ниже описан лабораторный метод получения нафтидина непосредственно из α -нафтиламина, дающий удовлетворительный выход¹⁰⁶:

α -Нафтиламин (100 г) растворяют при нагревании в серной кислоте (88%-ный; плотность 1,809 г/см³; 560 мл) и по охлаждению до 40 °С прибавляют Fe_2O_3 (55 г). Через 24 ч Fe_2O_3 превращается в белый порошок и реакционная масса становится светло-серой. Ее нагревают при перемешивании 6—7 ч при 75 °С и 3—4 ч при 100 °С, а затем выливают в воду (5 л). На следующий день отфильтровывают осадок, промывают его теплой водой (2—3 л) и кипятят в течение 1 ч с водой (1 л), содержащей NaOH (56 г). Свободное основание отфильтровывают, промывают и перекристаллизовывают сначала из абсолютного, а затем из 95%-ного этилового спирта; т. пл. 198 °С; выход около 60 г.

Нафтидин получен также восстановлением 4,4'-динитро-1,1'-динафтила^{94, 107}.

Диацетильное производное имеет т. пл. 363—364 °С; дибензойное производное — т. пл. 319—320 °С; пикрат — т. пл. 146—147 °С; соединение с 2-нитроиндандионом-1,3 — т. пл. 195 °С. Бисдиазосоединение при сочетании с ароматическими окисоединениями и с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 образует красители, аналогичные бензидиновым¹⁰⁶.

1,1'-Диамино-2,2'-динафтил, динафтилин (т. пл. 280 °С), образуется наряду с предыдущим изомером при нагревании 1,1'-гидразонафталина с разбавленной соляной кислотой (2 моль)¹⁰⁵ или с этиловым спиртом в атмосфере азота¹⁰³.

Динафтилдикарбоновые кислоты

1,1'-Динафтил-2,2'-дикарбоновая и технически важная 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновая кислоты были разделены на стереоизомеры (см. стр. 560—563). Последняя получается в промышленном масштабе и применяется для производства антрацена (кубового красителя).

1,1'-Динафтил-2,2'-дикарбоновая кислота (т. пл. 270 °С) получается нагреванием метилового эфира 1-хлор-2-нафтойной кислоты с порошкообразной медью и иодом при 290 °С и гидролизом полученного эфира раствором KOH в метиловом спирте¹⁰⁸.

Ее диметиловый эфир получен также нагреванием метилового эфира 1-бром-2-нафтойной кислоты (19,7 г) с медной бронзой (3 г) при 190 °С, прибавлением в течение 30 мин еще 10 г металла и нагреванием в течение 4,5 ч (выход 8,5 г)¹⁰⁹. 1,1'-Динафтил-2,2'-дикарбоновая кислота разделена на 2 оптически активных изомера через соли с хинином, отличающиеся по растворимости; соль левовращающего изомера менее растворима в спирте и смеси спирта и эфира¹⁰⁸.

Левовращающая кислота получена в чистом виде; она не рацемизируется под действием 0,1 н. NaOH при 100 °С или уксусного ангидрида при 138 °С в течение нескольких часов. Диметиловый эфир рацемической кислоты плавится при 156,5—157,5 °С.

При сплавлении с КОН при 240—250 °С 1,1'-динафтил-2,2'-дикарбоновая кислота теряет одну карбоксильную группу. При обработке параформальдегидом в 96%-ной H₂SO₄ при 20—25 °С она образует алый кубовый краситель, который при окислении MnO₂ в H₂SO₄ превращается в фиолетово-коричневый кубовый краситель¹¹⁰.

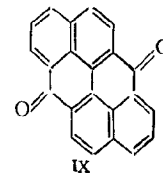
1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота (т. пл. выше 300 °С) применяется в производстве антантрона (см. ниже). Диэтиловый эфир 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты был получен Калбом¹¹¹ в 1914 г. нагреванием этилового эфира 8-хлор-1-нафтойной кислоты с медью и иодом при 290 °С. Технический метод получения 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты, применяемый в настоящее время, запатентован фирмой Cassella & Co. в 1926 г.¹¹²: он заключается в обработке диазотированной 8-амино-1-нафтойной кислоты аммиачным раствором закиси меди при обычной температуре. По способу фирмы «И. Г.» на заводе в Майнуре, подробно описанному в главе III (стр. 106—107), выход составляет 84%. 1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота получена также из ее диэтилового эфира (см. выше) гидролизом едким кали в амиловом спирте (выход 91%)¹¹³.

1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота разделена на два оптических антипода (о стереохимии см. стр. 560—563) дробной кристаллизацией из бензола ее соли с одной молекулой хинина¹¹³, а также через соли бруцина^{114, 115}, цинхонина¹¹⁴ и стрихнина¹¹⁴. Оптически активные изомеры 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты рацемизируются значительно легче, чем стереоизомеры 1,1'-динафтил-2,2'-дикарбоновой кислоты; рацемизация в 0,1 н. NaOH при 90 °С или в пиридине при 100 °С заканчивается уже через 30 мин.

Диэтиловый эфир (рацем.) имеет т. пл. 183 °С; правовращающая свободная кислота — т. пл. 305—306 °С; левовращающая свободная кислота — т. пл. 304,5—305,5 °С.

1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота при дегидрировании серной кислотой превращается в оранжевый кубовый краситель — антантрон (IX)^{111, 116}.

Антантрон не находит применения в качестве красителя ввиду его слабой красящей способности и недостаточной прочности к свету, но его галлоидпроизводные не имеют этих недостатков. При переходе от хлорпроизводных к бром-, а затем к иодзамещенным антантронам глубина окраски возрастает; иодзамещенные антантроны окрашивают хлопок в алый цвет. Наиболее важным красителем из производных антантрона является индантрен ярко-оранжевый РК (дибромантантрон)*. Его получают бромированием антантрона или проводят одновременно бромирование и циклизацию 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты в олеуме при 65 °С в присутствии иода. Соответствующее дихлорпроизводное — индантрен ярко-оранжевый GK** получается аналогичным образом. Индантрен алый RM (бромидантантрон) получают из дибромпроизводного обработкой иодом и мышьяковой кислотой в H₂SO₄. Выпускаются также смеси красителей производных антантрона.



2,2'-Динафтил-3,3'-дикарбоновая кислота (т. пл. 298—299 °С) получается из диазотированной 3-амино-2-нафтойной кислоты обработкой аммиачным раствором закиси меди¹¹² или превращением в 3-бром-2-нафтойную кислоту, нагреванием ее метилового эфира (25 г) с медной бронзой (18 г) при 190—200 °С и гидролизом полученного диметилового эфира 2,2'-динафтил-3,3'-дикарбоновой кислоты (т. пл. 173,5 °С)¹⁰⁹. При сплавлении 2,2'-динафтил-3,3'-дикарбоновой кислоты с КОН при 250 °С отщепляется одна карбоксильная группа. Диэтиловый эфир имеет т. пл. 171 °С.

Динафтилдисульфокислоты

1,1'-Динафтил-2,2'-дисульфокислота, а также 1,1'-8,8'- и 2,2',1'-изомеры получены из соответствующих иоднафталинсульфокислот по реакции Ульмана. Эту и другие реакции получения динафтилдисульфокислот изучали Камнинг и Мьюр^{89, 117}; они получили следующие результаты:

Иоднафталинсульфокислоты более реакционноспособны, чем соответствующие бром- и хлорсоединения; при нагревании с обратным холодильником натриевых или калиевых солей 4,1-, 8,1- и 2,1-иоднафталинсульфокислот с

* Кубовый оранжевый КХ.—Прим. ред.

** Кубовый оранжевый ЖХ.—Прим. ред.

водной суспензией порошкообразной меди, содержащей небольшое количество сульфата меди, атомы иода замещаются. В случае 4-иоднафталин-1-сульфокислоты получается нафталин- α -сульфокислота; в двух других случаях выделены соответствующие динафтилдисульфокислоты. 1,1'-Динафтил-2,2'-дисульфокислота получена с низким выходом из 1-иоднафталин-2-сульфокислоты аналогичным способом, но с заменой сульфата меди ацетатом, однако в качестве главного продукта реакции получена нафталин- β -сульфокислота. Из 2-бромнафталин-1-сульфокислоты образуется 2,2'-динафтил-1,1'-дисульфокислота, но 1-бромнафталин-2-сульфокислота не вступает в реакцию. Не реагирует и 4-хлорнафталин-1-сульфокислота.

Наличие сульфогруппы в хиногенном положении (особенно в орто- или пери-положении) способствует замещению галоида, между тем как 5,1-, 6,2- и 8,2-иоднафталинсульфокислоты не вступают в реакцию с медью в водной среде.

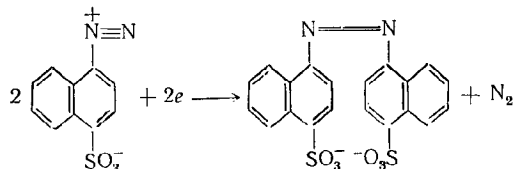
Течение реакции (образование производного динафтила или замещение водородом) возможно зависит от условий эксперимента (см. ниже, 1,1'-динафтил-2,2'-дисульфокислота).

Реакция аммиачного раствора закиси меди с диазотированными нафтиламиносудисульфокислотами изучалась как возможный путь к соответствующим динафтилдисульфокислотам. Реактив получали следующими способами:

а) В аммиачный раствор сульфата меди вводили SO_2 до изменения окраски (при появлении избытка реагента) из темно-синей в бледно-красную и осаждения бесцветной кристаллической соли. При прибавлении избытка аммиака соль растворяется с образованием слабоокрашенного зеленовато-синего раствора.

б) К раствору $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20 г) в воде (150 мл) прибавляли раствор аммиака (плотность 0,88 г/см³; 20 г). Восстановление проводили, прибавляя раствор солянокислого гидроксилamina (9 г) и едкого кали (7 г) в воде (100 мл). Восстановленный раствор окрашен в бледно-зеленый цвет.

Два реактива ведут себя совершенно по разному: при взаимодействии реактива (а) с диазотированными 4,1-, 5,1-, 8,1-, 1,2- и 6,2-нафтиламиносудисульфокислотами при комнатной температуре образуются нафталилдисульфокислоты (см. стр. 148), но с диазотированной 2-нафтиламиносудисульфокислотой получается 2,2'-динафтил-1,1'-дисульфокислота; реактив (б) также превращает 2-нафтиламиносудисульфокислоту в динафтилдисульфокислоту, но из продуктов реакции с диазотированными 4,1-, 5,1-, 8,1-, 1,2- и 6,2-нафтиламиносудисульфокислотами удалось выделить только соответствующие азнафталилдисульфокислоты:



Аналогичным образом протекает реакция β -диазнафталина с реактивом (б): выделяется азот и реакция заканчивается при 60°C. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола; выход 2,2'-азонафталина 60%. т. пл. 205°C.

Вполне вероятно, что 1,1'-динафтил-2,2'- и 1,1'-динафтил-8,8'-дисульфокислоты можно разделить на оптические антиподы (см. стр. 560—563). Однако этому вопросу не было уделено внимания.

1,1'-Динафтил-2,2'-дисульфокислота получена Барбером и Смайлом¹¹⁸ с очень низким выходом^{89,117} нагреванием натриевой соли 1-иоднафталин-2-сульфокислоты с водной суспензией медного порошка, содержащей небольшое количество сульфата меди. Камминг и Мьюр^{89,117} не смогли воспроизвести этот результат, но они получили 1,1'-динафтил-2,2'-дисульфокислоту в количестве, достаточном для получения дисульфохлорида с выходом 5%, нагреванием с обратным холодильником в течение 5 ч калиевой соли 1-иоднафталин-2-сульфокислоты (30 г) с порошкообразной медью (20 г) и несколькими каплями насыщенного раствора ацетата окисной меди в воде (300 мл). 1,1'-Динафтил-2,2'-дисульфокислота выделена ими в виде натриевой соли путем прибавления NaCl ¹¹⁷. Дисульфохлорид имеет т. пл. 203°C.

1,1'-Динафтил-8,8'-дисульфокислота получена кипячением с обратным холодильником натриевой соли 8-иоднафталин-1-сульфокислоты (5 г) с избытком порошкообразной меди, несколькими кристаллами сульфата меди и водой (150 мл) в течение часа. Фильтрат охлаждают, обрабатывают H_2S и углем и фильтруют. Динатриевую соль выделяют насыщением фильтрата хлористым натрием^{89,117}. Нагреванием динатриевой соли с PCl_5 получается 8-хлорнафталин-1-сульфохлорид (т. пл. 101°C); нагреванием с солянокислым анилином при 250°C получено соединение с т. пл. 252°C (разл.); предполагают, что это 1,1'-динафтил-8,8'-сульфон.

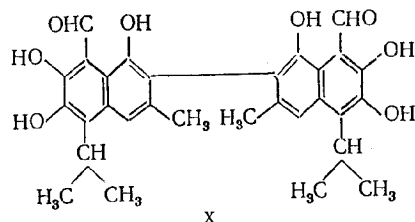
2,2'-Динафтил-1,1'-дисульфокислота получена из 2-бром- и 2-иоднафталин-1-сульфокислот (калиевых солей) нагреванием с порошкообразной медью и небольшим количеством CuSO_4 в воде с обратным холодильником в течение 30 мин^{89,117}, а также из водной суспензии диазотированной 2-нафтиламиносудисульфокислоты обработкой при комнатной температуре аммиачным раствором CuSO_4 , восстановленным либо SO_2 (выход неочищенного дисульфохлорида 55%), либо гидроксилaminом^{89,117}. Продукт выделяется в виде калиевой соли высаливанием. Дисульфохлорид имеет т. пл. 245°C (разл.); диаммонийная соль — т. пл. 303—304°C. При сплавлении с КОН в никелевом тигле 2,2'-динафтил-1,1'-дисульфокислота превращается в 1,1'-диокси-2,2'-динафтил, между тем как сплавление в железном тигле приводит к образованию 2,2'-динафтила.

Госсипол

Госсипол — ядовитое красящее вещество хлопковых семян. Он содержится в хлопковом масле и в свежей муке из хлопковых семян. Его можно экстрагировать из муки хлороформом и очистить в виде производных, которые он образует с двумя

молями анилина (т. пл. 303 °С, разл.), и с уксусной кислотой (т. пл. 190 °С, разл.)¹¹⁹. Чистый госсипол можно получить также экстракцией метилэтилкетонотом обезжиренных хлопьев из хлопковых семян, выделением в виде соединения с уксусной кислотой, разложением последнего раствором NaOH, содержащим Na₂S₂O₄, осаждением госсипола соляной кислотой, экстракцией эфиром и перекристаллизацией из смеси эфира и кислоты¹²⁰.

Для госсипола была предложена структура (X)¹²¹ 1,1',6,6',7,7'-гексаокси-5,5'-диизопропил-3,3'-диметил-2,2'-динафтил-8,8'-диальдегида:



Госсипол при скармливании животным в небольших дозах вызывает потерю веса; смертельная суточная доза для собак составляет 15—200 мг на 1 кг живого веса¹²². Хотя госсипол содержится в дробленых зернах хлопковых семян¹²³ в количестве 0,7—1,0%, в процессе термической обработки при производстве хлопкового масла госсипол подвергается изменениям, значительно понижающим его токсичность; правильно приготовленные жмыхи безвредны.

Стереизомерия фенилнафталинов и динафтилов

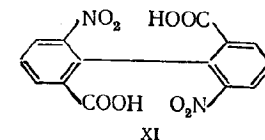
Фенилнафталины и динафтилы могут быть разделены при известных условиях на оптические изомеры. Стереизомерия вызвана ограничением вращения вокруг ординарной связи; она же наблюдается в химии производных дифенила.

Детальное рассмотрение стереоизомерии этого типа выходит за рамки этой книги; прекрасный обзор по этому вопросу составлен Шрайнером (см. «Общая литература»).

Нельзя предсказать только на основании структурной формулы, будет ли то или другое производное дифенила оптически активным. Однако экспериментально путем определения скорости рацемизации разделенных на оптические изомеры производных дифенила, содержащих различные группы в положениях 2, 6 и 2', установлено, что *физические размеры* заместителей яв-

ляются основным фактором, вызывающим асимметрию молекулы и оптическую активность. При наличии в орто-положениях молекулы дифенила трех или четырех заместителей большого радиуса соединение может быть разделено на два устойчивых стереоизомера. С уменьшением размеров заместителей скорость рацемизации обеих форм увеличивается, вплоть до соединений, которые уже нельзя разделить на оптически активные изомеры.

Асимметрия молекулы вызвана невозможностью свободного вращения бензольных остатков вокруг общей осевой связи и невозможностью их копланарного расположения. Так, в производном дифенила, которое первым было разделено на стереоизомеры [6,6'-динитро-2,2'-дифеновая кислота (XI)]¹²⁴; два бензольных кольца находятся в плоскостях, расположенных под углом одна к другой, поскольку размеры заместителей таковы, что плоскостное строение молекулы становится невозможным. Если бы оно было возможно, то молекула имела бы плоскость симметрии (плоскость, в которой расположены оба бензольных кольца) и соединение не обладало бы оптической активностью. Двух заместителей нормального размера в орто-положениях обычно недостаточно, чтобы вызвать стереоизомерию производного дифенила, так как в этом случае возможно расположение заместителей по разные стороны осевой связи с сохранением плоскости симметрии. Тем не менее при известных условиях, если радиусы обоих заместителей в орто-положениях превышают определенную величину, атомы водорода в двух других орто-положениях могут препятствовать расположению фенильных ядер в одной плоскости. Действительно, это имеет место у некоторых производных 1,1'-динафтила (см. ниже).



α-Фенилнафталин можно рассматривать, как дифенил с одним замещенным орто-положением¹²⁵. При наличии соответствующих заместителей в двух других орто-положениях вращение ограничивается до угла менее 180° и могут образоваться оптически активные изомеры. β-Фенилнафталин напоминает незамещенный дифенил, поскольку все орто-положения к осевой связи свободны и, следовательно, возможно свободное вращение; в этом случае, как и в дифениле, явление стереоизомерии следует ожидать после введения трех заместителей в орто-положения к осевой связи. В 2,2'-динафтиле, так же как в β-фенилнафталине, все 4 орто-положения по отношению к осевой связи не замещены и для возникновения стереоизомерии также необходимы три заместителя нормального размера.

Из рассматриваемых углеводородов большие пространственные затруднения создаются в молекуле 1,1'-динафтила, аналога дифенила с боковыми цепями в двух орто-положениях*. При введении заместителя в одно из двух оставшихся свободными орто-положений к осевой связи (т. е. в положения 2 или 2') можно ожидать асимметрии молекулы. Кроме того, экспериментально установлено, что в молекуле 1,1'-динафтила положения 8 и 8' имеют особое значение. Замещение в этих положениях равносильно увеличению радиуса замещающих групп двух орто-заместителей в исходном дифениле. Такое увеличение размера, наряду со специфической геометрией молекулы, вызывает отталкивание между заместителем в положении 8 и атомом водорода в положении 2' и плоскостное расположение становится невозможным. Так, 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота (см. выше) была разделена на оптически деятельные стереоизомеры, хотя они оказались менее устойчивыми, чем соответствующие оптически активные формы 1,1'-динафтил-2,2'-дикарбоновой кислоты (см. выше).

На оптически активные изомеры была расщеплена также 1,1'-динафтил-8-карбоновая кислота, но выделить оба стереоизомера вместе не удалось. При осаждении из раствора в этилацетате разбавленным метиловым спиртом в присутствии бруцина вся кислота выпадает в виде правовращающей соли бруцина¹¹⁵. Это происходит вследствие легкости рацемизации свободной кислоты и соответствующего аниона. 2,2'-Диамино-1,1'-динафтил также был расщеплен на оптически активные изомеры.

1,2'-Динафтил подобен дифенилу с одним замещенным орто-положением; для возникновения стереоизомерии необходимо ввести еще 2 заместителя. Попытки разделить 1,2'-динафтил-8-карбоновую кислоту на оптические антиподы не увенчались успехом.

Разделение того или иного соединения на диастереоизомерные формы возможно лишь в том случае, когда рацемизация их происходит достаточно медленно (в течение часов или дней). Это соответствует энергетическому барьеру около 15 ккал/моль. Гораздо более чувствительным показателем ограниченного вращения вокруг осевой связи являются спектры поглощения. В то время как спектры поглощения в близком ультрафиолете 3,3'- и 4,4'-диметилдифенилов напоминают спектр дифенила, спектр

* Диазотированием (+) 4,4'-диамино-1,1'-динафтила с последующей обработкой тиофосфорной кислотой получен оптически активный (+)-1,1'-динафтил, т. пл. 157—159°C [α]_D²⁵ = +245 [H. Margaret и сотр., Chem. A. Ind., 28, 1082 (1961)].—Прим. ред.

2,2'-диметилдифенила напоминает спектр толуола^{126, 127}, что свидетельствует о нарушении резонансной системы вследствие отсутствия плоскости симметрии молекулы. Спектр β-фенилнафталина определенно указывает на сопряжение двух арильных остатков, в то время как спектр α-фенилнафталина является результатом наложения спектров бензола и нафталина^{128, 21}. Спектральным методом можно обнаружить энергетические барьеры до 1—2 ккал/моль¹²⁷.

Дальнейшим доказательством различия конфигурации α- и β-фенилнафталинов является способность второго и неспособность первого образовывать комплексные соединения с пикриновой кислотой и другими полинитросоединениями. Орчин¹²⁹ считает, что в таких комплексах 2 молекулы расположены в параллельных плоскостях; связь осуществляется между электроположительными центрами, локализованными на атомах азота, и электроотрицательными центрами углеводорода. Однако это возможно лишь при условии копланарности каждой из молекул. Так, β-фенилнафталин, который может иметь плоскостное строение, образует пикрат, введение же метильной группы в орто-положение бензольного ядра препятствует образованию пикрата, вероятно, вследствие пространственных затруднений (перекрывания), создаваемых метильной группой и атомом водорода в положении 1 нафталинового ядра.

Коулсон и Якобс¹³⁰ рассчитали порядок осевой связи для углеводородов рассматриваемой группы. Если две системы сопряженных связей соединены ординарной связью; как в дифениле, тенденция сопряжения через эту связь проявляется в уменьшении длины связи (повышении порядка связи) и стремлении к копланарной структуре. Эта способность сопряжения возрастает с увеличением размеров сопряженных систем; кроме того, радикал α-нафтил обладает большей способностью сопряжения, чем радикал β-нафтил. Порядок связи в дифениле 0,370, в α- и β-фенилнафталинах 0,385 и 0,372, в 1,1'-, 2,2'- и 1,2'-динафтилах 0,404, 0,375 и 0,389 соответственно. Уменьшение длины осевой связи в 1,1'-динафтиле по сравнению с длиной соответствующей связи в 2,2'-изомере без сомнения увеличивает препятствия к вращению, уже обусловленные общей конфигурацией молекулы.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Anthanthrone dyes:

К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, т. II, Госхимиздат, 1957, стр. 1096—1097.
Whe lan, in Lub s (Ed.), The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, New York (1955), pp. 444—446.

Stereochemistry:

Shriner, in Gilman (Ed.), Organic Chemistry: An Advanced Treatise. 2nd ed., Vol. I, New York (1943), pp. 343 et seq.

Gossypol:

Cottonseed, Colouring Matter of, in Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry. 4th ed., Vol. III, London (1939), pp. 407—408.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Möhlau, Berger, Ber., 1893, 26, 1198.
2. Chattaway, J. Chem. Soc., 1893, 63, 1186.
3. Waters, J. Chem. Soc., 1939, 864.
4. Huisgen, Sorge, Ann., 1950, 566, 162.
5. Hodgson, Marsden, J. Chem. Soc., 1940, 208.
6. Oda, C. A., 1954, 48, 1935.
7. Wagner-Jauregg, Ann., 1931, 491, 1.
8. Weiss, Woldich, Monatsh., 1925, 46, 453.
9. Sherwood, Stansfield, J. Chem. Soc., 1932, 1832.
10. Orchin, Reggel, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 505.
11. Arnold, Collins, Zenk, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 983.
12. Р. Вейс, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 440.
13. B. I. O. S. Documents FD. 2227/49, Frames 2104—2109.
14. Smith, Takamatsu, J. Chem. Soc., 1881, 39, 547.
15. Chattaway, Lewis, J. Chem. Soc., 1894, 65, 869.
16. Erlenmeyer, Ber., 1880, 13, 304.
17. Breuer, Zincke, Ber., 1878, 11, 1404; Ann., 1884, 226, 23.
18. Bettzieche, Z. physiol. Chem., 1925, 150, 187.
19. Carter, van Loon, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 1077.
20. Meyer, Schiffner, Ber., 1934, 67, 67.
21. Friedel, Orchin, Reggel, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 199.
22. Weizmann, Bergmann, Бограхов, Chem. a. Ind. 1940, 59, 402.
23. Hey, Wilkinson, J. Chem. Soc., 1940, 1030.
24. Spring, J. Chem. Soc., 1934, 1332.
25. Grieve, Hey, J. Chem. Soc., 1938, 108.
26. Фр. пат. 851131 (1940).
27. B. I. O. S. Documents FD. 2745/49, Frames 1286—1290.
28. Буу-Ной, Cagniant, Bull. soc. chim., 1944, 11, 127.
29. Bodroux, Ann. chim., 1929, [x] 11, 540.
30. Hey, Walker, J. Chem. Soc., 1948, 2213.
31. Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева, ЖОХ, 1939, 9, 1953.
32. Ruhemann, J. Chem. Soc., 1910, 97, 461.
33. Dziewoński, Wodolski, Roczniki Chem., 1932, 12, 366.
34. Dziewoński, Dziecielewski, Bull. intern. acad. polon., 1927, A, 273.
35. Roux, Ann. chim., 1887, [vi] 12, 326.
36. Герм. пат. 281802 (1914) (Frld., 12, 170).
37. Monacelli, Hennion, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1722.
38. Elbs, Steinicke, J. pr. Chem., 1887, [ii] 35, 504.
39. И. И. Лапкии, А. В. Любимова, ЖОХ, 1949, 19, 701.
40. Bradlow, vander Werf, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1254.
41. Vincent, Roux, Bull. soc. chim., 1833, [iii] 40, 165.
42. Chubachi, Ookawa, Kaneko, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect., 1951, 72, 326.

43. Barrett, Linstead, J. Chem. Soc., 1936, 611.
44. Orchin, Woolfolk, Reggel, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 1126.
45. Borsche, Hofmann, Kühn, Ann., 1943, 554, 23.
46. Rodd, Lynch, J. Chem. Soc., 1927, 2178.
47. Spencer, Price, J. Chem. Soc., 1910, 97, 388.
48. Schoepfle, J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 1567.
49. Lossen, Ann., 1867, 144, 77.
50. Busch, et al., J. pr. Chem., 1936, 146, 1.
51. Bennett, Turner, J. Chem. Soc., 1914, 105, 1061.
52. Sakellarios, Kyrimis, Ber., 1924, 57, 325.
53. W. Smith, J. Chem. Soc., 1887, 32, 559.
54. Meyer, Hoffmann, Monatsh., 1916, 37, 708.
55. Ullmann, Bielecki, Ber., 1901, 34, 2184.
56. Barker, Waters, J. Chem. Soc., 1952, 150.
57. Willgerodt, Schlösser, Ber., 1900, 33, 698.
58. Miller, Mann, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 45.
59. Korn, Ber., 1884, 17, 3020.
60. W. Smith, J. Chem. Soc., 1879, 35, 224.
61. Д. Н. Курсанов, А. С. Курсанова, А. Н. Блохина, ЖОХ, 1938, 8, 1786.
62. Orchin, Friedel, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 573.
63. Weygand, Frank, Ber., 1951, 84, 591.
64. W. Smith, Chem. News, 1870, 22, 296; J. Chem. Soc., 1877, 32, 551.
65. Ssachanen, Tilitschejew, Ber., 1929, 62, 664.
66. Homer, J. Chem. Soc., 1907, 91, 1110.
67. Friedel, Crafts, Compt. rend., 1885, 100, 694.
68. Герм. пат. 698793 (1940).
69. Baddeley, Holt, Voss, J. Chem. Soc., 1952, 100.
70. Roux, Ann. chim., 1887, [vi] 12, 296.
71. Bischoff, Ber., 1890, 23, 1905.
72. Bodroux, Bull. soc. chim., 1901, [iii] 25, 496.
73. Ishikawa, Sano, C. A., 1947, 41, 5871.
74. Dewar, Jones, J. Chem. Soc., 1879, 35, 230.
75. Homer, J. Chem. Soc., 1910, 97, 1146.
76. Dziewoński, Moszew, Bull. intern. acad. polon., 1928, A, 286.
77. Англ. пат. 356189 (1930).
78. Weitzenbock, Monatsh., 1911, 32, 998, примечание 2.
79. Chattaway, J. Chem. Soc., 1895, 67, 656.
80. Loevenich, Loeser, Ber., 1927, 60, 325.
81. Ullmann, Gilli, Ann., 1904, 332, 50.
82. Schroeter, Ber., 1924, 57, 2000.
83. Braun, Kirschbaum, Ber., 1921, 54, 615.
84. Герм. пат. 335477 (1921) (Frld., 13, 327).
85. Hooker, Fieser, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1216.
86. Witt, Dedichen, Ber., 1897, 30, 2683.
87. Bamberger, Böcking, Kraus, J. pr. Chem., 1922, [ii] 105, 263.
88. Bamberger, Chattaway, Ann., 1895, 284, 75.
89. Cumming, Muir, Journal of the Royal Technical College, Glasgow, 1937, 4, 61.
90. Dianin, Ber., 1873, 6, 1252; 1884, 17, 2453.
91. Julius, Chemische Industrie, 1887, 10, 98.
92. Pummerer, Prell, Rieche, Ber., 1926, 59, 2160.
93. Korczynski, Tucholski, Roczniki Chemji, 1931, 11, 655.
94. Clemo, Cockburn, Spence, J. Chem. Soc., 1931, 1265.
95. И. С. Травкин, Анил.-крас. пром., 1934, 4, 13.

96. И. С. Иоффе, Труды Ленинградского химико-технологического института, 1934, № 1, 61—116.
97. Marschalk, Bull. soc. chim., 1928, [iv] 43, 1388.
98. И. С. Иоффе, Б. К. Кричевцов, ЖОХ, 1939, 9, 1136.
99. Corbellini, Debenedetti, Gazz., 1949, 59, 391.
100. Meisenheimer, Witte, Ber., 1903, 36, 4158.
101. Cumming, Ferrier, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1111.
102. Герм. пат. 78225 (1894) (Frdl., 4, 1016).
103. Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН СССР, 1949, 65, 37.
104. Clemo, Dawson, J. Chem. Soc., 1939, 1114.
105. Nietski, Goll, Ber., 1885, 18, 3254.
106. Sah, Kwei-Hung Yui, Rec. trav. chim., 1949, 58, 751; Reverdin, de la Harpe, Chem. Ztg., 1892, 16, 1687.
107. Cumming, Howie, J. Chem. Soc., 1932, 528.
108. Kuhn, Albrecht, Ann., 1928, 465, 284.
109. Martin, J. Chem. Soc., 1941, 679.
110. Герм. пат. 491426 (1930) (Frdl., 16, 1425).
111. Kalb, Ber., 1914, 47, 1724.
112. Герм. пат. 445390 (1927) (Frdl., 15, 300); англ. пат. 278100 (1926); пат. США 1684272 (1928).
113. Stanley, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 3104.
114. Corbellini, Atti acad. Lincei, 1931, 13, 702.
115. Meisenheimer, Besswenger, Ber., 1932, 65B, 32.
116. Герм. пат. 280787 (1914) (Frdl., 12, 498).
117. G. D. Muir, Thesis: The Formation of Dinaphthylsulphonic Acids and Their Derivatives, Royal Technical College, Glasgow (1937).
118. Barber, Smiles, J. Chem. Soc., 1928, 1148.
119. Krishna Murty, Satyanarayana, Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., 1942, 16A, 54.
120. King, Thurber, J. Am. Oil Chemists' Soc., 1953, 30, 70.
121. Adams, Morris, Geissman, Butterbaugh, Kirkpatrick, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2193.
122. Eagle, Archives of Biochemistry, 1950, 26, 68.
123. F. H. Smith, Halverson, Oil and Soap, 1946, 23, 361.
124. Christie, Kenner, J. Chem. Soc., 1922, 121, 614.
125. Mascarelli, Gazz., 1928, 58, 627, 865.
126. Kistiakowsky, see Pickett, Walter, France, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 2296.
127. Klyne, Progress in Stereochemistry, London (1954), pp. 139—144.
128. Merkel, Wiegand, Naturwissenschaften, 1947, 34, 122.
129. Orchin, J. Am. Chem. Soc., 1951, 16, 1165.
130. Coulson, Jacobs, J. Chem. Soc., 1949, 2805.
131. Campbell, Kidd, J. Chem. Soc., 1954, 2154.

ГЛАВА XVI

АЛКИЛНАФТАЛИНЫ

Все простейшие моноалкилнафталины при обычной температуре представляют собой масла, за исключением β-метилнафталина, плавящегося при 35 °С. Их можно открыть по спектрам поглощения и идентифицировать по температурам плавления продуктов присоединения пикриновой кислоты и 1,3,5-тринитробензола.

Алкилирование нафталина по Фриделю и Крафтсу имеет гораздо меньшее значение, чем ацилирование по Фриделю и Крафтсу. Выходы низкие и, как правило, образуются полиалкилнафталины. Хлористый метил вступает в реакцию с нафталином при 25 °С в сероуглероде в присутствии $AlCl_3$; при этом получается β-метилнафталин с выходом 11% без примеси α-изомера. С бромистым метилом в тех же условиях образуются α- и β-метилнафталины с выходом около 4% каждого¹. Хлористый этил и бромистый этил, по-видимому, также алкилируют ядро нафталина в β-положение. Нафталин легко конденсируется со спиртами в присутствии $AlCl_3$ с образованием смесей моно- и диалкилпроизводных с хорошим выходом². Алкилирование нафталина спиртами в присутствии BF_3 , как правило, приводит к образованию β-алкилнафталинов, но алкилирование бензиловым спиртом приводит к α-изомеру³. По патентным данным⁴, фтористоводородная кислота является ценным катализатором алкилирования нафталина галоидными алкилами, спиртами и олефинами. При пропускании паров нафталина и метилового спирта над окисным алюмо-кремниевым катализатором при 450 °С образуется β-метилнафталин. Однако имеются данные, что первым продуктом реакции является α-метилнафталин и что метильная группа в результате межмолекулярной миграции* переходит в β-положение другой молекулы⁵.

* 1-Метилнафталин при пропускании над алюмосиликатным катализатором при 270—450 °С превращается в смесь 1- и 2-метилнафталинов; реакция обратима. При изомеризации 1-метилнафталина-1- C^{14} при 320 °С метильная группа перемещается, главным образом (на 94,5%) в положение 2, что указывает на внутримолекулярный характер процесса изомеризации. [Н. Н. Вожцов мл., В. А. Коптюг, ЖОХ, 29, 1541, 1551 (1959); 30, 999 (1960)]. —Прим. ред.

Свойства метил-

Изомер	Температура плавления (°C)	Температура кипения (°C/мм)	d_4	n_D
1	-30,50	244,8 111/12	1,0166/25 °C 1,02015/20 °C	1,6147/25 °C 1,6075/18 °C
2	35—36	105—106/3 241,1 148,1/58	0,9904/40 °C 1,103/20 °C (крист.) 0,998/18 °C (жидкость)	1,6019/40 °C 1,5945/18 °C
1, 2	-3,6	110—111/13 266—270 135—136/14	1,0219/16,4 °C 1,019/20 °C	1,6180/16,4 °C 1,6164/20 °C
1, 3	-4,17	264,6—265,4	1,0144/20 °C	1,6140/20 °C
1, 4	7,85	268,8 118/10 108—109/1	1,0282/0 °C 1,0168/20 °C 1,0106/27 °C	1,6127/20 °C 1,6157/16,4 °C
1, 5	82	265—265,5/761	—	—
1, 6	-16,9	265,6 120/10	1,0094/16,3 °C	1,6075/20 °C
1, 7	(Две формы -13,9 и -27,6)	262,8 128—130/8	1,0016/20 °C	1,5923/24,5 °C 1,6072/20 °C
1, 8	63,5	270 140/18	—	—
2, 3	104—105	265—266	—	—
2, 6	110—111	261—262/762 122,5—123,5/10	—	—
2, 7	96—97	262/758	—	—
1, 2, 3	27—28	125—130/12	—	—
1, 2, 4	54—55	146/12	—	1,4972/20 °C
1, 2, 5	33,5	295; 140/12	1,0107/20 °C	1,6088/20 °C
(Агаталин)		113—115/0,5 154—156/15	—	1,5988/25 °C
1, 2, 6	14	100—105,3	—	—
1, 2, 7	Жидкость	147—149/16; 113—116/4	1,011/15 °C	1,6093/15 °C
(Сапоталин)		152—155/14 284,5	—	—
1, 2, 8	Жидкость	139,5/10	—	—
1, 3, 5	47	140—144/10 280/764	—	—
1, 3, 6	Жидкость	140—144/18	1,007/20 °C	1,5759/20 °C
1, 3, 7	13,5	185/45	—	—
1, 3, 8	48	145/12	—	—
1, 4, 5	63	149/15	1,017/15 °C	1,6052/15 °C
1, 4, 6	Жидкость			

Таблица 29

и полиметилнафталинов

Температура плавления продуктов присоединения, °C				Ссылки
пикриновой кислоты	стифидиновой кислоты	1, 3, 5-тринитробензола	2, 4, 7-тринитрофлуоренона	
141,5	135,0	154,5	163—164	(См. текст.)
116—117	136*	123	124,6—126,0	(См. текст.)
131	143,5	148	—	51, 53, 54
118	117—118	135	—	55, 56, 57, 58
143—144	126—127	165—166	—	59, 60, 61, 62, 63, 131
140	159	158—159	—	64, 65, 66, 67
114—115	121—122	132—133	160*	6, 7, 68, 69
123—124	143—144	137	—	49, 70, 71, 72, 132
156	160—161	167	—	73, 8 (см. также стр. 571)
123—124	148,5	137—138	191* разл.	74, 75, 55
143	157—158	154—155,5	168*	6, 7, 64, 29, 76, 129
136	159	151—153	—	6, 7, 77
142,5	145,6	154—156	—	78, 53, 57
148	123,5	166,5—167,5	—	78, 56, 79, 53
139—142	131	159,5—160,0	—	80, 81, 82, 135
122—123	150—151	147—148	—	83, 73, 78, 84, 85
129—131	159	147—148	—	78, 86, 134, 135
133	144,5	—	—	78
141—142	138,2	154—155	160,4—161,0	87, 78, 88, 131
115	148	—	—	78
144	151,5	—	—	73, 78, 129
125	140,5	—	143	87, 88
145,6	130,5	162—163,5	161	78, 88, 89, 131
133	114	—	—	78, 90, 62, 91

* Соединение с тетрагидрофталевым ангидридом 141.

Изомер	Температура плавления (°C)	Температура кипения (°C/мм)	d_4	n_D
1, 6, 7	28	285/762 140/12	—	—
2, 3, 6	102	84—86/0,15 286/762 146—148/14	—	—
1, 2, 3, 4	106,5—107,5	—	—	—
1, 2, 4, 7	—3	—	1,011/28 °C	1,6032/28 °C
1, 2, 4, 8	Жидкость	150/10	—	—
1, 2, 5, 6	118	150—155/12	—	—
1, 2, 5, 7	Жидкость	155—158/12	—	—
1, 2, 5, 8	Жидкость	167—172/13	—	—
1, 2, 6, 8	Жидкость	около 100/0,02	—	—
1, 3, 5, 8	56—57	162—165/11	—	—
1, 3, 6, 8	84—85	115—116/2	—	—
1, 4, 5, 8	132—133	—	—	—
1, 4, 6, 7	63—64	—	—	—
2, 3, 6; 7	191,2—191,8	—	—	—
1, 2, 4, 5, 8	60—61	110/0,04	—	—
1, 2, 4, 6, 8	101—102	173—178/10	—	—

образуя более стойкое соединение. Такая изомеризация алкилнафталинов используется при производстве β -этилнафталина (см. ниже).

Многие метил- и полиметилнафталины, в том числе большинство из 10 изомерных диметилнафталинов, содержатся в каменноугольной смоле, из которой они были выделены фракционированной перегонкой, а затем либо сульфированием, разделением сульфонатов и гидролизом с целью регенерации углеводородов^{6, 7}, либо дробной кристаллизацией пикратов.

Ди-, три- и тетраметилнафталины были получены из различных природных продуктов, включая тритерпены, дегидрированием. Большинство этих соединений было также синтезировано разными методами, в том числе:

а) Из бензола, толуола или ксилола конденсацией с янтарным ангидридом, циклизацией и дегидрированием.

б) Хлорметилированием нафталина или алкилнафталинов с последующим восстановлением цинком и уксусной кислотой или HCl, или разбавленным этиловым спиртом.

в) Прямым алкилированием нафталина или алкилнафталинов или (лучше) ацилированием по Фриделю и Крафтсу и восстановлением кетогруппы (см. α - и β -этилнафталины). (Последний метод, конечно, непригоден для введения метильной группы).

Продолжение табл. 29

Температура плавления продуктов присоединения, °C				Ссылки
пикриновой кислоты	стиффиновой кислоты	1,3,5-тринитро-бензола	2,4,7-тринитро-флуоренона	
123,5—124,5	148—149	142,3	155,5	92, 93, 78, 94, 71, 133
130	165	—	—	95, 96, 97, 135
182—183	—	—	—	98, 53
151	118	—	—	91
145,5	—	—	—	99
156—157	167 разл.	181,2	—	99, 100
144,5	144	167,8	—	99, 101
146—147	—	166,7	—	102
133,5—134,0	148—150	153—154	—	102
153	—	153	—	62, 88
151—152	—	175—176	—	103, 136
155	143,4—144,2	—	158—159	62, 88
148—148,8	—	—	172,4—173,4	88, 133
—	—	—	176,0—176,6	137
156—157	—	179—180	—	102
171—172	—	183—184	—	102

г) Из карбоновых кислот через соответствующие спирты. Так, нафтаlevый ангидрид обрабатывают LiAlH_4 в эфире при нагревании с обратным холодильником (24 ч); полученный 1,8-ди-(оксиметил)-нафталин $1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (т. пл. 154—155 °C; выход 45%) действием трехбромистого фосфора в эфире превращают в $1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_2\text{Br})_2$ (т. пл. 129—130 °C; выход 75%), а затем восстановлением амальгамой алюминия в эфире получают 1,8-диметилнафталин⁸.

Свойства метил- и полиметилнафталинов приведены в табл. 29.

Метилнафталины

α - и β -Метилнафталины описаны ниже каждый в отдельности. Оба они содержатся в каменноугольной смоле^{6, 7} и в нефти, добываемой в разных районах земного шара. Изомеры содержатся во фракции каменноугольной смолы, кипящей при 230—248 °C. Они могут быть разделены (лучше после обогащения, например, путем выделения и разложения пикратов) следующими способами:

а) вымораживание β -метилнафталина при температуре от —20 до —30 °C⁹;

б) сульфирование смеси изомеров концентрированной серной кислотой при 10—20 °C и десульфирование, при котором

сначала получается преимущественно α -метилнафталин (для дальнейшей очистки можно повторить процесс)^{10, 11};

в) алкилирование третичным олефином, например несимметричным диметиленом $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, фракционированная перегонка или кристаллизация продуктов реакции и дезалкилирование (при алкилировании α -метилнафталин превращается в ди-*трет*-алкилпроизводное, а β -изомер в монозамещенное)¹²;

г) прибавление к смеси алкилнафталинов вещества, образующего азеотропную смесь только с β -метилнафталином, например моноэтилового эфира диэтиленгликоля¹³, 2-амино-3-метилпиридина^{14, 15} или 5-этил-2-нонилового спирта^{14, 15}, и перегонка при пониженном давлении; β -метилнафталин выделяют из азеотропной смеси фракционированной перегонкой при еще более низком давлении¹⁵.

α -Метилнафталин (свойства см. табл. 29) может быть выделен из фракций каменноугольной смолы (см. выше). Получается из α -бромнафталина¹⁶ обработкой приготовленного из него реактива Гриньяра диметилсульфатом (выход 68%)¹⁷; из бензилмагнийхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ конденсацией с 1,3-дихлорбутеном-2 $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$; циклизацией под действием H_2SO_4 и дегидрированием полученного 1-метил-3,4-дигидронафталина серой при 220—230°C (низкий выход)¹⁸; из α -хлорметилнафталина (стр. 532) восстановлением цинком в этиловом спирте при пропускании сухого HCl (выход 68%)¹⁹, восстановлением этилатом натрия²⁰, гидрированием над платиновой чернью²¹ или над никелем Ренея в этиловом спирте в присутствии ацетата натрия (выход 85%)¹³⁰ или гидролизом реактива Гриньяра раствором NH_4Cl (выход 80%)²²; из α -нафтонитрила гидрированием над никелевыми или медно-никелевыми катализаторами на кизельгуре при 270—275°C (выход 97%)²³.

α -Метилнафталин окисляется в α -нафтоиную кислоту большим избытком кипящей разбавленной азотной кислоты (5 дней). При восстановлении натрием в этиловом спирте получается смесь 5-метил-1,2- и 5-метил-1,4-дигидронафталинов, содержащая 90% первого изомера; сульфируется концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре в положение 4. При хлорировании α -метилнафталина в паровой фазе при высокой температуре, продолжительности контакта менее 5 сек и избытке углеводорода наблюдается тенденция к образованию α -хлорметилнафталина²⁴; бромирование при ультрафиолетовом освещении при 200—240°C приводит к образованию α -бромметилнафталина (т. пл. 56°C; т. кип. 167°C/10 мм), но в CS_2 или в CCl_4 в темноте получается 1-бром-4-метилнафталин (т. пл. 7°C, т. кип. 298°C; 146°C/8 мм). При нитровании α -метилнафталина

при комнатной температуре получается 1-метил-4-нитронафталин (т. пл. 73°C; т. кип. 176°C/12 мм).

β -Метилнафталин (свойства см. табл. 29) может быть выделен из каменноугольной смолы и из нефти (см. стр. 571). Он преобладает среди производных нафталина, содержащихся в тринидадской нефти²⁵. Получен из нафталина алкилированием по Фриделю и Крафту (стр. 567); пропусканием нафталина вместе с хлористым метилом над катализатором — окисью алюминия при 400°C при времени контактирования 8 сек (85% β - и 15% α -метилнафталина)²⁶; нагреванием с диметилловым эфиром над силикатом алюминия при 450°C²⁷, а также следующим способом²⁸:

Нафталин (100 г) и метиловый спирт (98%-ный; 77 г) растворяют в бензоле (200 мл) и в течение 6,5 ч раствор выливают по каплям с постоянной скоростью на катализатор состава $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (1:2) (300 г) при 450°C. Продукты реакции расслаиваются на водный слой (49 г) и бензольный слой (248 г). Из последнего отгоняют бензол (103 г) и его гомологи (24 г); из остатка по охлаждению до 30—40°C выделяется нафталин (32 г), который отделяют и промывают бензолом. Фракционированной перегонкой всей жидкости (после отгонки бензола) получают нафталин (28 г), β -метилнафталин (т. кип. 241°C, т. пл. 34°C; 24,5 г, что соответствует выходу 52% на вошедший в реакцию нафталин), диметилнафталины (т. кип. 256—265°C; 10,5 г) и остаток (полиметилнафталины; т. кип. выше 265°C 3 г). α -Метилнафталин не выделен.

При приливании α -метилнафталина (40 г) по каплям на тот же катализатор при 450°C в продолжение 100 мин получается продукт (31 г), из которого выделены описанным выше способом нафталин (7 г), β -метилнафталин (18 г) и диметилнафталины (3 г).

Об изомеризации α -метилнафталина в β -метилнафталин (над силикагелем при 420°C) говорилось выше²⁹. Кроме того, β -метилнафталин получен дегидрированием 2-метилтетралина³⁰, 6-метилтетралина^{31, 32} и 2-метилтрансдекалина³³; из β -нафтонитрила гидрированием над медно-никелевым катализатором на кизельгуре при 230—240°C (выход 80%)²³; из метилового эфира фуран- β -карбоновой кислоты, толуола и AlCl_3 через 6-метил-1-нафтоиную кислоту^{7, 34, 35}; восстановлением β -хлорметилнафталина (т. пл. 48°C), полученного обработкой β -окоиметилнафталина пятихлористым фосфором³⁵, $\text{Zn}-\text{Cu}$ в этиловом спирте³⁶ или цинковой пылью в кипящем этиловом спирте (выход 90%)³⁷; нагреванием бензилмагнийхлорида с β, β -диметоксиэтилметилкетон $\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ с обратным холодильником, обработкой реакционной смеси раствором NH_4Cl и замыканием кольца под действием $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ (выход 25%)¹²⁹; из тетралина хлорметилированием в положение 6 (выход 6-хлорметилтетралина — 67% на вошедший в реакцию тетралин), восстановлением продукта реакции цинком и NaOH в этиловом спир-

те (выход 6-метилтетралина 40%, т. кип. 99—103 °C/15 мм) и дегидрированием серой при 220—240 °C (выход 6-метилнафталина 58,6%)³⁸.

β -Метилнафталин окисляется хромовым ангидридом в среде CH_3COOH в 2-метил-1,4-нафтохинон (см. 467—468), причем содержащийся в нем α -метилнафталин не окисляется; разбавленная HNO_3 окисляет β -метилнафталин в β -нафтойную кислоту. При восстановлении β -метилнафталина натрием в этиловом спирте образуется смесь 6-метил-1,4- и 6-метил-1,2-(или -3,4)-дигидронафталинов. Хлорирование на солнечном свете при комнатной температуре приводит к образованию 1-хлор-2-метилнафталина (т. кип. 160 °C/25 мм), а в паровой фазе при 240—400 °C получается β -хлорметилнафталин²⁴. Бромирование в темноте в CCl_4 в присутствии иода дает 1-бром-2-метилнафталин (т. кип. 152 °C/16 мм), а при 250 °C на солнечном свете — β -бромметилнафталин (т. пл. 56 °C), получающийся также с выходом 95% при бромировании N-бромсукцинимидом в CCl_4 ³⁹. Нитрование азотной кислотой сначала на холоду, а затем, после добавления H_2SO_4 , — при нагревании приводит к образованию 2-метил-1-нитронафталина (т. пл. 81 °C) и 1,8-динитропроизводного. 2-Метил-1-нитронафталин можно также получить с выходом 57% нитрованием 70%-ной азотной кислотой, взятой с избытком 70%, при 0—30 °C¹²⁸. β -Метилнафталин сульфuriруется при 40 °C в положение 8 (с примесью 6-изомера), а при 160 °C — главным образом в положение 7. Избыток реагента при более высокой температуре приводит к образованию ди- и полисульфокислот. Хлорметилирование параформальдегидом, H_3PO_4 , HCl и CH_3COOH при 70—80 °C приводит к образованию 1-хлорметил-2-метилнафталина (т. пл. 62 °C; пикрат — т. пл. 99 °C).

Этилнафталины

Смесь α - и β -этилнафталинов, богатая β -изомером, получается при пропускании паров нафталина и этилена над нагретым катализатором (над $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ при 300 °C^{40, 44}, над $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$ при 425 °C⁴¹ или над $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ при 425 °C⁴²); смесь кристаллизуют из метилового спирта при температуре около —40 °C, причем в маточном растворе остаются в равных количествах α - и β -этилнафталины, возвращаемые в цикл. Таким способом, благодаря изомеризации, большая часть нафталина превращается в β -этилнафталин. Смесь изомеров можно разделить каталитическим дегидрированием, вымораживанием при 0 °C β -винилнафталина (т. пл. 66 °C) и гидрированием разделенных продуктов⁴³; вымораживанием

β -этилнафталина при —40 °C⁴⁴; прибавлением β -нафтола и обработкой выделившегося твердого раствора (β -нафтол — β -этилнафталин) щелочью для отделения β -нафтола⁴⁵.

α -Этилнафталин (т. пл. —15 °C; т. кип. 256,5 °C/756 мм; 100 °C/2—3 мм) может быть получен восстановлением α -ацетилнафталина амальгамой цинка в разбавленной соляной кислоте⁴⁶ (выход 30%)⁴⁷ или сернистым аммонием под давлением⁴⁸ или восстановлением семикарбазона α -ацетилнафталина раствором этилата натрия в запаянной трубке²⁰. Пикрат имеет т. пл. 98—99 °C.

β -Этилнафталин (т. пл. —7 °C; т. кип. 257—259 °C/760 мм; 117—118 °C/10 мм) найден в каменноугольной смоле⁴⁹. В технике его получают каталитическим алкилированием нафталина этиленом (см. выше) и изомеризацией α -этилнафталина. Его можно получить восстановлением по Клемменсену метил- β -нафтилкетона в присутствии толуола⁵⁰ или бензола и метанола (выход 70%)⁵¹; восстановлением семикарбазона метил- β -нафтилкетона этилатом натрия²⁰; взаимодействием β -бромнафталина с бромистым этилом в присутствии натрия при 60 °C⁵²; из бензилмагнийхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ и этил- β , β -диметоксиэтилкетона (ср. β -метилнафталин)¹²⁹. Пикрат плавится при 77 °C.

Нафтилукусные кислоты

α -Нафтилукусная кислота, подобно природному соединению — 3-индолилукусной кислоте, является веществом, стимулирующим рост растений. Незначительное количество α -нафтилукусной кислоты вызывает удлинение клеток и усиленное корнеобразование. Она способствует прорастанию семян и черенкованию, предохраняет груши и яблоны от преждевременного опадения и стимулирует ферментативное брожение. Слишком большие количества вещества часто вызывают обратный эффект. α -Нафтилукусная кислота применяется в виде разбавленного раствора или дуста. Соли ее производят такое же действие, эфиры и амид менее эффективны.

β -Нафтилукусная кислота оказывает на жизнь растений действие, аналогичное α -нафтилукусной кислоте, но эффект менее значителен. Она не приобрела практического значения.

α -Нафтилукусная кислота (т. пл. 134 °C) растворима в горячей воде и в большинстве органических растворителей; растворимость в воде при 20,5 °C составляет 41—42 мг в 100 мл. Константа диссоциации при 25 °C равна $5,47 \cdot 10^{-5}$. α -Нафтилукусную кислоту можно получить из α -бромнафталина через реактив Гриньяра обработкой этого реактива хлоруксусной кислотой в эфире¹⁰⁴; из хлористого α -нафтоила и диазметана по

реакции Арндта—Эйстерта¹⁰⁵; из метил- α -нафтилкетона реакцией с серой и морфолином и гидролизом полученного 4-(1'-нафтилацетил)-тиоморфолина кислотой или щелочью (выход 52,5%)¹⁰⁶; из того же кетона нагреванием с полисульфидом аммония в этиловом спирте при 160°C и давлении 50—60 ат в течение нескольких часов¹³⁸ или с раствором аммиака и серой при 160—170°C¹³⁹ и гидролизом полученного амида раствором NaOH (выход 80%); из нафталина (51 г) действием хлорацетонитрила (10 г) при нагревании с обратным холодильником (20 ч) и гидролизом полученного α -C₁₀H₇CH₂CN (выход 42%) 40%-ным раствором едкого кали¹⁰⁷ или нагреванием нафталина с хлоруксусной кислотой при температуре выше 200°C в присутствии катализатора, например небольших количеств Fe₂O₃ и KBr (выход 45% на вошедший в реакцию нафталин)¹⁰⁸, HgCl₂ (низкий выход)¹⁰⁹, KBr (выход 25—35%)¹¹⁰ или в присутствии хлорного железа следующим способом¹¹¹:

Смесь хлоруксусной кислоты (37,6 г) и раствора хлорного железа (0,585 г; раствор содержит 24 г Fe в литре) нагревают при 150—160°C в течение 5 ч. Прибавляют нафталин (51 г) и нагревают до 190—195°C. Во время нагревания отгоняют воду, лучше в виде азеотропной смеси с бензолом или трихлорэтиленом. Начинается реакция с выделением HCl и температура повышается до 200—210°C. Через 30 ч реакция заканчивается и горячую реакционную массу выливают в суспензию окиси магния (18—20 г) в воде (500—800 мл). Осадок отделяют декантацией и фильтрованием. Раствор натриевой соли α -нафтилуksусной кислоты подкисляют соляной кислотой. Свободную кислоту, выпавшую в виде тонких, почти белых игол, центрифугируют, промывают водой и сушат в вакууме. Выход 40 г.

При получении α -нафтилуksусной кислоты из нафталина и хлоруксусной кислоты в присутствии KBr в качестве промежуточного продукта образуется, по-видимому, хлорацетилполигликолевая кислота¹⁴⁰. Чаще всего α -нафтилуksусную кислоту получают из α -хлорметилнафталина через нитрил с последующим гидролизом раствором едкого кали^{67, 113—116}. О получении α -хлорметилнафталина см. стр. 532; кроме того, его можно получить хлорметилированием нафталина бис-хлорметиловым эфиром^{112, 113}. Ниже описан аналогичный способ получения α -нафтилуksусной кислоты через α -бромметилнафталин:

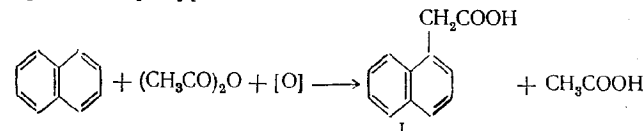
Нафталин (60 г) смешивают с параформальдегидом (15,5 г), сухим, растертым в порошок NaBr (58,9 г) и уксусной кислотой (20 мл) и нагревают смесь при 85°C с обратным холодильником. В течение 3 ч приливают смесь H₂SO₄ (плотность 1,84 г/см³; 84 г) и уксусной кислоты (40 мл) и поддерживают температуру 85°C в течение 4 ч при перемешивании. По охлаждении реакционную смесь выливают в воду и отделяют желтый маслянистый слой. Водный слой экстрагируют бензолом, экстракт соединяют с маслянистым слоем и перегоняют. Сначала отгоняется нафталин (4,0 г), затем α -бромметилнафталин (т. кип. 165—170°C/13 мм; 84 г), который по охлаж-

дении образует бесцветные кристаллы (т. пл. 53°C, из этилового спирта). Выход 81% в расчете на взятый нафталин¹¹⁷.

α -Бромметилнафталин (55 г) в этиловом спирте (100 г) смешивают с раствором цианистого калия (20 г) в воде (50 мл) и C₂H₅OH (25 г). По окончании бурной реакции отгоняют оставшийся этиловый спирт; остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром¹¹⁸. α -Нафтилацетонитрил перегоняют при 170—177°C/15 мм (выход 80%)¹¹⁷ и омыляют кипячением со смесью H₂SO₄, CH₃COOH и воды¹¹⁹ или нагреванием с раствором KOH с обратным холодильником.

Товарную кислоту, полученную через хлорметилнафталин, можно освободить от побочных продуктов (преимущественно 1,5-дикарбоксиметилнафталин) либо подкислением до pH 6,0—6,8, отделением примесей фильтрованием и дальнейшим подкислением¹²⁰, либо нейтрализацией, высаливанием примесей хлористым кальцием, фильтрованием и подкислением¹²¹.

α -Нафтилуksусная кислота (I) получена также из α -хлорметилнафталина через реактив Гриньяра α -C₁₀H₇CH₂MgCl обработкой последнего углекислотой¹²². По предложенному недавно методу нафталин и уксусный ангидрид обрабатывают окислителем при температуре кипения¹²³:



Раствор нафталина (25 г) в уксусном ангидриде (150 мл) нагревают с обратным холодильником до кипения при перемешивании и постепенно, в течение 20 мин, прибавляют тонкоизмельченный перманганат калия (3 г). По окончании реакции отгоняют в вакууме уксусный ангидрид вместе с небольшим количеством нафталина. Большую часть нафталина отгоняют с паром (всего регенерируется 20 г). После отделения нафталина горячий водный раствор фильтруют для отделения нерастворимых примесей и подкисляют фильтрат серной кислотой. α -Нафтилуksусную кислоту (3,3 г), выпадающую по охлаждению в виде бледно-желтых кристаллов, очищают перекристаллизацией из горячей воды; получают бесцветные шелковистые иголки с т. пл. 132,5°C; выход 66% в расчете на вошедший в реакцию нафталин.

α -Нафтилуksусная кислота превращается в нафталин или α -метилнафталин при нагревании с CaO. Хлорангидрид α -нафтилуksусной кислоты (т. кип. 167°C/10 мм) превращается в аценафтенон (IV, см. стр. 487; т. пл. 121°C) под действием AlCl₃ в бензоле или нитробензоле при комнатной температуре¹²⁴. Метиловый эфир α -нафтилуksусной кислоты имеет т. кип. 168—170°C/2 мм; этиловый эфир — т. кип. 180—181°C/15 мм; амид — т. пл. 190—192°C; анид — т. пл. 159,5°C; нитрил — α -C₁₀H₇CH₂CN (о получении см. выше) — белое воскообразное вещество с т. пл. 32—33°C (5°C), т. кип. 150—152°C/1,5 мм.

β -Нафтилуksусная кислота (т. пл. 143,1—143,4°C) константа диссоциации $4,78 \cdot 10^{-5}$ (при 25°C). Лучшие способы ее получения: а) из β -метилнафталина через β -бромметилнафталин

и β -нафтилацетонитрил^{125, 126} (см. выше получение α -нафтилуксусной кислоты) и б) из метил- β -нафтилкетона по видоизмененной реакции Вильгеродта¹²⁷:

Метил- β -нафтилкетон (373 г), серу (105 г) и морфоллин (290 г) нагревают с обратным холодильником при слабом кипении 14 ч, затем при сильном кипении 2 ч, после чего горячую реакционную массу выливают в теплый этиловый спирт (1,2 л). 1-Нафтилтоацетоморфоллин выделяется по охлаждении в виде кристаллов, слабо окрашенных в буро-желтый цвет (т. пл. 100—106°C; 534 г; выход 89,6%). Тиоморфоллин (388 г) нагревают с уксусной кислотой (800 мл), концентрированной H_2SO_4 (120 мл) и водой (180 мл) с обратным холодильником в течение 5 ч и выливают реакционную массу в воду (6 л). В колбе остается значительное количество смолы. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают водой и выщелачивают раствором NaOH (150 г) в воде (3 л). Темное нерастворимое вещество отделяют фильтрованием и фильтрат подкисляют. β -Нафтилуксусная кислота выпадает в виде осадка кремового цвета. Ее промывают водой, сушат и обрабатывают при нагревании несколькими порциями смеси бензола и петролейного эфира. β -Нафтилуксусная кислота получается в виде слабо окрашенного в пурпурный цвет вещества (т. пл. 138—141°C; выход 89,5%); после однократной перекристаллизации из бензола т. пл. 142,2—143,0°C.

Этиловый эфир β -нафтилуксусной кислоты имеет т. пл. 31—32°C, т. кип. 186—187°C/14 мм; амид — т. пл. 202—204,6°C (темнеет); нитрил — т. пл. 86°C, т. кип. 145—150°C/2 мм).

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Е. Н. Родд, Alkyl-naphthalenes and Their Derivatives, in Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., Vol. VIII, London (1947), pp. 389—409.
 Ч. Прайс, Органические реакции, Сборник 3, Издательский, 1951, стр. 7—87.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Tcheou, Yung, C. A., 1937, 31, 6646.
2. И. П. Цукерваниц, И. Терентьева, ЖОХ, 1937, 7, 637.
3. Price, Ciskowski, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2499.
4. Пат. США 2423470 (1947).
5. Cullinane, Chard, Nature, 1948, 161, 690.
6. Kruber, Weissgerber, Ber., 1919, 52, 346.
7. Герм. пат. 301079 (1917) (Frdl., 13, 209).
8. Ghilhardi, Kalopissis, Bull. soc. chim., 1952, 217.
9. Яп. пат. 162647 (1944); C. A., 1948, 42, 4201.
10. Coulson, J. Soc. Chem. Ind. Trans., 1941, 60, 123; 1943, 62, 177.
11. Funakubo, Tokura, C. A., 1952, 46, 7556.
12. Пат. США 2598715 (1952).
13. Mair, Streiff, J. Research National Bureau of Standards, 1940, 24, 395; 1941, 27, 343.
14. Пат. США 2581398 (1952).
15. Пат. США 2583554 (1952).
16. de Pommereau, Compt. rend., 1921, 172, 1503.
17. Hipsher, Wise, C. A., 1952, 46, 8074.

18. С. А. Варданян, К. А. Бабаджанян, ДАН Армянской ССР, 1951, 13, № 1, 9—11.
19. Anderson, Short, J. Chem. Soc., 1933, 485.
20. Morrell, Pickering, Smith, J. Inst. Petroleum, 1948, 34, 677.
21. Vavon, Bolle, Calin, Bull. soc. chim., 1939, [v] 6, 1025.
22. Grummitt, Buck, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 295.
23. Hata, C. A., 1948, 42, 6783.
24. Пат. США 2570022 (1951).
25. Bryant, Kennedy, Tanner, J. Inst. Petroleum, 1949, 35, 508.
26. Kutz, Corson, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1312.
27. Англ. пат. 611551 (1948).
28. Cullinane, Chard, J. Chem. Soc., 1948, 804.
29. Mayer, Schiffner, Ber., 1934, 67, 67.
30. Sah, Brüll, Ber., 1940, 73, 1430.
31. Barbot, Bull. soc. chim., 1940, [iv] 47, 1314.
32. Linstead, Thomas, J. Chem. Soc., 1940, 1127.
33. Barrett, Cook, Linstead, J. Chem. Soc., 1935, 1065.
34. Price, Chapin, Goldman, Krebs, Shafer, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1857.
35. Яп. пат. 178797 (1949); C. A., 1952, 46, 534.
36. Sah, Rec. trav. chim., 1940, 59, 461.
37. Яп. пат. 162067; C. A., 1949, 43, 3848.
38. Nagano, C. A., 1951, 45, 1989.
39. Chapman, Williams, J. Chem. Soc., 1952, 5044.
40. Пат. США 2428102 (1947), 2570263 (1951).
41. Пат. США 2617838 (1952).
42. Пат. США 2623911 (1952).
43. Пат. США 2424841 (1947).
44. Пат. США 2515237 (1950).
45. Пат. США 2470116 (1949).
46. Clemmensen, Ber., 1913, 46, 1837.
47. Luther, Wächter, Ber., 1949, 82, 161.
48. Willgerodt, Scholtz, J. pr. Chem., 1910, [iii] 81, 382.
49. Kruber, Schade, Ber., 1936, 69, 1722.
50. Martin, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1438.
51. Буа-Ної, Cagniant, Rev. sci., 1942, 80, 271.
52. Brunel, Ber., 1884, 17, 1179.
53. Hewett, J. Chem. Soc., 1940, 293.
54. Plattner, Ronco, Helv., 1944, 27, 400.
55. Barnett, Sanders, J. Chem. Soc., 1933, 434.
56. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1708.
57. Tucker, Whalley, Forrest, J. Chem. Soc., 1949, 3194.
58. Evans, Smith, J. Inst. Petroleum, 1951, 37, 80.
59. Giovannozzi, Gazz., 1882, 12, 147.
60. Darzens, Lévy, Compt. rend., 1936, 202, 73.
61. Shishido, Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1288.
62. Colonge, Pichat, Bull. soc. chim., 1949, 855.
63. Lock, Schneider, Ber., 1951, 84, 636.
64. Kruber, Marx, Ber., 1939, 72, 1970.
65. Anderson, Short, J. Chem. Soc., 1933, 485.
66. Badger, Cook, Crosbie, J. Chem. Soc., 1947, 1432.
67. А. Шмук, А. Гусева, ЖПХ, 1941, 14, 1031.
68. Ruzicka, Rudolph, Helv., 1940, 10, 915.
69. Sukh, Dev, J. Indian Chem. Soc., 1948, 25, 323.
70. Darzens, Heinz, Compt. rend., 1927, 184, 33.
71. Okuda, J. Pharm. Soc. Japan, 1953, 73, 1.

72. Evans, Smith, J. Inst. Petroleum, 1953, 39, 716.
73. Veselý, Stursa, Collection Czechoslov., 1931, 3, 430.
74. Weissgerber, Ber., 1919, 52, 346.
75. Kruber, Ber., 1929, 62, 3044.
76. Royer, Ann. chim., 1946, [xii], 1, 395.
77. Baker, McOmie, Warburton, J. Chem. Soc., 1952, 2991.
78. Ruzicka, Ehmann, Helv., 1932, 15, 140.
79. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3405.
80. Ruzicka, Hosking, Helv., 1930, 13, 1402.
81. Ruzicka, Hofmann, et al., Helv., 1936, 19, 370, 386, 1391.
82. Cocker, Cross, Duff, Edward, Holley, J. Chem. Soc., 1953, 2540.
83. Baeyer, Villiger, Ber., 1899, 32, 2429.
84. Ruzicka, Seidel, Schinz, Helv., 1933, 16, 1143.
85. Barnes, Buckmaster, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3858.
86. Späth, Hromatka, Monatsh., 1932, 60, 117.
87. Heilbron, Wilkinson, J. Chem. Soc., 1930, 2537.
88. Mosby, J. Am. Chem. Soc., 1952, 73, 2564.
89. Ghilardi, Gilbert, Bull. soc. chim., 1953, 407.
90. П. П. Шорыгин, А. Р. Гусева, ЖОХ, 1936, 6, 1569.
91. Colonge, Grimaud, Bull. soc. chim., 1951, 857.
92. Kruber, Ber., 1940, 73, 1174.
93. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1931, 1333.
94. Columbi, Schinz, Helv., 1952, 35, 1066.
95. Kruber, Ber., 1939, 72, 1972.
96. Герм. пат. 720078 (1942).
97. Gavat, Irimescu, Ber., 1942, 75, 820.
98. Briner, Plüss, Paillard, Helv., 1924, 7, 1046, 1054.
99. Ruzicka, Ehmann, Morgeli, Helv., 1933, 16, 314.
100. Stein, Monatsh., 1933, 61, 293.
101. Hosking, Brandt, Ber., 1935, 68, 286.
102. Ruzicka, Schinz, Müller, Helv., 1944, 27, 195.
103. Tistchenko, Bull. soc. chim., 1930, [iv] 47, 1137.
104. Пат. США 2290401 (1942).
105. Javeri, Shah, J. Univ. Bombay, 1949, 17A, Pt. 5, 81.
106. Siemons, Vignau, Bull. soc. chim., 1951, 90.
107. Ogata, Ishiguro, Kitamura, J. Org. Chem., 1951, 16, 239.
108. Ogata, Ishiguro, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4302.
109. Яп. пат. 178836 (1949); С. А., 1952, 46, 535.
110. Пат. США 2655531 (1953).
111. Пат. США 2617822 (1952); ср. англ. пат. 692341 (1953).
112. Швейц. пат. 243100 (1946).
113. Канад. пат. 409218 (1942).
114. Voessneck, Ber., 1883, 16, 639.
115. Olivier, Wit, Rec. trav. chim., 1937, 56, 853.
116. Пат. США 2166554 (1939).
117. Kubiczek, Neugebauer, Monatsh., 1950, 81, 917.
118. Wizlencus, Elvert, Ber., 1916, 49, 2822.
119. Manske, Ledingham, Can. J. Research., 1939, 17B, 14.
120. Пат. США 2336364 (1943).
121. Пат. США 2361576 (1944).
122. Mousseron, Nguyen-Phuoc-Du, Compt. rend., 1944, 218, 281.
123. Griehl, Ber., 1947, 80, 410.
124. Buu-Hoi, Cagniant, Compt. rend., 1942, 214, 315.
125. Kikkaji, Biochem. J., 1911, 35, 57.

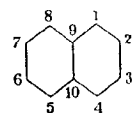
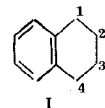
126. Olivier, Wit, Rec. trav. chim., 1938, 57, 90.
127. Newman, J. Org. Chem., 1944, 9, 518; cf Schwenk, Block, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 3051.
128. Brink, Shreve, Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 694.
129. Н. К. Кочетков, Е. Е. Нифантьев, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 1955, 104, 422.
130. С. И. Сергиевская, Г. Я. Урецкая, Т. С. Сафонова, ЖОХ, 1953, 23, 1927.
131. Evans, Smith, Strauss, J. Inst. Petroleum, 1954, 40, 7.
132. Mukherji, Vig, Singh, Bhattacharyya, J. Org. Chem., 1953, 18, 1499.
133. Vig, Sandhu, Science and Culture (India), 1953, 19, 311.
134. Yamaguchi, Shoji, J. Pharm. Soc. Japan, 1954, 74, 20.
135. Carruthers, Douglas, J. Chem. Soc., 1955, 1847.
136. Gupta, Muthana, J. Indian Inst. Sci., 1954, 36A, 84.
137. Mosby, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3600.
138. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, ЖПХ, 1955, 28, 1016.
139. А. Н. Кост, Вестник МГУ, 1952, 7, № 12, сер. физ.-мат. и естеств. наук, № 8, 35—7.
140. Southwick, L. A. Pursglove, B. M. Pursglove, Walsh, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 754.
141. Buu-Hoi, Jacquignon, Compt. rend., 1952, 234, 1056.

ГЛАВА XVII

ГИДРОНАФТАЛИНЫ

Нафталин гидрируется значительно легче, чем бензол (см. стр. 18). Сначала образуются дигидронафталины, затем с большей легкостью 1,2,3,4-тетрагидронафталин, который устойчив к гидрированию в такой же степени, как замещенный бензол. Для дальнейшего гидрирования в декагидронафталин необходимы активный катализатор и тщательный подбор температуры и других условий; при слишком высокой температуре или слишком низком давлении водорода декагидронафталин дегидрируется в тетралин.

1,2,3,4-Тетрагидронафталин (I) производился в больших количествах фирмами Tetralin Gesellschaft (тетралин) и I.C.I (тетранап) и применялся как растворитель для восков, масел и смол. Благодаря тому, что он является прекрасным растворителем для нафталина, его применяли на газовых заводах для очистки газа. Название тетралин широко принято в научной литературе и применяется в данной книге (только для 1,2,3,4-изомера).



II

Полностью насыщенный углеводород, декагидронафталин (II) также имеет техническое значение.

Он выпускается под названиями *декалин* и *дек*. В английской и американской химической литературе принято название декалин. Химия декалина и его производных усложняется возможностью стереоизомерии: незамещенный углеводород существует в *цис*- и *транс*-формах:

Известны и другие гидронафталины. Техническое значение их невелико, но они представляют теоретический интерес. Это два дигидронафталина, 1,4,5,8-тетрагидронафталин и ряд гекса- и октагидронафталинов. Нумерацию атомов в гидронафталинах см. формулу (II). Положения 9 и 10 иногда обозначают 8а и 4а. В названиях производных гидронафталинов иногда указывают, в каком кольце — в ароматическом или в ациклическом находится заместитель. Так, 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтиламин называют *ar*-тетрагидро- α -нафтиламином, а 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтиламин — *ac*-тетрагидро- α -нафтиламином.

Дигидронафталины

1,2-Дигидронафталин, Δ^1 -диалин (III) [т. пл. $-8,5^\circ\text{C}$; т. кип. $206-207^\circ\text{C}$ ($210-212^\circ\text{C}$); $57-58^\circ\text{C}/4\text{ мм}$; $d_4^{25}=0,9931$; $n_D^{20}=1,5817$ ($1,5800-1,5810$)] получается из 1,2-дибромтетралина при обработке порошкообразным цинком в абсолютном этиловом спирте при $50-60^\circ\text{C}^{1-4}$ или теоретическим количеством магния в эфире, не содержащем спирта, в присутствии следов иода (количественный выход)²⁻⁴; из 1,4-дигидронафталина при нагревании с 5%-ным этилатом натрия в запаянной трубке при $140-150^\circ\text{C}$ в течение 8 ч⁵⁻⁶ или при обработке амидом натрия⁷ в жидком аммиаке при $-70^\circ\text{C}^7; из нафталина кипячением с натрием в этиловом спирте⁸ или восстановлением натрием во вторичном спирте, например в метилизобутилкарбиноле, с последующей изомеризацией полученного 1,4-дигидронафталина действием КОН при нагревании с обратным холодильником⁹; из 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтола дегидрированием, например перегонкой при нормальном или несколько пониженном давлении¹⁰, пропусканием над активированной окисью алюминия при 310°C^{11} , нагреванием с щавелевой кислотой, KHSO_4 или H_2SO_4 при $120-130^\circ\text{C}^{12,13}$; из 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтола такими же способами или нагреванием с КОН при 200°C в течение 15 мин¹⁴, а также пропусканием над окисью цинка на кизельгуре при 320°C (хороший выход)¹⁵. 1,2-Дигидронафталин можно очистить обработкой бромом в CHCl_3 , перекристаллизацией полученного 1,2-дибромтетралина, плавящегося при 72°C , и дегалоидированием* в условиях описанных выше методов¹⁻⁴.$



1,2-Дигидронафталин превращается в смесь нафталина и тетралина при обработке AlCl_3 при комнатной температуре; реакция экзотермическая¹⁶. Он легко превращается в тетралин при каталитическом гидрировании. При обработке 1,2-дигидронафталина надбензойной или надуксусной кислотой получается 1,2-эпокситетралин (окись Δ^1 -диалина; т. пл. $20-21^\circ\text{C}$; т. кип. $124-125^\circ\text{C}/13\text{ мм}$), значительно менее стабильный, чем 2,3-изомер. При обработке 1,2-дигидронафталина амилнитритом, а затем охлажденной до 0°C дымящей соляной кислотой образуется нитрозохлорид $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONCl})_2$.

* По С. Ф. Наумовой, В. Н. Ковалевой, К. А. Жавнерко [ДАН БССР, 5, № 3, 109-111 (1961)], 1,2-дигидронафталин образуется при дегидратации 1-тетралюла безводным MgSO_4 при температуре выше 200°C . — Прим. ред.



1,4-Дигидронафталин, Δ^2 -диалин (IV) (т. пл. 25,5°C; т. кип. 211—212°C; 86,5°C/12 мм; $d_{4,7}^{32,7} = 0,9928$; $n_D^{32,7} = 1,5549$) получен из 2,3-дибромтетралина нагреванием с цинком в абсолютном этиловом спирте^{17, 18} и из α - и β -нафтонитрилов кипячением с натрием в этиловом спирте^{19, 20}. Однако удобнее всего получать его из нафталина восстановлением натрием, например в абсолютном этиловом спирте при температуре кипения^{19, 21, 6, 8, 22} или в кипящем лигрои́не при медленном добавлении воды²³, или в жидком аммиаке и эфире при -70°C ⁷, или в жидком диметиловом эфире в атмосфере азота с последующим гидролизом зеленого динатриевого производного при низкой температуре при прибавлении метилового спирта²⁴, или прибавлением к эмульсии нафталина и натрия (полученной перемешиванием обоих веществ при 140—145°C), бензола при 60°C, а затем постепенно (при кипячении с обратным холодильником) абсолютного этилового спирта²⁵. Кроме того, нафталин можно восстановить в 1,4-дигидронафталин литием в эфире в атмосфере азота с последующей обработкой этиловым спиртом в охлаждающей смеси²⁶, а также натрием или литием и амином в эфире²⁷. Продукты реакции обычно содержат некоторое количество 1,2-дигидронафталина, тетралин и нафталин. Лучший метод очистки²⁸ — через кристаллическое соединение с ацетатом окисной ртути — применен в следующем способе получения 1,4-дигидронафталина.

Нафталин (125 г) растворяют в абсолютном этиловом спирте (750 мл) и в дальнейшем все время поддерживают температуру точно 80°C. Металлический натрий (90 г) прибавляют быстро порциями; если появляются кристаллы этилата натрия, прибавляют еще 250 мл абсолютного спирта (в случае необходимости снова прибавляют спирт). После растворения всего натрия раствор охлаждают до начала кристаллизации и выливают в смесь соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³, 450 г) и ледяной воды (3 л). Отделяют масло, собравшееся на поверхности, и промывают его раствором соды. Выход неочищенного 1,4-дигидронафталина 125 г²².

Продукт растворяют в эфире, прибавляют водный раствор ацетата окисной ртути, встряхивают и оставляют смесь на 24 ч, часто перемешивая. Продукт присоединения (т. пл. 122°C после кристаллизации из бензола или лигрои́на) выделяется в виде длинных игл. При обработке 30%-ной соляной кислотой на холоду регенерируется 1,4-дигидронафталин²⁸ (т. пл. 24,5—25°C).

1,4-Дигидронафталин превращается в смесь нафталина и тетралина под действием палладиевой черни в бензоле при комнатной температуре или при смешении с AlCl_3 ²⁹. Он изомеризуется в 1,2-дигидронафталин при кипячении с этилатом натрия в этиловом спирте. При обработке бромом в четыреххлористом углероде в темноте при 0°C образуется 2,3-дибромтетралин (т. пл. 74°C) 1,4-Дигидронафталин поглощает сухой хлористый

водород при 5—10°C в присутствии SnCl_4 с образованием 2-хлортетралина (т. кип. 130—135°C/5 мм; выход 55—60%)³⁰. При обработке надбензойной или надуксусной кислотой образуется окись Δ^2 -диалина (2,3-эпокситетралин) — т. пл. 43,5°C.

Тетрагидронафталины

Кроме имеющего промышленное значение 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина), недавно стал известен 1,4,5,8-изомер (стр. 588)³¹. Стереохимия тетралина рассматривается Кишшем и Кобором¹⁷⁴.

1,2,3,4-Тетрагидронафталин; тетралин (I, стр. 582; т. пл. $-35,80^\circ\text{C}$; т. кип. $207,6^\circ\text{C}$; $120,2^\circ\text{C}/57,3$ мм; $d_{4,0}^{20} = 0,9702$; $n_D^{20} = 1,54135$) синтезирован конденсацией бензола с 1,4-дихлорбутаном³² или с 1,4-дибромбутаном¹⁶ по Фриделю и Крафтсу. В промышленных условиях его получают из очищенного нафталина каталитическим гидрированием. Процесс можно проводить в газовой фазе при атмосферном давлении над никелевым катализатором при 200°C ^{33–35}, но гораздо чаще применяют жидкофазное гидрирование под высоким давлением. В ранних патентах предлагались разные катализаторы: восстановленный никель при $150–200^\circ\text{C}$ ^{36, 37}, окислы меди, марганца, никеля или тория³⁸, а также натрий или сплав натрия и калия в присутствии кизельгура при 230°C ³⁹. Позднее было испытано много других катализаторов, которые применялись при разных температурах и разном давлении. Например, гидрирование нафталина при 460°C и 120 ат в присутствии 4% серы и 2% молибденовой кислоты приводит к образованию продукта, содержащего 44% тетралина и 49% декалина (смесь разделяется фракционированной перегонкой)⁴⁰; в качестве катализатора можно применять также сернистый вольфрам при $170–300^\circ\text{C}$ и давлении не выше 10 ат с добавлением серы или с введением сероводорода (для сохранения вольфрама в виде сульфида)⁴¹.

Если в качестве катализатора применяется металл, чувствительный к сере, например никель, необходимо предварительно очищать нафталин. Это можно осуществить путем обработки нафталина натрием⁴²; пропусканием паров нафталина над натрием, железом или никелем при 150°C ; путем адсорбции примесей кизельгуром или углем при 150°C ⁴³; нагреванием нафталина при $300–470^\circ\text{C}$ с водородом в отсутствие катализатора (по данным патента при этом происходит самоконденсация примесей)⁴⁴. По другому способу в верхнюю часть аппарата для гидрирования подают свежий катализатор — окись никеля, а отра-

ботанный отводят из нижней его части; менее активный катализатор вступает в контакт с нафталином при 250—300 °C и только связывает серу в виде NiS, а в верхней зоне при 180—240 °C протекает гидрирование⁴⁵.

Промышленный способ получения тетралина подробно не описан. Обзор по этому вопросу составлен Роддом (см. общую литературу).

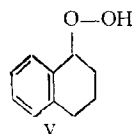
Тетралин может быть получен гидрированием нафталина в жидкой фазе при атмосферном давлении в присутствии никелевого катализатора (выход до 76%)⁴⁶ или восстановлением нафталина натрием и этиловым спиртом⁴⁷ (или водой)⁴⁸ в сольвент-нафте при 140—145 °C.

В промышленности тетралин очищают (частично) фракционированной перегонкой; при этом отделяется большая часть декалина и других примесей. Чистый тетралин можно получить сульфированием технического продукта серной кислотой при умеренном нагревании, кристаллизацией натриевой соли 1,2,3,4-тетрагидронафталин-6-сульфокислоты из разбавленной сульфомассы при добавлении поваренной соли и гидролизом сульфогрупп 72%-ной серной кислотой при 180—200 °C. При пропускании через реакционную массу перегретого пара отгоняется чистый тетралин^{36, 5}. Он получен также обработкой технического продукта перманганатом в щелочной среде, последующим кипячением с натрием и фракционированной перегонкой над натрием в атмосфере азота¹⁷⁷. Анализ технической смеси декалина, тетралина и нафталина можно выполнить с точностью до 1% путем определения:

- а) теплоты реакции с нитрующей смесью и
- б) точки помутнения (температуры, при которой начинается кристаллизация нафталина)⁴⁹.

При пропускании через подогретый тетралин воздуха или кислорода он окисляется в гидроперекись (V) (т. пл. 56 °C).

Солнечный свет ускоряет окисление. Такое же влияние оказывают некоторые соединения. Так, кислород можно пропускать через суспензию CuCO_3 (1 часть) в тетралине (300 частей) при 90 °C (не выше)⁵⁰ или прибавлять немного гидроперекиси тетралина в качестве инициатора⁵¹. По способу, описанному в сборнике «Синтезы органических препаратов»¹⁷³, через тетралин при 70 °C пропускают воздух (24—48 ч) до тех пор, пока содержание гидроперекиси, определяемое иодометрическим титрованием, не достигнет 25—30%. Непрореагировавший тетралин отгоняют при 32—45 °C/0,2—0,4 мм и растворяют остаток в толуоле (2 части). Раствор охлаждают до —50 °C, гидроперекись отфильтровывают, сушат



при комнатной температуре и давлении 1—2 мм и очищают перекристаллизацией из толуола при —30 °C; т. кип. 54,0—54,5 °C; выход 44—57%, считая на окисленный тетралин. Гидроперекись можно очистить также экстрагированием гептаном или *n*-пентаном и перегонкой высушенных экстрактов⁵¹, а также нейтрализацией реакционной смеси 8%-ным раствором NaOH при 10 °C для осаждения натриевой соли, которую отфильтровывают, промывают толуолом, нейтрализуют разбавленной кислотой, затем снова отфильтровывают при 10 °C и сушат в вакууме при 30—40 °C⁵². При щелочном гидролизе гидроперекись превращается в 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол и α -тетралон (см. ниже). Кинетика жидкофазного окисления тетралина воздухом подробно изучалась в разных условиях¹⁷².

Тетралин при энергичном каталитическом гидрировании превращается в декалин (см. ниже); окисляется перманганатом в щелочной среде во фталоновую и фталевую кислоты. Окислением тетралина было получено некоторое количество 3,4-дигидро-1,2-нафтохинона с т. кип. 114 °C/1,5 мм (фенилгидразон — т. пл. 132 °C; 2,4-динитрофенилгидразон — т. пл. 137—138 °C¹⁸⁰). Тетралин дегидрируется в нафталин при нагревании с серой (особенно в присутствии дифенилсульфида)⁵³, с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ при 180 °C в течение часа (выход 70%)¹⁷⁹, с KClO_4 при 370 °C в течение 18 ч (выход 94%)⁵⁴, с *N*-бромсукцинимидом и перекисью бензоила в CCl_4 с обратным холодильником^{55, 56}. При нагревании в присутствии катализатора, содержащего окислы кремния, алюминия и циркония, при 500 °C тетралин превращается в метилinda⁵⁷. Хлорируется и бромруется в темноте и на холоду в присутствии железного катализатора в положениях 6 и 5; при высокой температуре на солнечном свете образуются 1,2-дигалонидпроизводные. Сульфируется сначала в положение 6 и частично в положение 5. Нитрование на холоду нитрующей смесью приводит к образованию 5- и 6-нитропроизводных; при 35—40 °C получают 5,6- и 5,7-динитросоединения. Ацетилирование по Фриделю и Крафтсу уксусным ангидридом в нитробензоле при 25 °C приводит к образованию 6- и 5-ацетилтетралина (с выходами 49% и 37,6%)⁵⁸; в четыреххлористом углероде при 0—5 °C получается 6-ацетилтетралин с выходом 75%; ацетилирование хлористым ацетидом при комнатной температуре идет в положение 6, а выше 70 °C ацилируется алициклическое кольцо и образуется 3,6-диацетил-1,2-дигидронафталин (т. пл. 73—74 °C)⁵⁹. При хлорметилировании формальдегидом, HCl и ZnCl_2 образуется преимущественно 6-хлорметилтетралин с примесью 5-изомера⁶⁰; нагреванием тетралина с концентрированной соляной кислотой и формальдегидом в продолжение

48 ч с обратным холодильником получен 5,8-бис-(хлорметил)-тетралин (т. пл. 117—118°C)⁶¹.

1,4,5,8-Тетрагидронафталин* (VI), (т. пл. 42°C) получен следующим образом: нафталин (10 г) в смеси этилового спирта (40 мл) и эфира (50 мл) быстро прибавляли к жидкому аммиаку (250 мл) при перемешивании, затем прибавляли натрий (15 г) в виде мелких кусочков. Смесь разбавляли водой, после чего осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из метилового спирта³¹.



1,4,5,8-Тетрагидронафталин не образует продуктов присоединения с пикриновой кислотой и тринитробензолом. При стоянии на воздухе он становится коричневым и липким. Получено 2-метоксипроизводное³¹.

1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтол, **1-тетралол**, **ас-α-тетралол** (VII) (т. пл. 33°; т. кип. 139—140°C/17 мм) может быть получен каталитическим гидрированием α-нафтола под давлением. При этом образуется также 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтол в большем или меньшем количестве. Однако имеются указания, что при применении никелевого катализатора при 130°C и 15 ат выход 1,2,3,4-тетрагидросоединения составляет 85%⁶². Обычно его получают из тетралина непосредственно или через гидроперекись (см. выше), или через α-тетралон (см. ниже). Из тетралина окислением его тетраацетатом свинца в CH₃COOH при 100°C⁶³ получают 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтилацетат. Из α-тетралона тетрагидро-1-нафтол получается восстановлением натрием во влажном эфире или в абсолютном этиловом спирте в атмосфере CO₂⁶⁴ или кипячением с безводным этиловым спиртом (выход 70%)⁵. Гидроперекись тетралина восстанавливается в тетрагидро-1-нафтол щинком в 50%-ной CH₃COOH⁶⁵; сульфитом натрия (указаны выходы 83%⁶⁶ и 90%¹²); бисульфитом натрия в разбавленном метиловом спирте при охлаждении (выход почти 100%)⁶⁷; сернистым натрием⁶⁸. Тетралин превращается непосредственно в 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол окислением воздухом в присутствии бензилнитрата при 100°C⁶⁹ или медного, железного или никелевого катализаторов⁷⁰.

Обычно тетралин превращают в гидроперекись, которую подвергают щелочному гидролизу и разделяют полученную смесь 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтола и α-тетралона, например, выделяя кетон в виде соединения с CaCl₂⁷¹ или с реактивом Жи-

* Δ², 6-Тетрагидронафталин или изотетралин [W. Hückel, H. Schlee, Chem. Ber., 88, 346 (1955)].—Прим. ред.

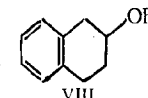
пара⁷² T*. По описанному ниже методу, α-тетралон гидрируют в смеси с α-тетралолом⁷³.

Через жидкий тетралин, содержащий 0,33% тонко раздробленного карбоната окисной меди в качестве катализатора и желательного небольшое количество инициатора — гидроперекиси тетралина, пропускают при 90°C в продолжение 3,5 ч сжатый воздух. Смесь, содержащую 41% гидроперекиси, перемешивают с 15%-ным NaOH при 80°C и отделяют водный слой. Из органического слоя фракционированной перегонкой при остаточном давлении 10—25 мм отделяют тетралин, после чего оставшуюся смесь примерно равных количеств α-тетралона и α-тетралола (общий выход 82% на вошедший в реакцию тетралин) также перегоняют. Перегонную смесь гидрируют при 90—110°C под давлением в присутствии 5% катализатора, состоящего из окиси меди и окиси хрома; в продуктах реакции содержится 3,9% тетралина, который отделяют перегонкой в вакууме. Полученный 94,7%-ный α-тетралол можно очистить повторной дробной кристаллизацией из подходящего углеводорода; чистый продукт имеет т. пл. 32,3°C.

1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтол можно превратить в тетралин, декалин и α-декалол каталитическим гидрированием. При перегонке под нормальным давлением или при нагревании с водоотнимающими средствами получается 1,2-дигидронафталин (см. выше).

Ацетат α-тетралола имеет т. кип. 105—110°C/2 мм; N-фенилкарбамат — т. пл. 122—123°C.

1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтол, **2-тетралол**, **ас-β-тетралол** (VIII) (т. пл. 22,9°C; т. кип. 141°C/17 мм) получается каталитическим гидрированием β-нафтола. При применении никелевых катализаторов получается 1,2,3,4- и 5,6,7,8-тетрагидропроизводные в различных соотношениях в зависимости от способов приготовления и применения катализаторов. Имеются указания, что на никелевом катализаторе при 150°C и давлении 15 ат достигается выход 2-тетралола 75%⁶², а на никеле Реня при 200°C и давлении 210—315 ат — выход не менее 77%⁷⁴. При применении никелевых катализаторов соотношение выходов 5,6,7,8- и 1,2,3,4-изомеров может колебаться в зависимости от щелочности среды в широких пределах: от 55%-ного выхода 5,6,7,8-тетрагидросоединения до 66%-ного выхода 1,2,3,4-тетрагидроизомера⁷⁵. Ряд никелевых катализаторов испытывался как без добавления, так и с добавлением щелочи или триэтиламина. При применении продажного никелевого катализатора (никель на кизельгуре) выход 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтола повышался при прибавлении небольшого количества щелочи от 21



* Реактив Жира Т [(CH₃)₃NCH₂CONHNH₂]⁺Cl⁻ — триметиламиноацетогидразид. Он образует с кетосоединениями гидразоны с полярной группой, сообщающей им способность растворяться в воде.—Прим. ред.

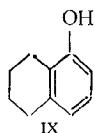
до 68%, в то время как выход 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтола уменьшался с 65 до 8%⁷⁶. Эксперименты проводились в этиловом спирте при 130°C и давлении 253—281 ат (30 мин). Катализаторы, содержащие окись меди и окись хрома^{77, 78} или хромит меди⁷⁹, обеспечивают выход 2-тетралолов 80—90%. При применении палладиевого катализатора в этиловом спирте при 150—250°C и давлении 112—175 ат в присутствии амина, например 4-этилморфолина, получается смесь β-тетралолов и β-тетралона, которую разделяют осаждением последнего в виде бисульфитного соединения¹¹⁹.

Смесь 1,2,3,4- и 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтолов можно разделить перегонкой после прибавления щелочи для превращения второго изомера в нелетучую соль или кристаллизацией из воды натриевой соли моноэфира фталевой кислоты и 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтола⁸⁰.

1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтол был разделен на право- и левовращающие стереоизомеры (т. пл. 50°C) кристаллизацией солей его монофталата с цинхонином и бруцином⁸¹. Рацемический бензоат имеет т. пл. 63°C; рацемический *n*-толуолсульфонат — т. пл. 85°C; рацемический монофталат — т. пл. 90—92°C; право- и левовращающие монофталаты — т. пл. 94—96°C.

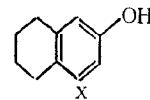
5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтол, 5-тетралол, *ar*-α-тетралол (т. пл. 73—75°C; т. кип. 102—104°C/2 мм) получен гидрированием α-нафтола, но обычно выход не превышает 30—40%, а большая часть исходного вещества превращается в 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол^{36, 62, 77, 82} (см. выше). Однако при восстановлении α-нафтола сплавом Ренея (Ni—Al) в водном растворе щелочи⁸³ выход составляет 85%. 5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтол можно получить гидрированием α-нафтилацетата в присутствии никелевого катализатора под давлением 30—80 ат с последующим омылением⁸⁴; кипячением diaзотированного 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтиламина⁸⁵ (выход 25%)⁸⁶; восстановлением α-нафтола натрием в амилловом спирте (выход 65—70%)^{87, 88}.

5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтол сульфидруется (холодной концентрированной серной кислотой в продолжение 2 суток) и нитрируется в положение 4. При хлорировании хлористым сульфуром в четыреххлористом углеводе при нагревании с обратным холодильником получается главным образом, 4-хлорпроизводное (т. пл. 79°C) и небольшое количество 2-изомера⁸⁹. Ацетат имеет т. пл. 39—40,5°C; метиловый эфир — т. кип. 85—88°C/3 мм; этиловый эфир — т. кип. 107—109°C/4 мм; соединение с 1,3,5-тринитробензолом — т. пл. 108—110°C.



IX

5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтол, 6-тетралол, *ar*-α-тетралол (т. пл. 62°C; т. кип. 148°C/12 мм; 86—87°C/0,1 мм), может быть получен гидрированием β-нафтола над никелевым катализатором, но выход непостоянен и в значительной степени зависит от щелочности реакционной среды⁶¹. Прибавление небольшого количества NaOH подавляет образование 6-тетралолов и способствует получению 2-тетралолов (см. выше) с хорошим выходом^{75, 76}. В некотором противоречии с этими данными находится возможность получения 6-тетралолов следующим методом⁸³:



β-Нафтол (25 г) растворяют в растворе NaOH (10%-ный; 600 мл) и прибавляют при перемешивании сплав Ренея (40 г) небольшими порциями при 90°C. Смесь перемешивают в течение часа и фильтруют. Осадок тщательно промывают водой, следя за тем, чтобы он все время был покрыт слоем жидкости (сухой он воспламеняется). Фильтрат охлаждают, подкисляют по конго путем выливания в концентрированную соляную кислоту⁹⁰ и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают, высушивают и выпаривают хлороформ. Неочищенный продукт плавится при 56—58°C (выход 17,5 г). Его очищают перекристаллизацией из петroleйного эфира. (Образующийся побочно 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтол отгоняется с паром в процессе восстановления).

5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтол можно получить из соответствующего амина диазотированием и кипячением диазосоединения с раствором H₂SO₄ (выход 40%)^{91, 92}; из 2-(α-оксиметил)-циклогексана и диэтилового эфира ацетондикарбоновой кислоты через диэтиловый эфир 6-тетрадрол-5,7-дикарбоновой кислоты (т. кип. 150°C/0,1 мм; выход 83%), который декарбоксилируют нагреванием с концентрированной соляной кислотой (выход 72%)⁹³; из тетралина сульфированием до тетралин-6-сульфокислоты и сплавлением ее с KOH или NaOH^{36, 94, 95}; из 5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтол-3-сульфокислоты кипячением с концентрированной соляной кислотой⁹⁶.

6-Тетралол гидрируется с образованием двух цис-β-декалолов (см. ниже) в разном соотношении в зависимости от условий проведения реакции. При бромировании в четыреххлористом углеводе получаются 1-бром- и 1,3-дибром-5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтолы (т. пл. 74°C и 37°C). 1,3-Динитропроизводное (т. пл. 142°C) получается умеренным нагреванием 6-тетралолов сначала с концентрированной H₂SO₄, а затем на водяной бане с разбавленной HNO₃. 5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтол сульфидруется концентрированной H₂SO₄ до 3-сульфокислоты. Ацетат 6-тетралолов имеет т. кип. 158°C/14 мм; бензоат — т. пл. 96°C; *n*-нитробензоат — т. пл. 113°C; метиловый эфир — т. кип. 105—106°C/4 мм; этиловый эфир — т. кип. 129°C/11 мм.

1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтиламин, 1-аминотетралин, *ac*-тетрагидро-α-нафтиламин (т. кип. 246,5°C/714 мм), представляет

собой масло с запахом аммиака. Он может быть получен восстановлением α -тетралоноксида амальгамой натрия в водном растворе CH_3COOH ⁹⁷ или натрием в этиловом спирте⁹⁸. Образуется лишь в небольшом количестве при восстановлении или гидрировании α -нафтиламина; основным продуктом реакции является 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтиламин (см. ниже). При взаимодействии 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтиламина с 1-хлор-2,4-динитробензолом в этиловом спирте в присутствии CH_3COONa образуется N-(2,4-динитрофенил)-производное с т. п. 121 °C. N-Ацетильное производное 1-аминотетралина имеет т. пл. 149 °C, хлороплатинат 190 °C (разл.).

1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтиламин, 2-аминотетралин, ас-тетрагидро- β -нафтиламин (т. кип. 128 °C/12 мм), представляет собой жидкость с сильным запахом аммиака. Получается из β -нафтиламина восстановлением натрием в кипящем амиле спирте^{99, 91} или гидрированием над никелевым катализатором в метилциклогексане при 140 °C под давлением 180 ат¹⁰⁰ или без растворителя над никелем Ренея при 160 °C под давлением 100 ат (4 ч)¹⁰¹. Разделен на право- и левовращающие изомеры в виде солей с π -сульфокислотой 3-бром-(+)-камфары^{102, 175} или (+)-тарtrate^{103, 175}. В противоположность более раннему сообщению¹⁰² установлено, что свободные основания не рацемизируют¹⁷⁵; углы вращения $[\alpha]_D^{20} = +96,0^\circ$ и $[\alpha]_D^{20} = -35,20^\circ$ ¹⁷⁵.

Амин и его N-алкильные производные обладают свойством повышать температуру тела теплокровных животных при парентеральном введении, в то время как N-ацильные производные оказывают противоположное действие. При таком повышении температуры жаропонижающие средства не оказывают обычного действия.

Производные рацемата 2-аминотетралина: N-ацетильное — т. пл. 108,5 °C; N-бензоильное — т. пл. 151 °C; N-метил — т. кип. 115—116 °C; N-этил — т. кип. 113 °C/3 мм.

5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтиламин, 5-аминотетралин, ar-тетрагидро- α -нафтиламин (т. кип. 261—263 °C; 146 °C/12 мм), получен из α -нафтиламина восстановлением натрием в этиловом¹⁰⁴ или амиле спирте¹⁰⁵ или натрием и водой в кипящей сольвент-нафте¹⁰⁶. По другому способу N-ацетил- α -нафтиламин гидрируют в тетралине в присутствии никелевого катализатора при 160—180 °C под давлением 15—30 ат и продукт реакции подвергают гидролизу¹⁰⁷. 5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтиламин можно получить из α -нитронафталина восстановлением сплавом Ренея в горячей смеси 10%-го раствора NaOH и этилового спирта (выход 65%)^{83, 108}, а также из тетралина нитрованием смесью $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ при 0—20 °C^{36, 109}, разделением нитросоединений и каталитическим гидрированием 5-нитропроизводного (в тетра-

лине при 120 °C под давлением)³⁶ или восстановлением смеси нитросоединений и разделением двух аминов в виде солянокислых солей или ацетильных производных¹¹⁰ (см. также следующий изомер).

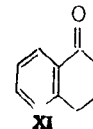
N-Ацетильное производное 5-аминотетралина имеет т. пл. 160—161 °C; N-бензоильное — т. пл. 154 °C; N-*p*-толилсульфонильное — т. пл. 123 °C; хлоргидрат — т. пл. 259—261 °C; соединение с тринитробензолом — т. пл. 113 °C.

5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтиламин, 6-аминотетралин, ar-тетрагидро- β -нафтиламин (т. пл. 48 °C; т. кип. 147—148 °C/13 мм), получается из тетралина нитрованием и восстановлением смеси 5- и 6-нитротетралинов или гидрированием ее (см. предыдущий изомер); смесь аминотетралинов можно разделить следующим способом¹¹¹:

Смесь (100 частей), содержащую равные количества изомерных 5- и 6-аминотетралинов растворяют в петролейном эфире (т. кип. 40—80 °C; 500 частей) и охлаждают раствор до температуры от —7 до —10 °C. Густую массу фильтруют через охлажденный нутч-фильтр. Осадок промывают петролейным эфиром (50 частей). Получают 6-аминотетралин (т. заст. 48 °C; выход 48 частей). 5-Аминотетралин в чистом состоянии получают выпариванием фильтрата.

5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтиламин образуется в небольших количествах наряду с большим количеством 2-аминотетралина при восстановлении или гидрировании β -нафтиламина. Изомеры можно разделить кристаллизацией 6-аминотетралина из лигрои-на¹¹¹ при —20 °C. N-Ацетильное производное 6-аминотетралина имеет т. пл. 107 °C; N-бензоильное — т. пл. 167 °C; пикрат — т. пл. 204 °C (разл.).

α -Тетралон, 1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин, 3,4-дигидро-1(2H)-нафталинон (т. пл. 8 °C; т. кип. 130 °C/12 мм; 94—95 °C/2,1—2,3 мм) лучше всего получается циклизацией γ -фенилмасляной кислоты или ее хлорангидрида; из тетралина через гидроперекись (см. выше); из бензола и γ -бутиролактона. В сборнике «Синтезы органических препаратов» опубликованы 4 прописи, иллюстрирующие эти способы:



1. Хлорангидрид γ -фенилмасляной кислоты (из 32,8 г кислоты) обрабатывают сероуглеродом (175 мл), а затем хлористым алюминием (30 г). Когда выделение хлористого водорода становится менее энергичным, смесь медленно нагревают до кипения. Комплекс разлагают льдом, подкисляют соляной кислотой, выделяют продукт и очищают его перегонкой¹¹². Выход 74—91%.

2. Расплавленную γ -фенилмасляную кислоту (22 г) вносят в полифосфорную кислоту (80 г) при 90 °C и прибавляют еще (70 г) последней. Смесь охлаждают до 60 °C и обрабатывают льдом и водой. Продукт выделяют экстракцией эфиров или перегонкой¹¹⁴. Выход 75—86%.

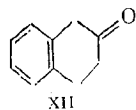
3. В тетралин пропускают воздух при 72—78 °C в течение 50—55 ч, после чего смесь выливают в 10%-ный раствор NaOH при энергичном перемешивании.

вания. Гидролиз проводят при температуре не выше 70°C и почти нейтрализуют смесь серной кислотой при комнатной температуре. Органический слой промывают разбавленной H₂SO₄ и раствором FeSO₄, после чего α-тетралон и не вошедший в реакцию тетралин разделяют фракционированной перегонкой. Выход 44–56% в расчете на вошедший в реакцию тетралин¹¹⁵. Полученный таким путем продукт содержит некоторое количество α-тетралола (см. выше), от которого кетон можно отделить с помощью реактива Жирара Т².

4. В смесь бензола (не содержащего тиофена; 1 л) и γ-бутиролактона (104 г) вносят в течение 2 ч хлористый алюминий (600 г). Смесь нагревают на водяной бане при перемешивании в продолжение 16 ч, охлаждают и выливают в смесь льда (3 кг) и концентрированной соляной кислоты (500 мл). Водный слой экстрагируют толуолом (500 мл). Соединяют экстракт с органическим слоем и промывают водой, 20%-ным раствором КОН и снова водой и отгоняют при пониженном давлении бензол, толуол и следы воды. Перегонкой остатка получают 170 г (91–96%) α-тетралона¹¹⁶ (т. кип. 75–85°C/0,3 мм; $n_D^{20} = 1,565–1,568$)*.

α-Тетралон вступает во все реакции, характерные для кетон. Оксим имеет т. пл. 104°C**; фенилгидразон — т. пл. 85°C (разл.); для семикарбазона указывают различные температуры плавления между 216°C и 226°C.

β-Тетралон, 2-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин. 3,4-дигидро-2(1H)-нафталинон (т. пл. 17–18°C; т. кип. 130°C/10 мм),



получен из β-о-карбоксиметилфенилпропионовой кислоты $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ сухой перегонкой кальциевой соли¹¹⁷ (выход 89%)*. Его можно получить из β-нафтола восстановлением натрием в жидком аммиаке в присутствии третиамилового спирта (выход 65%)¹¹⁸ или (с одновременным образованием 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтола) гидрированием в этиловом спирте при 150–250°C под давлением 112–175 ат на палладиевом катализаторе в присутствии амина, например 4-этилморфолина; кетон отделяют в виде бисульфитного соединения¹¹⁹. β-Тетралон получается с выходом 40–50% (после очистки) обработкой β-нафтилэтилового эфира натрием в кипящем этиловом спирте в атмосфере азота с последующим гидролизом разбавленной соляной кислотой¹²⁰.

* α-Тетралон с выходом около 32% образуется при нагревании α-бензоил-δ-хлор-γ-валеролактона в избытке бензола в присутствии AlCl₃ [Г. Бейер, У. Гесс, Ber., 94, 1717, 1961]. — Прим. ред.

** При нагревании оксима α-тетралона с уксусным ангидридом в ледяной уксусной кислоте в присутствии хлористого водорода образуется α-нафтил-амин, N-ацетил-α-нафтиламин, 2-хлор-1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин и 2-метил-3',4'-дигидронафт-1',2',4,5-оксазол [Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Коптюг, ЖОХ, 28, 1646 (1958)]. — Прим. ред.

*** Ангидрид той же кислоты при пиролизе в вакууме, по данным Н. С. Вульфсона, образует β-тетралон с выходом 46,2% (Н. С. Вульфсон, Органические полупродукты и красители, вып. 2, Госхимиздат, 1961, стр. 143). — Прим. ред.

На воздухе и на свету β-тетралон становится оранжево-желтым. Оксим имеет т. пл. 90°C; фенилгидразон — т. пл. 108°C; семикарбазон — т. пл. 192–195°C.

Гекса- и октагидронафталины

Гекса- и октагидронафталины не имеют технического значения. Физические свойства тех изомеров, которые были выделены в более или менее чистом виде, приведены в табл. 30. Если положения 9 и 10 гидрированы, то наблюдается стереоизомерия (см. декагидронафталины); описанный в литературе 1,2,3,4,9,10-гексалин, вероятно, является смесью *цис*- и *транс*-изомеров.

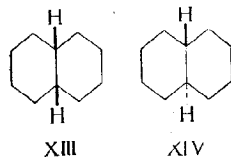
Таблица 30
Свойства гекса- и октагидронафталинов

Изомер	Т. пл. °C	Т. кип. °C/мм	d_4	n_D	Нитрозо-хлорид, т. пл., °C	Литератур- ные ссылки
Гексалины						
1, 2, 3, 4, 5, 8	–27	204,5/742	0,9446/20°C	1,51440/20°C	91	121, 177
1, 2, 3, 4, 5, 10	—	82/17	0,9369/19°C	1,5185/19°C	—	122
1, 2, 3, 4, 6, 7 (или 1, 2, 3, 5, 6, 7)	—	75–76/8	0,9726/20°C	1,5322/20°C	—	123
1, 2, 3, 4, 9, 10 ?	—	77–85/15 200	— 0,9419/0°C	—	—	124 125
Окталины						
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	–34	72,3/11	0,916/20°C	—	92,5	126, 127,
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10	Жид- кость при –80	189,5– 193,5	0,906/15,4°C	—	(разл.) 142–143 (разл.)	128, 129 129, 130, 131
1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10 (<i>цис</i>)-	—	—	—	—	Жидкость	129
1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10 (<i>транс</i>)-	—	185	0,897/15,6°C	—	Жидкость	129
1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 (<i>цис</i>)-	—	73/15	0,9090/20°C	1,4959	—	124, 132
1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 (<i>транс</i>)-	–14	82–84/22	0,8941/20°C	1,4832/20°C	Жидкость	129, 133, 122

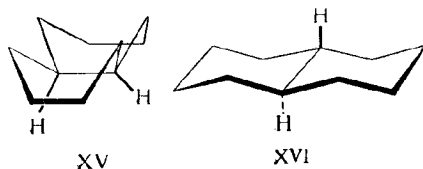
Изомерные окталины отличаются только положением ординарной связи; в соответствии с этим их часто называют сокращенно: например, 1,2,3,4,5,6,7,8- и 1,2,3,4,5,6,7,10-октагидронафталины называют 9,10- и 1,9-(или 8,9)-октагидронафталинами.

Декагидронафталины

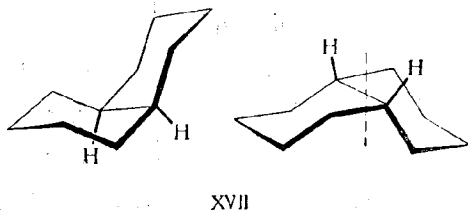
В декагидронафталине и его производных все 10 углеродных атомов полностью насыщены. Возможны 2 изомерных декагидронафталина: *цис*- и *транс*-формы, которые могут быть изображены формулами (XIII) и (XIV). Можно представить себе, что в *цис*-изомере (XIII) атомы водорода в положениях 9 и 10 находятся над плоскостью ядра, а в *транс*-изомере (XIV) один из них расположен над этой плоскостью, а другой — под ней:



Однако такое изображение не соответствует истинной геометрии молекулы. Мор¹¹², который пришел к заключению о существовании двух изомерных декалинов на основании изучения моделей, приписывает *цис*-форме структуру (XV), а *транс*-форме структуру (XVI).



Структура (XVI) *транс*-формы не встретила возражений, но структуру (XV) *цис*-формы Хассел¹³⁴ и Бартон¹³⁵ считают неприемлемой и предлагают вместо нее структуру (XVII):



Существование двух форм декалина было доказано экспериментально В. Хюккелем¹³⁶, выделившим оба стереоизомера. Тепло-

та изомеризации *цис*-декалина в более стойкую *транс*-форму составляет 2,12 ккал/моль¹³⁷. Приближенные расчеты показывают, что постулированная Мором *цис*-форма (XV) является менее стойкой, чем структура (XVII) на 8,8 ккал/моль¹³⁸. Величины теплот сгорания, энтропии, свободной энергии и устойчивости *цис*- и *транс*-изомеров рассмотрены недавно Аллингером¹⁷⁸.

Декагидронафталин, *декалин* (формула II на стр. 582). *цис*-Форма имеет т. пл. $-43,048^{\circ}\text{C}$; т. кип. $194,6^{\circ}\text{C}/760\text{ мм}$; $66,5-67^{\circ}\text{C}/9\text{ мм}$; $d_4^{20}=0,8963$ (0,8951); $n_D^{20}=1,48113$ (1,4823); *транс*-форма — т. пл. $-30,410^{\circ}\text{C}$; т. кип. $185^{\circ}\text{C}/760\text{ мм}$; $61,5-62^{\circ}\text{C}/9\text{ мм}$; $d_4^{20}=0,8700$; $n_D^{20}=1,46968$. Технический декалин получают из тетралина или непосредственно из нафталина каталитическим гидрированием. Чаще всего указывается катализатор из никеля или окиси никеля, который применяют, например, при $150-200^{\circ}\text{C}/10\text{ ат}^{36,37}$ или при $180^{\circ}\text{C}/15\text{ ат}^{139}$; при этом получается смесь *цис*- и *транс*-декалинов. Можно применять и другие катализаторы, например платиновую чернь при $120-180^{\circ}\text{C}^{140}$, палладиевую чернь при $120^{\circ}\text{C}^{141}$ или MoS_3 при температуре выше 300°C и давлении более 100 ат^{142} (с этими катализаторами получается преимущественно *транс*-декалин); если применяют осмий при $90-160^{\circ}\text{C}^{143}$ или платиновую чернь и небольшое количество кислорода при комнатной температуре^{1,144}, при нормальном давлении, то получается преимущественно *цис*-декалин.

Ниже описаны удобные лабораторные способы получения декалина из нафталина и тетралина¹⁴⁵:

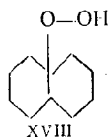
Нафталин (0,12 моль) в уксусной кислоте (25 мл) гидрируют над катализатором Адамса^{146,147} (двуокись платины; 0,35 г) при 25°C и начальном давлении 130 ат (в эмалированном автоклаве). Реакция заканчивается через 95 мин. Реакционную массу фильтруют; фильтрат выливают в раствор NaOH и экстрагируют эфиром. Смесь (выход 92%) содержит 23% *транс*- и 77% *цис*-декалина. Разделением фракционированной перегонкой в колонне с 50 тарелками получают 5 г чистого *транс*-декалина, 51 г чистой *цис*-формы и 13 г промежуточной фракции.

Тетралин (предварительно перегнанный в колонке с 10 тарелками; 0,18 моль) гидрируют над тем же катализатором (0,52 г) таким же способом при 25°C и начальном давлении 120 ат (90 мин). Продукт (выход 91%) после перегонки имеет $d_4^{20}=0,8951$ и $n_D^{20}=1,4810$ и, следовательно, состоит только из *цис*-декалина.

Стереонизомерные декалины были разделены фракционированной перегонкой с последующей дробной кристаллизацией¹⁴⁸. Чистый *цис*-декалин можно легко получить только описанным выше методом или отделением от *транс*-изомера, содержащегося в техническом продукте. *транс*-Декалин может быть получен из *цис*-декалина или из смеси обеих форм обработкой хлорис-

гым алюминием при комнатной температуре¹⁴⁹ (реакция первого порядка)¹⁵⁰ или обработкой серной кислотой, а затем смесью (3:1) безводного FeCl_3 и AlCl_3 , взятой в количестве 10% (3 ч) и последующей фракционированной перегонкой при пониженном давлении¹⁵¹.

цис-Декалин (и техническая смесь изомеров) окисляется воздухом в гидроперекись (XVIII) (т. пл. 96,5°C; бензоат — т. пл. 63,5—65,5°C). При комнатной температуре эта реакция протекает с трудом, а при 110°C легко¹⁵². При периодическом



прибавлении перекиси бензоила в качестве инициатора и температуре 130°C степень превращения в гидроперекись при окислении декалина воздухом в течение 2 ч составляет 2,5—3%¹³¹. Гидроперекись выделяют или перегонкой декалина и кристаллизацией из петролейного эфира¹⁵³, или адсорбцией силикагелем, отделением декалина путем промывки гексаном и селективным элюированием хлористым метиленом¹³¹. Гидроперекись декалина является окислителем; выделяет иод из растворов HI . При каталитическом гидрировании в этиловом спирте она превращается в *транс*-9-декалол.

При окислении воздухом над V_2O_5 декалин превращается сначала в тетралин, а затем в нафталин, 1,4-нафтохинон и фталевый ангидрид; тетрагидрофталевый ангидрид и α -нафтол не образуются¹⁵⁴. Декалин превращается в нафталин при нагревании с платиновым, палладиевым или никелевым катализатором при температуре около 300°C или при нагревании с серой в присутствии дифенилсульфида при 170—290°C⁵³. Хлор в присутствии небольшого количества иода на дневном свете превращает *цис*- и *транс*-декалины в 2-хлор-*цис*- и соответственно 2-хлор-*транс*-декалины (2 формы каждого).

Декагидронафтолы, декалолы. Декагидро-1- и декагидро-2-нафтолы могут быть производными или *цис*-, или *транс*-декагидронафталина, причем каждый из углеводородов образует два спирта, вследствие возникновения дополнительного центра асимметрии в положениях 1 или 2. Таким образом, имеются 4 α -декалола и 4 β -декалола, каждый из которых должен существовать в двух оптически активных формах. Однако имеется только два 9-декалола: *цис*- (т. пл. 65°C; т. кип. 69—70°C/1 мм) и *транс*- (т. пл. 54°C; т. кип. 57—59°C/1 мм)^{155, 156}.

Хюккель^{133, 157} установил связь между конфигурацией α - и β -декалолов и соответствующих декалиламинов и ввел для них одинаковые обозначения (*цис*- α -I, *цис*- α -II и т. д.). Физические свойства изомерных декалолов (рацематов) и их производных приведены в табл. 31.

Таблица 31

Температуры плавления *dl*-форм декалолов и их производных^{133, 157, 158, 159}

Изомер	Т. пл. °C	Температура плавления производных, °C		
		<i>p</i> -нитробензоат	кислый эфир фталевой кислоты	эфир <i>p</i> -толуол-сульфокислоты
<i>цис</i> - α -Декалол I	93	83	176	96
<i>цис</i> - α -Декалол II	55	86	142	89—90
<i>транс</i> - α -Декалол I	49	116	121	73
<i>транс</i> - α -Декалол II	63	86	168	99—100
<i>цис</i> - β -Декалол I	105	—	116	78
<i>цис</i> - β -Декалол II	19	77	153	65 (89—90)
<i>транс</i> - β -Декалол I	53	112	107—108	111
<i>транс</i> - β -Декалол II	75	141	180	66

Декагидронафтиламины, декалиламины. Существуют четыре α - и четыре β -декалиламина (см. выше, декалолы). Кроме того, два из стереоизомеров (*цис*- β -декалиламин-I и *транс*- β -декалиламин-II) разделены на оптически активные антиподы с т. пл. 30,5°C и соответственно 10,6°C в виде солей с π -сульфокислотой 3-бром-*d*-камфары^{160, 161}. *цис*-9-Декалиламин имеет т. пл. —13°C и т. кип. 227,6°C/757 мм; 82°C/7 мм, а *транс*-форма — т. пл. —25°C и т. кип. 222,6°C/757 мм; 90°C/13 мм¹⁵⁵. Физические свойства стереоизомерных α - и β -декалиламинов приведены в табл. 32.

Таблица 32

Температуры плавления и температуры кипения *dl*-форм^{157, 133} декалиламинов и их производных

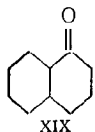
Изомер	Т. пл. °C	Т. кип. °C/мм	Т. пл. производных, °C	
			<i>N</i> -ацетильного	<i>N</i> -бензойного
<i>цис</i> - α -Декалиламин I	8	98/10	181	206
<i>цис</i> - α -Декалиламин II	—2	100/12	141	193
<i>транс</i> - α -Декалиламин I	—18	99/11	130	112
<i>транс</i> - α -Декалиламин II	—1	97/14	182	195
<i>цис</i> - β -Декалиламин I	15	—	155	204
<i>цис</i> - β -Декалиламин II	—	—	88	128
<i>транс</i> - β -Декалиламин I	—47	222/746	130	177
<i>транс</i> - β -Декалиламин II	15	106/15	163	176—177

α-Декалон, октагидро-1-(2H)-нафталинон (XIX) известны два стереоизомера, производные *цис*- и *транс*-декалинов (см. выше). *цис*-α-Декалон (т. пл. 2°C; т. кип. 126°C/20 мм) получен Хюккелем^{162, 133} окислением *цис*-1-декалола (I или II) хромовой кислотой; с небольшим выходом он получен также из *цис*-декалина, при обработке озоном¹⁵⁶. α-Декалон образует семикарбазон с т. пл. 223°C (230—234°C) и два стереоизомерных оксима (I и II) с т. пл. 103°C и соответственно 69—70°C (бензоильные производные—т. пл. 114°C и 108°C). *транс*-α-Декалон (т. пл. 33°C, т. кип. 113°C/15 мм) получается из *транс*-1-декалола II окислением хромовой кислотой^{163, 157}; из *транс*-декалина озонированием (низкий выход)¹⁵⁶; из *цис*-α-декалона¹⁶⁴ нагреванием с раствором NaOH в разб. этиловом спирте и окислением хромовым ангидридом в CH₃COOH. Оксим имеет т. пл. 168°C; бензоильное производное—т. пл. 138°C; 2,4-динитрофенилгидразон—т. пл. 222,5°C; семикарбазон—т. пл. 230°C.

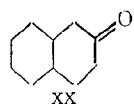
β-Декалон, октагидро-2(1H)-нафталинон существует также в двух формах. Оптически активные антиподы *транс*-формы получены из активных антиподов *транс*-2-декалилзамина II диазотированием, гидролизом и окислением¹⁶¹.

цис-β-Декалон (т. пл. —14°C; т. кип. 250°C/746 мм; 119°C/16 мм; $d_4^{21}=1,0039$, $n_D^{21}=1,4918$) получается из *цис*-1-декалола I окислением хромовой кислотой в CH₃COOH¹⁶⁵ (выход 55%)¹⁶⁵; из Δ^{1,9}-октагидро-2-нафталинона каталитическим гидрированием над Pd/C в метиловом спирте¹⁷⁶; из 2-β-карбоксиэтил-*цис*-циклогексана через 1-карбоксиметил-2-β-карбоксиэтил-*цис*-циклогексан^{165, 167}. Оксим имеет т. кип. 161—165°C/16 мм; 2,4-динитрофенилгидразон—т. пл. 155—156°C; семикарбазон—т. пл. 184°C.

транс-β-Декалон (рацемат) (т. пл. 6°C; т. кип. 243°C. 118°C/18 мм; $d_4^{20}=0,9765$, $n_D^{20}=1,4829$) получается из *транс*-2-декалола II окислением хромовой кислотой в CH₃COOH (почти количественный выход)^{163, 165}; из *транс*-2-декалола окислением бихроматом калия в разбавленной H₂SO₄ при температуре до 55—57°C (выход 80—83%)¹⁶⁹; из Δ^{1,9}-октагидро-2-нафталинона восстановлением литием в жидком аммиаке с последующим окислением декагидронафтола (без его выделения) хромовым ангидридом¹⁷⁶; из диэтилового эфира 1-карбоксиметил-2-карбоксиэтил-*транс*-циклогексана сложнойэфирной конденсацией под действием раствора этилата натрия в этиловом спирте с последующим декарбоксилированием¹⁷⁰. Оксим (два стереоизомера, I и II) имеет т. пл. 99°C и соответственно 91°C; бензоильные производные—т. пл. 109°C и 87°C.



XIX



XX

Технический β-декалон получают из технической смеси *цис*- и *транс*-β-декалолов частичным дегидрированием. Относительно применяемых методов известно мало; имеется указание¹⁷¹, что при нагревании β-декалола (100 г) с закисью меди (100 г) при 230°C при остаточном давлении 30 мм в течение 9 ч выход β-декалона составляет 97%, а степень превращения достигает 61%. Хюккель установил¹⁶⁵, что товарный продукт содержит *цис*- и *транс*-изомеры в отношении 40:60.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

E. H. R o d d, Hydrogenated Naphthalenes and Their Derivatives, in Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th ed., Vol. VIII, London (1947), pp. 409—438.

ЛИТЕРАТУРА К ТЕКСТУ

1. Willstätter, King, Ber., 1913, 46, 527.
2. von Braun, Kirschbaum, Ber., 1921, 54, 604.
3. Straus, Ekhard, Ann., 1925, 444, 155.
4. Герм. пат. 316218 (1919) (Frdl., 13, 325).
5. Morton, de Gouveia, J. Chem. Soc., 1934, 916.
6. Straus, Lemmel, Ber., 1913, 46, 232.
7. Hüchel, Bretschneider, Ann., 1939, 540, 157.
8. Straus, Lemmel, Ber., 1921, 54, 25.
9. Beets, van Essen, Rec. trav. chim., 1952, 71, 343.
10. Герм. пат. 346948 (1920) (Frdl., 14, 491).
11. Пат. США 2436864 (1948).
12. Hock, Lang, Ber., 1942, 75, 313.
13. Hock, Depke, Ber., 1950, 83, 317.
14. Bamberger, Lodter, Ber., 1890, 23, 197.
15. Яп. пат. 846 и 3363 (1950); C. A., 1953, 47, 2213, 2276.
16. Shishido, Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1609.
17. Straus, Rohrbacher, Ber., 1921, 54, 40.
18. Bamberger, Lodter, Ber., 1893, 26, 1833; Ann., 1895, 288, 74.
19. Bamberger, Lodter, Ber., 1887, 20, 1703.
20. Bamberger, Boekmann, Ber., 1887, 20, 1711.
21. Bamberger, Lodter, Ber., 1887, 20, 3073.
22. Derx, Rec. trav. chim., 1922, 41, 312, 336.
23. Герм. пат. 370974 (1923) (Frdl., 14, 455).
24. Англ. пат. 446013 (1936).
25. Cook, Hill, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1995.
26. Schlenk, Bergmann, Ann., 1928, 463, I, 83.
27. Ziegler, Jakob, Wolltham, Wenz, Ann., 1934, 511, 64, 82.
28. Sand, Genssler, Ber., 1903, 36, 3699.
29. Shishido, Nozaki, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1945, 48, 12.
30. Mousseron, Manon, Combes, Bull. soc. chim., 1949, 396.
31. Birch, Murray, Smith, J. Chem. Soc., 1951, 1945.
32. Yura, Oda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1943, 46, 531.
33. Sabatier, Senderens, Compt. rend., 1901, 132, 1254.
34. Leroux, Compt. rend., 1904, 139, 672.
35. Leroux, Ann. chim., 1910, [vii], 21, 458.
36. Schroeter, Ann., 1922, 426, I.
37. Герм. пат. 324861 (1915) (Frdl., 13, 302).

38. Герм. пат. 298541, 298553, 301275 (1920); 369944 (1918) (Frld., 13, 310, 311; 14, 462).
39. Герм. пат. 473457 (1929) (Frld., 16, 659).
40. Фр. пат. 683070 (1929); венгерск. пат. 103419 (1929); С. А., 1932, 26, 1618.
41. Англ. пат. 401724 (1933).
42. Герм. пат. 299012—299013 (1919) (Frld., 13, 306, 307).
43. Герм. пат. 324861, 324862, 324863 (1915—16) (Frld., 13, 302, 304, 305).
44. Герм. пат. 610829 (1935) (Frld., 20, 467).
45. Пат. США 2481921 (1949).
46. Пат. США 2537968 (1951).
47. Герм. пат. 306724 (1918) (Frld., 13, 313).
48. Герм. пат. 370974 (1923) (Frld., 14, 455).
49. Cervený, Hincley, Corson, Anal. Chem., 1947, 19, 82.
50. Пат. США 2462103 (1949).
51. Пат. США 2511957 (1950).
52. Пат. США 2568639 (1951).
53. Wessely, Grill, Monatsh., 1947, 77, 282.
54. Patai, Rajbenbach, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 862.
55. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 145.
56. Mousseon, Jacquier, Bull. soc. chim., 1951, 106.
57. Пат. США 2416965 (1947).
58. Пат. США 2588123 (1952).
59. Baddeley, Wrench, Williamson, J. Chem. Soc., 1953, 2110.
60. Yokotsaka, C. A., 1950, 44, 3475.
61. Badger, Cook, Crosbie, J. Chem. Soc., 1947, 1432.
62. Brochet, Cornubert, Compt. rend., 1921, 172, 1499; Bull. soc. chim., 1922, [iv], 31 1280.
63. Criegee, Ann., 1930, 481, 263.
64. Герм. пат. 346948 (1920) (Frld., 14, 491).
65. Hartmann, Seiberth, Helv., 1932, 15, 1390.
66. Davies, White, J. Chem. Soc., 1952, 3300.
67. Hock, Susemihl, Ber., 1933, 66, 61.
68. Пат. США 2484841 (1949).
69. Герм. пат. 539476 (1929).
70. Англ. пат. 318550 (1928).
71. Герм. пат. 709322 (1941).
72. Mentzner, Billet, Bull. soc. chim., 1948, 835.
73. Пат. США 2454804 (1948).
74. Dauben, McKusick, Mueller, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 4179.
75. Stork, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 576.
76. Adkins, Krsek, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 412.
77. Musser, Adkins, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 664.
78. Яп. пат. 3363 (1950).
79. Adkins, Rossow, Carnahan, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 4247.
80. Kenyon, Pickard, J. Chem. Soc., 1914, 105, 2677.
81. Pickard, Kenyon, J. Chem. Soc., 1912, 101, 1427.
82. Герм. пат. 352720 (1922) (Frld., 14, 457).
83. Para, Schwenk, Breiger, J. Org. Chem., 1949, 14, 366.
84. Пат. США 1858627 (1932).
85. Bamberger, Althausse, Ber., 1888, 21, 1892.
86. Miller, Willard, Leon, C. A., 1953, 47, 9313.
87. Bamberger, Bordt, Ber., 1890, 23, 215.
88. Jacobson, Turnbull, Ber., 1898, 31, 890.
89. Герм. пат. 856148 (1952).
90. Para, Schwenk, Whitman, J. Org. Chem., 1942, 7, 587.

91. Bamberger, Kitschelt, Ber., 1890, 23, 876.
92. Arnold, Zaugg, Sprung, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1314.
93. Prelog, Metzler, Jeger, Helv., 1947, 30, 675.
94. Герм. пат. 299603 (1919) (Frld., 13, 323).
95. Burnop, Elliott, Linstead, J. Chem. Soc., 1940, 727.
96. Герм. пат. 417927 (1925) (Frld., 15, 292).
97. Kipping, Hill, J. Chem. Soc., 1899, 75, 144.
98. von Braun, Braunsdorf, Kirschbaum, Ber., 1922, 55, 3648.
99. Bamberger, Müller, Ber., 1888, 21, 847.
100. Adkins, Cramer, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 4349.
101. Marini-Bettolo, Chiavarelli, Bovet, Gazz., 1950, 80, 281.
102. Pope, Harvey, J. Chem. Soc., 1901, 79, 74.
103. Cloetta, Waser, Chem. Zent., 1913, 11, 2150.
104. Герм. пат. 305347 (1918) (Frld., 13, 312).
105. Rowe, J. Soc. Dyers and Colourists, 1919, 35, 128.
106. Герм. пат. 370974 (1923) (Frld., 14, 455).
107. Герм. пат. 479401 (1929) (Frld., 16, 667).
108. Пат. США 2475718 (1949).
109. Davis, Everett, Ross, J. Chem. Soc., 1950, 1331.
110. Герм. пат. 333157 (1920) (Frld., 13, 320).
111. Герм. пат. 581831 (1933) (Frld., 20, 471).
112. Mohr, J. pr. Chem., 1918, [ii] 98, 315; Ber., 1922, 55, 230.
113. Е. Мартин, Л. Физер, Синтезы органических препаратов, Сборник 2, Издательство, 1949, стр. 448.
114. Х. Снайдер, Ф. Вербер, Синтезы органических препаратов, Сборник 6, Издательство, 1956, стр. 65.
115. Р. Томпсон, Синтезы органических препаратов, Сборник 3, Издательство, 1952, стр. 405*.
116. П. Олсон, А. Бэдер, Синтезы органических препаратов, Сборник 7, Издательство, 1956, стр. 49; ср. Трусе, Olson, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4721.
117. Einhorn, Lumsden, Ann., 1895, 286, 257.
118. Birch, J. Chem. Soc., 1944, 430.
119. Пат. США 2526859 (1950).
120. М. Соффер, М. Беллис, Г. Геллерсон, Р. Стюарт, Синтезы органических препаратов, Сборник 4, Издательство, 1953, стр. 454; ср. Cornforth, Cornforth, Robinson, J. Chem. Soc., 1942, 689.
121. Birch, J. Chem. Soc., 1944, 430.
122. Burnop, Linstead, J. Chem. Soc., 1940, 720.
123. Nametkin, Glagoleff, Ber., 1929, 62, 1570.
124. Borsche, Lange, Ann., 1923, 434, 219.
125. Graebe, Guye, Ber., 1883, 16, 3028.
126. Huckel et al., Ann., 1929, 474, 121; 1930, 477, 99; Ber., 1933, 66, 563.
127. Anderson, Nelson, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 232.
128. Criegee, Schnorrenberg, Ann., 1949, 563, 93.
129. Hüchel, Naab, Ann., 1933, 502, 136.
130. Bartlett, Condon, Schneider, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1531.
131. Core, Holzman, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 3062.
132. Hüchel, Friedrich, Ann., 1927, 451, 132.
133. Hüchel, Ann., 1938, 533, 1.

* Н. С. Бейерман [Rec. trav. chim., 1953, 72, № 6, 550] показал, что в условиях метода Р. Томпсона получается смесь тетралона и тетралола.—Прим. ред.

134. Hassel, C. A., 1946, 40, 3095; Bastiansen, Hassel, Nature, 1946, 157, 765.
135. Barton, J. Chem. Soc., 1948, 340.
136. Hückel, C. A., 1924, 18, 75.
137. Davies, Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1585.
138. Turner, J. Am. Chem. Soc., 1952, 73, 2118.
139. Герм. пат. 300052 (1919) (Frdl., 13, 301).
140. Maillard, Annales de l'office national des combustibles liquides, 1934, 9, 1013; 1935, 10, 95.
141. Zelinsky, Ber., 1923, 56, 1723.
142. Фр. пат. 683070 (1929).
143. Zelinsky, Turowa-Pollak, Ber., 1929, 62, 2865.
144. Willstätter, Seitz, Ber., 1923, 56, 1388; 1924, 57, 683.
145. Baker, Schuetz, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1250.
146. Р. Адамс, Фюрхиз, Шрайнер. Синтезы органических препаратов, Сборник 1, Издательство, 1949, стр. 357.
147. Adams, Marshall, J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 1970.
148. Sever, Walker, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2125.
149. Zelinsky, Turowa-Pollak, Ber., 1932, 65, 1299.
150. Seyer, Yip, Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 378.
151. Zlatkis, Smith, Can. J. Chem., 1951, 29, 162.
152. Criegee, Ber., 1944, 77, 22.
153. К. И. Иванов, В. К. Савинова, ДАН СССР, 1945, 48, 32.
154. С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, ДАН СССР, 1952, 82, 61.
155. Hückel, Blohm, Ann., 1933, 502, 114.
156. Durland, Adkins, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 429.
157. Hückel, Danneel, Grosz, Naab, Ann., 1933, 502, 99.
158. Hückel, Ber., 1944, 77B, 805.
159. Tsatsas, Ann. chim., 1944, [xi] 19, 27.
160. Hückel, Kühn, Ber., 1937, 70, 2479.
161. Hückel, Sowa, Ber., 1941, 74, 57.
162. Hückel, Brinkmann, Ann., 1925, 441, 21.
163. Leroux, Compt. rend., 1907, 144, 981.
164. Biquard, Compt. rend., 1938, 207, 1415; Bull. soc. chim., 1941, [v] 8, 725.
165. Hückel, Mentzel, Ann., 1925, 441, 8.
166. Р. Я. Левина, С. Г. Куликов, Ю. А. Бедов, ЖОХ, 1949, 19, 342.
167. Barrett, Cook, Linstead, J. Chem. Soc., 1935, 1065.
168. Leroux, Compt. rend., 1905, 141, 46; Ann. chim., 1910, [viii] 21, 458.
169. В. И. Никитин, ЖОХ, 1945, 15, 401; ср. В. И. Никитин. Синтезы органических соединений, Сборник 2, Изд. АН СССР, 1952, стр. 123.
170. Hückel, Goth, Ann., 1925, 441, 8.
171. Фр. пат. 977009 (1951).
172. Woodward, Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 6189.
173. Х. Найт, Д. Сверн, Синтезы органических препаратов, Сборник 6, Издательство, 1956, стр. 19.
174. Kiss, Kóbor, C. A., 1956, 50, 3349.
175. Davies, Edwin, Kenyon, J. Chem. Soc., 1956, 250—254.
176. Van Tamelen, Proost, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3632.
177. Hückel, Wörffel, Ber., 1956, 89, 2098.
178. Allinger, J. Org. Chem., 1956, 21, 915.
179. Golovinski, C. A., 1956, 50, 13834.
180. А. И. Камнева, Л. А. Салминь.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Приводятся страницы, на которых имеются литературные ссылки или сообщения о работе автора. Цифры в скобках указывают номера литературных ссылок и относятся ко всей предшествующей группе страниц, отделенных точкой с запятой.

- Абель (Abel E) 76, 123(158)
 Авдеева О. Ф. 296, 301(73)
 Агиар см. d'Aguiar A. A.
 Адамс см. Adams R.
 Алексеева М. 186, 192(63)
 Алиханов П. 24
 Анжиал С. см. Angyal S. J.
 Апарьева Н. В. 355, 364(370)
 Ардашев Б. И. 227, 281(28)
 Армстронг см. Armstrong H. E.
 Ахмед (Ahmed F. R.) 16, 42(20)
- Бабаджаниян К. А. 572, 579(18)
 Байерс Дж. (Byers J. R.) 321, 360(159)
 Балы (Balz G.) 175, 191(5)
 Бамбергер см. Bamberger E.
 Бамдас Э. М. 422
 Баркер (Barker I. R. L.) 187, 193(72); 550, 565(56)
 Барнетт см. Barnett E. de B.
 Бартон (Barton D. H. R.) 596, 604 (135)
 Баскаков Ю. А. 576, 581(138)
 Бассилиос см. Bassilios H. F.
 Бедов А. 600, 604(166)
 Бейер Г. 594
 Бейльштейн Ф. 205, 219 (70)
 Беленький Л. И. 314, 360(133)
 Беллис М. (Bellis M. P.) 594, 603(120)
 Белов Е. С. 539, 544(51)
 Белоцветов А. В. 320, 360(156)
 Бенфорд (Benford G. A.) 66, 73(33)
 Бергло (Berthelot M. P. E.) 77, 120(9)
 Берцелиус (Berzelius J. J.) 126, 170(3)
 Бескин А. М. 180, 194(127)
 Бигеллоу (Bigelow L. A.) 174, 191(1)
 Билик И. М. 139, 143, 171(49)
 Бланже см. Blangey L.
 Блох Г. (Bloch H. S.) 368, 392(17); 519, 528(215)
- Блохина А. Н. 551, 565(61)
 Блоэм (Bloem G. P.) 177, 192(13)
 Богданов М. Н. 258, 287(336)
 Богданов С. В. 46—49; 99, 122(107); 189, 193(90); 217; 236, 286(323); 295—296, 301(106); 320(385); 323 (184, 185); 332; 336 (276, 277); 338, 339(285); 338 (286); 348(339, 342); 349(339); 351(354); 355(339); 361(184, 185); 363(276, 277, 285, 286); 364 (339, 342, 354); 365(385); 418(151); 422, 422 (188); 441(151); 442(188); 448(14—18); 450(34); 463(17, 15, 119, 14, 16); 464(18); 473(14—18); 474(34); 475(119); 511, 528(184)
 Богуцка М. 148
 Бочвар Д. А. 422
 Брайсон (Bryson A.) 247, 248; 284(177)
 Бранде (Brande W. T.) 11; 41; 126; 170(1).
 Брауде Э. (Braude E. A.) 451, 477(185)
 Бредбрук (Bradbrook E. F.) 483(37); 484(37, 47); 485, 486, 490(37); 525 (37, 47)
 Брезен (Brethen M. R.) 185, 192 (60)
 Брентано (Brentano W.) 104, 123 (126); 532, 543 (14)
 Бугаченко А. Л. 553
 Бундильман Н. И. 257 (238); 264 (273); 267 (281); 285 (238, 273); 286 (281)
 Буркард см. Burkard
 Бухерер см. Bucherer H. T.
 Быч Е. С. 227, 281 (28)
 Бэдер А. (Bader A. R.) 594, 603 (116)
 Бэдди см. Baddeley G.
 Бэйли (Bailey D.) 89, 121 (61); 236, 283 (120)
 Бэк А. (Buck A. C.) 532, 543 (18); 572, 579 (22)
 Бэртуэлл см. Birtwell S.

- Вайсенбах (Weissenbach P.) 138, 139, 170(33); 253, 284(221)
 Вакил (Vakil K. H.) 229 (37); 245, 254, 255 (174); 281 (37); 284 (174)
 Валленфельз (Wallenfels K.) 446, (5); 454 (55); 473 (57); 473 (5); 474 (55, 57)
 Варданын С. А. 572, 579 (18)
 Васкевич Д. Н. 305, 357, 364 (377)
 Вейс Р. (Weiss R.) 546, 564 (8, 12)
 Вейсбрут Л. 186, 192 (63)
 Вейт см. Weith W.
 Вендельштейн Ю. Г. 303, 357 (6)
 Венкатараман К. (Venkataraman K.) 108 (143); 120 (g); 123 (143); 251; 400, 439 (37); 524; 563
 Вербер Ф. (Werber F. X.) 593, 603 (114)
 Вестон А. В. (Weston A. W.) 72
 Вибо см. Wibaut J. P.
 Викторов П. П. 90, 121 (66)
 Вильсон Дж. (Wilson J. G.) 532, 543 (15, 19)
 Винн см. Wynne W. P.
 Вистрах (Wystrach V. P.) 18, 42 (27)
 Витт см. Witt O. N.
 Вихельхаус (Wichelhaus) 53
 Волынский Н. П. 188, 189, 194 (124)
 Вольф (Wolf L.) 500, 530 (267)
 Воонг (Voong S.—T.) 237, 283 (129); 533, 543 (24)
 Ворожцов Н. Н. 46 (3); 55 (18); 56, 58 (3), 72 (3, 18); 152, 204 (69); 210 (99), 211 (137); 212 (143); 213 (149, 137); 219 (69, 99); 220 (137, 143, 149); 237 (132); 245, 258 (173); 283 (132); 284 (173); 303 (12); 312, 320 (54); 332 (239); 357 (12); 358 (54); 362 (239); 389, 396 (190); 450, 474 (34)
 Ворожцов Н. Н. мл. 39; 137, 169; 180 (127); 185; 189, 193 (82); 194 (127); 227; 303; 306, 307; 312, 334, 370, 406; 470; 567; 594
 Воронцов И. И. 296, 301 (73); 328 (227, 228); 336 (274); 340 (296, 383); 349 (347); 352 (357); 362 (227, 228, 274); 363 (296); 364 (347, 357); 365 (383)
 Вреден (Wreden F. R.) 14
 Вульфсон Н. С. 594
 Вуненбергер (Wunenberger R.) 177, 191 (12)
 Вюрц (Wurtz H.) 53, 72 (15)
 Габель Ю. О. 209, 210, 221 (175); 237, 283 (130)
 Гаи Д. А. (Hahn D. A.) 41 (e)
 Ганц см. Hantzsch A. R.
 Гарден (Garden A.) 11, 41 (1)
 Гаррис (Harries) 13
 Геллерсон Г. (Gellerson H. E.) 594, 603 (120)
 Герасимова Т. Н. 169; 470
 Гершберг Э. см. Hershberg E. B.
 Гершзон Г. И. 508, 528 (178)
 Гесс У. 594
 Гиббс (Gibbs H. D.) 33, 43 (70)
 Гийо (Guyot A.) 131 (19); 132; 170 (19)
 Глаголева А. С. 501, 505, 507, 527 (136)
 Глаголева Е. В. 595, 603 (123)
 Голик А. З. 26, 42 (44)
 Гольдблум (Goldblum K. B.) 246, 250, 284 (176)
 Гольдштейн (Goldstein R. F.) 28, 42 (47)
 Гор (Gore P. H.) 535—538; 542
 Горбунова Л. В. 553
 Гордон В. 178, 192 (16)
 Гребс см. Graebe C.
 Грибов К. А. 211, 213, 220 (137)
 Грин см. Green A. G.
 Грисс см. Griess J. P.
 Гришин Н. Я. 142, 170 (44)
 Гроггинс см. Groggins P. H.
 Груммитт (Grummitt O.) 532, 543 (18); 572, 579 (22)
 Гусева А. 569 (67, 90); 576, 579 (67); 580 (90)
 Гуторко А. В. 303, 357 (12)
 Данилов С. Н. 232, 233, 281 (49)
 Данилова А. В. 518, 528 (203)
 Датта (Datta R. L.) 187, 193 (71)
 Дейвис см. Davies D. S. 101 (114, 159); 105 (159); 123 (114, 159)
 Дейвис (Davies T. L.) 195, 218 (4)
 Де-Ламер (De la Mare P. B. D.) 184; 192(57)
 Джебхарт (Gebhart A. I.) 247, 284 (178)
 Джонс 25
 Джонс (Jones J. I.) 500
 Джонсон (Johnson J. R.) 498, 527 (124)
 Дики Дж. (Dickey J. B.) 321, 360 (159)
 Димрот см. Dimroth O.
 Докунинин Н. С. 529, 529 (264)
 Дрейк Н. (Drake N. L.) 71

- Дурмашкина В. В. 338, 339, 363 (285); 418, 441 (151); 448, 463, 473 (14)
 Дюзар (Dusart L.) 53, 72 (15); 303, 357 (3)
 Дяткина М. Е. 26, 42 (39); 447, 477 (184)
 Елина А. С. 204, 219 (66)
 Ермолина А. П. 202, 219 (53)
 Жовненко К. А. 583
 Залькинд Ю. С. 183 (42); 186 (63, 42, 65, 68); 191 (65); 192 (42, 63); 193 (65, 68); 208, 220 (129); 226 (25); 234 (90); 281 (25); 282 (90); 323, 324, 361 (189); 481, 485, 525 (27)
 Зандмейер (Sandmeyer) 101 (113); 104 (123); 106 (136); 122 (113); 123 (123, 136)
 Захаров А. И. 307, 358 (31)
 Зеебот Г. 46, 48, 49; 311; 332; 345
 Зейдель (Seidel F.) 500, 530 (267)
 Зелинский Н. Д. 597 (141, 143); 598 (149); 604 (141, 143, 149)
 Зильберманн Г. Б. 182, 192 (29)
 Зинин Н. 225; 280 (14)
 Иванов К. И. 598, 604 (153)
 Иванова В. А. 511, 528 (184)
 Иванова Л. М. 296, 301 (73); 328, 362 (227)
 Иванова О. С. 149, 173 (148)
 Ингольд см. Ingold C. K.
 Иноземцев С. 251, 284 (214)
 Иоффе И. С. 131 (17); 132 (21); 136, 169; 170 (17, 21); 375, 394 (73); 517, 528 (199); 553 (96); 553 (98); 566 (96, 98)
 Казанский Б. А. 223, 280 (8)
 Калб (Kalb L.) 556, 557, 566 (111)
 Калдербанк (Calderbank P. H.) 37, 43 (80)
 Калининченко В. 24
 Камминг см. Cumming W. M.
 Камнева А. И. 587, 604 (180)
 Караваев Б. И. 138 (144); 147 (56, 57, 145); 150 (144); 151, 154 (150); 155 (56); 157 (145); 158 (76); 171 (56, 57, 76); 172 (144, 145); 173 (150); 236, 286 (323); 295, 296, 301 (106); 448, 463, 473 (15)
 Карандашева Н. Н. 47; 212; 215; 320 (385); 336, 363 (277); 365 (385)
 Карлаш П. В. 189, 193 (82); 332, 362 (239)
 Карпова Е. Н. 470
 Карпухин П. П. 231, 281 (45)
 Каюков И. С. 142, 170 (42)
 Каудри (Cowdrey W. A.) 46—49, 72 (5); 101 (114, 159); 105 (159); 123 (114, 159)
 Кейзон Дж. см. Cason J.
 Кекуле (Kekulé A.) 53, 72 (15); 75, 120 (4)
 Кельш (Koelsch C. F.) 317, 359 (103)
 Кеннер см. Kenner J.
 Кесарев В. В. 226, 281 (25)
 Кетелар (Ketelaar J. A. A.) 15 (16); 23 (38); 42 (16, 38)
 Кидд Дж. (Kidd J.) 11, 41 (2)
 Кизбер А. И. 504, 505, 507, 527 (136)
 Кимберли (Kimberley) 126, 170 (4)
 Кинг Г. (King G.) 182
 Киприянов А. И. 143, 170 (48)
 Киффер (Kieffer F.) 184, 192 (58)
 Кларк (Clark R. H.) 184, 192 (56)—
 Кларк (Clarke H. T.) 185, 192 (60)
 Клаус (Claus) 14
 Клетцель (Kloetzel M. C.) 25
 Ковалева В. Н. 583
 Коган А. И. 342, 363 (308)
 Козина О. П. 232, 233, 281 (49)
 Козлов В. В. 58, 73 (25); 169, 172 (137); 182, 192 (37); 204 (69); 210 (99); 212 (143); 213 (149); 219 (69, 99); 220 (143, 149); 237, 283 (132); 312, 320 (54); 330 (234); 337, 340 (280); 358 (54); 362 (234); 363 (280); 368, 392 (16); 456, 474 (72)
 Койман (Kooyman E. C.) 23, 42 (38)
 Колмагоров А. М. 137
 Кольбе (Kolbe H.) 496, 526 (115—117)
 Колярауш (Kohlrausch K. W. F.) 17, 42 (22)
 Конант Дж. см. Conant J. B.
 Коновар (Conover C.) 33, 43 (70)
 Кононова Л. Н. 401, 412, 437, 439 (42)
 Коппюг В. А. 137; 169, 180; 181; 303; 567; 594
 Корвези (Korvezee A. E.) 184, 192 (54)
 Коржинский (Korczynski A.) 104, 123 (124); 553, 565 (93)
 Корнблум (Kornblum N.) 99(105, 106); 120 (d); 122 (105, 106)
 Королев А. И. 24; 139
 Корсон Б. см. Corson B. B.
 Кост А. Н. 576, 581 (139)
 Коулсон (Coulson) 16
 Кочетков Н. К. 569, 573, 575, 581 (129);

- Краузе (Krause H.) 500, 530 (267)
 Крафтс (Crafts J. M.) 535—538; 551, 565 (67)
 Кренцлейн Г. (Kränzlein G.) 542
 Кривошлыкова А. Ф. 146, 147, 153, 554, 171 (55)
 Кричевцов Б. К. 553, 566 (98)
 Кролик Л. Г. 554, 555, 566 (103)
 Крукшанк (Cruikshank D. W. J.), 16, 42 (20)
 Кузнецов С. Г. 375, 394 (73)
 Кузнецова А. Г. 182, 192 (37); 337, 340, 363 (280)
 Куликов С. Г. 600, 604 (166)
 Курбатов А. 205, 219 (70)
 Курсанов Д. Н. 551, 565 (61)
 Курсанова А. С. 551, 565 (61)
 Курто (Courtot C.) 132 (20); 138, 150 (30); 170 (20, 30)
 Куткевичус С. И. 227
- Лакхарт Л. (Lockhart L. B.) 534, 543 (36)
 Ландбек (Landback M.) 553
 Ланфри (Lanfry C. R.) 39
 Ланц см. Lantz R.
 Лапин А. И. 257, 285 (239)
 Лапкин И. И. 539, 544 (51); 549, 564 (39)
 Лаптев Н. Г. 196, 218 (8)
 Латош Н. И. 539, 544 (51)
 Лаутеман см. Lauteman E.
 Левина Р. Я. 600, 604 (166)
 Левкоев И. И. 323 (185); 338—339 (285); 361 (185); 363 (285); 418, 441 (151), 448 (14, 16, 18); 463 (14, 16); 464 (18); 473 (14, 16, 18)
 Леках Б. С. 231, 281 (45)
 Ленхольд В. 251, 284 (208)
 Лепти (Lepetit R.) 45, 72 (1)
 Лидс (Leeds A. R.) 176, 191 (9); 454, 474 (53)
 Линдси (Lindsey A. S.) 500
 Линстед см. Linstead R. P.
 Лисенкова Г. С. 470
 Лисицин В. Н. 312
 Лоран см. Laurent A.
 Лотроп (Lothrop W. C.) 21, 42 (35)
 Лукашевич В. О. 162, 331, 362 (236); 554, 555, 566 (103)
 Лушенко И. Ф. 500
 Лэпуорт (Lapworth M.) 115, 120 (h); 524
 Любимова А. В. 539, 544 (51); 549, 564 (39)
- Людер (Luder) 223
 Лютц (Lutz R. E.) 398, 438 (21)
- Майкопар Б. 307, 358 (30)
 Маколкин И. А. 55, 72 (19)
 Макрей см. McRae J. A.
 Мангольд 25
 Марвел (Marvel C. S.) 167, 172 (140); 449, 474 (26)
 Марек Л. Ф. (Marek L. F.) 41 (e)
 Марисик (Marisc M. M.) 35, 36, 43 (76)
 Марквальд (Marckwald W.) 18, 42 (25)
 Марсден см. Marsden E.
 Мартин см. Martin E. L.
 Мартинсен (Martinsen H.) 66, 73 (32)
 Матковский К. И. 500, 530 (274)
 Махадеван см. Mahadevan A. P.
 Мейер К. (Meyer K.) 368, 392 (17); 519, 528 (215)
 Меле (Möhle W.) 446, 473 (5)
 Мельников Н. Н. 576, 581 (138)
 Мерц см. Merz V.
 Мигачева И. Б. 99, 122 (107); 338 (286); 351 (354); 363 (286); 364 (354); 463, 475 (119)
 Миллер Г. О. 32, 43 (61)
 Михайленко П. И. 231, 281 (45)
 Монтона (Montonna R. E.) 246, 250, 283 (176)
 Мор (Mohr E.) 596, 603 (112)
 Моррисон Д. Ц. 319; 321
 Мощинская Н. К. 497, 527 (122)
 Мьюр см. Muir G. D.
- Найт Х. (Knight H. B.) 586, 604 (173)
 Наметкин С. С. 595, 603 (123)
 Наумова С. Ф. 583
 Нейман М. Б. 553
 Нельтинг см. Noelting E.
 Несмеянов А. Н. 500; 569, 573, 575, 581 (129)
 Никитин В. И. 600, 604 (169)
 Никифоров В. 251, 284 (208)
 Николаев Н. С. 467, 476 (151)
 Ницфантьев Е. Е. 569, 573, 575, 581 (129)
 Ницки см. Nietzsche R. H.
 Новоселов А. Ф. 257, 285 (239)
 Нортен 38
 Ньюмен М. см. Newman M. S.
- Опсянкина Н. А. 134, 170 (24)
 Одинцов Ю. П. 58, 73 (25); 368, 392 (16); 456, 474 (72)
 Олсон Ц. (Olson C. E.) 594, 603 (116)
 Орчин см. Orchin M.
 Осипова Н. А. 125

- Острожинская Г. И. 273, 286 (295); 468, 476 (154)
 Павловская Г. И. 189, 193 (90)
 Павлушенко И. С. 487, 489, 525 (65)
 Перекалли В. В. 400 (36); 401 (42); 406(36); 407 (272); 410 (273); 411 (117); 412 (118, 42); 437 (42); 439 (36, 42); 440 (117, 118); 443 (272, 273)
 Петухова К. К. 125
 Пириа (Piria R.) 195, 218 (2); 226, 246, 250, 281 (24)
 Плакидин Вл. Л. 306
 Планингер 25
 Плахов В. А. 181
 Плетнева И. Д. 523, 529 (264)
 Покровская Е. С. 548, 564 (31)
 Полинг см. Pauling L.
 Понграц (Pongratz A.) 37, 43 (81); 229, 281 (42)
 Попов Б. В. 331, 362 (236)
 Порай-Кошиц А. Е. 400 (36); 406 (36, 99); 407(99); 439 (36), 440 (99); 456, 475 (78); 487, 489, 525 (65)
 Порай-Кошиц Б. А. 400 (36); 406 (99); 406 (36, 99); 407 (99); 439 (36); 440 (99); 456, 475 (78)
 Портер (Porter P. K.) 449, 474 (26)
 Прайс см. Price C. C.
 Прайс Ч. см. Price C. C.
 Праль (Prah W.) 46, 72(6)
 Пржиялговская Н. М. 185
 Промыслов М. Ш. 223, 280 (8)
 Пфани В. Дж. (Pfann W. G.) 30
 Пытлаж Е. 148
- Равикович С. Д. 26, 42 (44)
 Разуваев Г. А. 553
 Рассел А. (Russell A.) 534, 543 (36)
 Рафиков С. Р. 598, 604 (154)
 Ревердин см. Reverdin F.
 Реймингер Г. 182
 Рид (Reed R. I.) 66, 73 (34)
 Рихе см. Rieche A.
 Рихтер 501
 Робертсон (Robertson J. M.) 15 (18); 16 (19); 42 (18, 19)
 Робертсон (Robertson P. W.) 184, 192, (57)
 Родд 586
 Родионов В. М. 502, 507, 527 (150); 533, 543 (27)
 Родионов В. Я. 39
 Роос (Roos H.) 379, 380, 394 (103); 457, 458, 475 (83)
- Роу см. Rowe F. M.
 Румпф (Rumpf P.) 184, 192 (58)
 Руп (Rupe H.) 104, 123 (126); 531 (6); 532 (14); 543 (6, 14)
 Руссен (Roussin Z.) 12, 42 (7); 459, 475 (93)
 Рэньо (Regnault H. V.) 129, 170 (13)
 Рюлина А. И. 406; 470
- Сааме (Saame E.) 176, 191 (8)
 Савинова В. К. 598, 604 (153)
 Салминь Л. А. 587, 604 (180)
 Сандин (Sandin R. B.) 20, 42 (29); 234, 282 (95)
 Саундерс Saunders K. H.
 Сафонова Т. С. 572, 581 (130)
 Свэрн Д. (Swern D.) 586, 604 (173)
 Сегалина З. С. 407, 443 (272)
 Сергиевская С. И. 188, 189, 194 (124); 204, 219 (66); 518, 528 (203); 572, 581 (130)
 Сиджвик Н. В. (Sidgwick N. V.) 82 (22); 109 (149); 120 (22); 123 (149)
 Силли Н. Ф. 497, 527 (122)
 Смирнов—Замков И. В. 500, 530 (274)
 Смит Л. (Smith L. A.) 239, 283 (147)
 Снайдер Х. (Snyder H. R.) 201, 218 (48); 593, 603 (114)
 Соколов П. И. 247, 284 (179)
 Соколова Е. В. 215, 221 (162)
 Соколова П. Н. 336 (274); 349 (347); 362 (274); 364 (347)
 Соммле (Sommelet M.) 531, 543 (11)
 Соффер М. (Soffer M. D.) 377, 381, 394 (89); 594, 603 (120)
 Спиридонова С. И. 41, 44 (102)
 Спринг (Sprung J.) 17, 42 (23); 246, 284 (175); 591, 603 (92)
 Спрысков А. А. 63, 73 (29); 125; 129; 131 (18); 132 (22, 18, 23); 133 (18); 134 (23, 24); 135 (25); 136 (26, 27); 137 (28, 29); 138 (144); 140 (37); 142 (28, 44); 143 (37); 147 (56, 57, 145); 149 (148); 150 (144); 151, 154 (150); 155 (56); 157 (74, 145); 158 (76, 77, 79); 160 (86); 170 (18, 22—29, 37, 44); 171 (56, 57, 74, 76, 77, 79, 86); 172 (144, 145); 173 (148, 150); 202, 219 (51, 53); 355, 364 (370)
 Степанцева Т. Г. 548, 564 (31)
 Стикс (Stix W.) 46 (4); 47—49; 72 (4); 404, 440 (87)
 Стокар (Stocker W.) 459, 475 (98)
 Стюарт Р. (Stewart R. A.) 594, 603 (120)

Суворов Б. В. 598, 604 (154)
 Султанов А. С. 533, 543 (27)
 Сыркин Я. К. 26, 42 (39); 447, 477 (184)
 Сьютер С. М. (Suter C. M.) 72; 168 (135);
 169; 172 (135)
 Сьютер Ч. (Suter C. M.) 72; 168 (135);
 169; 172 (135)

Табачникова Н. И. 212; 215; 217
 Такеда К. 25
 Тарбелл (Tarbell D. S.) 18, 42 (27)
 Терентьев А. П. 128, 152, 170 (11);
 314, 360 (133)
 Терентьева Е. М. 128, 152, 170 (11)
 Терентьева И. 567, 578 (2)
 Тетаз Дж. (Tetaz J.) 532, 543 (19)
 Тиймстра (Tijmstra S.) 496, 527 (121)
 Тиличеев М. Д. 551, 565 (65)
 Титов А. И. 67, 195 (7), 196, 218 (7, 8)
 Тиуренкова О. А. 231, 281 (45)
 Тищенко Д. В. 314 (76, 138); 359 (76);
 360 (138); 571, 580 (103)
 Толмачев Н. А. 153, 171 (67)
 Томас Ч. (Thomas C. A.) 542
 Томпсон Р. (Thompson R. B.) 594,
 603 (115)
 Топчиев А. В. 325, 361 (200)
 Травкин И. С. 212, 220 (140, 143);
 553, 565 (95)
 Тубьянская Г. С. 169, 172 (137)
 Турова—Поллак М. В. 597 (143);
 598 (149); 604 (143, 149)
 Тутурин Н. В. 372, 381, 382, 394 (121)

Уайтхерст см. Whitehurst J. S.
 Уильямс Дж. (Williams J. W.) 533,
 513 (32)
 Уитмор (Whitmore W. F.) 247, 284
 (178); 504 (153); 525 (21); 527 (153)
 Уорд см. Ward E. R.
 Уотерс см. Waters W. A.
 Урецкая Г. Я. 572, 581 (130)
 Уфимцев В. Н. 49, 73 (39); 146, 147,
 153, 154, 171 (55); 337, 363 (279);
 422, 442 (187, 189)
 Уэланд (Wheland G. W.) 14, 15 (11);
 20 (28); 22 (36); 42 (11, 28, 36)

Фаерман С. Б. 183, 186, 192 (42)
 Фарадей (Faraday M.) 11, 41 (3); 59,
 73 (26); 126, 170 (2)
 Фауст (Faust A.) 176, 191 (8)
 Федоров Б. П. 132, 170 (22), 202,
 219 (51, 53)
 Федорова Н. М. 517, 528 (199)
 Ферреро см. Ferrero P.

Фишер Л. см. Fieser L.
 Фишер М. см. Fieser M.
 Филинов Ф. 208, 220 (129); 234,
 282 (90)
 Фирц—Давид см. Fierz—David H. E.
 Фишер (Fischer Emil) 94, 122 (86);
 176, 191 (10)
 Фишер (Fisher H. E.) 184, 192 (56)
 Фогель (Vogel A. I.) 141, 170 (41)
 Фокин Е. И. 98
 Фоорхиз (Voorhees V.) 597, 604 (146)
 Фосетт Дж. (Fawcett J. S.) 451, 477
 (185)
 Фостер (Foster C. K.) 85, 121 (32)
 Францен см. Franzen H.
 Фридель (Friedel C.) 535—538, 551,
 565 (67)
 Фридлендер см. Friedländer P.
 Фрис см. Fries K.
 Фукс см. Fuchs W.
 Фурман (Furman F. M.) 167, 310

Хантер (Hunter W. H.) 246, 284
 (175)
 Хартвелл Дж. (Hartwell Y. L.) 102,
 123 (119); 380, 394 (118)
 Хартман В. (Hartman W. W.) 239,
 283 (147); 321 (159), 360 (159)
 Хаслер (Hasler A. W.) 146, 147, 150—
 152, 155, 171 (53)
 Хассел (Hassel O.) 596, 604 (134)
 Хейд (Heid J.) 155, 157, 171 (70)
 Хейлс (Hales J. L.) 500
 Хельверт (Helwert F.) 209 (98); 210;
 219 (98)
 Хенчел (Hentschel W.) 498, 527 (126)
 Хершберг Е. см. Herschberg E. B.
 Хидер (Hidegh C.) 75, 120 (4)
 Хидекель М. Л. 553
 Хиншельвуд (Hinshelwood C. N.) 46—
 49, 72 (5)
 Ходжсон см. Hodgson H. H.
 Холт (Holl G.) 66, 73 (35); 551,
 565 (69)
 Хольмс Х. см. Holmes H. L.
 Хорнер Л. 98
 Хьюз (Hughes E. D.) 66, 73 (34)
 Хюккель (Hückel E.) 14, 42 (10)
 Хюккель см. Hückel W.

Цезарь П. 151, 171 (65)
 Цейтнер (Zehntner R.) 83, 84, 121 (30)
 Цоллингер Г. (Zollinger H.) 120 (k);
 520, 529 (246)
 Цукерваник И. П. 567, 578 (2)
 Цуффанти (Zuffanti) 223

Чаттерджи (Chatterjee N. R.) 187,
 193 (71)
 Чемерисская А. А. 518, 528 (203)
 Чуксанова А. А. 139; 143 (49); 146,
 149 (54); 152, 171 (49, 54); 215,
 221 (162)

Шарвин В. В. 372, 381—382, 394 (121);
 540, 544 (56)
 Шатенштейн А. 24
 Швембергер В. 178, 192 (16)
 Шейн С. М. 306; 307; 334, 370
 Шемякин М. М. 422; 533, 543 (27)
 Шестов А. П. 125
 Шеффер (Scheffer A. E. C.) 184, 192 (54)
 Шилов А. Е. 258, 287 (336)
 Шилов Е. А. 258, 287 (336); 500,
 530 (274)
 Шиманн см. Schiemann G.
 Шлосберг М. А. 330, 362 (234)
 Шмид (Schmid F.) 157 (73); 161 (89);
 171 (73, 89)
 Шмитт см. Schmitt R.
 Шмук А. 569, 576, 579 (67)
 Шорыгин П. П. 325, 361 (200); 569,
 580 (90)
 Шпейер Л. Ф. 209, 210, 221 (175);
 237, 283 (130)
 Шпильель Р. М. 303, 357 (6)
 Шрайнер (Schriner R. L.) 597, 604 (146)
 Шрив (Shreve R. N.) 115, 120 (f);
 574, 581 (128)
 Штер 98
 Шубин В. Г. 181

Щербачев К. Л. 250, 284 (194); 348,
 364 (340, 341)

Эванс см. Evans R. F.
 Эванс (Evans T. H.) 20, 42 (29); 234,
 282 (95)
 Эверхарт (Everhart E.) 176, 191 (9)
 Эллиотт см. Elliott R. L.
 Эльзевье см. Elsevier
 Эрдман см. Erdmann
 Эрленмейер (Erlenmeyer R. A. C. E.)
 11 (4); 13; 22; 41 (4); 547, 564 (16)
 Эфрос Л. С. 406—407, 440 (99); 456,
 475 (78)

Ювс (Euwes P. C. H.) 130, 134, 136 (15)
 137; 143; 170 (15)
 Юрыгина Е. Н. 24, 389, 396 (190)

Яновская Л. А. 183, 185, 186, 192 (46);
 314, 360 (133)
 Янчевский М. 148

Aaslund E. 234, 282 (99)
 Abel E. 76, 123 (158)
 Abrahams S. C. 16, 42 (19)
 Acree S. F. 541, 544 (64)
 Adams D. A. W. 524
 Adams R. 233, 282 (67); 460, 475 (105);
 519, 528 (208, 210); 560, 566 (121);
 597, 604 (146, 147)
 Adkins H. 590 (76, 77, 79); 591 (76);
 592 (100); 598, 600 (156); 602 (76,
 77, 79); 603 (100); 604 (156)
 d'Aguilar A. A. 66, 73 (31); 195, 206,
 218 (3); 294, 300 (60)
 Ahmed F. R. 16, 42 (20)
 Airan J. W. 178, 192 (18)
 Ajello T. 317, 321, 325, 360 (163)
 Akram M. 314, 322, 360 (135); 504;
 527 (159)
 Albenga L. 164, 167, 172 (103)
 Albrecht O. 555, 556, 566 (108)
 Alén J. E. 216 (165); 217 (170); 221
 (165, 170)
 Alexander E. R. 245, 284 (172)
 Allan Z. J. 411 (274); 414, 441 (137);
 443 (274)
 Allen C. F. H. 248, 265, 284 (183)
 Allinger N. L. 597, 604 (178)
 Almqvist 473 (b)
 Almqvist H. J. 465 (144); 467 (146);
 476 (144, 146)
 Althausse M. 590, 602 (85)
 Ambler J. A. 153 (68); 156 (72);
 171 (68, 72)

Ammelburg A. 88, 121 (46); 295,
 298, 300 (62), 406, 440 (100)
 Amstutz E. D. 519, 528 (209)
 Anderson A. G. jr. 595, 603 (127)
 Anderson A. R. 485, 525 (55); 569 (65);
 572 (19); 579 (19, 65)
 Anderson A. W. 519, 528 (208)
 Andre F. 229, 281 (41)
 Andrews T. M. 379, 394 (101)
 Angeletti A. 377, 394 (83)
 Angyal S. J. 531 (10), 532 (15, 19);
 543 (10, 15, 19)
 Anschütz R. 357, 363 (311)
 Anselm F. 520, 529 (245)
 Armit J. W. 291, 300 (37)

Armstrong H. E. 64, 73 (30); 100,
 122 (110); 126 (5); 148 (58); 150 (58,
 147); 154 (69, 58); 159 (58, 83);
 160, 161 (58); 168 (130); 170 (5);
 171 (58, 69, 83); 172 (130); 173 (147);
 182 (34); 183, 186 (41); 189 (107,

- 78, 79, 83, 85, 93); 190 (34, 78, 85, 93, 97, 102, 104, 105, 107, 123); 191 (119); 192 (34, 41); 193 (78, 79, 83, 85, 93, 97, 102, 104, 105, 107); 194 (119, 123); 196; 199; 208 (115); 210 (100, 102); 212 (100); 215 (164); 216 (165, 166); 219 (100); 220 (102, 115); 221 (164, 165, 166); 261 (264); 263, 264 (268); 266 (278, 268); 268 (268, 286); 271 (292); 285 (264, 268); 286 (278, 286, 292); 312 (56); 314 (144); 316 (84); 317 (56, 88, 100, 114); 318 (114, 116); 321 (88, 165, 166); 324, 328 (144); 336 (272, 144); 339 (292, 144); 340 (298); 343 (144); 352 (359); 358 (56); 359 (84, 88, 100, 114); 360 (116, 144, 165, 166); 362 (272); 363 (292, 298); 364 (359); 370, 393 (33)
- Arnold H. 412, 443 (266)
Arnold R. T. 17 (23); 32 (64); 42 (23); 43 (64); 546, 548, 564 (11); 591, 603 (92)
- Arntzen C. E. 499, 527 (128)
Asano M. 472, 476 (178, 179)
Atkinson E. F. J. 289, 300 (18)
Atterberg A. 13, 42 (8); 208 220 (116, 124); 233, 281 (57)
Auld S. J. M. 324, 361 (194)
Autenrieth W. 312 (59, 60); 314 (134, 60); 358 (59, 60); 360 (134)
von Auwers K. 398, 438 (14); 484, 525 (44)
Ayling E. E. 491, 526 (94)
- Bachmann W. E. 533, 543 (23)
Baddar F. G. 317, 359 (104); 486, 525 (61)
Baddeley G. 66, 73 (35); 483, 525 (40); 536—538, 540, 542, 544 (43); 551, 565 (69); 587, 602 (59)
Badger G. M. 532, 533, 543 (13); 569, 579 (66); 588, 591, 602 (61)
Baeyer A. 569, 580 (83)
Bailey D. 89, 121 (61); 236, 283 (120)
Baker B. R. 469, 476 (163)
Baker R. H. 597, 604 (145)
Baker W. 569, 580 (77)
Balaceano 319, 360 (149)
Ballo M. 322, 361 (175)
Baltazzi E. 447, 473 (13)
Balz G. 175, 191 (5)
Bamann E. 462, 475 (115)
Bamberger E. 14; 18, 42 (24); 76 (6); 86 (34, 35, 36); 88 (53); 94 (85); 120 (6); 121 (34—36, 53); 122 (85); 288 (6); 289 (9); 290 (6); 299 (6, 9); 319, 360 (152); 367, 392 (6); 452, 474 (44); 479, 524 (12); 531 (1); 533 (29); 543 (1, 29); 552, 565 (87, 88); 583 (14); 584 (18—21); 590 (85, 87); 591 (91); 592 (99, 91); 601 (14, 18—21); 602 (85, 87); 603 (91, 99)
- Baraniecki C. 540, 544 (60)
Barbaro L. 523, 529 (261)
Barber H. J. 164, 165, 172 (105); 191, 194 (120); 559, 566 (118)
Barbot A. 540, 542, 544 (59); 573, 579 (31)
Barbour A. K. 174, 191 (2)
Bardy C. 303, 357 (3)
Barker I. R. L. 187, 193 (72); 550, 565 (56)
Barlow G. B. 174, 191 (2)
Barnes R. A. 569, 580 (85); 587, 602 (55)
Barnett A. J. G. 506, 528 (171)
Barnett E. de B. 498 (125); 499; 527 (125); 541, 544 (70); 569, 579 (55)
Barrena H. 539, 544 (49)
Barrett J. W. 549, 565 (43); 573, 579 (33); 600, 604 (167)
Barsch H. 296, 298, 299, 301 (68); 347, 364 (330)
Bartlett P. D. 109, 123 (148); 595, 603 (130)
Barton D. H. R. 596, 604 (135)
Bassilius H. F. 102, 123 (118); 179 (22); 181 (27); 192 (22, 27); 207 (87, 88); 207, 208 (94); 209 (88); 210 (183); 219 (87, 88, 94); 221 (183); 479 (16); 481 (31); 482 (269), 524 (16); 525 (31); 530 (269); 536 (42); 537 (78); 539 (54, 78); 544 (42, 54, 78)
- Bastiansen 596, 604 (134)
Battegay M. 93, 122 (77, 78); 196, 218 (11), 313, 317, 359 (73); 375, 393 (68); 424, 442 (191)
Battershall J. P. 517, 528 (195); 533, 543 (30)
Bauer C. 111, 123 (151); 372 (44, 48), 378 (48); 380 (44); 381, 393 (44, 48); 454 (59); 455, 457 (62); 47 (59, 62)
Baum M. 367, 392 (6)
Baumgarten P. 138, 170 (31)
Bayer F. 342, 363 (305)
Béchamp M. A. 223, 225, 280 (6)
Becherer F. 531, 543 (6)

- Bechtol L. D. 174, 191 (3)
Becker E. I. 234, 286 (326); 532, 543 (16)
Becker H. 492, 526 (99)
Becker V. 407, 437, 440 (105)
Beech W. F. 234, 282 (83); 312, 358 (53)
Beets M. G. J. 583, 601 (9)
Behr A. 489, 526 (75)
Beilstein F. 205, 219 (70)
Beisswenger O. 520, 529 (238); 556, 562, 566 (115)
Bell F. 21, 42 (33); 232 (48); 234 (48); 243 (167); 281 (48); 283 (167); 293, 301 (105); 320 (158); 322 (158, 169); 323, 324 (158); 325 (169, 158); 326, 360 (158); 361 (169); 376, 396 (205)
Bender F. 323, 327, 330, 335, 345, 353, 361 (181)
Benford G. A. 66, 73 (33)
Bennett G. M. 550, 565 (51)
Bentley W. H. 370, 393 (35)
Berk G. 224, 228, 229, 231, 280 (13)
Berchemmann W. 534, 543 (37)
Berger H. G. 41, 43 (99)
Berger R. 545, 564 (1)
Bergius F. 303, 357 (2)
Bergmann E. 182, 192 (32); 371, 393 (42); 547, 564 (22); 584, 601 (26)
Berliner E. 447, 477 (183); 542, 544 (75)
Bernhauer K. 485, 490, 525 (59)
Bernouilly O. 367, 392 (5)
Bernthsen A. 269, 286 (290); 298, 301 (96); 346, 347 (328); 347 (333); 363 (328); 364 (333); 370, 393 (34); 433, 442 (208)
Berthelm A. 469, 476 (168)
Berthelot M. P. E. 14; 77, 120 (9)
Bertin D. 532, 533, 543 (13)
Berzelius J. J. 126, 170 (3)
Best S. R. 289, 300 (19)
Betti M. 541, 544 (72)
Bettziehe F. 547, 564 (18)
Beyer H. 507, 528 (172)
Beynon J. H. 491, 526 (94)
Bhattacharyya N. K. 569, 581 (132)
Bicquard D. 600, 604 (164)
Biedermann R. 317 (108); 359 (108)
Bielecki J. 550, 565 (55)
Biesalski E. 340, 363 (297)
Bigelow L. A. 174, 191 (1)
Billet D. 588, 594, 602 (72)
Billeter O. 165, 172 (118)
Billy C. 459, 477 (187)
Binkley S. B. 467, 476 (147)
Bionda G. 178, 192 (17)
- Birch A. J. 460, 477 (189); 585, 588 (31); 594 (118); 595 (121); 601 (31); 603 (118, 121)
Birtwell S. 81 (17); 88 (54); 99 (103); 120 (17); 121 (54); 122 (103); 197 (21); 200 (36); 201 (46); 208 (21); 211 (108, 21); 218 (21, 36, 46); 220 (108); 233, 234 (59); 236 (124); 241 (161); 281 (59); 283 (124, 161); 313, 317, 318, 321, 359 (68); 504, 517, 528 (191)
Bischoff A. 250, 260, 284 (201); 551, 565 (71)
Blagden J. W. 106, 123 (137); 198, 218 (28)
Blangey L. 31, 43 (62); 71; 72; 79 (15); 81 (18); 84 (31); 94 (18); 115, 120 (1, 15, 18); 121 (31); 151 (64); 160 (85); 171 (64, 85); 197 (15); 218 (15); 225 (19); 227 (29); 256 (333); 259, 260 (259); 262 (266); 263 (271); 266 (279); 280 (8); 281 (19, 29); 285 (259, 266, 271); 286 (279); 287 (333); 290 (20); 298—299 (87); 300 (20); 301 (87); 304—305, 332—333, 336, 341, 349 (15); 353, 354, 356 (361); 358 (15); 364 (361); 384, 390, 391, 395 (140); 413, 417, 431, 432 (135); 433, 436 (238); 441 (135); 443 (238); 463, 475 (121); 492, 526 (100)
Blanksma J. J. 200, 218 (37)
Blezinger T. 191, 194 (122)
Blicke F. F. 478 (5); 480 (23); 524 (5); 525 (23); 539 (50); 541 (65); 544 (50, 65)
Bloch A. 250, 284 (198)
Bloch E. 578, 581 (127)
Bloem G. P. 177, 192 (13)
Blohm M. 598, 599, 604 (155)
Blumlein F. O. 318, 359 (115)
Blumenstock—Halward E. 323, 330, 334, 336, 340, 344, 345 (187); 348 (343); 353, 361 (187); 364 (343)
Böcking O. 452, 474 (44); 552, 565 (87)
Böckmann O. 296, 297, 301 (81)
Bodroux F. 314, 360 (136); 532, 543 (22); 548 (29); 551 (72); 564 (29); 565 (72)
Boeckmann O. 533, 543 (29); 584, 601 (20)
Bösesken J. 32, 43 (67); 77, 120 (8); 373 (55); 374 (61); 393 (55, 61); 402, 439 (63); 452, 474 (42)
Bogert M. T. 141, 170 (39)
Bograchov E. 547, 564 (22)
Bohon R. L. 26, 27, 42 (45)
Bolle J. 572, 579 (21)

- Bolliger G. 182, 189, 192 (30)
 Boessneck P. 576, 580 (114)
 Bonnet J. 138, 150, 170 (30)
 Bonser G. M. 398, 438 (13)
 Bonte J. 41, 44 (103)
 Bordt F. 590, 602 (87)
 Borsche W. 542, 544 (73); 549, 565 (45); 595, 603 (124)
 Böniger M. 384 (133); 392 (180); 395 (133); 396 (180); 421 (181); 435 (249); 442 (181); 443 (249); 462 (116); 465 (127); 475 (116, 127)
 Bourgeois E. 165 (107); 167 (128); 172 (107, 128)
 Bovet D. 592, 603 (101)
 Bradbrook E. F. 483 (37); 484 (37, 47); 485, 486, 490 (37); 525 (37, 47)
 Bradley R. S. 26, 42 (43)
 Bradley W. 519, 528 (211)
 Bradlow H. L. 549, 564 (40)
 Brande W. T. 11, 41, 126, 170 (1)
 Brandsma 77, 120 (8)
 Brandt C. W. 490, 526 (89); 571, 580 (101)
 Brandt P. 196, 218 (11)
 Brass K. 469, 476 (169)
 Bräuer E. 320, 360 (157)
 von Braun J. 197, 218 (24); 234 (96); 238 (325); 282 (96); 286 (325); 317, 359 (98); 552, 565 (83); 583 (2); 592 (98); 601 (2); 603 (98)
 Braun O. 234, 282 (87)
 Braunsdorf O. 592, 603 (98)
 Breiger H. 590—592, 602 (83)
 Brenner C. 465, 476 (136)
 Brentano W. 104, 123 (126); 532, 543 (14)
 Breslow D. S. 109, 123 (148)
 Brethen M. R. 185, 192 (60)
 Bretscher H. 298—299, 301 (87); 353, 354, 356, 364 (361); 384, 390, 391, 395 (140); 433, 436, 443 (238)
 Bretschneider H. 583, 601 (7)
 Breuer A. 547, 564 (17)
 Brightman R. 12, 42 (7)
 Briner E. 571, 580 (98)
 Brink J. A. 574, 581 (128)
 Brinkmann E. 600, 604 (162)
 Brissemoret A. 378, 394 (92)
 Brochet A. 588—590, 602 (62)
 Brockmann C. J. 114, 124 (164)
 Brockmann H. 472, 476 (181)
 Brodsky S. 250, 260, 284 (201)
 Brown O. W. 223, 280 (9)
 Brown R. H. 376, 394 (79); 455, 474 (66)
 Brown R. L. 41, 43 (99)
 Brown R. R. H. 204 (65); 205 (74); 219 (64, 74); 293, 300 (52)
 Brown W. F. 404—405, 440 (77)
 Bruck W. 207, 208, 219 (90); 241, 283 (157)
 Bruckner V. 521, 529 (247)
 Brüll W. 533, 543, 573, 579 (30)
 Brunel O. 575, 579 (52)
 Brunetti W. 212, 220 (142)
 Bryant K. C. 573, 579 (25)
 Brydówna W. 114, 124 (162)
 Bryson A. 247, 248, 284 (177)
 Bucherer H. T. 45 (2); 46; 49 (7); 50 (2, 8); 51 (8, 9, 11); 52 (2); 56; 71; 72 (2, 7—9, 11); 105, 123 (138); 228, 229 (33); 237 (139); 249 (190); 254 (226); 255 (190); 260 (226, 190); 261 (190); 266 (226); 281 (33); 283 (139); 284 (190); 285 (226); 290 (31); 291 (38); 293 (51); 296 (68, 71); 297 (31); 298, 299 (68); 300 (31, 38, 51); 301 (68, 71); 303 (8); 305 (17); 306 (25); 332, 334 (247); 347 (247, 330); 348, 351, 355 (247); 357 (8); 358 (17, 25); 362 (247); 364 (330); 370 (37, 38); 372 (47, 150); 384 (37, 144); 385 (37, 47, 147, 150); 386 (144, 168); 389 (144); 393 (37, 38, 47); 395 (144, 147, 150, 168); 399 (30, 31); 400 (38); 401 (31); 416 (140, 141); 418 (154); 419 (31, 38); 420 (31, 154); 421 (30); 422 (186); 428 (38); 439 (30, 31, 38); 441 (140, 141, 154); 442 (186)
 Buck A. C. 532, 543 (18); 572, 579 (22)
 Buckwalter G. R. 569, 580 (85)
 Burgdorf K. 500, 530 (275)
 Burkard E. 303, 306, 357 (7); 496, 502, 527 (120)
 Burkhardt G. N. 319, 360 (150)
 Burnap V. C. E. 591 (95); 595 (122); 603 (95, 122)
 Burney D. E. 519, 528 (210)
 Burns A. C. 92, 122 (73)
 Burton H. 313, 359 (69); 377, 394 (86, 87); 471, 476 (176)
 Busch M. 550, 552, 565 (50)
 Buschmann W. J. 142, 170 (43)
 Butenandt A. 318, 360 (129); 404, 440 (78)
 Butler C. 517, 518, 528 (196)
 Butterbaugh D. J. 560, 566 (121)
 Buu—Hoi Ng. Ph. 183 (39, 45); 185 (45); 192 (39, 45); 532, 543 (22);

- 548, 564 (28); 569, 575 (51); 577 (124); 579 (51); 580 (124)
 Caesar P. D. 167, 172 (140)
 Caillisch C. 207, 209, 210, 219 (86); 237, 283 (131)
 Cagniant P. 532, 543 (22); 548, 564 (28); 569, 575 (51); 577 (124); 579 (51); 580 (124)
 Calderbank P. H. 37, 43 (80)
 Calin J. 572, 579 (21)
 Callan T. 309, 358 (34)
 Calm A. 229, 281 (36)
 Calvet F. 382, 395 (130)
 Campbell N. 20, 42 (30); 208, 220 (127); 541, 544 (70); 548, 566 (131)
 Carlson G. H. 468, 476 (163)
 Carlson T. 165, 172 (118)
 Carnahan J. E. 590, 602 (79)
 Carnero M. C. 382, 395 (130)
 Carreras R. 202, 219 (55)
 Carruthers W. 569, 571, 581 (135)
 Carson J. 452, 474 (46)
 Carten F. H. 189, 190, 193 (84)
 Carter A. H. 371, 393 (41)
 Carter H. E. 547, 564 (19)
 Case R. A. M. 230, 287 (329, 331)
 Cason J. 210, 220 (105); 233 (68); 259 (254); 282 (68); 285 (254); 518, 528 (197); 533, 543 (33)
 Caspar E. 91, 121 (71)
 Cassirer E. 523, 529 (262)
 Castiglioni A. 305, 358 (22)
 Cauffmann M. 97, 122 (95)
 Cauquil G. 539, 544 (49)
 Cavill G. W. K. 504, 527 (158)
 Ceillier B. 208, 220 (119)
 Cerveny W. J. 586, 602 (49)
 Chaix E. 464, 475 (128)
 Chakravarti S. N. 376, 377, 381—383, 394 (81); 455, 474 (65)
 Challenor W. A. P. 321, 361 (168); 404, 439 (74)
 Chambers G. W. 248, 284 (182)
 Chapin E. C. 478, 524 (3); 573, 579 (34)
 Chapman N. B. 574, 579 (39)
 Chard S. J. 567 (5); 573 (28); 578 (5); 579 (28)
 Charrier G. 239, 281 (54); 324, 361 (193)
 Chastellain F. 104, 123 (127)
 Chatt J. 205—206, 219 (73); 293, 294, 300 (46); 375, 394 (75)
 Chattaway F. D. 545 (2); 547 (15); 552 (79, 15, 88); 564 (2, 15); 565 (79, 88)
 Chatterjee N. R. 187, 193 (71)
 Chaudhuri D. K. R. 77, 123 (156)
 Chechak A. J. 381, 395 (126)
 Chen P. 248, 284 (181); 296—298, 301 (66)
 Chiavarelli S. 592, 603 (101)
 Child R. 164, 172 (99)
 Chovin P. 479, 524 (14)
 Christena R. C. 223, 280 (9)
 Christie G. J. 561, 566 (124)
 Chubachi E. 541, 544 (67); 549, 564 (42)
 Chudožilov L. K. 201, 205 (49); 207—209 (93); 209 (135); 219 (49, 93); 220 (135)
 Chwala A. 87, 121 (41)
 Ciamician G. 481, 525 (28)
 Ciskowski J. M. 567, 578 (3)
 Claissen L. 18, 42 (26)
 Clapp R. C. 31, 43 (58)
 Clark R. H. 184, 192 (56)
 Clark R. L. 29, 35, 42 (49)
 Claus 14
 Claus A. 234, 282 (93); 313 (70, 71); 314 (75); 316 (79, 86); 317 (86); 339 (70); 359 (70, 71, 75, 79, 86); 372, 393 (45)
 Clausius A. 381, 395 (125)
 Claussen W. F. 26, 27, 42 (45)
 Claydon D. B. 230, 287 (330)
 Cleasby T. G. 26, 42 (43)
 Clemmensen E. 575, 579 (46)
 Clemo G. R. 40, 43 (91); 186, 188, 192 (62); 229 (40); 233 (73); 234 (81); 281 (40); 282 (73, 81); 317 (97); 318 (118); 359 (97); 360 (118); 553 (94); 554 (104); 555, 565 (94); 566 (104)
 Cleve P. T. 189 (81, 87, 89, 91); 190 (81, 89, 96); 193 (81, 87, 89, 91, 96); 208 (114); 212 (141); 213 (141, 150); 217 (172); 220 (114, 141, 150); 221 (172); 233 (55, 77); 251 (210); 258 (245, 250); 259 (258); 281 (55); 282 (77); 284 (210); 285 (245, 250, 258); 330, 362 (232); 370, 393 (32)
 Clòetta M. 592, 603 (103)
 Cockburn J. G. 186, 188, 192 (62); 318, 360 (118); 553, 555, 565 (94)
 Cocker W. 569, 580 (82)
 Cohen A. 164, 172 (104); 191, 193 (114, 115); 318 (128); 322 (171); 360 (128); 361 (171); 520, 529 (226)
 Cohen S. 114, 124 (161)
 Collins C. 546, 548, 564 (11)
 Colman H. G. 40, 43 (96)
 Colombi L. 571, 580 (94)

- Colonge J. 569, 571 (62, 91); 579 (62); 580 (91)
 Combes G. 585, 601 (30)
 Combes R. 378, 394 (92, 93)
 Conant J. B. 398 (21); 402 (53); 438 (21); 439 (53); 445 (3); 446 (4); 473 (3, 4)
 Condon F. E. 595, 603 (130)
 Conover C. 33, 43 (70)
 Conrad M. 323, 327, 330, 331, 344; 361 (182); 412, 440 (119); 464, 476 (132)
 Condsen R. 90, 121 (64); 234 (100); 239 (148); 282 (100); 283 (148); 326, 361 (214)
 Consonno F. 208—210, 220 (103); 242, 283 (165); 291, 300 (42); 323, 324, 326, 361 (190)
 Contardi A. 201, 205, 208, 209, 218 (40)
 Cook A. H. 573, 579 (33); 600, 604 (167)
 Cook E. S. 584, 601 (25)
 Cook J. W. 39, 43 (86); 114, 124 (167); 318 (128); 322 (171); 360 (128); 361 (171); 484, 525 (43); 569, 579 (66); 588, 591, 602 (61)
 Cook L. B. 174, 191 (1)
 Cooke R. G. 379, 394 (98); 456, 457 (80); 472 (182); 475 (80); 476 (182)
 Cooksey T. 469, 476 (165)
 Cope A. C. 595, 598, 603 (131)
 Corbaz J. 178, 192 (20)
 Corbellini A. 164, 167, 172 (103); 250, 284 (203); 523, 529 (261); 554 (99); 556 (114); 566 (99, 114)
 Corell M. 492, 526 (99)
 Cornamusaz E. 234, 282 (112); 318, 360 (126)
 Cornforth J. W. 594, 603 (120)
 Cornforth R. H. 594, 603 (120)
 Cornubert R. 588—590, 602 (62)
 Corson B. B. 398 (21); 402 (53); 438 (21); 439 (53); 573, 579 (26); 586, 602 (49)
 Cotten E. W. 87, 121 (43)
 Coulson 16
 Coulson C. A. 563, 566 (130)
 Coulson E. A. 572, 578 (10)
 Coulson T. M. 200, 203—205, 221 (181); 236, 239 (320); 240 (321); 241, 242 (320); 286 (320, 321)
 Courtot C. 132 (20); 138, 150 (30); 170 (20, 30)
 Cowdrey W. A. 46—49, 72 (5); 101 (114, 159); 105 (159); 123 (114, 159)
 Cox J. M. 183, 192 (47)
 Crafts J. M. 535—538; 551, 565 (67)
 Craig L. C. 520, 529 (244)
 Cramer H. J. 592, 603 (100)
 Criegel R. 588 (63); 595 (128); 598 (152); 602 (63); 603 (128); 604 (152)
 Crook J. H. 208 (118, 120); 209 (120, 136); 220 (118, 120, 136); 234 (105); 238, 240 (142); 242, 282 (105); 283 (142)
 Crosbie G. W. 569, 579 (66); 588, 591, 602 (61)
 Cross B. E. 569, 580 (82)
 Cross E. J. 248, 284 (181); 296—298, 301 (66); 520, 529 (228)
 Cruikshank D. W. J. 16, 42 (20)
 Cullinane N. M. 567 (5); 573 (28); 578 (5); 579 (28)
 Cumming W. M. 102—103, 105 (117); 114 (165, 168, 170); 123 (117); 124 (165, 168, 170); 148, 150, 151, 172 (141); 189—191, 193 (80); 552 (89); 554 (101); 555 (107); 557, 559, 565 (89); 566 (101, 107)
 Curd F. H. S. 518, 528 (204)
 Daglish C. 456, 474 (73)
 Dam H. 465, 476 (143)
 Daniels T. C. 468, 476 (161, 162)
 Danish A. A. 198, 199, 215, 221 (178)
 Danneel R. 599, 600, 604 (157)
 Dannerth F. 257, 287 (341); 297, 301 (74); 373, 393 (56); 401, 439 (46)
 Dannley R. L. 483, 525 (41)
 Danziger K. 88, 121 (57)
 Darmstaedter L. 469, 476 (164)
 Darzens G. 569, 579 (60, 70)
 Datta J. 203, 221 (179)
 Datta R. L. 187, 193 (71)
 Dauben H. J. jr. 589, 602 (74)
 Dauben W. G. 520, 529 (236)
 Daudel R. 183, 192 (39)
 Daudt W. H. 31, 43 (58)
 Davey W. 238, 240, 283 (141)
 Davies A. G. 588 (66); 592 (175); 602 (66); 604 (175)
 Davies D. S. 101 (114, 159); 105 (159); 123 (114, 159)
 Davies G. F. 597, 604 (137)
 Davies J. E. 460, 461, 477 (188)
 Davies J. S. H. 92, 122 (73); 233, 234, 282 (86)
 Davis T. L. 195, 218 (4)
 Davis W. 592, 603 (109)
 Davis W. A. 317 (100); 325 (204); 359 (100); 361 (204)
 Dawson E. C. 229, 281 (40); 554, 566 (104)
 Day L. A. 208—210, 220 (104); 238

- (324, 144); 283 (144), 286 (324)
 De K. S. 77 (8); 123 (156)
 Dean R. E. 186, 193 (70); 205, 208—209, 219 (76); 243, 283 (168)
 Debenedetti E. 554, 566 (99)
 Dedichen J. 552, 565 (86)
 Deibel W. 313, 359 (74); 404, 440 (85)
 De la Mare P. B. D. 184, 192 (57)
 Deninger A. 319, 321, 360 (146)
 Denk A. 407, 440 (108)
 Densham A. B. 26 (41); 41 (109); 42 (41); 44 (109)
 Depke F. 583, 601 (13)
 Dereser R. 164, 166, 172 (101)
 Derick C. G. 483, 525 (35)
 Dermer O. C. 248, 284 (180)
 Dermer V. H. 248, 284 (180)
 Derx H. G. 584, 601 (22)
 Desai R. D. 314, 322, 360 (135); 367, 392 (1); 397, 438 (3); 504, 527 (159)
 Desch C. H. 208, 220 (133)
 Desreux V. 314, 360 (131)
 Deutsch H. P. 30, 44 (113)
 Dev S. 569, 579 (69)
 Develotte J. 279, 280, 286 (312); 352, 355, 357, 364 (360)
 Dewar J. 522, 565 (74)
 De Witt C. V. 178, 192 (19)
 Dhar S. N. 206, 219 (85)
 Dianin 553, 565 (90)
 Dickinson S. J. 404, 439 (71)
 Diehl T. 326, 361 (213); 377, 394 (84); 407, 440 (114); 458, 475 (88)
 Dikshit V. K. 189, 193 (88)
 Dilthey W. 314, 359 (77)
 Dimroth O. 87 (40); 96 (92); 121 (40); 122 (92); 205, 206, 219 (79); 379 (99, 103); 380 (103); 381 (99); 394 (99, 103); 446 (11), 455 (61); 457 (83); 458 (61); 458 (83); 473 (11); 474 (61); 475 (83)
 Dischendorfer O. 374, 393 (64)
 Dittler A. 397, 398, 401, 438 (1)
 Ditz H. 40, 43 (93)
 Dobáš J. I. 411, 443 (274)
 Doebel K. 467, 477 (191)
 Donovan F. B. 460, 477 (189)
 Dornfeld 225, 240, 281 (18); 293, 300 (49)
 van Dorp W. A. 489, 526 (75)
 Douglas A. G. 569, 571, 581 (135)
 Doukas H. M. 102, 123 (118); 533, 544 (77)
 Dovey W. C. 93, 122 (74)
 Dowd H. 379, 394 (98); 456, 457, 475 (80)
 Drake N. L. 71
 van Dranen J. 15, 42 (16)
 Dressel O. 159—161, 171 (84); 256 (232); 263, 268, 270, 271 (269); 273, 276 (232); 278, 279, 285 (232, 269); 349, 351 (344); 353 (364); 355, 357 (344); 364 (344, 364); 373, 388, 393 (59); 431, 433, 442 (226)
 Drews A. 325, 361 (201)
 Dubois—Ferrière H. 252, 284 (215)
 Duff S. R. 569, 580 (82)
 Duisberg C. 342, 363 (305)
 Dunn J. T. 377, 394 (88); 455, 456, 458, 459 (64); 471 (175); 474 (64); 476 (175)
 Durland J. R. 599, 600, 604 (156)
 Dusart L. 53, 72 (15); 303, 357 (3)
 Dutt S. 229, 281 (38)
 Dvořák K. 201, 204, 218 (39); 236, 238—240, 283 (121); 319, 320, 360 (154)
 Dyatkina см. Дяткина М. Е.
 Dziecielewski 548, 564 (34)
 Dzięwoński K. 303 (9); 306 (24); 357 (9); 358 (24); 491 (93); 506 (165—167); 520 (167, 227, 243); 521 (243, 250—252); 526 (93); 527 (165—167); 529 (227, 243, 250—252); 540, 544 (60); 548 (33, 34); 552 (76); 564 (33, 34); 565 (76)
 Eagle E. 560, 566 (122)
 Earl J. C. 76, 120 (6)
 Eberhardt G. 531, 543 (5)
 Ebert R. 155, 157, 171 (71); 306, 340, 358 (27); 376, 394 (77)
 Ebine S. 323
 Ebnöther A. 374, 393 (58); 520, 529 (229)
 Eckstein O. 214, 221 (156)
 Edward J. T. 569, 580 (82)
 Edwards V. C. 379 (105); 380 (108); 394 (105, 108)
 Edwin E. E. 592, 604 (175)
 Eggink B. G. 496, 527 (121)
 Ehmann L. 569 (78); 571, 580 (78, 99)
 Ehrhart O. 39, 43 (85)
 Einhorn A. 594, 603 (117)
 Ekeley J. B. 178, 192 (19)
 Ekhard W. 583, 601 (3)
 Ekstrand A. E. 204 (64); 207—208 (92); 219 (64, 92); 291, 300 (41); 407, 440 (113); 506 (169); 523 (260); 528 (169); 529 (260)
 Elbs K. 549, 564 (38)
 Eller A. 303, 357 (4)
 Elliott G. H. 591, 603 (95)

- Elliott R. L. 21, 42 (34); 83, 121 (25); 208—209 (97, 107); 208 (113); 209 (109); 211 (107); 219 (97); 220 (107, 109, 113); 233 (56); 234 (56, 113); 241 (155); 281 (56); 282 (113); 283 (155); 290, 300 (21); 311, 317—318, 358 (43)
 Elsevier 26—28 (40); 39 (90); 42 (40); 43 (90); 227 (27); 230 (44); 281 (27, 44); 305 (18); 309 (33); 358 (18, 33); 450, 474 (30)
 Elvert H. 577, 580 (118)
 Emerson W. S. 228, 281 (31)
 Emmert A. 373, 375, 393 (51)
 Engel H. 317 (113); 328, 336 (226); 359 (113); 362 (226)
 Engler C. 86, 121 (37)
 English F. L. 197 (16); 198 (17); 218 (16, 17)
 Ephraim F. 141 (38); 143 (50); 170 (38); 171 (50)
 Eppert J. W. 198, 218 (17)
 Erdmann H. 13; 83, 121 (29); 163, 172 (98); 212 (144); 213 (151); 220 (144, 151); 233 (66, 78); 253, 254, 256 (217); 258 (246); 259 (257, 217); 268 (246); 282 (66, 78); 284 (217); 285 (246, 257); 291, 300 (40); 312 (50, 52); 316 (52, 82, 83); 317 (109); 332, 333 (242); 334 (258); 335, 336 (265); 358 (50, 52); 359 (82, 83, 109); 362 (242, 258, 265); 373, 393 (54)
 Erdtmann H. 454, 474 (58)
 Ergle D. R. 370—371, 393 (39)
 Erlennmeyer E. jr. 478, 524 (2)
 Erlennmeyer R. A. C. E. 11, 13, 22, 41(4), 547, 564 (16)
 van Essen H. 583, 601 (9)
 Esteve A. 252, 284 (216)
 Ettisch M. 469, 476 (166)
 Euwes P. C. H. 130, 134, 136 (15); 137; 143; 170 (15)
 Evans R. F. 13, 42 (9); 569 (58, 72, 131); 579 (58); 580 (72); 581 (131)
 Evans T. H. 20, 42 (29); 234, 282 (95)
 Evens E. D. 81 (16); 87 (45); 97, 98 (96); 120 (16); 121 (45); 122 (96); 241, 283 (160); 321, 360 (167); 367, 392 (10); 404, 439 (73)
 Everett J. L. 592, 603 (109)
 Everhart E. 176, 191 (9)
 Fabrowicz F. 298, 301 (88); 420, 441 (170); 464, 476 (133)
 Faith W. L. 29, 35, 42 (49)
 Fandrich B. 104, 123 (124)
 Faraday M. 11, 41 (3); 59, 73 (26); 126, 170 (2)
 Faust A. 176, 191 (8)
 Favini G. 320, 364 (379)
 Fehlmann M. 178, 192 (20)
 Feigl F. 488, 526 (74)
 Feldmann A. 299, 301 (99)
 Ferreri G. 233, 281 (54); 324, 361 (193)
 Ferrero P. 177 (12); 178 (20); 182, 189 (30); 191 (12); 192 (20, 30); 207, 209, 210, 219 (86); 237, 283 (131)
 Ferrier G. S. 114, 124 (170); 554, 566 (101)
 Fichter F. 165, 172 (109); 196, 218 (10); 401, 406, 439 (45)
 Fierz cm. Fierz—David
 Fierz—David H. E. 31, 43 (62); 71; 72; 79 (15); 84 (31); 96 (91); 112 (152); 115 (i); 120 (i, 15); 121 (31) 122 (91); 123 (152); 125, 126 (6); 138, 139 (33); 144 (51); 146, 147 (51, 53); 149 (51); 150—152 (53); 151 (64); 153, 154 (51); 155 (53); 160 (85); 161 (89); 170 (6, 33); 171 (51, 53, 64, 85, 89); 195—197 (5); 197 (15); 206 (5); 218 (5, 15); 225 (19); 226 (22); 227 (29); 253 (221); 259, 260 (259); 262 (266); 263 (271); 266 (279); 280 (ii); 281 (19, 22, 29); 284 (221); 285 (259, 266, 271); 286 (279); 298—299, 301 (87); 303 (5); 304—305 (15); 321 (162); 323 (180); 332, (5, 15); 333 (15); 335 (5); 336, 341, 349 (15); 353—354, 356 (361); 357 (5); 358 (15); 360 (162); 361 (180); 364 (361); 370, 372—373 (31); 384, 390—391 (140); 392 (203); 393 (31); 395 (140); 396 (203); 400, 405 (34); 412 (125); 413, 417 (135); 418, 419 (125); 425 (203); 427, 430 (125); 431, 432 (135); 433, 436 (238, 125); 437, 438 (125); 439 (34); 440 (125); 441 (135); 442 (203); 443 (238); 457 (86); 459 (98); 463 (121); 475 (86, 98, 121); 492 (100); 522 (257); 523 (262); 526 (100); 529 (257, 262)
 Fieser L. F. 18 (c); 20 (32); 21 (35); 25 (c, d); 31 (58); 41 (c, d); 42 (32, 35); 43 (58); 71; 76, 120 (7); 186 (64, 66); 192 (64); 193 (66); 207, 219 (89); 234, 282 (92); 294, 300 (56); 314 (131); 317, 359 (99); 360 (131); 367 (2); 369 (25); 374 (65); 375 (72); 376 (79); 377 (88); 379 (97); 380 (118); 382 (65); 384 (134); 387 (65); 392 (2); 393 (25, 65); 394 (72, 79, 88, 97, 118); 395 (134); 399 (22); 402 (64); 405—406 (95); 422 (190); 438 (22); 439 (64); 440 (95); 442 (190); 444 (1); 445 (2, 3, 8); 446 (1, 4, 6—9); 447 (12); 448 (21, 8, 6); 452 (39, 45); 455 (64, 66, 68, 12, 70); 456; 458—459 (64); 462 (117); 464 (8); 466 (145); 468 (158); 471 (175, 158); 473 (a, 1—4, 6—9, 12, 21); 474 (39, 45, 64, 66, 68, 70); 475 (117); 476 (145, 158, 175); 478—479 (4); 483 (38); 484 (45); 486 (60); 491 (96); 493 (106); 497 (123); 520 (237); 524 (4); 525 (38, 45, 60); 526 (96, 106); 527 (123); 529 (237); 533, 543 (33); 552, 565 (85); 593, 603 (113)
 Fieser M. 25, 41 (d); 71; 76, 120 (7); 294, 300 (56); 367, 392 (2); 402 (64); 405, 406 (95); 439 (64); 440 (95); 445 (2, 8); 446 (8, 9); 448, 457, 464 (8); 473 (a, 2, 8, 9)
 Finger H. 420, 441 (175)
 Finzi C. 291, 294, 300 (33)
 Fischer Emil 94, 122 (86); 176, 191 (10)
 Fischer Ernst 114, 124 (160)
 Fischer-Il. A. 191, 194 (122)
 Fischer O. 111, 123 (151); 228, 281 (30); 372 (44, 48); 378 (48); 380 (44); 381 (44, 48, 127); 383 (127); 393 (44, 48); 395 (127); 454 (59); 455, 457 (62); 474 (59, 62)
 Fischer W. 323, 327, 330, 331, 344, 361 (182); 412, 440 (119); 464, 476 (132)
 Fisher H. E. 184, 192 (56)
 Fisher N. I. 319, 360 (151); 397, 438 (4)
 Fittig R. 317, 359 (109)
 Flachs R. 41, 44 (100)
 Fleischer K. 489, 526 (84, 85)
 Flessa R. 318, 360 (117)
 Fones W. S. 185, 192 (61)
 Foote G. L. 248, 284 (184)
 Forrest J. 569, 579 (57)
 Forsling S. 175 (94); 190 (94, 113); 191 (116); 193 (94, 113, 116); 268, 286 (283)
 Forster M. O. 96, 122 (91)
 Forster R. B. 151, 171 (63); 330, 362 (229); 432, 443 (230)
 Foster C. K. 85, 121 (32)
 Fourneau E. 319, 360 (149)
 Fox A. L. 480, 525 (21)
 Frame G. F. 248, 265, 284 (183)
 France H. 563, 566 (126)
 Francois M. 305, 358 (21)

- Frank E. 551, 565 (63)
 Frankel M. 114, 124 (160)
 Franzen H. 51 72 (12); 182 (35); 186 (69); 192 (35); 193 (69); 209 (98); 210; 219 (98); 233 (72); 234 (98, 99); 282 (72, 98, 99); 303, 306 (13); 311, 312 (44); 313 (74); 317, 318 (44); 332, 357 (13); 358 (44); 359 (74); 404, 440 (85)
 Freak R. H. 288, 299(7)
 French H. E. 455, 474(63)
 Freund M. 489, 526 (84, 85)
 Friedel C. 535—538; 551, 565 (67)
 Friedel R. A. 547 (21); 551 (62); 563, 564 (21); 565 (62)
 Friedemann O. 87, 121 (40)
 Friedländer P. 56, 72 (20); 83 (23); 87 (41, 44); 120 (23); 121 (41, 44); 190, 193 (103); 208, 210, 213 (101); 215 (164); 216 (167); 219 (101); 221 (164, 167); 233 (63); 240 (151); 250 (197); 257 (341); 259 (251); 281 (63); 283 (151); 284 (197); 285 (251); 287 (341); 289 (13, 17); 290 (28); 291 (13, 36, 39, 28); 292 (44); 293 (47); 296(28, 47, 81); 297 (81, 82); 298 (28, 86, 94); 300 (13, 17, 28, 36, 39, 44, 47); 301 (81, 82, 86, 94); 311, 316, 317 (46); 322 (170); 323, 324, 326 (191); 327 (223); 330 (223, 231); 334 (223); 340 (231); 344 (223); 345 (223, 231); 358 (46); 361 (170, 191); 362 (223, 231); 367 (9, 10); 373 (49); 374 (60); 375 (67); 378 (96); 381, 382 (67); 384 (9); 386 (49); 387 (60); 388 (9, 181); 391 (181); 392 (9, 10); 393 (49, 60, 67); 394 (96); 396 (181); 398 (16, 19); 401 (40); 402 (50); 403 (67); 404 (75, 79); 405 (40, 91); 407 (102); 412, 418 (50); 421 (16, 50); 427 (67, 211); 428 (19); 438 (16, 19); 439 (40, 50, 67, 75); 440 (79, 91, 102); 442 (211); 450 (28); 456, 460 (77); 463 (120); 464 (134); 465 (120); 474 (28, 77); 475 (120); 476 (134); 507 (174); 519 (218); 528 (174, 218)
 Friedman O. M. 404, 439 (71)
 Friedrich H. 595, 603 (123)
 Fries K. 15, 42 (17), 234, 282 (88); 312, 313 (63); 314 (141); 316—318 (63); 317 (102, 113); 333 (252); 358 (63); 359 (102, 113); 360 (141); 362 (252); 382, 395 (129); 404, 439 (69, 70)
 Frisch F. 276, 278, 286 (303)
 Frölicher V. 520, 529 (226)

Fröschl N. 484, 525 (49)
 Frühwald E. 506, 527 (164)
 Fuchs F. 322, 361 (179); 450, 474 (32)
 Fuchs W. 46 (4); 47—49; 72 (4); 398,
 401 (18); 404 (87); 438 (18); 440 (87)
 Fulton J. D. 533, 543 (31)
 Funakubo E. 572, 578 (11)
 Furman F. M. 167; 310
 Fuson R. C. 317, 359 (92, 93)

Gad G. 317, 359 (101); 401, 439 (49)
 Gaertner R. 401, 443 (271); 469, 477
 (194)
 Gaess F. 88, 121 (46); 204, 219 (67);
 322 (174); 325 (205); 361 (174, 205);
 406 (100); 437 (260); 440 (100); 443
 (260); 465, 476 (141)
 Gageur R. 401, 406, 439 (45)
 Gair C. J. D. 40, 43 (97)
 Galitzerówna H. 520, 521, 529 (243)
 Garden A. 11, 41 (1)
 Garden J. 459, 477 (190)
 Gardiol P. 318, 360 (127); 407, 440 (104)
 Garforth B. 93, 122 (74)
 Gates M. D. jr. 379, 394 (97, 106);
 394 (97, 106); 457 (87); 471 (173,
 174); 475 (87); 476 (173, 174)
 Gattermann L. 105, 123 (132); 149, 150
 (59); 163 (95); 171 (59, 95); 215, 221
 (159); 266, 286 (277); 289 (14); 297
 (14, 76); 300 (14); 301 (76); 310 (35); 331
 (238); 334 (257); 345 (238); 358 (35);
 362 (238, 257); 398, 412 (11); 413
 (126); 419 (11, 126); 438 (11); 440
 (126); 532 (20); 534 (35, 37); 543
 (20, 35, 37).
 Gauhe A. 454 (55); 456 (74); 473 (57);
 474 (55, 57, 74)
 Gavřat I. G. 571, 580 (97)
 Gaylord N. G. 532, 543 (16)
 Gebauer—Füllnegg E. 165, 172 (119);
 323 (187); 327 (224); 330 (224, 187);
 334, 336, 340, 344, 345 (187); 348
 (224); 353 (187); 355 (224); 361 (187);
 362 (224)
 Gebhart A. I. 247, 284 (178)
 Gebler I. V. 138, 170 (32)
 Geissman T. A. 560, 566 (121)
 Genssler O. 584, 601 (28)
 Geschwindowna O. 521, 529 (251)
 Gessner E. 163, 171 (93)
 Gfeller E. 487, 525 (64)
 Giacalone A. 369, 393 (26)
 Gibbs H. D. 33, 43 (70)
 Gibson C. S. 531, 543 (4)

Gibson J. A. 293, 301 (105); 376,
 396 (205)
 Gilbert E. C. 596, 604 (137)
 Ghilardi G. 569 (8, 89); 571, 578 (8);
 580 (89)
 Gilbert J. 569, 580 (89)
 Gilli E. 552, 565 (81)
 Gilman H. 41; 478 (6, 7); 497 (123); 499
 (128); 500; 502, 505, 518, 520 (144);
 524 (6, 7); 527 (123, 128, 144); 564
 Gindy M. 317, 359 (104)
 Ginsberg D. 311, 312, 358 (42)
 Giovanozzi G. 569, 579 (59)
 Girard A. 318 (128); 322 (171); 360
 (128); 361 (171)
 Girard C. 228, 281 (32)
 Girardet A. 522, 528 (206)
 Glagoleva E. 595, 603 (123)
 Gluckmann A. 327, 330, 348, 355,
 362 (224)
 Godden W. 234, 282 (107); 292, 300
 (44)
 Goedkoop M. L. 479, 481, 524 (11)
 Goldblum K. B. 246, 250, 284 (176)
 Goldhahn H. 237, 283 (128)
 Goldman A. 573, 579 (34)
 Goldschmidt H. 397, 438 (8); 450 (31);
 451, 453 (36); 474 (31, 36)
 Goldschmidt G. 492, 526 (98)
 Goldstein H. 104, 123 (122, 127); 167,
 172 (129); 190, 191 (109); 193 (109);
 234, 282 (82, 97, 112); 292,
 300 (45); 317 (87); 318 (126, 127)
 359 (87); 360 (126, 127); 380, 381
 (116, 123); 394 (116); 395 (123);
 407, 440 (104); 456 (71, 79); 457 (79)
 474 (71); 475 (79); 481, 483, 525 (30)
 Goldstein R. F. 28, 42 (47)
 Goll O. 114, 124 (163); 555, 566 (105)
 Golovinskii E. 587, 604 (179)
 Gornberg M. 533, 543 (23)
 Gore P. H. 535—538; 542
 Goth E. 600, 604 (170)
 Götting O. 114, 124 (166)
 Gottlieb Y. 532, 543 (17)
 de Gouveia A. J. A. 583, 586, 601 (5)
 Graebe C. 11, 41 (5); 203, 219 (60);
 222, 280 (1); 310 (36); 325 (201,
 202); 326 (211, 212); 358 (36); 361
 (201, 202, 211, 212); 380 (112, 119,
 120); 388 (178); 394 (112, 119, 120);
 396 (178); 406, 440 (98, 101); 465,
 469, 476 (138); 487 (64); 491 (92);
 525 (64); 526 (92); 595, 603 (125)
 Graham N. C. 340, 363 (298)

Grandjean P. 380, 381 (116, 123);
 394, (116); 395 (123); 456 (71, 79);
 457 (79); 474 (71); 475 (79)
 Grandmougin E. 290, 300 (24); 397—
 399 (6); 402 (59); 405 (97); 421
 (184); 434 (244); 438 (6); 439 (59);
 440 (97); 442 (184); 443 (244)
 Grasshof H. 15, 42 (15)
 Grdinic M. R. 468, 476 (155)
 Green A. G. 229 (37); 245, 254, 255
 (174); 260 (261); 281 (37); 284 (174);
 285 (261); 339, 342, 363 (295)
 Grichl W. 577, 580 (123)
 Griess J. P. 75 (1—3); 89 (63); 97 (93);
 101 (112); 108; 120 (1—3); 121 (63);
 122 (93, 112); 303 (11); 349 (345);
 357 (11); 364 (345) 390, 396 (195);
 405, 440 (94)
 Grieve W. S. M. 548, 564 (25)
 Grill F. 587, 598, 602 (53)
 Grimaud E. 569, 571, 580 (91)
 Grisebach H. 500, 530 (275)
 Grob C. A. 378, 394 (95); 457, 475 (85)
 Groggins P. H. 72; 120(c); 169; 191; 222,
 223 (a); 224 (11); 280 (a, 11); 541,
 542, 544 (69)
 Grosz A. 599, 600, 604 (157)
 Groves 321, 360 (160); 367 (3); 380 (109)
 392 (3); 394, (109); 401 (52); 402,
 439 (51, 52); 448 (19, 20); 452 (43);
 473 (19, 20); 474 (43)
 Grummitt O. 532, 543 (18); 572, 579
 (22)
 Guareschi I. 183, 189, 191, 192 (40);
 234, 282 (84)
 Gueffroy W. 103, 123 (121); 175, 176
 (6); 189 (76); 191 (6); 193 (76); 233,
 281 (51)
 Guiterman A. L. 398, 438 (20); 450,
 474 (27)
 Gunthart J. 479, 524 (14)
 Gupta R. C. 571, 581 (136)
 Guthrie A. 531, 543 (3)
 Guye P. A. 595, 603 (125)
 Guyot A. 131 (19); 132; 170 (19)
 Haas 491, 526 (92)
 Habas A. 532, 543 (17)
 Haberkant W. 326, 361 (215); 408,
 440 (115)
 Habeshaw J. 290, 300 (22); 321, 360
 (164)
 Hahn E. 197, 218 (24); 234, 282 (96);
 317, 359 (98)
 Hahnfeld K. 177, 182, 191 (11)
 Hales J. L. 500

Haller H. L. 156, 171 (72)
 Halverson J. D. 560, 566 (123)
 Hamer F. M. 319, 360 (151); 397,
 438 (4)
 Hamilton C. S. 239, 283 (145); 293 (48);
 294 (57); 300 (48, 57); 400, 401,
 439 (39)
 Hammer I. 453, 474 (52)
 Hammerschlag W. 322, 361 (177)
 Hamner W. F. 72
 Hampson G. C. 182 (28, 33); 186 (28);
 192 (28, 33)
 Hanes E. S. 326, 361 (209)
 Hantower 392, 396 (175); 465, 476 (135)
 Hantzsche A. R. 76 (5); 86 (33); 88 (56,
 57, 58); 89 (58); 91 (70); 106 (137);
 114 (58); 120 (5); 121 (33, 56, 57,
 58, 70); 123 (137); 198, 218 (28)
 Hara K. 542, 544 (76)
 Harden A. 289, 299 (11)
 Hardy A. 238, 286 (324)
 Hardy D. W. 167
 Hardy W. B. 183, 192 (48)
 Hariharan K. V. 531, 543 (4)
 Harlass L. 484, 525 (49)
 Harman R. E. 452, 474 (46)
 de la Harpe C. 345, 357, 364 (376);
 397 (7); 412 (120); 413 (127); 421,
 429 (120); 433 (127); 438 (7); 440
 (120, 127); 555, 566 (106)
 Harries 13
 Harris 473 (b)
 Hartmann F. 226, 281 (26)
 Hartmann M. 588, 602 (65)
 Hartwell J. L. 102, 123 (119); 380,
 394 (118)
 Harvey A. W. 592, 603 (102)
 Hase J. 472, 476 (179)
 Hase Z. 472, 476 (178)
 Hashimoto S. 489 (77); 523 (263); 526
 (77); 529 (263)
 Hasler A. W. 147, 146, 150—152, 155,
 171 (53)
 Hassel O. 596, 604 (134)
 Haszeldine R. N. 174, 191 (2)
 Hata K. 572, 573, 579 (23)
 Hathway D. E. 188, 193 (73); 202,
 204 (56); 205 (78); 208 (122, 126,
 131, 132); 209 (132); 219 (56, 78, 122,
 126, 131, 132); 233—234 (53); 234
 (102); 235 (114, 116); 236 (127); 242
 (164); 243 (166); 281 (53); 282 (102,
 114, 116); 283 (127, 164, 166);
 317 (89); 324 (192); 359 (89); 361
 (192)
 Hauptmann H. 168, 172 (131)

- Hauser 109, 123 (148)
 Hawkins J. G. 196, 199 (176); 200, 203—205 (181); 221 (176, 181); 236, 239 (320); 240 (321); 241, 242 (320); 286 (320, 321)
 Haworth R. D. 312, 358 (51); 490 (86); 506 (163); 520 (163, 231); 521 (163); 526 (86); 527 (163); 529 (231)
 Hayashi H. 521, 529 (256)
 Hayashi T. 160, 173 (149); 277, 287 (334)
 Hayes N. F. 378, 396 (209)
 Hazlet S. E. 225, 240, 281 (18); 293, 300 (49); 314, 360 (143)
 Hebbelynck M. F. 531, 533, 543 (2)
 Hebden J. C. 404, 405, 440 (77)
 Heberlein E. 479, 481, 524 (11)
 Heerdt W. 535, 543 (40)
 Heid J. L. 155, 157, 171 (70)
 Heilbron I. M. 490, 526 (88); 569, 580 (87)
 Hein D. W. 167
 Heinen J. 314, 359 (77)
 Heinz A. 569, 579 (70)
 Helbig D. 316, 317, 359 (81)
 Heller G. 333—335, 345, 362 (251); 373 (57); 381, 382 (122); 393 (57); 395 (122); 412, 443 (256); 453 (49); 455 (67); 474 (49, 67); 504, 519, 527 (157)
 Helwert F. 209 (98); 210; 219 (98)
 von Hemmelmayr F. 521, 529 (253)
 Hennefeld K. 374, 393 (64)
 Hennion G. F. 250, 254, 284 (202), 349, 364 (350); 549, 564 (37)
 Henriques R. 168, 172 (132); 305, 358 (16)
 Hentschel W. 498, 527 (126)
 Henze H. R. 539, 544 (48)
 Hepp E. 228, 281 (30)
 Herington E. F. G. 26, 42 (41)
 Hershberg E. B. 484 (45); 491 (96); 520 (237); 525 (45); 526 (96); 529 (237); 533, 543 (33)
 Hertmann E. 378, 394 (90)
 Hertz M. 380, 394 (117); 407, 440 (107)
 Herzfelder 198, 218 (26)
 Hesse A. R. F. 540, 544 (57)
 Hewett C. L. 318, 360 (128); 569, 571, 579 (53)
 Hewitt J. T. 111, 123 (150); 324, 361 (194, 197)
 Hley D. H. 240, 283 (152); 294, 300 (59); 306 (297); 325 (203); 358 (29); 361 (203); 547 (23, 25); 548 (30); 564 (23, 25, 30)
 Heyworth F. 198, 218 (31)
 Hidegh C. 75, 120 (4)
 Hill 592, 603 (97)
 Hill A. J. 584, 601 (25)
 Hill P. 317, 359 (91); 519, 528 (213)
 Hills N. G. 76, 120 (6)
 Hinckley J. A. jr. 586, 602 (49)
 Hinkel L. E. 491, 526 (94)
 Hinsberg O. 289, 300 (15); 521, 529 (248)
 Hinshelwood C. N. 46—49, 72 (5)
 Hipsher H. F. 572, 578 (17)
 Hirschberg J. 182, 192 (32)
 Hishiyama K. 151, 171 (63)
 Hiyama H. 195, 221 (177)
 Ho 32, 43 (63)
 Hock H. 583 (12, 13); 588 (12, 67); 601 (12, 13); 602 (67)
 Hodgson H. H. 21, 42 (34); 69, 73 (38); 81 (17); 83 (24, 25, 29); 85 (32); 88 (54); 89 (61, 62); 98 (99); 99 (102, 103); 106 (139); 107, 114 (142); 120 (17); 121 (24, 25, 29, 32, 54, 61, 62); 122 (99, 102, 103); 123 (139, 142); 186 (70); 188 (73, 125); 193 (70, 73); 194 (125); 197 (34, 18, 20—23); 198 (18, 27, 29—33); 199 (34); 200 (34—36, 38); 201 (41, 45—47, 50); 202 (52, 56); 203 (41, 30, 33, 45); 204 (41, 23, 56, 61, 62, 68); 205 (71, 72, 30, 41, 75, 76, 78, 80); 206 (80, 81, 34); 208 (21, 23, 27, 38, 68, 76, 81, 96, 97, 107, 110, 113, 118, 120, 122, 126, 131, 132); 209 (22, 23, 38, 68, 76, 81, 95—97, 107, 109, 110, 120, 132, 136); 210 (68, 95, 96); 211 (107, 108, 21, 22, 72, 110); 212 (139), 218 (18, 20—23, 27, 29—36, 38, 41, 45—47); 219 (50, 52, 56, 61, 62, 68, 71, 72, 75, 76, 78, 80, 81, 95—97); 220 (107—110, 113, 118, 120, 122, 126, 131, 132, 136, 139); 223 (7); 226 (21); 233 (53, 56, 59, 70, 74); 234 (53, 56, 59, 74, 102, 105, 113); 235 (114—117); 236 (120, 122, 125, 124, 127); 237 (125, 122, 133—135); 238 (134, 141—143); 239 (149); 240 (134, 141; 142, 153, 154, 133); 241 (21, 155, 156, 161); 242 (156, 164, 105); 243 (166, 168, 169, 171); 280 (7); 281 (21, 53, 56, 59); 282 (70, 74, 102, 105, 113, 114—117); 283 (120, 122, 124, 125, 127, 133—135, 141—143, 149, 153—156, 161, 164, 166, 168, 169);

- 284 (171); 290 (21, 22, 29); 291 (32); 292 (29); 300 (21, 22, 29, 32); 310 (41); 311 (43); 313 (68); 317 (43, 68, 89, 94); 318 (43, 68); 319 (148); 320 (94); 321 (164, 68, 145); 322 (145); 324 (192); 326 (94); 358 (41, 43); 359 (68, 89, 94); 360 (145, 148, 164); 361 (192); 488 (73); 504, 517 (191); 526 (73); 528 (191); 545, 564 (5)
 Hofmann A. 228, 281 (32); 550, 551, 565 (54)
 Hofmann K. 569, 580 (81)
 Hofmann K. A. 39, 43 (85); 226, 281 (26); 340, 363 (297)
 Hofmann P. 542, 544 (73); 549, 565 (45)
 Holley T. F. 569, 580 (82)
 Holmes H. L. 478, 479 (4); 482 (32); 520 (233); 524 (4); 525 (32); 529 (233)
 Holscher K. 234, 282 (94)
 Holt G. 66, 73 (35); 551, 565 (69)
 Holt S. 313 (67); 338 (281); 359 (67); 363 (281), 399, 404, 439 (72)
 Holzen H. 533, 543 (30)
 Holzman G. 595, 598, 603 (131)
 Homer A. 551 (66); 552 (75); 565 (66, 75)
 Homeyer A. H. 369, 393 (28); 519, 521, 528 (216)
 Hoogeveen A. P. J. 210, 220 (106); 233, 236, 282 (71)
 Hooker S. C. 471, 476 (172); 552, 565 (85)
 Hopper I. V. 293, 300 (54); 405, 440 (90)
 Horeau A. 518, 528 (204)
 Horio M. 178, 192 (15)
 van Horlacher T. 534, 543 (35)
 Horning E. C. 520, 529 (234)
 Hosaeus H. 519, 529 (222)
 Hosker M. E. 230, 287 (329)
 Hosking J. R. 569 (80); 571 (101); 580 (80, 101)
 Houlding W. 191, 194 (121)
 Howie G. 555, 566 (107)
 Hromatka O. 569, 580 (86)
 Hrska F. 374, 393 (64)
 Hubbard H. M. 139
 Huber W. 251, 284 (207)
 Hübner H. 236, 283 (126)
 Hüchel E. 14, 42 (10)
 Hüchel W. 499, 527 (127); 583 (7); 586 (177); 588, 595 (177, 126, 129, 132, 133); 596 (136); 598 133, 155, 157, 158, 160, 161); 600 (133, 157, 161, 162, 165, 170); 601 (7); 603 (126, 129, 132, 133); 604 (136, 155, 157, 158, 160—162, 165, 170, 177)
 Hughes E. D. 66, 73 (34)
 Hughes F. 317, 359 (110)
 Huisgen R. 545, 564 (4)
 Hunter R. F. 397, 438 (3)
 Hunter W. H. 246, 284 (175)
 Huntress E. H. 189, 190, 193 (84); 248, 284 (184)
 Hutchison C. G. 324, 361 (195)
 Hyson A. M. 538, 544 (44—46)
 Ikegami H. 195, 221 (177)
 Imber M. 532, 543 (17)
 Ingold C. K. 66, 73 (33, 34); 109, 123 (147); 321, 361 (168); 404, 439 (74); 448, 473 (23)
 Irimescu I. G. 571, 580 (97)
 Ischer H. 321, 360 (162)
 Ishiguro J. 576, 580 (107, 108)
 Ishikawa S. 552, 565 (73)
 Isler O. 467, 477 (191)
 Israelashvili S. 532, 543 (17)
 Jacchia A. 217, 221 (173); 404, 427, 440 (81)
 Jackson E. R. B. 306, 358 (29)
 Jakob 584, 601 (27)
 Jacobs J. 563, 566 (130)
 Jacobs J. J. 142, 170 (43)
 Jacobs T. L. 233, 281 (60, 62); 233 (65); 282 (65); 480, 524 (17)
 Jacobs W. A. 520, 529 (244)
 Jacobson P. 239, 283 (146); 321, 360 (161); 397, 399, 402, 438 (5); 590, 602 (88)
 Jacques J. 517 (198); 518 (204, 205); 528 (198, 204, 205)
 Jacquier R. 587, 602 (56)
 Jacquignon P. 571, 581 (141)
 Jadhav G. V. 233, 281 (61)
 Jain A. C. 472, 477 (192)
 Jaks M. 203, 219 (59); 293, 300 (48); 317 (106); 322 (173); 359 (106); 361 (173)
 Jakob L. 584, 601 (27)
 Jambuserwala G. B. 112, 123 (153); 313, 359 (67); 399, 404, 439 (72)
 James P. M. 205 (77); 208, 211 (185); 219 (77); 221 (185); 233 (75, 337); 234 (337); 282 (75); 287 (337); 312—314 (62); 313, 315 (384); 316, 317 (62,

- 384); 322 (172); 358 (62); 361 (172); 365 (384)
 Janczewski M. 150, 164, 171 (61); 188, 194 (129)
 Jänicke H. 257, 285 (240)
 Jaubert G. F. 461, 475 (107); 489 (76); 526 (76)
 Javeri A. I. 576, 580 (105)
 Jeger O. 591, 603 (93)
 Jensen K. A. 531, 533, 543 (7)
 Johnson J. R. 498, 527 (124)
 Jolin S. 191, 193 (117)
 Jones B. 312, 358 (51); 520, 529 (231)
 Jones E. 98, 122 (100); 237, 283 (137); 338, 363 (284)
 Jones H. O. 552, 565 (74)
 Jones J. I. 500
 Jorissen W. P. 305, 358 (19)
 Josué R. 275, 286 (301); 349, 355, 364 (349); 387, 390, 395 (172)
 Joszt R. 432, 443 (232)
 Joy H. van B. 141, 170 (39)
 Jugovic V. K. 468, 476 (155)
 Julius P. 553, 565 (91)
 Jundt W. 378, 394 (95); 457, 475 (85)
 Jurd L. 318, 360 (125)
 Kahl W. 521, 529 (250)
 Kalb L. 556, 557, 566 (111)
 Kalopissis G. 569, 571, 578 (8)
 van der Kam E. J. 208, 209, 220 (125); 327, 361 (219)
 Kamada K. 523, 529 (263)
 Kamm O. 479 (15); 483 (35); 524 (15); 525 (35)
 Kampschmidt L. W. F. 20, 42 (31)
 Kane G. P. 229, 281 (34)
 Kaneko T. 549, 564 (42)
 Kapp J. 467, 476 (150)
 Kappeler H. 213, 220 (146); 254, 285 (227)
 Karamessinis S. 208, 210, 213, 219 (101); 233, 281 (63); 311, 316, 317, 358 (46)
 Karpeles J. 336, 362 (267)
 Karrer U. 83, 121 (27); 436, 443 (253)
 Kauffman G. 502, 527 (143)
 Kauffmann H. 306 (23); 311, 314, 316, 317 (45); 358 (23, 45)
 Kaufler F. 83, 121 (27); 320, 360 (157); 436, 443 (253)
 Kaufmann H. 323, 361 (183); 418, 441 (150); 462, 463, 475 (114)
 Kaul H. 425, 442 (203); 463, 475 (121)
 Kay F. W. 479, 524 (13)
 Kehrmann F. 291, 300 (35); 326, 361 (215, 217); 380 (113, 115, 117); 381 (124); 382 (128); 394 (113, 115, 117); 395 (124, 128); 404 (84); 407 (107, 108, 84); 408 (115, 116); 440 (84, 107, 108, 115, 116); 455, 474 (60)
 Keil J. 268, 286 (282)
 Kekulé A. 53, 72 (15); 75, 120 (4)
 Kempf H. 303, 306, 332, 357 (13)
 Kennedy G. T. 573, 579 (25)
 Kennedy M. C. 319, 320, 364 (378)
 Kenner J. 66, 73 (35); 163, 171 (91); 186, 193 (67); 561, 566 (124)
 Kenyon J. 90, 121 (64); 234 (100); 239 (148); 282 (100); 283 (148); 326, 361 (214); 590 (80, 81); 592 (175); 602 (80, 81); 604 (175)
 Kerkhof J. G. 127, 170 (9); 204, 209, 219 (63); 242, 283 (163); 317, 322, 359 (111)
 Kerkovius B. 379, 381, 394 (99); 455, 458, 474 (61)
 Kerkow F. 333, 362 (252)
 Kern W. 381, 383, 395 (127)
 Kerr D. G. 341, 363 (304)
 Ketelaar J. A. A. 15 (16); 23 (38); 42 (16, 38)
 Keyes D. B. 29, 35, 42 (49)
 Keyworth C. M. 330, 362 (229)
 Khalidi A. R. K. 397, 438 (3)
 Kharasch M. S. 483, 525 (41)
 Kidd D. 548, 566 (131)
 Kidd J. 11, 41 (2)
 Kieffer F. 184, 192 (58)
 Kielbasinski S. 190, 193 (103); 216, 221 (167); 290, 291, 296 (28); 297 (82); 298 (28, 94); 300 (28); 301 (82, 94); 404 (79); 427 (211); 440 (79); 442 (211)
 Kienzle P. 93, 122 (77, 78); 313, 317, 359 (73); 375, 393 (68); 424, 442 (191)
 de Kiewiet T. E. 232, 281 (47)
 Kikkoi T. 578, 580 (125)
 Kilner E. 209, 210, 219 (95); 236, 237, 283 (122); 319, 360 (148)
 Kimberley 126, 170 (4)
 Kimijima T. 167, 172 (125)
 Kimura G. 178, 192 (15)
 King A. B. см. McCuen
 King F. E. 460, 461, 477 (188)
 King H. 485, 490, 525 (56)
 King V. L. 583, 597, 601 (1)
 King W. H. 560, 566 (120)
 Kipping F. S. 592, 603 (97)

- Kirchhoff R. 233, 282 (66); 312, 358 (50)
 Kirk R. E. 72
 Kirkpatrick E. C. 560, 566 (121)
 Kirschbaum G. 552, 565 (83); 583 (2); 592 (98); 601 (2); 603 (98)
 Kiss J. 165, 172 (120), 585, 604 (174)
 Kistiakowsky, G. B. 563, 566 (126)
 Kitamura Y. 576, 580 (107)
 Kitschelt M. 591, 603 (91)
 Kjaer A. 531, 533, 543 (7)
 Klages F. 15, 42 (14)
 Klason P. 165, 172 (118)
 Klenka A. J. 481, 483, 525 (24)
 Kloetzel M. C. 25; 569 (56, 79); 579 (56); 580 (79)
 van Klooster H. S. 464, 475 (129)
 Klose A. A. 467, 476 (146)
 Klyne W. 563, 566 (127)
 Knapp F. 93 (77); 98 (101); 122 (77, 101); 237, 283 (136); 313, 316, 359 (72); 375, 387, 394 (70); 404 (80); 407 (110); 424, 425 (80); 437 (110); 440 (80, 110)
 Knapp T. 407, 440 (112)
 Knecht E. 90, 121 (66), 225 (17); 233 (58); 281 (17), 281 (58)
 Knobloch H. 507, 528 (173)
 Knoevenagel H. E. A. 79, 120 (13); 163, 171 (91)
 Knüsli E. 165, 172 (108)
 Knyrim M. 316, 359 (79)
 Kóbor J. 585, 604 (174)
 Kocwa A. 303, 357 (9); 506 (167); 520 (167, 243); 521 (243); 527 (167); 529 (243)
 Köhler E. 234, 282 (88); 469, 476 (169)
 Kohlrausch K. W. F. 17, 42 (22)
 Kohn 318, 359 (115)
 Kolbe H. 496, 526 (115—117)
 Kölbel H. 540, 542, 544 (59)
 Kollarits M. 540, 544 (61)
 König K. 316, 323, 361, (186); 385, 395 (155); 418, 441 (152)
 König W. 268, 286 (282)
 von Königsfeldt M. L. 452, 474 (42)
 Konishi K. 468, 477 (196)
 Kooyman E. C. 23, 42 (38)
 Korczynski A. 104, 123 (124); 553, 565 (93)
 Koreff R. 289, 300 (12)
 Korn O. 380, 394 (111); 550, 552, 565 (59)
 Kortright F. L. 98, 122 (97)
 Korvezee A. E. 184, 192 (54)
 Kothe R. 159—161, 171 (84); 256 (232); 263, 268, 270, 271 (269); 273, 276 (232); 278, 279, 285 (232, 269); 349, 351 (344); 353 (364); 355, 357 (344); 364 (344, 364); 373, 388, 393 (59); 431, 433, 442 (226)
 Kozlov V. V. см. Козлов В. В.
 Kracker H. 500, 530 (275)
 Kraft F. 167, 168, 172 (126)
 Krannichfeldt W. 31, 43 (62); 457, 475 (86)
 Kraus E. 452, 474 (44); 552, 565 (87)
 Krause H. 500, 530 (267)
 Krebs E. 573, 579 (34)
 Krebs A. 338, 348, 363 (289); 424, 425, 434, 442 (194)
 Kretschman H. 373 (57); 381, 382 (122); 393 (57); 395 (122); 455, 474 (67)
 Kriebel F. 519, 528 (219)
 Krishna Murty см. Murty V. K.
 Krishnamurthy P. V. 319, 321, 360 (147)
 Krohn C. 293, 300 (55); 405, 440 (96)
 Kroll F. 226, 281 (26)
 Krollpfeiffer F. 317, 359 (90)
 Krsek G. 590, 591, 602 (76)
 Kruber O. 224, 228, 280 (10); 483 (39); 485 (58); 486 (62); 525 (39, 58, 62); 569 (6, 49, 64, 75); 570 (6); 571 (92, 95, 6); 575 (49); 578 (6); 579 (49, 64); 580 (75, 92, 95)
 Kubiczek G. 577, 580 (117)
 Kühn C. 599, 604 (160)
 Kühn H. 542, 544 (73); 549, 565 (15)
 Kuhn R. 453, 474 (52), 555, 556, 566 (108)
 Kühnel M. 196, 218 (14)
 Kuhnenn W. 314, 360 (132)
 Kulkarni D. A. 196, 218 (12)
 Kuloor N. R. 229, 281 (34)
 Kurbatow A. 205, 219 (70)
 Kuroda C. 380, 396 (211); 455 (69); 460 (104); 461 (108, 112); 472, 474 (69); 475 (104, 108, 112)
 Kutz W. M. 573, 579 (26)
 Kuyama S. 539, 544 (53)
 Kym O. 241, 283 (162)
 Kyrimis T. 550, 565 (52)
 Laitinen H. A. 41, 44 (101)
 Landback M. 553
 Landsberg L. 105, 123 (133)
 Lanfry M. M. 39
 Lang S. 583, 588, 601 (12)
 Lange E. 290, 300 (26); 595, 603 (124)
 Lange M. 253, 285 (222)
 Langenbeck W. 234, 282 (94); 462, 463, 477 (195)

- Langer M. 252, 284 (216)
 Langguth S. 251, 284 (204)
 Lantz R. 125; 127 (7, 10); 128 (12); 130 (16); 145; 146, 147 (52); 157 (75); 170 (7, 10, 12, 16); 171 (52, 75); 211, 220 (138); 439 (65); 513, 530 (271)
 Lapworth M. 115, 120 (h); 524
 Larson R. 32, 43 (64)
 Latinák J. 247, 287 (332); 330, 364 (381); 411, 443 (275)
 Lauer K. 140, 143, 172 (139)
 Laurent A. 66, 73 (31); 176 (7); 185 (59); 190 (110); 191 (7); 192 (59); 193 (110); 195, 218 (1)
 Lautemann E. 66, 73 (31); 195, 206, 218 (3); 294, 300 (60); 496, 526 (116)
 Lauterbach P. 335, 362 (262); 426, 437, 441 (174); 465, 476 (142)
 Lawson T. A. 289, 299 (10)
 Lawton S. E. 240, 283 (152); 294, 300 (59); 325, 361 (203)
 Leandri G. 332, 362 (249)
 Le Blanc H. 462, 463, 477 (195)
 Lecher H. Z. 509, 530 (277)
 Ledingham A. E. 577, 580 (119)
 Lee J. A. 36, 43 (79)
 Leeds A. R. 176, 191 (9); 454, 474 (53)
 Le Fevre R. J. W. 88, 121 (59)
 Legg N. 233 (73); 234 (81, 83); 282 (73, 81, 83); 312, 358 (53)
 Lei H. —H. 94, 122 (87)
 Leichtlin H. 87, 121 (40)
 Leigh E. 107, 114, 123 (142); 197 (20); 198 (32); 218 (20, 32); 233, 282 (70)
 Lellmann E. 91, 121 (69); 235, 282 (118); 289, 299 (8); 319, 360 (153)
 Leman A. 305 (20); 314 (140); 317, 358 (20); 360 (140); 373 (50, 53); 385 (152); 393 (50, 53); 395 (152)
 Lemberg R. 58, 72 (23)
 Lemmel L. 583, 584 (6, 8); 588 (8); 601 (6, 8)
 Leon F. 590, 602 (86)
 Leonard N. J. 538, 544 (44—46)
 Lepetit R. 45, 72 (1)
 Le Quesne W. J. 13, 42 (9)
 Leroux H. 585 (34, 35); 600 (163, 168); 601 (34, 35); 604 (163, 168)
 Lesch W. 314, 360 (132)
 Leśniański W. 298, 301 (88); 420, 441 (170); 464, 476 (133)
 Lesser R. 297, 301 (79); 317, 359 (101); 401, 439 (49)
 Letsky B. M. 490, 526 (86)
 Leuck G. J. 504, 527 (153)
 Leuckart R. 105, 123 (130); 165, 167, 168, 172 (110)
 Levi G. R. 413, 427, 441 (132)
 Levin E. 92 (73); 93 (74); 122 (73, 74)
 Levinstein I. 356, 364 (373)
 Lévy A. 569, 579 (60)
 Lewis W. H. 547, 552, 564 (15)
 Ley E. 207, 220 (111); 233, 281 (50)
 Lieberman M. D. 367, 392 (15)
 Liebermann 239, 283 (146); 290 (21); 297 (76); 300 (21); 301 (76); 306 (28); 321 (161); 322 (177); 334 (257); 358 (28); 360 (161); 361 (177); 362 (257); 397 (1, 2, 5.); 398 (1, 2); 399 (23, 5); 401 (1); 402 (58, 60, 5); 413, 419 (126); 438 (1, 2, 5, 23); 439 (58, 60); 440 (126); 452, 474 (41)
 Liebig H. G. 398, 438 (17)
 Liebmann A. 309, 358 (34)
 Limpach L. 356, 364 (374)
 Limpricht H. 55, 72 (17)
 Linch F. W. 550, 565 (46)
 Linden G. B. 233, 281 (62)
 Lindsey A. S. 500
 Linholt S. C. 531, 533, 543 (7)
 Linstead R. P. 483 (37); 484 (37, 47); 485—486, 490 (37); 525 (37, 47); 549, 565 (43); 573, 579 (32, 33); 591 (95); 595 (122); 600 (167); 603 (95, 122); 604 (167)
 Littner S. 507, 528 (174)
 Lloyd S. J. 72
 Lock G. 208, 220 (128); 484 (52); 485 (54); 525 (52, 54); 539, 544 (49); 569, 579 (63)
 Lodter W. 479, 524 (12); 531, 543 (1); 583 (14); 584 (18, 19, 21); 601 (14, 18, 19, 21)
 Loeser A. 306, 358, 481, 525 (26); 552, 565 (80)
 Loevenich J. 306, 358, 481, 525 (26); 552, 565 (80)
 Loewe E. 294, 300 (58); 407, 440 (109)
 Loewenhof A. 520, 529 (227)
 Löffler H. 326, 361 (216)
 Lossen F. 550, 551, 565 (49)
 Lothrop W. C. 21, 42 (35)
 Lowry H. H. 32, 43 (65)
 Lubs 524, 563
 Luce E. 314, 360 (139)
 Lucht P. 259, 285 (251); 291 (39); 293, 296 (47); 300 (39, 47); 330, 340, 345, 362 (231)

- Ludwig E. 380, 394 (112); 406, 440 (98)
 Lugg J. W. H. 461 (111); 471 (177); 475, (111); 476 (177)
 Lukowczyk B. 462—463, 477 (195)
 Lumsden J. S. 594, 603 (117)
 Luszczak A. 41, 44 (104)
 Luther H. 575, 579 (47)
 Lynch D. F. J. 156, 171 (72); 432, 443 (231)
 Lyons T. M. 379, 394 (100)
 McBee E. T. 174, 191 (3)
 Macbeth A. K. 461 (110, 111); 471 (177); 475 (110, 111); 476 (177)
 McClugage H. B. 479, 524 (15)
 MacCorquodale D. W. 467, 476 (148)
 McCuen A. B. (урожд. King) 183, 192 (47)
 McDonald D. B. 230, 287 (329)
 Macdonald S. F. 381, 395 (126)
 McGrew F. C. 519, 528 (208)
 McKee R. H. 114, 124 (164)
 MacKee R. W. 467, 476 (149)
 McKie P. V. 198, 218 (25)
 McKusick B. C. 589, 602 (74)
 McLeish N. 20, 42 (30); 208, 220 (127)
 McOmie J. F. 569, 580 (77)
 McQuillen A. 40, 43 (91)
 McRae J. A. 104, 123 (125); 483 (33); 507, 508 (175); 525 (33); 528 (175)
 Madinaveitia A. 370, 393 (29)
 Maffezzoli F. 532, 543 (20)
 Mahadevan A. P. 198 (30); 201 (50); 201, 203, 205, 218 (30); 219 (50)
 Mai J. 99, 122 (104)
 Maier W. 384, 395 (132)
 Maillard A. 597, 604 (140)
 Mair B. J. 572, 578 (13)
 Majewicz T. 521, 529 (252)
 Makar S. M. 482, 530 (269); 537, 539, 544 (78)
 Maki T. 489 (77); 523 (263); 526 (77); 529 (263)
 Makolkin I. A. см. Маколкин И. А.
 Malaviya B. K. 229, 281 (38)
 Malden P. J. 25, 42 (41)
 Maly E. 233, 281 (52)
 Mameli E. 502, 527 (147)
 Mann D. J. 550, 565 (58)
 Manon G. 585, 601 (30)
 Manske R. H. F. 577, 580 (119)
 Manson L. A. 230, 281 (43)
 Marckwald W. 18, 42 (25)
 Margaret H. 562
 Marini—Bettolo G. B. 592, 603 (101)
 Marion L. 507, 508, 528 (175)
 Marisic M. M. 35, 36, 43 (76)
 Marmani G. 446, 473 (10)
 Marschalk C. H. 99, 122 (108), 313 (65, 66); 317 (65); 337, 338 (66); 359 (65, 66); 421, 422, 442 (185); 553, 566 (97)
 Marsden E. 99 (103); 106 (139); 122 (103); 123 (139); 197 (18, 21); 198 (18); 208, 211 (21); 218 (18, 21); 545, 564 (5)
 Marsh J. E. 318, 360 (123)
 Marshall J. R. 597, 604 (147)
 Martin E. L. 374, 382, 387, 393 (65); 455 (70); 462 (117); 474 (70); 475, (117); 556, 557, 566 (109); 575, 579 (50); 593, 603 (113)
 Martinsen H. 66, 73 (32)
 Martius C. A. 95, 122 (88); 322, 361 (176); 405, 440 (94)
 Marvel C. S. 167, 172 (140); 449, 474 (26)
 Marx A. 569, 579 (64)
 Mascarelli L. 561, 566 (125)
 Mascioni B. 380, 394 (115)
 Mason F. A. 112, 123 (153); 313 (67); 338 (281); 359 (67); 363 (281); 399, 404, 439 (72)
 Mathewson W. E. 208, 221 (184)
 Mathiowetz H. 489, 526 (80)
 Matis M. 291, 300 (35)
 Matsui M. 127, 170 (8)
 Matsui T. 54, 72 (16)
 Matsumoto U. 367, 369, 396 (207); 455, 477 (186)
 Matsushita H. 138, 172 (143)
 Matter O. 478, 524 (2)
 Mautner P. 367, 392 (5)
 Mauzelius R. R. 189 (77); 190 (111); 191 (118); 193 (77, 111); 194 (118); 253, 284 (218)
 Mavin C. R. 490, 526 (86)
 Maxwell C. E. 539, 544 (50)
 May S. 183, 192 (39)
 Mayer F. 484, 525 (51); 532—533, 543 (12); 547, 564 (20); 569, 573, 579 (29)
 Maynard 524
 Mayo F. R. 183, 192 (48)
 Meigen W. 229, 233, 281 (39)
 Meijer T. M. 374, 393 (58); 520, 529 (229)
 Meisenheimer J. 114, 124 (169); 236, 283 (123); 450 (35); 453 (50); 474 (35, 50); 520, 529 (238); 554 (100); 556, 562 (115); 566 (100, 115)

- Meldola R. 88, 121 (47); 188, 193 (74); 208, 220 (130, 133); 234 (91, 101, 103, 106, 108); 237—238 (91); 282 (91, 101, 103, 106, 108); 317 (96, 107, 110); 318 (121); 326 (209); 327 (221); 359 (96, 107, 110); 360 (121); 361 (209, 221); 425, 442 (202); 463, 475 (124)
- van Melsen J. A. 486, 525 (63)
- Menon B. K. 303 (10); 317 (95); 357 (10); 359 (95); 520, 529 (240)
- Menon K. N. 531, 543 (4)
- Menon V. T. S. 196, 218 (12)
- Mentzel R. 600, 604 (165)
- Mentzner C. 589, 594, 602 (72)
- Mercanton R. 104, 123 (122); 190, 191 (109); 193 (109)
- Merkel E. 563, 566 (128)
- Merz E. 93 (77); 98 (101); 122 (77, 101); 313, 316, 359 (72); 375, 387, 394 (70); 404, 424—425, 440 (80)
- Merz V. 59, 73 (27); 129, 130, 134 (14); 137; 139, (138), 155, 157 (71); 170 (14); 171 (71); 172 (138); 209, 220 (134); 224, 280 (12); 306 (27); 326 (213); 327 (222); 340 (27); 358 (27); 361 (213, 222); 376 (77, 78); 377 (84); 394 (77, 78, 84); 408, 440 (114); 458, 475 (88); 478 (1); 480 (20); 481 (25); 483 (25); 524 (1); 525 (20, 25); 540, 544 (61)
- Mesrobian R. B. 587, 604 (172)
- Metzler O. 591, 603 (93)
- Metzner H. 367, 392 (11); 591, 528 (214)
- Meyer H. 228, 281 (32); 485, 490, 525 (59); 550, 551, 565 (54)
- Meyer K. H. 112, 123 (153); 303, 357 (2)
- Meyer R. 378, 394 (90)
- Michel O. 397—399, 438 (6); 518, 528 (205)
- Michels M. 93, 122 (77); 317, 359 (105); 424, 442 (192)
- Micklethwait F. M. G. 83, 96, 121 (28); 182, 192 (38); 235, 283 (119); 293, 300 (53)
- Millitzer W. E. 183, 185, 192 (44); 314, 360 (130)
- Miller L. E. 550, 565 (58); 590, 602 (86)
- Miller M. W. 519, 528 (208)
- Miller W. T. 174, 191 (1)
- Mitchell H. V. 111, 123 (150); 324, 361 (197)
- Miyama S. 167, 172 (125)
- Miyashita Y. 472, 476 (179)
- Moesta D. L. 471, 467 (173)
- Möhlau R. 519, 528 (219); 545, 564 (1)
- Möhle W. 446, 473 (5)
- Möller K. 484, 525 (44)
- Mohr E. 596, 603 (112)
- Monacelli W. J. 549, 564 (37)
- Monier—Williams G. W. 532, 543 (21)
- Monnet P. 226, 281 (23); 452, 474 (40)
- Montagne P. J. 541, 544 (62)
- Montonna R. E. 246, 250, 284 (176)
- Moomaw W. A. 318, 360 (122)
- Moore B. P. 506, 520, 521, 527 (163)
- Moore F. W. 478, 524 (6)
- Moore S. 212, 220 (145)
- Mor G. G. 201, 205, 208, 209, 218 (40)
- Morgan G. T. 81 (16); 83 (28); 87 (45); 96 (28); 97 (96); 98 (96, 100); 120 (b, 16); 121 (28, 45); 122 (96, 100); 182, 192 (38); 234 (107); 235 (119); 237 (137); 241 (160); 282 (107); 283 (119, 137, 160); 292 (44); 293 (53); 300 (44, 53); 321 (167); 327 (221); 338 (284); 360 (167); 361 (221); 363 (284); 367 (10); 373 (52); 392 (10); 393 (52); 404, 439 (73)
- Morgeli E. 571, 580 (99)
- Morita J. 248, 265, 284 (185)
- Moro P. 485, 525 (57)
- Morrell S. H. 572, 575, 579 (20)
- Morris P. J. 532, 543 (15)
- Morris R. C. 560, 566 (121)
- Morton A. 479, 524 (13)
- Morton A. A. 491, 526 (95)
- Morton R. A. 583, 586, 601 (5)
- Mosby D. H. 432, 443 (230)
- Mosby W. L. 569 (88); 571 (88, 137); 580 (88); 581 (137)
- Moszew J. 552, 565 (76)
- Mousseron M. 577, 580 (122); 585 (30); 587 (56); 601 (30); 602 (56)
- Mozumdar D. N. 318, 360 (124)
- Mühlhäuser H. 478 (1); 481, 483 (25); 524 (1); 525 (25)
- Mühlhause P. 312 (59, 60); 314 (134, 60); 358 (59, 60); 360 (134)
- Müller A. 317, 359 (90)
- Mueller A. C. 400, 401, 439 (39)
- Müller E. 201, 218 (44)
- Mueller G. P. 589, 602 (74)
- Müller O. 520, 529 (242)
- Müller P. H. 571, 580 (102)
- Müller R. 592, 603 (99)
- Muir G. D. 102, 103 (117, 155); 105 (117); 114 (155, 168); 123 (117, 155); 124 (168); 148, 150—151, 172 (141, 142); 189—191 (80, 126); 193 (80);

- 194 (126); 552 (89); 557, 559 (89, 117); 565 (89); 566 (117)
- Mukherji S. M. 569, 581 (132)
- Mundici C. M. 324, 361 (196)
- Murray A. P. 585, 588, 601 (31)
- Murty V. K. 560, 566 (119)
- Musser R. M. 590, 602 (77)
- Muthana M. S. 571, 581 (136)
- Mylius F. 378, 394 (91); 456 (75); 457 (82); 458 (91); 474 (75); 475 (82, 91)
- Naab H. 595 (129); 599, 600 (157); 603 (129); 604 (157)
- Nagano C. 468, 476 (157)
- Nagano S. 574, 579 (38)
- Nagase Y. 367, 369, 396 (207); 455, 477 (86)
- Nägeli W. 196, 218 (9)
- Nakata N. 182, 192 (31)
- Nametkin S. S. см. Наметкин С. С.
- Neil A. A. 374, 393 (62)
- Neill A. B. 519, 528 (209)
- Nelson J. A. 595, 603 (127)
- Neu R. 312, 356, 364 (375)
- Neubauer L. G. 490, 526 (89)
- Neugebauer L. 577, 580 (117)
- Neumann H. 485, 525 (53)
- Neunhöffer O. 398, 438 (17)
- Nevile R. H. C. 100, 122 (111); 250 (199); 251 (205); 284 (199, 205); 332, 362 (243)
- Newman M. S. 103, 123 (120); 185, 192 (61); 478, 479 (4); 480 (18, 19); 482 (32); 524 (4, 18, 19); 525 (32); 540, 544 (58); 578, 581 (127)
- Newton 191
- Newton H. P. 541, 544 (69)
- Nguyen—Phuoc Du. 577, 580 (122)
- Nicholson D. E. 89, 121 (62)
- Nietzki R. H. 83, 84 (30); 114 (163, 166); 121 (30); 124 (163, 166); 237, 283 (138); 296, 301 (72); 328, 336 (225); 356 (372); 362 (225); 364 (372); 398 (20), 407 (105, 112); 437 (105, 264); 438 (20); 440 (105, 112); 443 (264); 450, 474 (27); 555, 566 (105)
- Nijland L. M. 183, 184, 192 (50)
- Nikuni Z. 521, 529 (256)
- Noack H. 380, 382, 394 (110)
- Noelting E. 11, 42 (6); 197, 218 (19); 226, 281 (23); 452, 474 (40)
- Norman G. M. 95, 122 (89)
- Normann W. 229, 233, 281 (39)
- Norris J. F. 481, 483, 525 (24)
- Northcott J. 88, 121 (59)
- Nozaki H. 569, 579 (61); 583 (16); 584 (29); 585 (16); 601 (16, 29)
- Nunn L. G. jr. 539, 544 (48)
- Nürsten H. E. 491, 526 (91)
- Oberst F. W. 98—99, 122 (98)
- Ochwat P. 370, 379—380 (30); 382 (129); 393 (30); 395 (129); 454, 460, 474 (56)
- Oda R. 40, 43 (94); 179, 181 (23); 183 (43); 192 (23, 43); 545, 564 (6); 585, 601 (32)
- Oddo G. 195, 218 (6); 502, 527 (147)
- Öser 326, 361 (211); 380, 394 (120); 406, 440 (101)
- Oesper R. E. 114, 124 (161)
- Ogata Y. 576, 580 (107, 108)
- Oka H. 38, 43 (88)
- Okawa M. 541, 544 (67)
- Okuda O. 569, 571, 579 (71)
- Olay E. 370, 393 (29)
- Oliverio A. 377, 394 (83)
- Olivier S. C. J. 576 (115); 578 (126); 580 (115); 581 (126)
- Olson C. E. 594, 603 (116)
- Olszewski Z. 521, 529 (250)
- Ono S. 369, 393 (27)
- Onogi S. 178, 192 (15)
- Onufrowicz S. 325, 361 (207)
- Ookawa M. 549, 564 (42)
- Orchin M. 546 (10); 547 (21); 549 (44); 551 (62, 10); 563 (21, 129); 564 (10, 21); 565 (24, 44, 62); 566 (129)
- Oriol A. 252, 284 (216)
- Orndorff W. R. 97 (95); 98 (97); 122 (95, 97)
- Orthmann H. I. 26, 42 (42)
- Orton K. J. P. 86, 121 (38)
- Ossenbeck A. 377, 378, 394 (82); 454, 457, 474 (54)
- Ostermeier H. 535, 543 (39)
- Othmer D. F. 72, 142, 170 (43)
- Otto R. 163, 171 (92)
- Ouçhi G. 320, 360 (155)
- Owen 473 (b)
- Oyama S. 468, 476 (157)
- Paal C. 257, 285 (240)
- Paillard H. 571, 580 (98)
- Palm F. 306, 358 (28)
- Palmaer W. 214, 220 (152)
- Papa D. 590 (83); 591 (83, 90); 592 (83, 90); 602 (83); 603 (90)
- Parham W. E. 181, 186, 194 (128)
- Parke H. C. 478, 524 (5)

- Parnas J. 375, 394 (71); 453, 474 (51)
 Pascual Vila J. 202, 219 (55)
 Pask J. D. 93, 122 (74)
 Passerini M. 519, 528 (207)
 Pastak I. A. 207, 208, 219 (91)
 Pasupati V. 376, 377, 381—383, 394 (81); 455, 474 (65)
 Patai S. 587, 602 (54)
 Patzig E. 236, 283 (123)
 Paul L. 225 (16); 251 (206); 281 (16); 284 (206); 367 (4); 384 (137); 392 (4) 395 (137); 402, 439 (55)
 Pauling L. 14 (11); 15 (11, 13); 17 (21); 25, 41 (a, b); 42 (11, 13, 21)
 Pauson P. L. 506, 520, 521, 527 (163)
 Pavolini T. 468, 476 (156)
 Pearson J. H. 174, 191 (1)
 Pearson J. T. 230, 287 (329, 331)
 Pelcik J. 40, 43 (98)
 Pendleton A. G. 483, 525 (40)
 Penndorf O. 521, 529 (249)
 Perkin A. G. 520, 529 (235)
 Perkins R. P. 504, 527 (153)
 Perna F. 40, 43 (98)
 Peters A. T. 92 (73); 93 (74); 122 (73, 74); 491 (91); 493 (106); 526 (91, 106)
 Peters M. A. 446, 448, 473 (6)
 Petitcolas P. 275 (301); 279, 280 (312); 286 (301, 312); 349 (349); 352 (360); 355 (349, 360); 357 (360); 354 (349, 360); 387, 390, 395 (172)
 Pfister K. 96, 122 (92); 143 171 (50)
 Philipson O. 234, 282 (93)
 Piasecki S. 506, 527 (165)
 Pichat L. 569, 571, 579 (62)
 Pickard R. H. 590, 602 (80, 81)
 Pickering G. B. 481, 525 (29); 543 (28); 572, 575, 579 (20)
 Pickett L. W. 563, 566 (126)
 Piggott H. A. 208, 220 (123)
 Pinck L. A. 196, 218 (13)
 Pirak H. 398, 401, 438 (18)
 Piria R. 195, 218 (2); 226, 246, 250, 281 (24)
 Plancher G. 402, 439 (56)
 Platt J. H. 90, 121 (66)
 Plattner D. A. 569, 579 (54)
 Plimpton R. T. 369, 393 (23)
 Plüss E. 196, 218 (10)
 Plüss W. 571, 580 (98)
 Pocciauti P. 541, 544 (72)
 Polack R. 233, 282 (76)
 Pollak J. 323, 330, 334, 336, 340, 344, 345 (187); 349 (342); 353, 351 (187); 364 (34)
 de Pommereau H. 572, 578 (16)
 Pongratz A. 37, 43 (81); 229, 281 (42)
 Pope W. J. 592, 603 (102)
 Porcher C. 399, 439 (26)
 Postuwka R. 233, 281 (52)
 Powers L. D. 541, 544 (65)
 Prael H. 46, 72 (6)
 Prail P. F. G. 377, 394 (86, 87); 471, 476 (176)
 Prajer L. 188, 194 (129); 374, 396 (208)
 Prell E. 553, 565 (92)
 Prelog V. 591, 603 (93)
 Price C. C. 59, 73 (28); 237, 283 (129); 478 (3); 518 (205); 524 (3); 528 (205); 533, 543 (24); 567 (3); 573 (34); 578, 578 (3); 579 (34)
 Price G. M. 550, 565 (47)
 Price J. R. 461, 475 (110)
 Prochazka J. 38, 43 (82)
 Proost W. C. 600, 604 (176)
 Pummerer R. 553, 565 (92)
 Pursell W. 204, 219 (65)
 Pursglove B. M. 576, 581 (140)
 Pursglove L. A. 576, 581 (140)
 Quilico A. 249, 284 (187)
 Quint F. 314, 359 (77)
 Race E. 371 (41, 43); 381, 382 (43); 393 (41, 43)
 Radcliffe C. B. 540, 544 (55)
 Raiford L. C. 98—99, 122 (98); 404, 440 (86)
 Raison C. G. 518, 528 (204)
 Rajah K. K. 318, 360 (124)
 Rajbenbach L. 587, 602 (54)
 Rao M. N. 229, 281 (34); 511, 528 (183)
 Raschig F. 46, 72 (6)
 Rassack R. C. 531, 543 (10)
 Ratcliffe J. 201, 218 (47); 238 (143); 240 (153); 283 (143, 153)
 Rathgen F. 322, 324, 361 (178); 398, 438 (12)
 Ray F. E. 318, 360 (122)
 Reddelien G. 541, 544 (68)
 Reed R. I. 66, 73 (34)
 Rege A. V. 178, 192 (18)
 Reggel L. 546 (10); 547 (21); 549 (44); 551 (10); 563 (21); 564 (10, 21); 565 (44)
 Regnault H. V. 129, 170 (13)
 Regne F. 252, 284 (216)
 Reiff H. E. 186, 194 (128)
 Rein E. 238, 283 (140)
 Reinhardt O. 296, 297, 301 (81); 402, 412, 418, 421, 439 (50); 450, 474 (28)

- Reissert A. 163, 164, 172 (97); 311, 358 (47); 489, 526 (78)
 Reitzenstein F. 229, 281 (41)
 Remy A. 91, 121 (69); 235, 282 (118); 289, 299 (8); 319, 360 (153)
 Rennert H. 164 (100); 165 (116); 172 (100, 116)
 Reverdin F. 11, 42 (6); 226, 281 (23); 311, 314, 316, 317 (45); 332 (240); 345, 357 (376); 358 (45); 362 (240); 364 (376); 397 (7); 412 (120); 413 (127); 421, 429 (120); 433 (127); 438 (7); 440 (120, 127); 452, 474 (40); 555, 566 (106)
 Reynolds C. A. 139
 Reynolds W. B. 87, 121 (43)
 Rhodes J. E. M. 335 (263, 386); 362 (263); 365 (386)
 Richter C. 126 (6); 144, 146, 147, 149, 153, 154 (51); 170 (6); 171 (51)
 Rieche A. 46, 48, 49, 311; 345; 422; 506 (164); 520 (242); 527 (164); 529 (242); 553; 553, 565 (92)
 Riegel B. 186, 192 (64); 207, 219 (89); 317, 359 (99); 486, 525 (60)
 Riesz E. 233, 282 (76)
 van Rij J. H. 239, 283 (150)
 Rindl M. 201, 206, 208, 218 (42); 326, 361 (210)
 Ritchie W. H. 186, 193 (67)
 Robb W. D. 228, 281 (31)
 Roberts J. C. 460, 461, 477 (188)
 Robertson J. M. 15 (18); 16 (19); 42 (18, 19)
 Robertson P. W. 184, 192 (57)
 Robertson S. 519, 529 (220)
 Robinson R. 288 (7); 291 (37); 299 (7); 300 (37); 370, 358 (35); 375 (69); 393 (35, 69); 404, 440 (83); 519, 528 (211); 533, 543 (31); 594, 603 (120)
 Robson A. C. 40, 43 (91)
 Robson J. H. 233, 281 (60)
 Rodd E. H. 72; 169; 550, 565 (46); 578; 586, 601
 Roe R. 280, 286 (314); 357, 363 (317)
 Rohrbacher A. 584, 601 (17)
 Rohrer C. S. 223, 280 (9)
 Rohrmann W. 402, 439 (57)
 Rolis 233, 281 (60)
 Ronco A. 569, 579 (54)
 Roos H. 379, 380, 394 (103); 457, 458, 475 (83)
 Rosenberg W. 310, 358 (41)
 Rosenheim A. 163, 171 (96)
 Rosenmund K. W. 314, 360 (132)
 Rosenthaler L. 305, 358 (19)
 Ross W. C. J. 592, 603 (109)
 Rössing A. 163, 171 (92)
 Rossiter E. C. 183, 186, 192 (41); 312 (56); 317 (56, 88); 321 (88, 165); 358 (56); 359 (88); 360 (165)
 Rossow A. G. 590, 602 (79)
 Rousset L. 538, 541, 544 (63)
 Roussin Z. 12, 42 (7); 459, 475 (93)
 Roux B. 541—542, 544 (66); 549, 564 (41)
 Roux L. 184, 192 (55); 478, 524 (9); 548, 549 (35); 551 (70); 564 (35); 565 (70)
 Roux M. 183 192 (39)
 Rowe F. M. 92 (73); 93 (74); 115, 120 (e); 122 (73, 74); 233, 234, 282 (86); 371 (41, 43); 381, 382 (43); 393 (41, 43); 592, 603 (105)
 Royer R. 569, 580 (76)
 Royle F. A. 105, 123 (129); 259, 285 (252); 480, 504, 506 (156); 517, 518 (196); 527 (156); 528 (196)
 Rubli H. 234, 282 (89); 504, 527 (154)
 Ruck F. 205—206, 219 (79)
 Rudolph E. A. 569, 579 (68)
 Rüd H. 250, 284 (197); 367, 384, 388, 392 (9); 398, 421, 438 (16)
 Ruelius H. W. 456, 474 (74)
 Ruggli P. 91 (71); 93 (77); 98 (101); 121 (71); 122 (77, 101); 234 (87); 237 (136); 282 (87); 283 (136); 313, 316 (72); 317 (105); 359 (72, 105); 375, 387, 394 (70); 404 (80); 407 (110); 424 (80, 192); 425 (80); 437 (110); 440 (80, 110); 442 (192)
 Ruhemann S. 548, 564 (32)
 Ruijter de Wildt M. J. C. 249, 257, 284 (186)
 Rule H. G. 204 (65); 205 (74); 219 (64, 74); 293, 300 (52); 506, 528 (171)
 Rumpf P. 184, 192 (58)
 Rupe H. 104, 123 (126); 531 (6); 532 (14); 543 (6, 14)
 Ruppertsberg J. 165, 172 (115)
 Russig F. 369, 393 (24); 402, 439 (62); — 501, 519, 527 (131)
 Ruthruff R. F. 38, 43 (89)
 Ruzicka L. 486 (63); 491 (90); 525 (63); 526 (90); 569 (68, 78, 80, 81, 84); 571 (78, 99, 102); 579 (68); 580 (78, 80, 81, 84, 99, 102)
 Rydon H. N. 375, 393 (69); 404, 440 (83)
 Saame E. 176, 191 (8)
 Sabatier P. 585, 601 (33)

- Sachanen A. N. 551, 565 (65)
 Sachs F. 222, 229, 280 (2); 288 (1);
 290, 291 (27); 292 (43); 299 (1);
 300 (27, 43); 399, 401, 404, 439 (27)
 Sah P. P. T. 468, 476 (161, 162); 533
 (25, 26, 30); 540 (25); 543 (25, 26,
 30); 555, 566 (106); 573, 579 (30, 36)
 Sakellarios E. 550, 565 (52)
 Sakurada G. 127, 170 (8)
 Salem A. Y. 482, 530 (269); 536 (42);
 537 (78); 539 (54, 78); 544 (42, 54,
 78)
 Salkind см. Залкинд Ю. С.
 Sampey J. R. 183, 192 (47); 374, 387,
 393 (63)
 Sand J. 584, 601 (28)
 Sander L. 257, 287 (341)
 Sanders F. G. 569, 579 (55)
 Sandhu S. S. 571, 581 (133)
 Sandin R. B. 20, 42 (29); 234, 282 (95)
 Sandmeyer 101 (113); 104 (123); 106
 (136); 122 (113); 123 (123, 136)
 Sängewald R. 182 (28, 36); 186 (28);
 192 (28, 36)
 Sannié C. 201, 221 (180); 289, 301 (104);
 319, 364 (380); 368, 396 (210); 398,
 443 (270)
 Sano K. 552, 565 (73)
 Satyanarayana 560, 566 (119)
 Saunders C. R. 239, 283 (145)
 Saunders K. H. 75 (a); 81 (19); 88 (55);
 90 (67); 93 (74); 96 (90); 102 (115);
 105 (135); 107 (141, a); 109 (141, 146);
 120 (a, 19); 121 (55, 67); 122 (74,
 90); 123 (115, 135, 141, 146)
 Sauthoff H. 520, 529 (242)
 Scalera M. 509, 530 (277)
 Scanlan J. T. 153, 171 (68)
 Schaal B. 253, 284 (220)
 Schade W. 486, 525 (62); 569, 575,
 579 (49)
 Schaeffer L. 303 (57); 307 (30); 327
 (57); 339 (294); 358 (30, 57); 363
 (294); 502, 527 (145)
 Scharwin см. Шарвин В. В.
 Schedler J. A. 105, 123 (129); 259,
 285 (252); 480, 504, 506, 527 (156)
 Scheffer A. E. C. 184, 192 (54)
 Scheid K. 204 (67); 208 (121); 219 (67);
 220 (121); 243, 284 (170)
 Schenk O. 208, 210, 213, 219 (101);
 233, 281 (63); 311, 316—317, 358
 (46)
 Schertel A. 164, 172 (106)
 Schieber G. 234, 282 (111)
 Schieffelin W. J. 288, 290, 299 (6)
- Schiemann G. 103, 123 (121); 175 (5,
 6); 176 (6); 189 (76); 191 (5, 6);
 193 (76); 207, 220 (111, 112); 233,
 281 (50, 51); 316, 359 (78)
 Schiffrer R. 547, 564 (20); 569, 573,
 579 (29)
 Schildknecht H. 30
 Schilling K. 404, 439 (70)
 Schimmelschmidt K. 312, 313, 316—
 318 (63); 317 (102); 358 (63); 359
 (102)
 Schimmer L. 521, 529 (251, 252)
 Schinz H. 569 (84); 571 (94, 102);
 580 (84, 94, 102)
 Schläpfer P. 41, 44 (100)
 Schlee H. 588
 Schlein L. 367, 392 (6)
 Schlenk W. 584, 601 (26)
 Schlenker E. 167, 172 (129)
 Schlösser P. 550, 565 (57)
 Schmid F. 157 (73); 161 (89); 171 (73,
 89)
 Schmid H. 76, 123 (157); 374, 393 (58);
 451, 453, 474 (36); 520, 529 (229)
 Schmid J. 397, 438 (8); 519, 520, 529
 (223)
 Schmidle C. J. 250, 254, 284 (202);
 349, 364 (350)
 Schmidt C. 87, 121 (39)
 Schmidt E. 253, 284 (220)
 Schmidt J. 325, 361 (199); 384, 395
 (132)
 Schmidt M. 51, 72 (11); 380, 394 (107);
 412 (266); 418 (149); 421 (183); 441
 (149); 442 (183); 443 (266); 460,
 475 (102)
 Schmidt O. 316, 317, 359 (86)
 Schmiedel M. 88, 89, 114, 121 (58)
 Schmitt R. 303, 306, 357 (7); 496 (119,
 120); 502 (120); 527 (119, 120)
 Schneider A. 595, 603 (130)
 Schneider F. 332, 362 (241)
 Schneider O. 39, 43 (85)
 Schneider R. 484, 525 (52); 569, 579 (63)
 Schnorrenberg W. 595, 603 (128)
 Schönberg A. 542, 544 (74)
 Schönherr R. 167—168, 172 (126)
 Schoental R. 39, 43 (86)
 Schoepfle C. S. 550—552, 565 (48)
 Scholl R. 188, 193 (75); 234, 282 (109,
 110); 318, 360 (120); 485, 525 (53);
 541, 544 (71)
 Scholtis K. 37, 43 (81)
 Scholtz T. 575, 579 (48)
 Schoutissen H. A. J. 77, 120 (8); 293,
 300 (54)

- Schramm G. 318, 360 (129); 404, 440
 (78)
 Schraube C. 87, 121 (39)
 Schraufstätter E. 507, 528 (173)
 Schreiber K. C. 319, 320, 364 (378)
 Schriever K. 462, 475 (115)
 Schriner 564
 Schroeter G. 233, 238, 281 (64); 290,
 291, 300 (25); 552, 565 (82); 585,
 586, 590—593, 597, 601 (36)
 Schuetz R. D. 597, 604 (145)
 Schuloff R. 233, 282 (76)
 Schulte H. 507, 528 (172)
 Schultz G. 169; 215, 221 (164); 253,
 260, 284 (219); 323 (188); 336 (268);
 361 (188); 362 (268); 376, 394 (67)
 Schulze H. 289, 297, 300 (14); 303, 306
 (1); 331 (238); 345 (238); 357 (1);
 362 (238); 398, 412, 419, 438 (11)
 Schulze O. W. 88, 121 (56)
 Schumann M. 76, 120 (5)
 Schurman J. V. 234, 286 (326)
 Schütz F. 165, 172 (117); 177, 182, 191
 (11)
 Schwalbe C. G. 166, 172 (121); 307;
 358 (32)
 Schwarz K. L. K. 40, 43 (92)
 Schwarze W. 367, 392 (8)
 Schwechten E. 312, 316, 358 (52)
 Schwenk E. 578, 581 (127); 590 (83)
 591 (83, 90); 592 (83); 602 (83)
 603 (90)
 Scrocco E. 446, 473 (10)
 Sears K. 455, 474 (63)
 Seaton E. M. 41, 44 (109)
 Sebrell 473 (b)
 Seemann J. 197, 218 (24); 234, 282
 (96); 317, 359 (98)
 Seer C. 188, 193 (75); 234, 282 (110);
 541, 544 (71)
 Segal W. 379, 394 (98); 456, 475 (80)
 Seger E. 141, 170 (38)
 Seguin L. 305, 358 (21)
 Seiberth M. 588, 602 (65)
 Seidel C. F. 569, 580 (84)
 Seidel F. 500, 530 (267)
 Seidel P. 399, 412, 438 (24); 464,
 476 (131)
 Seitz F. 597, 604 (144)
 Seligman A. M. 186, 193 (66); 234,
 282 (92); 404, 439 (71)
 Semper A. 370, 393 (34)
 Sen B. K. 448, 473 (25)
 Sen R. N. 448, 473 (25)
 Senderens J. B. 585, 601 (33)
- Seshadri T. R. 472, 477 (192); 560,
 566 (119)
 Sethna S. 367, 392 (1)
 Seyde F. 416, 441 (141)
 Seyer W. F. 597 (148); 598 (150); 604
 (148, 150)
 Seyewitz A. 250, 284 (198); 464,
 475 (128)
 Seymour D. 233, 281 (62)
 Shafer H. M. 573, 579 (34)
 Shah K. H. 400, 439 (37)
 Shah R. C. 576, 580 (105)
 Shah S. V. 178, 192 (18)
 Sharvin V. V. см. Шарвин В. В.
 Shawky M. 179, 192 (22); 207, 209 (88);
 210 (183), 219 (88); 221 (183)
 Sherman J. 14, 15, 42 (12)
 Sherwood L. R. 540, 544 (55); 546,
 564 (9)
 Sherwood P. W. 35, 36, 43 (77)
 Shimada Y. 431, 442 (228)
 Shimizu M. 320, 360 (155)
 Shingu H. 138, 172 (143)
 Shishido K. 569, 579 (61); 583 (16);
 584 (29); 585 (16); 601 (16, 29)
 Shoemith J. B. 234, 282 (89); 504,
 527 (154); 531, 543 (3)
 Shoji H. 569, 581 (134)
 Short W. F. 317, 359 (91); 485 (55);
 519 (213); 525 (55); 528 (213); 540
 544 (55); 569 (65); 572 (19); 579
 (19, 65)
 Shreve R. N. 115, 120 (1); 574, 581
 (128)
 Sidgwick N. V. 82 (22); 109 (149);
 120 (22); 123 (149)
 Sieglitz A. 484, 525 (51); 532, 533,
 543 (12)
 Siegmund W. 448, 473 (24)
 Siemons J. L. 576, 580 (106)
 Sierbin 137, 142, 170 (28)
 Sigillo G. 317, 321, 325, 360 (163)
 Sihlbom L. 210, 221, (186); 241, 242,
 254, 287 (338)
 Silbermann H. 93, 122 (77, 78); 313,
 317, 359 (73); 375, 393 (68); 424,
 442 (191)
 Silberstern L. 375 (67); 378 (96); 381,
 382 (67); 388, 391 (181); 393 (67);
 394 (96); 396 (181); 407, 440 (102);
 456, 460, 474 (77)
 Silverman M. 198—199, 215, 221 (178);
 Simonetta M. 320, 364 (379)
 Simonsen J. L. 531, 543 (4)
 Sindall R. W. 190, 191, 193 (112)

- Singer L. 163, 171 (96)
 Singh S. 569, 581 (132)
 Sisley P. 399, 439 (26)
 Sixma F. L. J. 183, 184 (50, 52); 183 (53); 186 (52); 192 (50, 52, 53)
 Skita A. 402, 439 (57)
 Skrowaczewska Z. 252, 287 (335)
 Slinger F. H. 208, 220 (123)
 Sloof G. 32, 43 (67)
 Smiles S. 164 (99, 104, 105); 165 (105); 172 (99, 104, 105); 191 (114, 120); 193 (114); 194 (120); 324, 361 (195); 559, 566 (118)
 Smith A. J. 314, 360 (137)
 Smith E. A. 598, 604 (151)
 Smith E. W. 226, 241, 281 (21)
 Smith F. 174, 191 (2)
 Smith F. H. 560, 566 (123)
 Smith H. 585, 588, 601 (31)
 Smith J. C. 481, 525 (29); 533, 543 (28); 569 (58, 72, 131); 572, 575 (20); 579 (20, 58); 580 (72); 581 (131)
 Smith P. A. S. 222, 280 (5)
 Smith T. F. 40, 43 (96)
 Smith W., 547 (14); 550 (53); 551, 552 (60); 551 (64); 564 (14); 565 (53, 60, 64)
 Smith W. J. jr. 201, 218 (43)
 Snow C. C. 90, 121 (65)
 Snyder H. R. 201, 218 (48); 593, 603 (114)
 Soffer M. D. 377, 381, 394 (89); 594, 603 (120)
 Soliman G. 367, 392 (14)
 Sollmann R. 523, 529 (262)
 Sollmann T. 27, 42 (46)
 Somiya T. 41, 44 (105)
 Sommelet M. 531, 543 (11)
 Sonnenburg E. F. 305, 358 (17)
 Sorge G. 545, 564 (4)
 Southwick P. L. 576, 581 (140)
 Sova J. 414, 441 (137)
 Sowa H. 599, 600, 604 (161)
 Späth E. 569, 589 (86)
 Spence R. 186, 188, 192 (62); 317 (97); 318 (118); 359 (97); 360 (118); 553, 555, 565 (94)
 Spencer G. 424, 442 (193)
 Spencer J. F. 550, 565 (47)
 Sponagel R. 195—197, 206, 218 (5); 226, 281 (22)
 Spring F. S. 547, 564 (24)
 Spruit C. J. R. 369, 393 (21)
 Sprung J. 17, 42 (23); 246, 284 (175); 591, 603 (92)
 Ssachanen см. Sachanen
 Staedel W. 206, 219 (82); 327, 361 (220)
 Stanley W. M. 556, 566 (113)
 Stansfield R. 546, 564 (9)
 Stäuble G. 182 (35); 186 (69); 192 (35); 193 (69); 233 (72); 234 (98); 282 (72, 98); 311, 312, 317, 318, 358 (44)
 Staudinger H. 167, 172 (129)
 Steel J. K. 114, 124 (165)
 Steele C. C. 233, 282 (67)
 Steiger R. E. 213, 220 (147)
 Stein R. 571, 580 (100)
 Stein W. H. 212, 220 (145)
 Steiner G. 326, 360 (217); 408, 440 (116)
 Steinicke 549, 564 (38)
 Steinkopf W. 196, 218 (14)
 Stenhouse J. 321, 360 (160); 367, 392 (3); 401, 402, 439 (52); 448, 473 (19)
 Stephen H. 232, 281 (47)
 Stephens H. N. 317, 359 (112)
 Stephens J. A. 294, 300 (57)
 Stern K. 234, 282 (97); 481, 483, 525 (30)
 Sternbach L. 540, 544 (60)
 Stetzuro Z. 186, 193 (68)
 Sticke! F. 422, 442 (186)
 Stix W. 46 (4); 47—49, 72 (4); 404, 440 (87)
 Stockar W. 459, 475 (98)
 Stohmann A. 49 (7); 51 (9); 72 (7, 9)
 Stoik 520, 529 (233)
 Stokstad E. L. R. 465, 476 (144)
 Stolyhwo T. 506, 527 (165)
 Stork G. 589, 591, 602 (75)
 Straus F. 367, 392 (5); 583 (3, 6, 8); 584 (17, 6, 8); 588 (8); 601 (3, 6, 8, 17)
 Strauss F. B. 569, 581 (131)
 Streatfeild F. W. 88, 121 (47); 208, 220 (130); 234 (91, 103); 237, 238 (91); 282 (91, 103); 317, 359 (96)
 Streeck H. 492, 526 (99)
 Streiff A. J. 572, 578 (13)
 Streuli M. 292, 300 (45)
 Stromberg H. 317, 359 (91); 519, 528 (213)
 Stursa F. 569, 580 (77)
 Subbaraju G. 468, 476 (162)
 Sugahara M. 248, 265, 284 (185)
 Sukh 569, 579 (69)
 Sukhtankar D. R. 233, 281 (61)
 Sunthakar S. V. 502, 505, 518, 520, 527 (144)
 Sureau R. F. M. 280, 286 (314); 357, 363 (317)
 Süs O. 418, 441 (153)

- Süsemihl W. 588, 602 (67)
 Suszko J. 150, 164, 171 (61)
 Suter C. M. 72; 168 (135); 169, 172
 Süvern C. 163, 172 (98); 213, 220 (151); 334, 362 (258)
 Suyver J. F. 183 (49, 50, 52); 184 (52, 50); 186 (52); 192 (49, 50, 52)
 Suzuki T. 77, 120 (8)
 Swartzentruber P. 181, 186, 194 (128)
 Swechten E. 233, 282 (78); 316, 359 (82)
 Sweet L. A. 293, 300 (48)
 Swiss J. 478, 524 (7)
 Syme A. C. 293, 300 (54); 405, 440 (90)
 Syrkin см. Сыркин Я. К.
 Szymanski S. 240, 283 (151); 291, 300 (36); 322, 361 (170); 405, 440 (91)
 Taboury F. 165 (111); 167 (127); 172 (111, 127)
 Tadah 511, 528 (183)
 Tajima Y. A. 198—199, 215, 221 (178)
 Takahashi T. 431, 442 (228)
 Takamatsu T. 547, 564 (14)
 Talbot W. F. 404, 440 (86)
 Talen H. W. 241, 283 (158)
 van Tamelen E. E. 600, 604 (176)
 Tamm W. 165, 172 (109)
 Tamura K. 183, 192 (43)
 Tamura T. 539, 544 (53)
 Tanabe M. 520, 529 (236)
 Tanaka M. 318, 360 (119)
 Tanakadate I. 541, 544 (67)
 Tanner E. M. 573, 579 (25)
 Tarbell D. S. 18, 42 (27)
 Tatlow J. C. 174, 191 (2)
 Täuber E. 392, 396 (175); 416, 441 (143); 465, 476 (135)
 Taussig R. 297, 301 (86); 327, 330, 334, 344, 345, 362 (223); 463, 465, 475 (120)
 Taylor F. M. 424, 442 (193)
 Tchou F.—K. 567, 578 (1)
 Teichner H. 465, 476 (139)
 Tepper W. 92, 122 (73)
 Tetaz A. R. 504, 527 (158); 532, 543 (15)
 Theilhacker W. 520, 529 (238)
 Thelin I. N. 167
 Thiele J. 377, 394 (85)
 Thomas R. J. 142, 170 (45)
 Thomas S. L. S. 573, 579 (32)
 Thomson R. H. 371 (43); 378 (209); 379 (100, 102); 381, 382, 393 (43); 394 (100, 102); 396 (209); 457 (81, 84); 458 (92, 84); 459 (190); 475 (81, 84, 92); 477 (190)
 Thorpe 72; 120; 169; 524; 564
 Thorpe J. F. 289 (18, 19); 290 (23); 300 (18, 19, 23)
 Thurber F. H. 560, 566 (120)
 Tijmstra S. 496, 527 (121)
 Tilak B. D. 189, 193 (88); 400, 439 (37)
 Tilden W. A. 317, 318 (114); 318 (116); 359 (114); 360 (116)
 Tilitschew M. D. (Tilicheev) 551, 565 (65)
 Tishler M. 369, 393 (25)
 Tischenko см. Тищенко Л. В.
 Tobler R. 522, 529 (257)
 Tokura J. 572, 578 (11)
 Tollens B. 369, 393 (20)
 Tomioka I. 421, 442 (182)
 Travagli G. 368, 392 (18)
 Troeger J. 163, 171 (92)
 Truce 594, 608 (116)
 Tsatsas G. 599, 604 (159)
 Tsutsumi S. 228, 287 (339)
 Tucholski T. 553, 565 (93)
 Tucker S. H. 569, 579 (57)
 Turcan J. 233, 234, 282 (85)
 Turnbull A. 590, 602 (88)
 Turner 89, 121 (62)
 Turner E. 550, 565 (51)
 Turner G. 107 (142); 89, 121 (62); 107, 114, 123 (142); 197, 218 (20)
 Turner H. S. 99, 122 (102); 197 (22, 23); 198 (32, 33); 201 (45); 203 (33, 45); 204 (23, 68); 205 (71, 72); 208 (23, 68); 209 (23, 68, 22); 210 (68); 211 (22, 72); 218 (20, 22, 23, 32, 33, 45); 219 (68, 71, 72); 233 (70); 235 (115); 237—238 (134); 239 (149); 241, 242 (156); 282 (70, 115); 283 240 (134); (134, 149, 156); 317, 320, 326, 359 (94)
 Turner J. 197
 Turner R. B. 597, 604 (138)
 Turows—Pollak M. B. 597 (143); 598 (149); 604 (143, 149)
 Überreiter K. 26, 42 (42)
 Ueno S. 77, 120 (8)
 Uhlmann A. 237, 283 (139); 290 (31); 296 (71); 297, 300 (31); 31 (71); 370, 384, 385, 393 (37); 399 (30); 418, 420 (154); 421, 439 (30); 441 (154)
 Ullmann F. 71; 207, 208 (90); 208—210 (103); 219 (90); 220 (103); 241 (157); 242 (165); 283 (157, 165); 291, 300 (42); 323, 324, 326, 361

(190); 469, 476 (166); 523, 529 (262); 550 (55); 552 (81); 565 (55, 81)
 Ulrich J. C. 298, 299, 301 (87); 353, 354, 356, 364 (361); 384, 390, 391, 395 (140); 433, 436, 443 (238)
 Underwood H. W. jr. 40, 43 (95)
 Urban C. 289, 300 (16)
 Vakil K. H. 229 (37); 245, 254, 255 (174); 281 (37); 284 (174)
 Valeur A. 450, 474 (33)
 van der Kam cm. Kam E. I.
 Vander Werf C. A. 549, 564 (40)
 Van Loon E. J. 547, 564 (19)
 Vannotti F. 338, 348, 363 (289); 424, 425, 434, 442 (194)
 Varma P. S. 196, 218 (12); 318 (124); 319, 321 (147); 360 (124, 147)
 Vavon G. 572, 579 (21)
 Vecchiotti L. 31, 43 (59)
 Vankataraman K. 108 (143); 120 (a); 123 (143); 251; 400, 439 (37) 254; 563
 Verkade P. E. 239, 283 (150)
 Vermeylen G. 257, 285 (235)
 Vertalier S. 201, 221 (180); 289, 301 (104); 319, 364 (380); 368, 396 (210); 398, 443 (270)
 Veselý V. 201 (39); 203 (59); 204 (39); 207, 208 (91, 93); 209, (93); 218 (39); 219 (59, 91, 93); 236 (121); 238 (121, 140); 239—240 (121); 283 (121, 140); 293, 300 (48); 319, 320 (154); 322 (173); 325 (208); 360 (154); 361 (173, 208); 467, 476 (150); 569, 580 (73)
 Vetter H. 30
 Viaud P. 234, 282 (82); 317, 359 (87)
 Vieille 77, 120 (9)
 Vieth P. 483, 525 (34)
 Vig O. P. 569 (132); 571 (133); 581 (132, 133)
 Vignau M. 576, 580 (106)
 Vignon L. 77, 120 (10)
 Viktorov P. P. 90, 121 (66)
 Villiger V. 569, 580 (83)
 Vincent C. 541—542, 544 (66); 549, 564 (41)
 Vining D. C. 373, 393 (52)
 Vinkler E. 165, 172 (120)
 Vogel A. I. 141, 170 (41)
 Vogt G. 228, 281 (32)
 Vojtech V. 325, 361 (208)
 Vollmann H. 492, 526 (99)
 Volz O. 314, 359 (75)
 Voong S.—T. 237, 283 (129); 533, 543 (24)

Vorozhtros N. N. см. Ворожцов Н. Н.
 Voss D. 551, 565 (69)
 Waclek A. 326, 361 (216)
 Wächter G. 575, 579 (47)
 Wacker L. 203 (58); 219 (58)
 Wagner—Jauregg T. 545, 564 (7)
 Wahl A. 257, 285 (235); 479, 481, 524 (11)
 Wahl H. 102, 123 (118); 181, 192 (27); 207 (94); 208 (94, 119); 219 (94); 220 (119); 481, 525 (31)
 Wahl R. 254, 260, 266, 285 (226); 291, 300 (38); 372, 385 (47, 150); 393 (47); 395 (150); 400, 419, 428 (38); 439 (38, 65)
 Wain R. 186, 193 (67)
 Wakae M. 468, 477 (196)
 Walder F. 416, 441 (143)
 Waldmann H. 233, 281 (52); 484 (42); 489 (80); 525 (42); 526 (80)
 Walker E. W. 548, 564 (30)
 Walker G. N. 520, 529 (234)
 Walker J. 98, 122 (99); 202 (52); 208—210 (96); 219 (52, 96); 235 (117); 236, 237 (125); 282 (117); 283 (125)
 Walker R. D. 597, 604 (148)
 Wallach O. 325, 361 (198)
 Wallenfels K. 446 (5); 454 (55); 473 (57); 473 (5); 474 (55, 57)
 Wallingford V. H. 369, 393 (28); 519, 521, 528 (216)
 Walsh B. M. 576, 581 (140)
 Walsh W. L. 40, 43 (95)
 Walter R. 563, 566 (126)
 Warburton W. K. 569, 580 (77)
 Ward E. R. 69, 73 (38); 196 (176); 197 (34); 198 (27, 29—31); 199 (176, 34); 200 (34, 38, 50, 181); 201 (30, 41); 203 (41, 30, 181); 204 (41, 181, 62); 205 (181, 30, 41, 75, 80); 206 (80, 81, 34); 208 (27, 38, 81, 104, 110); 209 (38, 81, 104, 110); 210 (104); 211 (110); 212 (139); 218 (27, 29—31, 34, 38, 41); 219 (50, 62, 75, 80, 81); 220 (104, 110, 139); 221 (176, 181); 233—234 (74); 236 (320); 237 (133); 238 (324, 144); 239 (320); 240 (321, 154, 133); 241, 242 (320); 243 (169, 171); 282 (74); 283 (133, 144, 154, 169); 284 (171); 286 (320, 321, 324); 318, 322, 360 (145); 488, 526 (73)
 Warren F. L. 317, 359 (104); 486, 525 (61)

Waser E. 592, 603 (103)
 Waters W. A. 22, 42 (37); 187, 193 (72); 545 (3); 550 (56); 564 (3); 565 (56)
 Watt E. 248, 284 (182)
 Watter 404, 439 (70)
 Wawzonek S. 41, 44 (101)
 Way Y. M. 312, 358 (51)
 Webb F. J. 499, 527 (128)
 Weber A. 376, 394 (80)
 Wegscheider R. 492, 526 (98)
 Weichardt O. 382, 395 (128)
 Weil H. 465, 476 (139); 535, 543 (39, 40)
 Weinberg A. 342, 351, 363 (306); 463, 475 (126)
 Weisbrod K. 201, 218 (44)
 Weiss J. M. 29, 42 (48)
 Weiss R. 546, 564 (8, 12)
 Weissberger A. 182 (28, 33, 36); 186 (28); 192 (28, 33, 36); 367, 392 (8); 485, 525 (58)
 Weissenbach P. 138, 139, 170 (33); 253, 284 (221)
 Weissgerber R. 569 (6, 74); 570, 571, 578 (6); 580 (74)
 Weith W. 59, 73 (27); 129, 130, 134 (14); 137; 170 (14); 209, 220 (134); 224, 280 (12); 327, 361 (222); 376, 394 (78); 480, 525 (20)
 Weitzenböck R. 188, 193 (75); 234, 282 (110); 552, 565 (78)
 Weizmann C. 370, 393 (35)
 Weizmann M. 547, 564 (22)
 Wendler N. L. 369, 393 (25)
 Wenz A. 584, 601 (27)
 Wepster B. M. 239, 283 (150)
 Wessely F. 587, 598, 602 (53)
 West 531, 543 (1)
 West R. W. 367, 392 (14)
 Weygand F. 458 (89); 460 (106); 475 (89, 106); 500, 530 (275); 531, 543 (5); 551, 565 (63)
 Whalley M. 569, 579 (57)
 Wheeler A. S. 370, 371 (39); 378 (94); 379 (101, 105); 380 (108); 393 (39); 394 (94, 101, 105, 108); 456, 457, 474 (76)
 Whelan 563
 Wheland G. W. 14, 15 (11); 20 (28); 22 (36); 42 (11, 28, 36)
 White A. H. 32, 43 (65)
 White A. M. 588, 602 (66)
 White J. G. 16, 42 (19)
 Whitehurst J. S. 83, 121 (24, 29); 188, 194 (125); 204 (61); 208 (81); 206, 209 (81, 83); 219 (61, 81, 83); 234 (104); 237 (135); 282 (104); 283 (135); 290 (29); 291 (32, 34); 292 (29, 34); 294 (34); 300 (29, 32, 34)
 Whitman B. 591, 592, 603 (90)
 Whitmore F. C. 480 (21); 504 (153); 525 (21); 527 (153)
 Whitmore W. F. 247, 284 (178)
 Wibaut J. P. 20, 42 (31); 177 (13); 183 (49—53); 184 (50—52); 186 (52); 192 (13, 49—53)
 Wichelhaus H. 71, 325, 361 (198); 469, 476 (164)
 Widman O. 189 (99); 193 (99, 101); 208, 220 (117); 233, 282 (79)
 Wiegand C. 563, 566 (128)
 Wiegand P. 380, 394 (114); 399, 438 (25)
 Wilkinson D. G. 490, 526 (88); 547, 564 (23); 569 (87); 571 (93); 580 (87, 93)
 Will W. 206, 219 (84); 294, 300 (61); 327, 361 (218); 460, 475 (101)
 Willard J. R. 590, 602 (86)
 Willgerodt C. 550, 565 (57); 575, 579 (48)
 Williams J. F. A. 574, 579 (39)
 Williams I. W. 533, 543 (31)
 Williamson R. 587, 602 (59)
 Williamson S. 190, 194 (123); 210, 212, 219 (100)
 Wilson F. J. 293, 300 (54); 405, 440 (90)
 Wilson J. G. 532, 543 (15, 19)
 Wilson R. D. 293, 301 (105); 376, 396 (205)
 Willstätter R. 375 (71); 378 (94); 394 (71, 94); 453 (51); 456, 457 (76); 474 (51, 76); 506, 527 (168); 583 (1); 597 (1, 144); 601 (1); 604 (144)
 Windaus A. 293, 300 (50); 404, 440 (82)
 Winkelmüller W. 103, 123 (121); 175, 176 (6); 189 (76); 191 (6); 193 (76); 207, 220 (112); 233, 281 (51)
 Winstein S. 233, 281 (60, 62)
 Winter E. 377, 394 (85)
 Winther A. 100, 122 (111); 250 (199); 251 (205); 284 (199, 205); 332, 362 (243)
 Winzor F. L. 461 (110, 111); 471 (177); 472 (180); 475 (110, 111); 476 (177, 180)
 Wise P. H. 103, 123 (120); 572, 578 (17)
 Wislencus W. 521, 529 (249); 577, 580 (118)
 Wistar R. 109, 123 (148)
 Wit J. 576 (115); 578 (126); 580 (115); 581 (126)

- Withrow J. R. 404, 405, 440 (77)
 Witt O. N. 69, 73 (37); 225 (15); 241 (159); 250, 253, (200); 280 (15); 283 (159); 284 (200); 296 (65); 297—299 (85); 301 (65, 85); 323 (183); 332 (241); 361 (183); 362 (241); 384 (136); 388 (136, 174); 395 (136); 396 (174); 402 (61); 418 (150); 425, 427, 434, 435, 439 (61); 441 (150); 462 (114); 463, 475 (114, 122); 552, 565 (86)
 Witte K. 114, 124 (169); 450, 474 (35); 554, 566 (100)
 Wittstaedt H. 234, 282 (111)
 Wodolski S. 548, 564 (33)
 Woidich K. 546, 564 (8)
 Wolf G. 404, 439 (71)
 Wolf H. C. 30, 44 (113)
 Wolf L. 500, 530 (267)
 Wolfe W. C. 102, 123 (118)
 Wolff H. 404, 407, 440 (84)
 Wolovsky R. 114, 124 (160)
 Wolltham H. 584, 601 (27)
 Wood H. 319, 360 (150)
 Woodcock D. 205 (77); 208, 211 (185); 219 (77); 221 (185); 233 (75, 337); 234 (337); 282 (75); 287 (337); 312 (62); 313 (62, 384); 314 (62); 315 (384); 316, 317 (62, 384); 322 (172); 358 (62); 361 (172); 365 (384)
 Woodward A. E. 587, 604 (172)
 Woodward H. E. 81 (21); 108 (144); 120 (c, 21); 123 (144)
 Woolfolk E. D. 549, 565 (44)
 Wordie J. D. 210, 220 (105); 233, 282 (68)
 Wörfel 586, 595, 604 (177)
 Wrench E. 587, 602 (59)
 Wright E. V. 485, 490, 525 (56)
 Wroblewsky E. 97, 122 (94)
 Wunenberger R. 177, 191 (12)
 Wurtz H. 53, 72 (15)
 Wyman F. W. 201, 218 (48)
 Wynne W. P. 64, 73 (30); 100, 122 (110); 126 (5); 148, 150 (58); 154 (69, 58); 159 (58, 83); 160, 161 (58); 170 (5); 171 (58, 69, 83); 182 (34); 189 (107, 78, 79, 83, 93); 190 (78, 93, 34, 97, 102, 104, 105, 107); 191 (119); 192 (34); 193 (78, 79, 83, 93, 97, 102, 104, 105, 107); 194 (119); 196; 199; 205, 206 (73); 208 (115); 210 (102); 215 (164); 216 (165, 166); 219 (73); 220 (102, 115); 221 (164—166); 261 (264); 263—264 (268); 266 (278, 268); 268 (268, 286); 271 (292); 285 (264, 268); 286 (278, 286, 292); 293, 294, 300 (46); 316 (84); 336 (272); 339 (292); 352 (359); 359 (84); 362 (272); 363 (292); 364 (359); 370 (33); 375 (75); 393 (33); 394 (75)
 Wystrach V. P. 18, 42 (27)
 Yagi K. 489 (83), 516 (193); 526 (83); 528 (193)
 Yamaguchi K. 569, 581 (134)
 Yamamoto E. 77, 78, 120 (11)
 Yamamoto H. 228, 287 (339)
 Yip C. W., 598, 604 (150)
 Yokotsaka T. 587, 602 (60)
 Young L. 230, 281 (43)
 Yui K.—H. 555, 566 (106)
 Yung F. 567, 578 (1)
 Yura S. 54, 72 (16); 542, 544 (76); 585, 601 (32)
 Zahm H. V. 540, 544 (58)
 Zahn K. 207, 221 (182); 370, 379, 380, 393 (30); 454, 460, 474 (56)
 von Zakrzewski S. 83, 120 (23); 292, 300 (44); 374, 387, 393 (60); 403, 427, 439 (67)
 Zanetti G. 31, 43 (59)
 Zaugg H. E. 591, 603 (92)
 Zehnftner R. 83, 84, 121 (30)
 Zelinsky N. D. см. Зелинский Н. Д.
 Zenk W. 546, 548, 564 (11)
 Ziegler K. 584, 601 (27)
 Zimmermann A. 93 (77); 98 (101); 122 (77, 101); 313 (71, 72); 316 (72); 359 (71, 72); 375 (70); 384, 386 (144); 387 (70); 389 (144); 394 (70); 395 (144); 404 (80); 407 (110); 424, 425 (80); 437 (110); 440 (80, 110)
 Zinberg S. 289, 291, 300 (13); 373, 386, 393 (49); 401, 405, 439 (40); 519, 528 (218)
 Zincke T. 164 (101); 165 (115, 117); 166 (101); 172 (101, 115, 117); 312 (55, 61); 316, 317 (55, 61, 80); 317 (85); 322, 324 (178); 358 (55, 61); 359 (80, 85); 361 (178); 377, 378 (82); 380 (107, 110, 114); 382 (110); 394 (82, 107, 110, 114); 398 (12, 15); 399 (25); 402 (54); 438 (12, 15, 25); 439 (54); 448 (22); 454, 457 (54); 458 (90); 460 (102); 469 (165); 473 (22); 474 (54); 475 (90, 102); 476 (165); 547, 564 (17)
 Zinin N. см. Зинин Н.
 Zlatkis A. 598, 604 (151, 152)
 Zollinger H. 120 (k); 520, 529 (246)
 Zuber H. 207, 221 (82)
 Zuckmayer F. 520, 529 (245)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агаталин (1,2,5-Триметилнафталин) 568
 Азидонафталины 96
 Азиды 96
 Азониные красители («Нафтолы») 512—516
 Азокрасители 74, 115—119
 из аминафтаолов 119
 из нафталиминов 118
 из нафтолов 116, 117
 номенклатура 115, 116
 полупродукты 116—119
 Азонафталины 114
 Азосоединения 74, 108
 Азосоставляющие 110
 Азуриновая кислота (Окси-Л-кислота, 1-Нафтол-5-сульфокислота) 333
 Азурол (1,5-Диоксинафталин) 370
 Алая кислота (Карбонил-И-кислота, 6,6'-Уреил-бис-1-нафтол-3-сульфокислота) 415
 Алголь алый В 489
 Ализарин черный С 459
 Алканин 472
 Алкидаминафталины 51
 Алкилнафталины 567—578
 Алый GR II 344
 Альфа-черный (Нафтазарин) 459
 Аминоазосоединения 83
 I-Аминоантрахинон 470
 N-Аминобензонл-Аш-кислота 432
 N-Аминобензонл-И-кислота 415
 N-м'-Аминобензонл-м-аминобензонл-И-кислота 415
 Амино-Г-кислота (7-Аминафталин-1,3-дисульфокислота) 264
 Аминодиоксинафталинсульфокислоты 391—392
 Аминодиоксинафталины 380—381
 Амино-Е-кислота (8-Аминафталин-1,6-дисульфокислота) 269
 Амино-И-кислота (6-Аминафталин-1,3-дисульфокислота) 263
 4-Амино-2-метил-1-нафтол см. Витамин К₅ 468
 4-Амино-3-метил-1-нафтол см. Витамин К₅ 469
 1-Аминафталин-2,7-дисульфокислота (1-нафталин-2,7-дисульфокислота) 272
 2-Аминафталин-1,5-дисульфокислота (2-Нафталин-1,5-дисульфокислота) 266
 2-Аминафталин-1,6-дисульфокислота (2-Нафталин-1,6-дисульфокислота) 268
 2-Аминафталин-1,7-дисульфокислота (2-Нафталин-1,7-дисульфокислота) 270
 3-Аминафталин-1,5-дисульфокислота (Ц-кислота) 266
 3-Аминафталин-1,6-дисульфокислота (2-Нафталин-4,7-дисульфокислота) 268
 3-Аминафталин-2,6-дисульфокислота (2-Нафталин-3,7-дисульфокислота) 271
 3-Аминафталин-2,7-дисульфокислота (Амино-Р-кислота) 272
 4-Аминафталин-1,3-дисульфокислота (1-Нафталин-2,4-дисульфокислота) 262
 4-Аминафталин-1,5-дисульфокислота 267
 4-Аминафталин-1,6-дисульфокислота (Кислота Даля III) 268
 4-Аминафталин-1,7-дисульфокислота (Кислота Даля II) 270
 4-Аминафталин-2,6-дисульфокислота (1-Нафталин-3,7-дисульфокислота) 271
 4-Аминафталин-2,7-дисульфокислота (1-Нафталин-3,6-дисульфокислота) 273
 5-Аминафталин-1,3-дисульфокислота (1-Нафталин-5,7-дисульфокислота) 262
 5-Аминафталин-1,4-дисульфокислота (1-Нафталин-5,8-дисульфокислота) 266

- 5-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота (1-Нафтиламин-2,5-дисульфокислота) 269
- 5-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота (1-Нафтиламин-3,5-дисульфокислота) 271
- 6-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота (Амино-И-кислота) 263
- 7-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота (Амино-Г-кислота) 264
- 8-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота (Е-Кислота, Амино-Е-кислота) 269
- 8-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота (1-Нафтиламин-2,8-дисульфокислота) 271
- 8-Аминонафталин-1-сульфинная кислота 164
- 1-Аминонафталин-2-сульфокислота (о-Нафтиновая кислота) 257
- 2-Аминонафталин-1-сульфокислота (Тобнакс-кислота) 249
- 3-Аминонафталин-1-сульфокислота 250
- 4-Аминонафталин-1-сульфокислота (Нафтиновая кислота) 250
- 4-Аминонафталин-2-сульфокислота (1-Нафтиламин-3-сульфокислота) 258
- 5-Аминонафталин-1-сульфокислота (Кислота Лорана, Пурпуриновая кислота) 253
- 5-Аминонафталин-2-сульфокислота (1,6-Кислота Клеве) 259
- 6-Аминонафталин-1-сульфокислота (Кислота Даля) 254
- 6-Аминонафталин-2-сульфокислота (Кислота Брённера) 260
- 7-Аминонафталин-1-сульфокислота (Кислота Даля I, Баденская кислота) 255
- 7-Аминонафталин-2-сульфокислота (Амино-Ф-кислота) 261
- 8-Аминонафталин-1-сульфокислота (Пери-кислота, Кислота Шелл-кофа) 256
- 8-Аминонафталин-2-сульфокислота (1,7-кислота Клеве) 262
- 2-Аминонафталин-1,3,6,7-тетрасульфокислота (2-Нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислота) 279
- Аминонафталин-1,3,6,8-тетрасульфокислота (2-Нафтиламин-1,3,6,8-тетрасульфокислота)
- 8-Аминонафталин-1,3,5,6-тетрасульфокислота (1-Нафтиламин-3,4,6,8-тетрасульфокислота) 279
- 8-Аминонафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислота (1-Нафтиламин-2,4,6,8-тетрасульфокислота) 279
- 1-Амино-2-нафталинтиол 166
- 2-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (2-Нафтиламин-1,3,6-трисульфокислота) 275
- 2-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (2-Нафтиламин-1,3,7-трисульфокислота) 278
- 4-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота (1-Нафтиламин-2,4,8-трисульфокислота) 273
- 4-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (1-Нафтиламин-2,4,7-трисульфокислота) 275
- 4-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (1-Нафтиламин-2,4,6-трисульфокислота) 278
- 5-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (1-Нафтиламин-2,5,7-трисульфокислота) 276
- 5-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (1-Нафтиламин-3,5,7-трисульфокислота) 278
- 6-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота (2-Нафтиламин-1,5,7-трисульфокислота) 274
- 6-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота (2-Нафтиламин-3,5,7-трисульфокислота) 278
- 7-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота (2-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота) 274
- 7-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (2-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота) 276
- 7-Аминонафталин-2,3,6-трисульфокислота (2-Нафтиламин-3,6,7-трисульфокислота) 279
- 8-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота (1-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота) 275
- 8-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота (Кислота Коха, Т-кислота) 277
- Аминонафтольные кислоты 522 сл.
- 5-Амино-1-нафтол (Пурпурол) 399 сл.
- 7-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (РР-кислота, 2Р-кислота) 430
- 8-Амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота (К-кислота) 429

- 8-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (Аш-кислота) 431 сл.
- 8-Амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота (2С-кислота, Чикаго-кислота) 433
- Аминонафтолдисульфокислоты 427—435
- α-нафтола производные 428—433
- β-нафтола производные 434—435
- 5-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (М-кислота) 413
- 6-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (И-кислота) 413
- 7-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота (Гамма-кислота, γ-Кислота) 416
- 8-Амино-1-нафтол-5-сульфокислота (С-кислота) 420
- Аминонафтолсульфокислоты 408—427
- α-нафтола 412—421
- β-нафтола 61, 81, 421—427
- идентификация 411
- получение 408—410
- свойства 410
- Аминонафтолтрисульфокислоты 435—436
- Аминонафтолы 81, 113, 397—438
- диазотирование 81
- диаминонафтолы 405—407
- для азокрасителей 119
- моноаминонафтолы 397—405
- α-нафтола производные 397—401
- β-нафтола производные 401—405
- сочетание 113
- триаминонафтолы 407—408
- 5-Амино-1,4-нафтохинон 470
- Амино-Р-кислота (3-Аминонафталин-2,7-дисульфокислота) 272
- 1-Аминотетралин (ас-Тетрагидро-α-нафтиламин, 1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтиламин) 591
- 2-Аминотетралин (ас-Тетрагидро-β-нафтиламин, 1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтиламин) 592
- 5-Аминотетралин (ас-Тетрагидро-α-нафтиламин, 5, 6, 7, 8-Тетрагидро-1-нафтиламин) 592
- 6-Аминотетралин (ар-Тетрагидро-β-нафтиламин, 5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтиламин) 593
- 2'-м-Аминофенил-6-оксинафто-(α,β)-имидазол-8-сульфокислота 416
- 2'-м-Аминофенил-6-оксинафто-(β,α)-тиазол-8-сульфокислота 415
- Амино-Ф-кислота (7-Аминонафталин-2-сульфокислота) 261
- Амфи-нафтохинон (2,6-Нафтохинон) 453
- N-п-Анизил-И-кислота 415
- Анилид-3-окиси-2-нафтойной кислоты (Нафтол AS) 512
- Антантрон 557
- β-Ариламинонафталины 51
- Арилнафталины 106, 545—550
- Арндта-Эйстерта, реакция 576
- Армстронга и Винна, правило См. Правило Армстронга и Винна
- Аутол красный РЛП 79
- Аценафтен 487, 493
- Аценафтенон 487
- Аценафтенхинон 487
- Аценафтилен 487
- 4-Ацетиламинонафталин-1-сульфинная кислота 164
- 5-Ацетиламинонафталин-1-сульфинная кислота 164
- N-Ацетил-Аш-кислота 432
- N-Ацетил-Гамма-кислота 417
- N-Ацетил-И-кислота 414
- N-Ацетил-К-кислота 429
- α-Ацетилнафталин (α-Ацетонафтон, α-Нафтилметилкетон) 538
- β-Ацетилнафталин (β-Ацетонафтон, β-Нафтилметилкетон) 539, 540
- α-Ацетонафтон (α-Ацетилнафталин, α-Нафтилметилкетон) 538
- β-Ацетонафтон (β-Ацетилнафталин, β-Нафтилметилкетон) 539, 540
- Ацелирование нафталина 535
- Аш-кислота (8-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота) 57, 113, 431 сл.
- Баденская кислота (7-Аминонафталин-1-сульфокислота, Кислота Даля I) 255
- Бекмана перегруппировка 233
- Бензидиновая перегруппировка 555
- Бензилнафталины 548 сл.
- N-Бензоил-Аш-кислота 432
- N-Бензоил-К-кислота 429
- α-Бензоилнафталин (α-Нафтилфенилкетон) 540
- β-Бензоилнафталин (β-Нафтилфенилкетон) 542
- 3,4-Бензотрополон 323
- 5,6-Бензохиноксалин 289
- Брённера кислота (6-Аминонафталин-2-сульфокислота) 260
- Брентолы 95

Бромидантантрон (Индантрон алый RM 557
 Бромирование нафталина 183
 1-Бромнафталин-2-сульфиновая кислота 164
 Бромнафталинсульфокислоты 102, 190
 Бромнафталины 103, 185—187
 дибромпроизводные 186
 монобромпроизводные 185 сл.
 полибромпроизводные 187
 Бромнафтиламины 103, 234
 Бромнафтолы 314—315, 317
 Бромнитронафталины 208
 1-Бром-4-фторнафталин 103
 Бухерера реакция 45—53
 — механизм 46—49
 — применение 50, 376, 404
 — условия 51 сл.
 Вильгердта реакция 578
 Винна и Армстронга правило см.
 Правило Армстронга и Винна
 Витамин K₁ (2-Метил-3-фитил-1,4-нафтохинон) 466
 Витамин K₂ (3-Дифарнезил-2-метил-1,4-нафтохинон) 467
 Витамин K₃ (Менадион, 2-Метил-1,4-нафтохинон) 467
 Витамин K₄ (2-Метил-1,4-диацетокси-нафталин) 468
 Витамин K₅ (4-Амино-2-метил-1-нафтол) 468
 Витамин K₆ (2-Метил-1,4-нафтилендиамин) 468
 Витамин K₇ (4-Амино-3-метил-1-нафтол) 469
 Восстановление
 диазосоединений 94, 107
 нафталина 582 сл.
 нитросоединений 222, 223
 Галоваксы 177
 Галондирование
 нафталина 174—188
 нафтолов 310—318
 Галонднафталинсульфокислоты 188—191
 Галонднафталины 174—191
 бромпроизводные 183 сл.
 нодпроизводные 187 сл.
 фторпроизводные 174 сл.
 хлорпроизводные 176 сл.
 Галонднафтиламины 232—234
 получение 233
 токсичность 232

Галонднафтолы 310—318
 бромпроизводные 314—315, 317
 нодпроизводные 318
 получение 316—318
 свойства 316—318
 фторпроизводные 316
 хлорпроизводные 310—314, 316
 Галонднитронафталины 206—211
 Гамма-кислота (γ-Кислота, 7-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота) 50, 113, 416 сл.
 производные 417 сл.
 сочетание 113
 Гаттермана реакция 163
 Гексагидронафталины 595
 Гексалины 595
 1,1',6,6',7,7'-Гексаокси-5,5'-динзопропил-3,3'-диметил-2,2'-динафтил-8,8'-диальдегид (Госсипол) 560
 1,2,3,4,5,8-Гексаоксинафталин 380
 Гидронафталины 582—601
 гексагидропроизводные 595 сл.
 декагидропроизводные 596—600
 дигидропроизводные 583
 октагидропроизводные 595 сл.
 тетрагидропроизводные 585—595
 α-Гидроюглон см. 1,4,5-Триоксинафталин 378, 456
 β-Гидроюглон см. 5-Окси-1,4-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин 457
 Г-кислота см. 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота 352
 Госсипол 545, 559, 560
 Гумектол 369

Дала кислоты 254, 255, 268, 270
 кислота (6-Аминонафталин-1-сульфокислота) 254
 I-кислота (7-Аминонафталин-1-сульфокислота) 255
 II-кислота (4-Аминонафталин-1,7-дисульфокислота) 270
 III-кислота (4-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота) 268
 Дейтеронафталин 40
 Дек (Декалин) 582
 Декагидронафталины (Декалины) 582, 596—600
 Декагидронафтиламины (Декалиламины) 599
 Декагидронафтолы (Декалолы) 598
 Декалиламины (Декагидронафтиламины) 599

Декалины (Декагидронафталины) 582, 596, 598
 Декалолы (Декагидронафтолы) 598
 Декалоны (Октагидронафталины) 600
 Диазоаминосоединения (Триазены) 94
 Диазариласульфонаты 92
 Диазо-1,2,4-кислота 93
 Диазоксиды 75, 82, 87
 1-Диазо-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислота 424
 Диазония соли 85, 91
 Диазопербромиды 89
 Диазосоединения 74—113
 история открытия 75
 нитрование 93
 получение 85—93
 реакции 93—113
 — восстановления 94, 107
 — замещения 96—105
 — на водород 97
 — на галоиды 101
 — на гидроксил 100
 — на нитрогруппу 105
 — на сульфогруппу 105
 — на цианогруппу 104
 — окисления 94
 — сочетания 107—113
 стойкие 90
 строение 85
 устойчивость 90
 Диазосоставляющие 110
 Диазосульфونات 88
 Диазотаты 85, 86
 Диазотирование 75 сл.
 аминоазосоединений 83
 аминонафтолов 81
 механизм 75
 нафтиламинов 79
 нафтиламинокарбоновых кислот 79
 нафтиламинсульфокислот 79
 нафтилендиаминов 83
 нитронафтиламинов 80
 техника 77
 хлорнафтиламинов 80
 Диазоцианиды 75, 88
 Диазоэфиры 87
 Диамант черный П Фау 111
 1,1'-Диамино-2,2'-динафтил (Динафтилин) 555
 2,2'-Диамино-1,1'-динафтил 554, 562
 4,4'-Диамино-1,1'-динафтил (Нафтидин) 555
 Диаминодиоксинафталины 382
 Диаминонафтолдисульфокислоты 438

Диаминонафтолсульфокислоты 436, 437
 Диаминонафтолы 405—407
 6,7,6',7'-Дибензотиониндо 540
 Дибензофеназин 229
 Дибромантантрон (Кубовый оранжевый КХ) 557
 Дибромнафталины 186
 Дигидронафтазарин (5,8-Диоксидигидро-1,4-нафтохинон) 380
 3,4-Дигидро-1-(2Н)-нафталин(α-Гетралон) 593
 3,4-Дигидро-2-(1Н)-нафталин(β-Гетралон) 594
 Дигидронафталины 583, 584
 Диноднафталины 188
 Ди-И-кислота (6,6'-1'-амино-6-ис-1-нафтол-3-сульфокислота) 415
 Дильса-Альдера реакция 25, 452
 Диметилнафталины 568
 1,2'-Динафтил 562
 1,1'-Динафтиламин 228
 1,2'-Динафтиламин 231
 1,1'-Динафтил-2,2'-дикарбоновая кислота 555, 562
 1,1'-Динафтил-8,8'-дикарбоновая кислота 106, 556, 562
 2,2'-Динафтил-3,3'-дикарбоновая кислота 557
 1,1'-Динафтил-2,2'-дисульфокислота 559
 1,1'-Динафтил-8,8'-дисульфокислота 559
 2,2'-Динафтил-1,1'-дисульфокислота 559
 1,1'-Динафтил-2,8,2',8'-дихинон 373
 1,2'-Динафтилен-2,1'-оксид [Динафто-(1,2' : 2,3 : 1'',2'' : 4,5)-фуран] 303
 Динафтилин(1,1'-Диамино-2,2'-динафтил) 555
 1,1'-Динафтил-8-карбоновая кислота 562
 1,2'-Динафтил-8-карбоновая кислота 562
 Динафтилсульфиды 167, 168
 Динафтилсульфоны 169
 1,3-Ди-(α-нафтил)-триазен 95
 Динафтилы 106, 550—553, 560
 1,1'-Динафтол-2 (2,2'-Диокси-1,1'-динафтил) 553
 2,2'-Динафтол-1 (1,1'-Диокси-2,2'-динафтил) 554
 4,4'-Динафтол-1(4,4'-Диокси-1,1'-динафтил) 553, 554

Динафто-(1',2' : 2,3 : 1'',2'' : 4,5)-фуран (1,2'-Динафтилен-2,1'-оксид) 303

4,6-Динитро-2,1-диазоксид 75

Динитронафталиндисульфокислоты 216 сл.

Динитронафталинсульфокислоты 214

Динитронафталины 199—205

Динитронафтиламины 81, 241—243

2,4-Динитро-1-нафтол-7-сульфокислота (Флавиановая кислота, Нафтол желтый S) 335

Динитронафтолы 322—325

5,8-Диокси-2,3-дигидро-1,4-нафтохинон (Дигидронафтазарин) 380

1,1'-Диокси-2,2'-динафтил (2,2'-Динафтол-1) 554

2,2'-Диокси-1,1'-динафтил (1,1'-Динафтол-2) 553

4,4'-Диокси-1,1'-динафтил (4,4'-Динафтол-1) 553

Диоксидинафтилсульфиды 168

1,2-Диоксинафталин (β-Нафтогидрохинон) 367

1,3-Диоксинафталин (Нафторезорцин) 367

1,4-Диоксинафталин (α-Нафтогидрохинон) 369

1,5-Диоксинафталин (Азурол) 370

Диоксинафталиндисульфокислоты 388—390

Диоксинафталинсульфокислоты 383—387

1,3-Диоксинафталин-2,4,6-трисульфокислота 390

Диоксинафталины 116, 366—377

Диоксинафтойные кислоты 519

2,3-Диокси-1,4-нафтохинон (Изоафтазарин) 457

2,5-Диокси-1,4-нафтохинон (2-Оксиюглон) 458

2,6-Диокси-1,4-нафтохинон 458

2,7-Диокси-1,4-нафтохинон 458

2,8-Диокси-1,4-нафтохинон 458

5,6-Диокси-1,2-нафтохинон 457

5,6-Диокси-1,4-нафтохинон (о-Нафтазарин) 458

5,8-Диокси-1,4-нафтохинон (Нафтазарин) 459

6,7-Диокси-1,4-нафтохинон 460

Дисульфокислоты нафталина 148—157

3-Дифарнезил-2-метил-1,4-нафтохинон (Витамин K₂) 467

Дифторнафталины 176

Дихлорантантрон (Кубовый оранжевый ЖХ, Индантрен ярко-оранжевый GK) 557

2,5-Дихлор-N-бензол-K-кислота 430

Дихлорнафталины 181, 182

2,3-Дихлор-1,4-нафтохинон 178, 469

Дицианнафталины 484—490

Дрозерон 471

Дуннион 472

Е-амино-Кислота (Е-Кислота) 269

Зандмейера реакция 101—107, 174

И-амино-Кислота 263

Изоафтазарин (2,3-Диоксид-1,4-нафтохинон) 457

Изотетралин 588

Изоюглон (Лаусон, 2-Оксид-1,4-нафтохинон) 455

И-кислота (6-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота) 413 сл.

амино- 263

N-м-карбоксифенил- 415

карбонил- 415

получение 57, 413 сл.

производные 414

сочетание 113

1,7-Клеве-кислота 262

6,6'-Имино-бис-1-нафтол-3-сульфокислота (Ди-И-кислота) 415

Индантрен алый GG (Кубовый алый 2Ж) 495

Индантрен алый R 489

Индантрен алый RM (Бромиодантап-трон) 557

Индантрен бордо RR (Кубовый бордо) 495

Индантрен желтый 6GD (Кубовый желтый 3Х) 444, 470

Индантрен коричневый для печати В 495

Индантрен коричневый для печати 5R 495

Индантрен красный GG (Каледон красный 2G) 489

Индантрен синий Р для печати 312

Индантрен ярко-оранжевый GK (кубовый оранжевый ЖХ, Дихлорантантрон) 557

Индантрен ярко-оранжевый GR (Кубовый ярко-оранжевый) Ж 495

Индантрен ярко-оранжевый RK (Кубовый оранжевый КХ, Дибромантантрон) 557

1-Иоднафталин-2-сульфиновая кислота 164

Иоднафталинсульфокислоты 104, 191

Иоднафталины 187, 188

диодпроизводные 188

моноидпроизводные 187, 188

Иоднафтиламины 234

Иоднафтолы 318

Иоднитронафталины 209

о-Карбоксиналлокоричная кислота 32

N-м-Карбокси-п-оксифенилсульфонил-N-метил-И-кислота 415

N-п-Карбоксифенил-Гамма-кислота 418

N-м-Карбоксифенил-И-кислота 415

Карбонил-И-кислота (Алая кислота) см. 6,6'-Уреил-бис-1-нафтол-3-сульфокислота 415

1-Кето-1,2,3,4-тетрогидронафталин (α-Тетралон) 593

2-Кето-1,2,3,4-тетрогидронафталин (β-Тетралон) 594

Кислота

азуриновая 333

алая 415

амино-Г- 264

амино-Е- 269

амино-И- 263

амино-Р- 272

амино-Ф- 261

Армстронга 150

Аш- 431 сл.

Баденская 255

Брённера 260

Г- 352, 417

Г-амино- 264

γ- 50, 113

Даля 254

Даля I 255

Даля II 270

Даля III 268

ди-И- 415

Е-амино- 269

ε- 269

И- 57, 113, 413

И-амино- 263

И-карбонил- 415

1,7-Клеве- 262

К- 57, 113, 429

карбонил-1,7- 415

Клеве-И- 262

Клеве-1,6- 259

Коха- 277

кроцеиновая 343

Л-оксид- 333

Кислота

Лорана 253

М- 413

N-Метил-И- 52

нафталевая 486

нафтиновая 250

о-нафтиновая 257

Невиля-Винтера 331

оксид-Л- 333

оксид-Тобиас 336

пери- 256

пурпуриновая 253

Р- 349

2Р- (РР) 430

С- 420

С- 433

Т- 277

Тобиас- 249

Тобиас-оксид 336

толил-пери 257

Ф- 342

фенил-пери 257

флавиановая 335

хромотроповые 354, 389

Ц- 266

Чикаго- 113, 433

Шеллкофа 256

Шеффера 339

Кислотный зеленый Ж 157

Клеве-1,6-кислота (5-Аминонафталин-2-сульфокислота) 259

Клеве-1,7-кислота (8-Аминонафталин-2-сульфокислота) 262

Кляйзена перегруппировка 18

Кольбе-Шмитта реакция 496—503

— механизм 496 сл.

— применение 501 сл.

— условия 503

Коха кислота (Т-кислота, 8-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота) 277

Кристал-понсо 6R 464

Кроцеиновая кислота (2-Нафтол-8-сульфокислота) 343

Кубовый алый 2Ж (Индантрен алый GG) 495

Кубовый бордо (Индантрен бордо RR) 495

Кубовый желтый 3Х 470

Кубовый оранжевый КХ (Индантрен ярко-оранжевый RK, дибромантантрон) 557

Кубовый темно-синий 489

Кубовый ярко-оранжевый (Индантрен ярко-оранжевый GR) 495

- Лапахол 471
 Лаусон (Изоюглон, 2-окси-1,4-нафтохинон) 455
 Лейкарта реакция 164
 Лейконзонафтазарин (1,2,3,4-Тетраоксинафталин) 378
 Лейконафтазарин (1,4,5,8-Тетраоксинафталин) 379
 Ломатиол (δ-Оксилапахол) 471
 Лорана-кислота (Пурпуриновая кислота, 5-Аминонафталин-1-сульфокислота, 1-Нафтиламин-5-сульфокислота) 253
 Менадиол (2-Метил-1,4-диоксинафталин) 468
 Менадион (Витамин К₂, 2-Метил-1,4-нафтахинон) 467
 6-Меркапто-2-нафтол 166
 N-Метил-Гамма-кислота 418
 2-Метил-1,4-диацетоксинафталин (Витамин К₄) 468
 2-Метил-1,4-диоксинафталин (Менадиол) 468
 N-Метил-И-кислота 52, 414
 Метилнафталины 566—574
 α- 567, 568, 572, 573
 β- 568, 573, 574
 ди- 568
 нитрование 71
 тетра- 570
 три- 568
 N-Метил-α-нафтиламин 228
 2-Метил-1,4-нафтилендиамин (Витамин К₆) 468
 2-Метил-1,4-нафтохинон (Витамин К₃ Менадион) 467
 2-Метил-3-фитил-1,4-нафтохинон Витамин К₁) 456
 β-Метоксинафталин (Неролин) 309
 М-кислота (5-Амино-1-нафтол-3-сульфокислота) 413
 Мононитронафталины 196—199
 Моносulfокислоты нафталина 138—144
 Монохлормононитронафталины 209—211
 Нафтазарин (5,8-Диокси-1,4-нафтохинон) 459
 o-Нафтазарин (5,6-Диокси-1,4-нафтохинон) 458
 Нафталевая кислота (Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота) 486
 Нафталевый ангидрид 488
 Нафталины 489
 Нафталин 11—41
 алкилирование 567
 аминирование 222
 анализ 40, 41
 ароматический характер 15
 ацилирование 535
 бромирование 183 сл.
 валентные углы 15
 волновая функция 14
 восстановление 582 сл.
 в природе 28
 галондирование 174—188
 двойные связи 22
 дейтерированный 24, 40
 дисulfирование 144—157
 длины связей 16, 23
 идентификация 40
 иодирование 187 сл.
 моносulfирование 129—144
 -- в α-положение 134
 -- в β-положение 134
 нитрование 65, 69, 195—206
 озонлиз 20, 39
 окисление 31—39
 -- в кипящем слое 37
 -- жидкофазное 33, 38
 -- каталитическое 33—37
 полисulfирование 157—161
 «предельные структуры» 14
 применение 30
 производные 12, 45—71
 -- изомерия 13
 -- номенклатура 12
 производство 29—30
 реакции 24, 25, 31, 39, 45—71
 строение 11, 13—26
 сulfирование 59, 63, 126—169
 токсичность 27
 физические свойства 26
 формулы 13 сл.
 фторирование 174 сл.
 хлорирование 176 сл.
 энергия сопряжения 15
 1,8-Нафталин-бис-диазоний борфторид 91
 Нафталин-1-диазо-2-оксид-4-сульфокислота 82, 93, 423, 424
 Нафталиндиаминтрисulfокислоты 299
 Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота (Нафталевая кислота) 486
 Нафталиндикарбоновые кислоты 483—491
 Нафталиндисulfокислоты 148—157
 1,5-Нафталиндитиол 167
 1,6-Нафталиндитиол 167

- 2,6-Нафталиндитиол 167
 Нафталиндикарбоновые кислоты 478—524
 дикарбоновые 483—491
 монокрбоновые 478—483
 тетракарбоновые 491 сл.
 трикарбоновые 490 сл.
 α-Нафталинсульфаминовая кислота 248
 β-Нафталинсульфаминовая кислота 249
 Нафталинсульфиновые кислоты 162—164
 α- 163
 β- 163
 1,4- 164
 Нафталин-α-сульфокислота (Нафталин-1-сульфокислота) 139—141
 очистка 140
 получение 139
 производные 141
 производство 140
 свойства 140
 соли 139, 140
 Нафталин-β-сульфокислота (Нафталин-2-сульфокислота) 141—144
 анализ 143
 получение 141
 применение 144
 производство 142
 свойства 143
 соли 139, 144
 Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновые кислоты 491—495
 Нафталин-1,2,3,4-тетрахлорид (1,2,3,4-Тетрахлортетралин) 176
 Нафталинтиолы 164—167
 Нафталинтрикарбоновые кислоты 490 сл.
 Нафтальдегиды 531—534
 Нафталоцианины 478
 α-Нафтамид 480
 Нафтидин (4,4'-Диамино-1,1'-динафтил) 555
 α-Нафтиламин 224 сл.
 получение 225
 свойства 224
 сulfирование 245
 токсичность 226
 β-Нафтиламин 228 сл.
 получение 228
 производные 230
 сulfирование 245
 токсичность 230
 1-Нафтиламин-2,4-дисulfокислота (4-Аминонафталин-1,3-дисulfокислота) 262
 1-Нафтиламин-2,5-дисulfокислота (5-Аминонафталин-1,6-дисulfокислота) 269
 1-Нафтиламин-2,7-дисulfокислота (1-Аминонафталин-2,7-дисulfокислота) 272
 1-Нафтиламин-2,8-дисulfокислота (8-Аминонафталин-1,7-дисulfокислота) 271
 1-Нафтиламин-3,5-дисulfокислота (5-Аминонафталин-1,7-дисulfокислота) 271
 1-Нафтиламин-3,6-дисulfокислота (4-Аминонафталин-2,7-дисulfокислота) 273
 1-Нафтиламин-3,7-дисulfокислота (4-Аминонафталин-2,6-дисulfокислота) 271
 1-Нафтиламин-3,8-дисulfокислота (ε-Кислота, Амино-Е-кислота, 8-Аминонафталин-1,6-дисulfокислота) 269
 1-Нафтиламин-4,6-дисulfокислота (Кислота Даля II, 4-Аминонафталин-1,7-дисulfокислота) 270
 1-Нафтиламин-4,7-дисulfокислота (Кислота Даля III, 4-Аминонафталин-1,6-дисulfокислота) 268
 1-Нафтиламин-4,8-дисulfокислота (4-Аминонафталин-1,5-дисulfокислота) 267
 1-Нафтиламин-5,7-дисulfокислота (5-Аминонафталин-1,3-дисulfокислота) 262
 1-Нафтиламин-5,8-дисulfокислота (5-Аминонафталин-1,4-дисulfокислота) 266
 2-Нафтиламин-1,5-дисulfокислота (2-Аминонафталин-1,5-дисulfокислота) 266
 2-Нафтиламин-1,6-дисulfокислота (2-Аминонафталин-1,6-дисulfокислота) 268
 2-Нафтиламин-1,7-дисulfокислота (2-Аминонафталин-1,7-дисulfокислота) 270
 2-Нафтиламин-3,6-дисulfокислота (Амино-Р-кислота, 3-Аминонафталин-2,7-дисulfокислота) 272
 2-Нафтиламин-3,7-дисulfокислота (3-Аминонафталин-2,6-дисulfокислота) 271

- 2-Нафтиламин-4,7-дисульфокислота (3-Аминонафталин-1,6-дисульфокислота) 268
- 2-Нафтиламин-4,8-дисульфокислота (3-Аминонафталин-1,5-дисульфокислота, Ц-кислота) 266
- 2-Нафтиламин-5,7-дисульфокислота (Амино-И-кислота, 6-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота) 263
- 2-Нафтиламин-6,8-дисульфокислота (Амино-Г-кислота, 7-Аминонафталин-1,3-дисульфокислота) 264
- Нафтиламинкарбоновые кислоты 79
- 1-Нафтиламин-2-сульфокислота (о-Нафтионовая кислота, 1-Аминонафталин-2-сульфокислота) 257
- 1-Нафтиламин-3-сульфокислота (4-Аминонафталин-2-сульфокислота) 258
- 1-Нафтиламин-4-сульфокислота (Нафтионовая кислота, 4-Аминонафталин-1-сульфокислота) 45, 48, 250—252
- 1-Нафтиламин-5-сульфокислота (Кислота Лорана, Пурпуриновая кислота, 5-Аминонафталин-1-сульфокислота) 253
- 1-Нафтиламин-6-сульфокислота (1,6-кислота Клеве, 5-Аминонафталин-2-сульфокислота) 259
- 1-Нафтиламин-7-сульфокислота (1,7-Кислота Клеве, 8-Аминонафталин-2-сульфокислота) 262
- 1-Нафтиламин-8-сульфокислота (Пери-кислота, Кислота Шеллкофа, 8-Аминонафталин-1-сульфокислота) 256
- 2-Нафтиламин-1-сульфокислота (Тобияс кислота, 2-Аминонафталин-1-сульфокислота) 249
- 2-Нафтиламин-4-сульфокислота (3-Аминонафталин-1-сульфокислота) 250
- 2-Нафтиламин-5-сульфокислота (Кислота Даля, 6-Аминонафталин-1-сульфокислота) 254
- 2-Нафтиламин-6-сульфокислота (Кислота Брённера, 6-Аминонафталин-2-сульфокислота) 260
- 2-Нафтиламин-7-сульфокислота (Амино-Ф-кислота, 7-Аминонафталин-2-сульфокислота) 261
- 2-Нафтиламин-8-сульфокислота (Кислота Даля I, Баденская кислота, 7-Аминонафталин-1-сульфокислота) 255
- Нафтиламинсульфокислоты 246—280
- дисульфокислоты 262—273
- моносудульфокислоты 248—262
- получение 246
- свойства 247, 248
- тетрасульфокислоты 279—280
- трисульфокислоты 273—279
- 1-Нафтиламин-2,4,6,8-тетрасульфокислота (8-Аминонафталин-1,3,5,7-тетрасульфокислота) 279
- 1-Нафтиламин-3,4,6,8-тетрасульфокислота (8-Аминонафталин-1,3,5,6-тетрасульфокислота) 279
- 2-Нафтиламин-1,3,6,7-тетрасульфокислота (2-Аминонафталин-1,3,6,7-тетрасульфокислота) 279
- 2-Нафтиламин-1,3,6,8-тетрасульфокислота (2-Аминонафталин-1,3,6,8-тетрасульфокислота) 280
- 1-Нафтиламин-2,4,6-трисульфокислота (4-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота) 278
- 1-Нафтиламин-2,4,7-трисульфокислота (4-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота) 275
- 1-Нафтиламин 2,4,8-трисульфокислота (4-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота) 273
- 1-Нафтиламин-2,5,7-трисульфокислота (5-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота) 276
- 1-Нафтиламин-3,5,7-трисульфокислота (5-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота) 278
- 1-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота (Кислота Коха, Т-кислота, 8-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота) 277
- 1-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота (8-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота) 275
- 2-Нафтиламин-1,3,6-трисульфокислота (2-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота) 275
- 2-Нафтиламин-1,3,7-трисульфокислота (2-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота) 278
- 2-Нафтиламин-1,5,7-трисульфокислота (6-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота) 274

- 2-Нафтиламин-3,5,7-трисульфокислота (6-Аминонафталин-1,3,7-трисульфокислота) 278
- 2-Нафтиламин-3,6,7-трисульфокислота (7-Аминонафталин-2,3,6-трисульфокислота) 279
- 2-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота (7-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота) 276
- 2-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота (7-Аминонафталин-1,3,5-трисульфокислота) 274
- Нафтиламин черный Д 84
- Нафтиламины 222—280
- α- 224 сл. 245
- β- 228, сл. 245
- галондопроизводные 232—234
- диазотирование 77, 79
- для азокрасителей 118
- нитрование 70
- нитропроизводные 235—244
- сочетание 112
- сульфирование 65, 244 сл.
- Нафтилгидразины 51, 94
- Нафтилдисульфиды 168
- Нафтилендиаминсульфокислоты 294—299
- дикислоты 298—299
- монокислоты 296—298
- Нафтилендиамины 288—293
- диазотирование 83
- для азокрасителей 118
- Нафтилкетоны 538—542
- Нафтилмеркаптаны (Нафталитиолы) 164
- α-Нафтилметилкетон (α-Ацетилнафталин, α-Ацетонафтон) 538
- β-Нафтилметилкетон (β-Ацетилнафталин, β-Ацетонафтон) 539, 540
- α-Нафтилнифтрамин 94
- Нафтилсульфиды 167—169
- Нафтилсульфоны 168—169
- α-Нафтилукусная кислота 575, 576
- β-Нафтилукусная кислота 577
- α-Нафтилфенилкетон (α-Бензоилнафталин) 540
- β-Нафтилфенилкетон (β-Бензоилнафталин) 542
- Нафтионовая кислота (1-Нафтиламин-4-сульфокислота) 250
- о-Нафтионовая кислота (1-Нафтиламин-2-сульфокислота) 257
- α-Нафтогидрохинон (1,4-Диоксинафталин) 369
- β-Нафтогидрохинон (1,2-Диоксинафталин) 367
- 1,2,3,4-Нафтодихинон 454
- Г,4,5,8-Нафтодихинон 454
- Нафтольные кислоты 478—483
- α-479, 480
- β-481, 482
- Нафтол AS (Анилид-3-окси-2-нафтойной кислоты) 96, 512
- α-Нафтол 302 сл.
- ионизации константа 17
- нитрование 318
- получение 303
- производные 305
- свойства 304
- сульфирование 327
- токсичность 305
- β-Нафтол 302, 306
- аминирование 402
- ионизации константа 17
- нитрование 318
- получение 53, 306
- производные 309
- реакционная способность 18
- свойства 308
- сульфирование 327
- строение 21
- Нафтолактон 506
- 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (Р-кислота) 349
- 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (Г-кислота) 352
- Нафтолдисульфокислоты 344—352
- Нафтол желтый S (Флавиановая кислота, 2,4-Динитро-1-нафтол-7-сульфокислота) 335
- Нафтол зеленый 341
- Нафтол зеленый В 463
- Нафтоловый желтый S 437
- 1-Нафтол-8-сульфамид-3,6-дисульфокислота 354
- 1-Нафтол-5-сульфиновая кислота 164
- 2-Нафтол-6-сульфиновая кислота 164
- 1-Нафтол-4-сульфокислота (Кислота Невилля—Винтера) 49, 331, 332
- 1-Нафтол-5-сульфокислота (Окси-Л-кислота, Азуриновая кислота) 333
- 2-Нафтол-1-сульфокислота (Оксикислота Тобияса) 336
- 2-Нафтол-6-сульфокислота (Кислота Шеффера) 339, 352
- 2-Нафтол-7-сульфокислота (Ф-кислота) 342
- 2-Нафтол-8-сульфокислота (Кроцеиновая кислота) 343

- Нафтолсульфокислоты 329—357
 α-нафтола 330—335
 β-нафтола 336—343
 дисульфокислоты 344—352
 — α-нафтола 344—348
 — β-нафтола 348—352
 получение 329
 свойства 330
 тетрасульфокислоты 356, 357
 трисульфокислоты 353—356
 — α-нафтола 353, 354
 — β-нафтола 355, 356
- Нафтолтетрасульфокислоты 356—357
 Нафтолтрисульфокислоты 353—356
 α-нафтола 353, 354
 β-нафтола 355, 356
- Нафтолы 302—310
 галоидпроизводные 310—318
 для азокрасителей 116, 117
 ионизации константы 17
 нитрование 70, 318 сл.
 нитропроизводные 318—327
 получение 53
 сочетание 111
 сульфирование 64, 327—357
- «Нафтолы» (Азодные красители) 512—516
- Нафтомелан SB (SR) 461
 α-Нафтонитрил 104, 480 сл.
 β-Нафтонитрил 482 сл.
 Нафтопурпурин (2,5,8-Триоксн-1,4-нафтохинон) 460 сл.
 Нафторезорцин (1,3-Диоксинафталин) 367
- Нафтостирил 523
 1,2-Нафтофуразан 448
 α-Нафтохинон (1,4-Нафтохинон) 451 сл.
 β-Нафтохинон (1,2-Нафтохинон) 448 сл.
 1,2-Нафтохинон (β-Нафтохинон) 448 сл.
 монооксисмы 447, 449, 450
 окислительно-восстановительный потенциал 446
 получение 448
- 1,4-Нафтохинон (α-Нафтохинон) 451 сл.
 монооксисмы 447
 окислительно-восстановительный потенциал 446
 получение 451
 производные 446
- 2,6-Нафтохинон (Амфи-нафтохинон) 453
- 1,2-Нафтохинондиоксисм 451
 1,4-Нафтохинондиоксисм 453
 1,4-Нафтохинон-2,5-дисульфокислота 464
 4-оксим (4-Нитрозо-1-нафтол-2,5-дисульфокислота) 464
 1,4-Нафтохинон-2,7-дисульфокислота 465
 4-оксим (4-Нитрозо-1-нафтол-2)-7-дисульфокислота 465
 1,2-Нафтохинондисульфокислоты 463
 Нафтохиноноксисмы 447
 монооксисмы 449, 450, 453, 464
 — α-нафтохинона 453
 — β-нафтохинона 449, 450
 диоксисмы 451, 453
 — α-нафтохинона 453
 — β-нафтохинона 451
- 1,4-Нафтохинон-2-сульфокислота 464
 1,2-Нафтохинон-4,6,8-трисульфокислота 464
 Нафтохиноны 20, 444—447
 окислительно-восстановительные потенциалы 444 сл.
 оксисмы 447, 449, 450
- 1,8-Нафтсультам 257
 Нафтсультон 336
 Невилля—Винтера кислота (1-Нафтол-4-сульфокислота) 331
 Неролин (β-Метоксинафталин) 309
 Нибрен воск Д88 177
 Нитраминны 94
 5-Нитро-4-амино-1-нафтол 470
 8-Нитро-5-ацетиламинонафталин-1-сульфиновая кислота 164
- Нитрование 65—71
 агенты 67, 69
 диазосоединений 93
 механизм 66, 67
 нафталина 69, 195—206
 нафтолов 318—327
 производных нафталина 70, 71
 сульфокислот 211
- 2-Нитрозо-1,5-диоксинафталин (5-Окси-1,2-нафтохинон-2-оксим) 454
 2-Нитрозо-1,8-диоксинафталин (8-Окси-1,2-нафтохинон-2-оксим) 455
 4-Нитрозо-1-нафтол-2,5-дисульфокислота (1,4-Нафтохинон-2,5-дисульфокислота 4-оксим) 464
 4-Нитрозо-1-нафтол-2-сульфокислота (1,4-Нафтохинон-2-сульфокислота-4-оксим) 464
 Нитрозонафтолы 447
 3-Нитро-1-метоксинафталин 319

- α-Нитронафталин 69
 4-Нитронафталин-1-диазо-2-оксид 87
 Нитронафталиндисульфокислоты 215, 216
 8-Нитронафталин-1-сульфиновая кислота 163
 5-Нитронафталин-1-сульфиновая кислота 163
 Нитронафталинсульфокислоты 211—217
 8-Нитронафталин-1,3,6-трисульфокислота 217
 Нитронафталины 195—217
 динитропроизводные 199—205
 мононитропроизводные 196—199
 получение 69, 195 сл.
 сульфирование 65
 тетранитропроизводные 200, 206
 тринитропроизводные 200, 205
- Нитронафтиламины 235—240, 241—244
 динитронафтиламины 241—243
 мононитронафтиламины 235—240
 α-нафтиламина производные 235—238
 β-нафтиламина производные 239—240
 полинитронафтиламины 244
- 6-Нитро-2-нафтол-4-сульфокислота 424
 Нитронафтолы 318—327
 динитропроизводные 322—325
 мононитропроизводные 319—322
 тетранитропроизводные 327
 тринитропроизводные 326—327
- 5-Нитро-1,4-нафтохинон 470
 Нитроний 67
- 5-Окси-1,4-дикето-1,2,3,4-тетрагидронафталин (β-Гидроюглон) 457
 Оксидрозерон 472
 2-Окси-1-карбоксонафталин-6-сульфохлорид 504
 N-(4-Окси-3-карбоксифенил)-И-кислота 415
 Оксикислота Тобиса (2-Нафтол-1-сульфокислота) 336
 β-Оксилалахол (Ломатнол) 471
 Окси-11-кислота (Азуриновая кислота, 1-Нафтол-5-сульфокислота) 333
 Оксинафтаальдегиды 534 сл.
 ионизации константы 17
 2-Окси-1-нафтилуксусная кислота 310
 3-Оксинафтойная кислота (3-Окси-2-нафтойная кислота) 508 сл.
- 3-Окси-2-нафтойная кислота (β-Оксинафтойная кислота) 508—516
 получение 508
 производные 512—516
 реакции 511
- Оксинафтойные кислоты 495—522
 диоксикислоты 519
 монооксисмы
 — 1-нафтойные кислоты 502—506
 — 2-нафтойные кислоты 507—522
 получение 496—502, 503
- 2-Окси-1,4-нафтохинон (Лаусон, Изюглон) 455
 3-Окси-1,2-нафтохинон 454
 4-Окси-1,2-нафтохинон 454
 5-Окси-1,4-нафтохинон (Юглон) 456
 6-Окси-1,2-нафтохинон 454
 6-Окси-1,4-нафтохинон 457
 7-Окси-1,2-нафтохинон 455
 2-Окси-1,4-нафтохинон-1-оксим 456
 5-Окси-1,2-нафтохинон-2-оксим (2-Нитрозо-1,5-диоксинафталин) 454
 8-Окси-1,2-нафтохинон 2-оксим (2-Нитрозо-1,8-диоксинафталин) 455
 N-β-Окснэтил-Гамма-кислота 418
 2-Оксиюглон (2,5-Диоксн-1,4-нафтохинон) 458
 Октагидро-1-(2Н)-нафталинон (α-Декалон) 600
 Октагидро-2-(2Н)-нафталинон (β-Декалон) 600
 Октагидронафталины 595
 Октадекафтордекагидронафталин 174
 Окталлины 595
 Октафторнафталин 174
 Октахлорнафталин 178
- Паракрасный 512
 1,2,4,5,8-Пентаоксинафталин 380
 Перетгруппировка
 Бекмана 233
 бензидиновая 555
 Клайзена 18
- Пери-кислота (Кислота Шеллкопфа, 8-Аминонафталин-1-сульфокислота) 256
 Перилен 551
 Перимидин 292
 Пирен 492
 Пирри реакция 246
 Плюмбагин 471
 Полиаммонафталины 288, 293, 294
 Полибромнафталины 187
 Полинитронафтиламины 244
 Полиоксинафталины 377—380

Полисульфокислоты нафталина 159—161
 Полихлорнафталины 182
 Правило
 Армстронга и Винна
 — при нитровании 196, 199
 — при сульфировании 64, 126, 144, 146
 Фридендера 57, 383
 Фриса 15
 Прочно-зеленый для печати (1,2-Шафтохинон-1-оксим, Бисульфитное соединение) 450
 Проявитель ON 510
 Проявитель ONI 510
 Прямой черный ЕВ (Прямой черный К) 108
 Прямой черный К (Прямой черный ЕВ) 108
 Пурпуриновая кислота (Кислота Лорана 5-Аминонафталин-1-сульфокислота, 1-Нафтиламин-5-сульфокислота) 253
 Пурпурол (5-Амино-1-нафтол) 399 сл.
 Рапидоген синий Р 96
 Рапидогены «ИГ» 95
 Реактив Жирара Т 589
 Реакция Арида—Эйстерта 576
 Бекмана 233
 Бухера 45—53
 — механизм 46—49
 — применение 50, 376, 404
 — условия 51 сл.
 Вильгердта 578
 Гаттермана 163
 Дильса—Альдера 25, 452
 Зандмейера 101—107, 174
 Кляйзена 18
 Кольбе—Шмита 496—503
 — механизм 496 сл.
 — применение 501 сл.
 — условия 503
 Лейкарта 164
 Пирра 246
 Реймера—Тимана 534
 Скраула 19
 Соммле 531 сл.
 Тиле 377
 Ульмана 557
 Фриделя—Крафта 535 сл., 567 сл.
 — алкилирование 567 сл.
 — ацилирование 535 сл.
 — механизм 537
 Шимана 174, 175
 Реймера—Тимана реакция 534

Р-кислота (2-Нафтол-3,6-дисульфокислота) 349
 РР-кислота (2Р-кислота, 7-Амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота) 430
 Сапоталин (1,2,7-Триметилнафталин) 568
 С-кислота (8-Амино-1-нафтол-5-сульфокислота) 420
 2С-кислота (Чикаго-кислота, 8-Амино-1-нафтол-5,7-дисульфокислота) 433
 Скраула реакция 19
 Соммле реакция 531 сл.
 Сочетания реакции 107—113
 аминонафтолов 113
 механизм 109
 нафтиламинов 112
 нафтолов 111
 условия 110
 Спинизарин (2,3,5,8-Тетраокси-1,4-нафтохинон) 461
 Спирохромы 472
 Стереизомерия
 диаминодинафтилов 554
 динафтилов 560
 декалинов 596
 фенилнафталинов 560
 Судан I 309
 N-л-Сульфаминобензоил-И-кислота 415
 Сульфинозные кислоты нафталина 162
 Сульфирование
 агенты 60, 129, 138
 механизм 59, 125
 нафталина 63, 125—169
 — в α - и β -положения 134
 — на дисульфокислоты 144—157
 — на моносульфокислоты 126—144
 — на полисульфокислоты 157—161
 — равновесие 131, 136
 — тепловой эффект 136
 нафтиламинов 65, 244
 нафтолов 64, 327—357
 нитронафталинов 65, 211
 условия 130
 хлорнафталинов 65
 π -Сульфирования 131, 133
 3-Сульфонден-1-карбоновая кислота 418
 Сульфокислоты нафталина
 дисульфокислоты 147—157
 — идентификация 148
 — определение 147
 — представители 148—156

Сульфокислоты нафталина
 изомеризация 63, 137
 моносульфокислоты 138—144
 — α - 139—141
 — β - 141—144
 — выделение 126
 — гидролиз 137
 — изомеризация 137
 — изомерия 126
 — определение 127
 — применение 128
 нитрование 71
 получение 63
 свойства 63 сл.
 тетрасульфокислоты 161
 трисульфокислоты 159—161
 Сульфокислоты нафтохинонов 462—464
 Сульфокислоты оксинафтохинонов 465
 7-Сульфо-5-окси-2-нафтойная кислота 517
 N- β -Сульфозтил-Гамма-кислота 418
 Таутомерия нитрозонафтолов и оксимов 447 сл.
 Тетрааминонафталины 294
 1,2,3,4-Тетрагидронафталин (Тетралин) 585
 1,4,5,8-Тетрагидронафталин 588
 ac-Тетрагидро- α -нафтиламин (1-Аминотетралин, 1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтиламин) 591
 ac-Тетрагидро- β -нафтиламин (2-Аминотетралин, 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтиламин) 592
 ar-Тетрагидро- α -нафтиламин (5-Аминотетралин, 5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтиламин) 592
 ar-Тетрагидро- β -нафтиламин (6-Аминотетралин, 5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтиламин) 593
 1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтиламин см. 1-Аминотетралин 591
 1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтиламин см. 2-Аминотетралин 592
 5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтиламин см. 5-Аминотетралин 592
 5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтиламин см. 6-Аминотетралин 593
 1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтол (1-Тетралол, ac- α -Тетралол) 588
 1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтол (2-Тетралол, ac- β -Тетралол) 589
 5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтол (5-Тетралол, ar- α -Тетралол) 590

5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтол (6-Тетралол, ar- β -Тетралол) 591
 Тетралин (1,2,3,4-Тетрагидронафталин) 582, 585
 ac- α -Тетралол (1-Тетралол, 1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтол) 588
 ac- β -Тетралол (2-Тетралол, 1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтол) 589
 1-Тетралол см. 1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтол 588
 2-Тетралол см. 1,2,3,4-Тетрагидро-2-нафтол 589
 5-Тетралол см. 5,6,7,8-Тетрагидро-1-нафтол 590
 6-Тетралол см. 5,6,7,8-Тетрагидро-2-нафтол 591
 α -Тетралон [1-Кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин, 3,4-дигидро-1-(2Н)-нафталинон] 593
 β -Тетралон [2-Кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин, 3,4-Дигидро-2-(1Н)-нафталинон] 594
 Тетралондисульфокислоты 49
 Тетраметилнафталины 570
 Тетранап (Тетралин, Тетрагидронафталин) 582
 Тетранитронафталины 200, 206
 Тетранитронафтолы 327
 1,2,3,4-Тетраоксинафталин (Лейкозонафтазарин) 378
 1,4,5,8-Тетраоксинафталин (Лейконафтазарин) 379
 Тетраоксинафталины 378—380
 2,3,5,8-Тетраокси-1,4-нафтохинон (Спинизарин) 461
 Тетрасульфокислоты нафталина 161
 1,2,3,4-Тетрахлортетралин (Нафталин 1,2,3,4-тетрахлорид) 176
 Тиле реакция 377
 Тионафтолы (Нафталинтиолы) 164
 Т-Кислота (Кислота Коха, 8-Аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота, 1-Нафтиламин-3,6, 8-трисульфокислота) 277
 Тобнакс-кислота (2-Аминонафтил-1-сульфокислота, 2-Нафтиламин-1-сульфокислота) 249
 8-(л-Толиламино)-нафталин-1-сульфокислота (Толил-пери-кислота) 257
 Толил-пери-кислота см. 8-(л-Толиламино)-нафталин-1-сульфокислота 257
 Триазены (Диазоаминосоединения) 94
 Триаминонафталины 293—294

- Триаминонафтолдисульфокислоты 438
 Триаминонафтолсульфокислоты 438
 Триаминонафтолы 407—408
 1,2,5-Триметилнафталин (Агаталин) 568
 1,2,7-Триметилнафталин (Сапоталин) 568
 Триметилнафталины 568
 Тринитронафталины 200, 205 сл.
 Тринитронафтолы 326—327
 1,4,5-Триоксинафталин (α -Гидроюглон) 378, 456
 Триоксинафталинсульфокислоты 391
 Триоксинафталины 377—378
 Триоксинафтойные кислоты 519
 2,3,6-Триокси-1,4-Нафтохинон 460
 2,5,7-Триокси-1,4-нафтохинон (Флавиолин) 460
 2,5,8-Триокси-1,4-нафтохинон (Нафтопурпурин) 461
 3,5,7-Триокси-1,4-нафтохинон 461
 5,6,8-Триокси-1,4-нафтохинон 460 сл.
 Трисульфокислоты нафталина см.
 Сульфокислоты 159—161
- Ульмана реакция 557
 6,6'-Уреилеи-бис-1-нафтол-3-сульфокислота (Алая кислота, Карбо-
 нил-И-кислота) 415
- 8-Фениламинонафталин-1-сульфокислота (Фенил-пери-кислота) 257
 N-Фенил-Гамма-кислота 417
 N-Фенил-И-кислота 414
 Фенилнафталины 545—548
 α - 545, 561
 β - 547
 стереоизомерия 560
 N-Фенил- α -нафтиламин 227
 N-Фенил- β -нафтиламин 231
 3-Фенил-1-нафтол 548
 4-Фенил-1-нафтол 546
 Фенил-пери-кислота (8-фениламино-
 нафталин-1-сульфокислота) 257
 4-Фенилтетралон 546
 Филлохиноны 466
 Ф-кислота (2-Нафтол-7-сульфокислота) 342
 Флавинаовая кислота (Нафтол жел-
 тый S, 2,4-Динитро-1-нафтол-7-
 сульфокислота) 335
 Флавиолин (2,5,7-Триокси-1,4-нафто-
 хинон) 460
- Фриделя—Крафтса реакция 535 сл.,
 567 сл.
 — алкилирования 567 сл.
 — ацилирования 535 со.
 — механизм 537
 Фридендера правило 57, 383
 Фриса правило 15
 Фталевая кислота 33—37
 Фталевый ангидрид 33—38
 Фталоновая кислота 32
 Фтиокол 465, 471
 Фторирование нафталина 174 сл.
 Фторирующие агенты 174
 Фторнафталинсульфокислоты 189
 Фторнафталины 175—176
 Фторнафтиламины 233
 Фторнафтолы 316
 Фторнитронафталины 207
- Хинизарин 370
 N- α -Хлорэтил-И-кислота 415
 6-Хлор-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокис-
 лота 424
 Хлорирование нафталина 176—182
 5-Хлорнафталин-1-сульфиновая кис-
 лота 163
 Хлорнафталинсульфокислоты 189
 Хлорнафталины 178—182
 дихлорпроизводные 181, 182
 моноклорпроизводные 178—181
 нитрование 71
 полихлорпроизводные 182
 сульфирование 65
 Хлорнафтиламины 80, 233
 6-Хлор-2-нафтол-4-сульфокислота 424
 Хлорнафтолы 310—314, 315, 316
 Хлорнафтохиноны 469 сл.
 Хлорнитронафталинсульфокислоты
 217
 Хлорнитронафталины 207, 209—211
 N-(γ -Хлор- β -оксипропил)-1-нафтил-
 амин 227
 Хлорсульфирование 61
 Хромотроповые кислоты 354, 389
- Цианнафталинсульфиновые кислоты
 164
 Ц-кислота (3-Аминонафталин-1,5-ди-
 сульфокислота, 2-Нафтиламин-
 4,8-дисульфокислота) 266
- Чикаго-кислота (2С-кислота, 8-Амино-
 1-нафтол-5,7-дисульфокислота)
 113, 433

- Шеллакофа кислота (Пери-кислота, Щелочное плавление 53—59
 8-Аминонафталин-1-сульфо- механизм 55
 кислота) 256 побочные реакции 58
- Шеффера кислота (2-Нафтол-6-суль-
 фокислота) 339, 352
 Шиконин 472
 Шимана реакция 174, 175
- Эриохром сине-черный Б 111
 Эриохром черный Т 111, 437
 Этилнафталины 574 сл.
 Эхинохромы 472, 473
 Юглон (5-Окси-1,4-нафтохинон) 456

Н. Доналдсон
 ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОЕДИНЕНИЙ
 НАФТАЛИНОВОГО РЯДА
 М., Госхимиздат, 1963 г.
 656 с. УДК 547.651:668.7

Редакторы В. А. Пучков и А. И. Зицер
 Техн. редактор Л. А. Пантелеева

Подписано к печати 23/IX 1963 г. Бумага 60×90/16=20,5
 бум. л.—41 печ. л. Уч.-изд. л. 46. Цена 2 р. 50 к.
 Тираж 3500 экз. Зак. 317

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угрешская

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
46	2 св.	1-нафтол-4-ди-	1-нафтол-4-
52	16 св.	86 °С	96 °С
64	19 св.	образуется 1,6- (т. е. α,β-) дисульфокислота	образуется 1,5 (т. е. α,α), при более высоких температурах 1,6- (т. е. α,β)-дисульфокислота
87	3 св.	$Ag-\overline{N}Na-\overset{+}{NO}$	$Ag-NNa-NO$
184	16 св.	Ку ⁵⁶	Кларк ⁵⁶
209	1 св.	нафталин ^{98, 88}	нафталин ^{98, 88}
284	2 св.	S a a l	S c h a a l
299	Табл. 18, 4 св.	«И. Г.»	«И. Г.» ³⁰
315	17 св.	-карбоновых	-пропионовых
319	19 св.	25% ^{419, 378}	25% ^{149, 378}
415	1, 3, 26 св.	-N-кислота	-И-кислота
	1, 22 св.	N-кислоты	И-кислоты
454	13 св.	4,7 ⁵⁶	4,7 ⁵⁶
457	5—6 св.	данным ⁸	данным ⁸¹
458	4—5 св.	KCN или с Na ₂ CO ₃	KCN, Na ₂ CO ₃
538	13 св.	пара-положение	пери-положение
580	15 св.	Buckmaster	Buckwalter
591	1 св.	α-тетралол	α-β-тетралол
604	1 св.	Салминь,	Салминь, ЖОХ, 1956, 26, 449.

Зак. 317. Доналдсон,