

В. И. Минаев

Химия индиго и индигоидных красителей

ОНТИ
ГОСХИМТЕХИЗДАТ • 1934.

В. И. МИНАЕВ

ХИМИЯ ИНДИГО И ИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Допущено Главным управлением учебными
заведениями НКТП СССР в качестве
учебного пособия для вузов*



ОНТИ ГОСХИМТЕХИЗДАТ
МОСКВА • 1934 • ЛЕНИНГРАД

Рецензент ГУУЗ НКТП проф. *Н. Н. Ворожцов*

Редактор *Л. Н. Павлов*

Техредактор *М. С. Лурье*

Сдано в набор 2/III 1934 г.

Формат 62×94/16

Уполн. Главл. № В-60048

ГХТИ № 515. Заказ № 7779

Подписано к печати 22/VI—1934 г.

Тираж 1500 экз.

Количество бум. листов 8³/₄

Печ. зн. в 1 бум. листе 102 816

Фабрика книги «Красный пролетарий» издательства ЦК ВКП(б) Партиздата.
Москва, Краснопролетарская, 16.

	Стр.
Предисловие автора	4
Глава I. Введение	
1 О древнем красильном искусстве и красителях	7
2 Античный пурпур	9
3 Индиго синее растительное (естественное)	13
4 Индиан и его превращения	17
5 Кубовые красящие вещества	19
6 Синтетическое индиго	23
Глава II. Индиго синее	
7 Физические и химические свойства индиго синего	30
8 Индол, оксиндол, диоксиндол	37
9 Изатин и нидоксил	45
10 Классические синтезы индиго	55
11 Синтез индиго из фенилглицина-о-карбоновой кислоты	66
12 Синтез индиго из фенилглицина-о-карбоновой кислоты (<i>продолжение</i>)	74
13 Синтез индиго из фенилглицина	81
14 Синтез индиго из фенилглицина (<i>продолжение</i>)—анилидный способ получения	86
15 Синтез индиго из фенилглицина (<i>продолжение</i>)—получение фенилглицина через его кальциевую соль	92
16 Синтез индиго из фенилглицина (<i>продолжение</i>)—получение фенилглицина через его железную соль	98
17 Синтез индиго из фенилглицина (<i>продолжение</i>)—получение фенилглицина без хлоруксусной кислоты. Нитрильный способ	100
18 Синтез индиго из фенилглицина (<i>продолжение</i>)—превращение фенилглицина в нидоксил и индиго. Побочные продукты	106
19 Другие синтезы индиго. Синтез индиго из фениламиноэтанола	113
20 Синтез индиго из фениламиноэтанола (<i>продолжение</i>)	123
21 Синтезы индиго и α -изатинанилина по Зандмейеру. Индиго из индола	127
22 Галондозамещенные в ряду индиго синего	133
23 Производные индиго синего от замещения Н в нем NO_2 -, NH_2 -, SO_3H -, COOH -, OH - и OCH_3 -группами	143
24 Гомологи индиго синего	151
25 Индиго белое. индигозоли, продукты бензилирования индиго и пр. препараты	161
26 О формулах индиго синего	165
Глава III. Индигоиды	
27 Изомеры и аналоги индиго	172
28 Номенклатура и классификация индигоидов	180
29 Индирубин и его производные	189
30 Тиониндого (2,2'-бис-тионафениндиго). Тиосалициловая кислота. Тиогликолевая кислота	200
31 Тиониндого (<i>продолжение</i>)—фенилтиогликолевая и фенилтиогликоль-о-карбоновая кислота. Окситионафен	207
32 Тиониндого (<i>продолжение</i>)—получение тиониндого из окситионафена. Другие способы получения тиониндого	214
33 Гомологи и замещенные производные тиониндого	221
34 Замещенные производные тиониндого (<i>продолжение</i>). Метод Герца	234
35 Симметричные и неметричные N- и S-содержащие индигоиды. Индигоиды с разнородными ядрами	241
36 Дополнения к предыдущим группам смешанных индигоидов, содержащих N и S и разнородные ядра	248
37 Индигоиды с сопряженными двойными связями между ядрами. Заключение. Классификация смешанных индигоидов. Представители	259
Принятые сокращения	270
Указатель литературы	271
Предметный указатель	276

Несмотря на то что химия красящих веществ среди дисциплин учебного плана многих русских химических вузов занимала давно уже солидное место, русская книжная литература по данной отрасли органической технической химии была чрезвычайно недостаточна и ограничивалась лишь пособиями учебного характера. Такое положение вещей объяснялось ограниченным спросом на такого рода пособия главным образом со стороны учащихся и инженеров колористической специальности.

После империалистической войны 1914—1918 гг., когда с особенной ясностью выявилось народнохозяйственное и военно-политическое значение анилиноокрасочной индустрии, когда всеми была разгадана «Загадка Рейна»¹, — во всех индустриальных странах мира началось насаждение и развитие своей анилиноокрасочной промышленности. Началось насаждение этой промышленности и у нас в СССР, получив наибольшее развитие за годы первого советского индустриального пятилетия. Однако, несмотря на то что у нас в Союзе появились новые кадры химиков-производственников анилиноокрасочной индустрии и значительно увеличилось число учащихся во вузах той же специальности, советская литература все еще не отвечает возросшему спросу соответствующих кругов читателей и не находится в надлежащем соответствии с тем сдвигом, который произошел в стране в переживаемую нами замечательную эпоху коренного переустройства всего народного хозяйства на основе индустриализации и химизации.

Чтобы пополнить такого рода пробел в руководствах и пособиях по анилиноокрасочной специальности, в кругах научных работников НИОПик (быв. ЦНОЛ) Анилобъединения возникла инициатива — составить коллективно ряд монографий по химии и технологии промежуточных продуктов и красителей. Настоящая монография, задуманная автором независимо от вышеуказанной инициативы, все же в значительной мере обязана своим оформлением и появлением в свет контакту автора с редакционной коллегией быв. ЦНОЛ.

Вследствие этой причины автор при составлении настоящей монографии придерживался программы, одобренной редколлегией НИОПик, преследуя определенную цель — дать прежде всего необходимый и достаточный материал для первоначального, но все же более или менее широкого изучения одной из интереснейших глав в химии красителей — химии индиго и индигоидов, представив в историческом развитии картину современного состояния этой главы химии красителей и выявив те моменты, с помощью которых в первом приближении можно было бы развернуть и построить правильную перспективу на выбор методов и форм развития производства

¹ См. Лефевюр, Загадка Рейна. Химическая стратегия в мирное время и во время войны; перев. с англ., 1924.

индиго и индигоидов в СССР. К сожалению, впрочем, нужно отметить, что мы не могли использовать самый последний и новейший литературный иностранный патентный материал по синтезу индигоидов по причине его недоступности и даже не могли добиться от ЦИТЭИН получения фотокопий с обзорной главы об индиго и индигоидах из XVI тома Фридлендера.

В настоящей монографии автор стремился дать в пределах отведенного объема в сжатой, подчас лишь в схематической, форме главнейшие и основные моменты из богатейшего синтетического материала, накопленного в данной отрасли технической органической химии и имеющего весьма большой теоретический и практический интерес. Автор совершенно не включил в содержание данной монографии каких-либо технологических данных по производству индиго синего и индигоидов, так как ни журнальная ни книжная иностранная литература не вскрывают, вероятно сознательно, ни деталей фабрично-заводского оформления ни производственного режима рассматриваемых химических процессов; имеющиеся у Мартинэ в его нижеуказанной книге незначительные данные по этой части не представляли большого интереса и не имеют достаточной достоверности, а потому автор считал за лучшее до поры этими данными не пользоваться.

В данной монографии также не получили детального отражения интересные воззрения и многочисленные работы, в которых индиго или его лейкопродукт с их свойствами рассматриваются с точки зрения применения, поскольку большая часть этого материала относится к теории «куба» и кубового крашения. Небезынтересно отметить, что классическая германская химическая книжная литература, имеющая мировое значение, не имеет в своем каталоге ни монографий, ни тем более больших руководств по химии индиго и индигоидов, не считая уже устаревших рекламных монографий об индиго Баденской анилино-содовой фабрики и т. п.¹ Это обстоятельство несомненно имеет причину не случайного характера. Наоборот, в странах, обособовывающих и развешивающих у себя после мировой войны производство красителей вообще и индиго в частности, появились на книжном рынке книги по химии индиго и других кубовых красителей². Может быть по аналогии не лишним будет появление на советском книжном рынке и нашей монографии.

Блестящее развитие химии и производства индиго, индигоидов и других кубовых красителей в Германии привлекает к себе внимание всего индустриального мира не только со стороны их народнохозяйственного значения; в этой индустрии существуют моменты военно-политического характера, впрочем тщательно замаскированные; не совсем ясно или по крайней мере не окончательно расшифровано, почему все капиталистические индустриаль-

¹ Здесь можно назвать:

Badische A.-S.-Fabrik, — Indigo rein BASF (два издания).

Georgievics, Der Indigo, 1892

Ienke. Die volkswirtschaftliche Bedeutung des Künstlichen Indigos, 1909.

Reissert, Geschichte u. Systematik der Indigosynthesen, 1898.

Truttwin, Encyclopädie der Küpenfarbstoffe, 1920.

² Сюда относятся следующие сочинения, широко использованные автором при составлении настоящей монографии:

J. F. Thorpe a. Ch. K. Ingold, Synthetic colouring matters. Vat colours. Part I — Indigoid vat dyes, 1923 (из серии: Monographs on industrial chemistry).

J. Martinet, L'indigo et ses dérivés (из серии: Encyclopédie de chimie industrielle. — Matières colorantes), Paris, 1926.

ные страны производят индиго в количествах, почти вдвое превышающих их собственную внутреннюю потребность при явном пересыщении индиго синим всех внешних рынков. Оставляя совершенно в стороне экономику этого вопроса, автор по мере возможности не избегал случая показать связь индиговой проблемы с проблемами военно-химического характера.

Автор хотел бы, чтобы предлагаемая им монография по химии индиго и индигоидных красителей оказалась нужной и полезной химикам советской анлиноокрасочной индустрии. Поэтому автор, с одной стороны, выработал и принял особую форму изложения, подразделяя содержание на параграфы внутри соответствующих глав, объединяя в каждом параграфе более или менее однородное содержание и давая наибольшее развитие тем частям монографии, которые имеют наибольшее практическое значение, например параграфы о получении индиго из фенилглицина и т. п. С другой стороны, чтобы книга имела и справочный характер, в тексте приведены ссылки на многочисленные патенты, разыскать которые легко и доступно по известному сборнику германских патентов, составленному П. Фридлендером¹. Наконец в конце книги дан список журнальной литературы по химии индиго и индигоидов.

Автор просит читателей отнестись снисходительно к возможным промахам и недостаткам его монографии и указать на них письменно по адресу: Иваново, Химико-технологический институт, проф. В. И. Минаеву, за что буду искренно признателен.

В. Минаев.

12 XII 1933 г.

¹ P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation u. verwandter Industriezweige (16 томов).

ВВЕДЕНИЕ

1

О древнем красильном искусстве и красителях

Применение человеком красящих веществ (красок) для украшения жилища, одежды, предметов домашнего обихода и собственного тела имело место еще в доисторические времена. Во всяком случае окрашивание тканей и других текстильных изделий относится к числу древнейших искусств человека, зачатки которого, насколько об этом можно судить по источникам письменности и археологических изысканий, относятся ко времени за 2 000—4 000 лет до нашей эры. У культурных народов древности — китайцев, японцев, индусов, египтян и др. — красильное искусство и умение использовать доступные им естественные краски и красители, в одинаковой мере со знанием свойств текстильных волокон и умением превращать их в пряжу и ткани, достигали высокой степени совершенства, хотя нам и не представляется возможным установить детально и во всех подробностях соответствующие способы, методы и приемы их рабочей техники.

Первобытные люди и древние культурные народы применяли в целях крашения текстильных изделий исключительно доступные им естественные красящие вещества растительного и животного происхождения. Из таких красителей древности нужно назвать между прочим растительное *индиго*, кермес или кошениль, ло-као (китайский зеленый) из флавоновых, *античный пурпур* или пурпур древних из морских улиток, «драконову кровь» (растительная смола из *Dracaene cinnabari*) и мн. др. *Индиго* было единственным в древние века синим органическим красителем, а индиговое крашение является исторически наиболее старым способом крашения.

Индиго естественное (растительное) добывалось на специальных плантациях индигоносных растений, например в Бенгалии на английских факториях, и составляло до 1900 г. предмет крупной международной торговли, так как находило широкое применение в красильной технике всех индустриальных стран и Нового и Старого света. Индиго естественное находит применение, правда, в ограниченных количествах, еще и до настоящего времени.

Применяемые в древние времена красящие вещества сопровождалась большей частью посторонними веществами того же происхождения, что и сам краситель; методы крашения ими были примитивны, рецептура составов не отличалась ясностью, вследствие чего и окраска текстильных изделий с точки зрения современных требований была посредственной. Красильные методы древности по преимуществу являются, говоря современным языком,

методами кубового и протравного крашения. Так, в частности в отношении применения индиго естественного в крашении древние красильщики еще тысячелетия тому назад, по свидетельству Плиния (римский писатель 23—79 г. после начала нашей эры), применяли «бродительные» кубы. В одном из старинных письменных документов — греческом папирусе III в., найденном в одной гробнице в верхнем Египте и хранящемся в Лейдене, описан самый старый способ кубового крашения в присутствии мочи. Этот неприятный химико-бактериологический процесс гнилостного брожения по существу воспроизводит реакцию восстановления индиго синего в лейко-продукт (белое индиго) с растворением его в щелочной (аммиачной) среде, что и требуется для кубового крашения.

В Индии приготовление индиговых кубов для крашения производилось при помощи аурипигмента (трехсернистого мышьяка). На Востоке довольно распространенным был также бродительный куб, в котором восстановление происходило вследствие брожения частей растений, содержащих определенные ферменты и сахаристые вещества, в присутствии щелочей. В Европе для брожения в кубы клали еще отруби и марену. В XVIII в. был в употреблении «купоросный» куб, в XIX в. — «цинково-известковый» и наконец «гидросульфитный».

Современные методы переведения индиго синего в «куб» основаны на том же химическом принципе восстановления в щелочной среде, но благодаря современному высокому развитию химической науки и техники, проводятся более точно, просто и элегантно, хотя небезынтересно отметить, что применение мочи для приготовления индиговых кубов повидимому сохранилось в некоторых местах еще и до настоящего времени.

Индия считается родиной крашения и узорчатой расцветки тканей приемами «батики» и печатания ручными деревянными формами, хотя вероятно первые знания по крашению и расцветке были завезены в Индию из Китая; многие термины, применяемые и до настоящего времени в текстильной промышленности, — индийского происхождения, например *индиго*-печатные ткани, мадаполам и пр. Название «*индиго*» тоже свидетельствует об индийском происхождении этого слова. Старинное его название — «*anil*», слово *neel* в санскритском и новейшем индийском диалекте обозначает голубой, синий.

Плиний, описывая индиго (Hist. nat. 35, 46) под названием *Coeruleum indicum*, был хорошо осведомлен о том, что оно происходит из Индии, но думал, что его получают из морской пены.

Плиний указывает, что *inticum* возгоняется в виде пурпурных паров при нагревании.

Когда индиго проникло в Европу, точно не установлено. В конце XII в. индиго было предметом торговли в Италии; вероятно евреи, имевшие в средние века красильные заведения на Востоке, способствовали распространению индиго, поддерживая коммерческий контакт между Венецией и Востоком.

Из Италии сведения о кубовом крашении постепенно распространились во Францию и Фландрию.

Во Франции в XIV в. красильщики делились на 2 класса: одни имели право употреблять в крашении индиго, другим же это было запрещено законом.

Кроме привозного восточного индиго народы других стран нашли способы получения кубовых темносиних окрасок из соков других растений,

например из вайды, которая одно время росла в изобилии в Европе. В Германии в средние века на протяжении двух столетий вайдовщики и «черные красильщики» («Black Dyers») оказывали упорное сопротивление введению индиго в красильную практику, пользуясь всякими средствами опорочивания ввозного красителя, утверждая, что индиго очень опасно, что это — едкая «дьявольская» краска («devouring devil»); в 1577 г. индиго было запрещено к употреблению особым декретом, как «the newly invented, deceitful, eating and corrosive dye, called the devil's dye»¹... Саксонский герцог Эрнст Благочестивый запретил употребление индиго особым эдиктом. Жители Нюрнберга издали закон, по которому их красильщики были обязаны ежегодно давать клятвы и обет в том, что они не будут применять в крашении индиго. Дело дошло даже до того, что одно время применение индиго в Нюрнберге каралось смертной казнью. Запрещалась продажа тканей, окрашенных индиго. Все эти меры принимались в защиту индустрии вайды; крашение вайдой причислялось к «добросовестным способам крашения»...

В Англии, наоборот, власти шли иным путем. Король Эдуард III в целях развития красильной промышленности переселил в 1472 г. в Лондон значительное количество фламандских красильщиков, которые образовали особую гильдию, специальные права которой были защищены патентом. Все последующее столетие после того в крашении употреблялось наравне ввозное индиго и своя вайда, но однажды аммиачный запах, исходящий из бродильных чанов, так не понравился королеве Елизавете, что она запретила разведение вайды...

Во Франции при Людовике XIV текстильная промышленность и крашение испытали значительное развитие. Министр Кольбер издал в 1669 г. закон, который содержал указания о крашении и регламентировал права красильщиков. Вместе с тем во главе руководства красильной индустрией впервые во Франции были поставлены химики: Дюфуа, Гелло, Макер и Бертоле, которые занимали последовательно этот важный пост. Это имело прямым следствием то, что в 1737 г. кольберовская инструкция была совершенно пересмотрена и сделано постановление об употреблении индиго в крашении как с вайдой, так и без нее.

Считают, что способ переведения индиго в восстановленном состоянии в «кубовый» раствор в средние века был самостоятельно (вторично) открыт в Европе; когда и как это произошло, точно не установлено.

2

Античный пурпур

В древние века для окрашивания волокнистых материалов и изделий в фиолетовые, синие и пурпурные цвета применялся особый краситель, добывавшийся из секрета желез морских улиток. Этот пурпур ныне называют «пурпуром древних», или античным. Вероятно это крашение было известно еще египтянам. Евреи во время своего пребывания в Египте научились у египтян крашению; в «Истории евреев» Иосифа и в Библии упоминается,

¹ «Новоизобретенная мошенническая едкая и разрушительная краска, называемая дьявольской краской».

что евреям были известны способы получения алых, кармазинных, красных окрасок и главным образом пурпура из улиток. Во 2-й книге Моисея упоминается про синий и красный пурпур.

За 1400—1500 лет до начала нашего летоисчисления у финикийян пользовалось известностью крашение пурпуром; прекрасно окрашенные ткани и ковры являлись предметом их оживленной морской торговли со всеми странами Средиземного моря, с Египтом и Востоком, где, вероятно финикийяне почерпнули свои знания по крашению, а впоследствии перенесли эти сведения и умение в Грецию и Рим. Финикийская столица Тир была центром крашения пурпуром, добываемым из морских улиток, багрянок.

Плиний в своей «Historia naturalis» отмечает этот «тирский» пурпур из пурпуровых улиток, которых он называет общим именем «ригрга». Вероятно нужно отличать красный пурпур кошенильного происхождения,



*Purpura
lapillus*

*Murex
trunculus*

*Murex
brandaris*

Багрянки, из которых добывался краситель для окрашивания тканей (античный финикийский, тирский пурпур; пурпур древних)

именуемый также «венецианским», от финикийского античного фиолетового пурпура из пурпуровых улиток. В новейшее время исследователями обнаружены близ городов Тира и Сидона громадные залежи скорлупы пурпуровых улиток, оставшихся от старых финикийских красильен. Благодаря усиленной ловле уже в средние века улитки были совершенно уничтожены. Во времена Римской империи пурпур расценивался чрезвычайно высоко—до 350 фунтов стерл. за фунт. Когда-то, во времена финикийцев, цветущая индустрия, основанная на добыче пурпуровых улиток, багрянок и на применении их в крашении дорогих текстильных изделий, тканей, шелка, ковров и пр., ныне совершенно забыта. Искусство крашения античным пурпуром было утрачено и вытеснено более простыми способами крашения около XII в.

Наиболее ценными из многих разновидностей багрянок являются пурпуровые улитки вида *Murex brandaris* и близкие к ним *Murex trunculus*, живущие в водах Средиземного моря близ Monte Testaccio на скалах, в Сирии, на островах греческого архипелага, у северных берегов Африки и пр. Кроме названных пурпуровых улиток также на побережьях Средиземного моря и близ Тира встречается еще одна разновидность моллюсков,

известная под названием *Purpura haemastoma*, дающая глубокие синие окраски, тогда как вышеназванные багрянки дают в окрасках более красные оттенки.

Наконец не только в Средиземном море, но и у берегов Англии, Центральной и Южной Америки находится еще вид багрянки — *Purpura lapillus*, употреблявшийся с незапамятных времен жителями Никарагуа для получения окрасок.

Крашение пурпуром являлось видом *кубового крашения*; различные оттенки в окрасках античным пурпуром зависели не только от разновидности пурпуровых улиток, но также от различных способов крашения и последующей обработки. Бледножелтого цвета секреторный сок из особых желез известных багрянок постепенно от действия воздуха и света выделяет окрашенное в красно-фиолетовый цвет вещество. На измельченных вместе с раковинной (или без последней) улитках делался настой в присутствии соли, которая прибавлялась для уменьшения гниения; настой кипятился, свернувшиеся белки удалялись и очищенный таким образом раствор красителя применялся для крашения ткани. Желтая окраска ткани, вынутой из раствора красителя, при лежке на воздухе постепенно приобретала постоянную окраску, большею частью фиолетового цвета. Финикийцы практиковали смешанные окраски, например сначала в растворе из *M. brandaris*, а затем в растворе из *M. haemastoma*, или же приготавливалась сначала смесь таких растворов в определенных соотношениях. Лучший аметистовый пурпур получался при окраске, произведенной путем двойного погружения. Темно-красный пурпур цвета бордо (crimson) получался от смешанной окраски — сначала кармином, а затем тирским пурпуром.

Окрашенные ткани долго обладали неприятным запахом; в египетских папирусах XIV в. говорится, что руки пурпурового красильщика пахнут гнилой рыбой, так же пахнет и окрашенная ткань. Ремесло красильщика поэтому считалось неприятным.

Трудно установить время, когда финикийский пурпур проник в Европу; во всяком случае в V в. до нашей эры финикийские товары еще мало проникали в Европу. Повидимому наибольшему распространению индиго и пурпура в Европе способствовали греки и римляне, особенно когда сами научились добывать пурпур и применять его в крашении. Античный пурпур занимал выдающееся положение в истории Римской империи с самого ее возникновения. По Плинию, в Риме при Ромуле и его преемниках пурпурные одежды рассматривались как отличие и признак царской власти. Во времена Римской республики пурпур стал прерогативой консулов и других высших сановников. Цицерон — первый консул — носил дважды окрашенные пурпуром ткани; римляне называли высших чиновников, которым законом разрешалось носить пурпурные одежды — «purpuratti». Ношение пурпурных одежд другим запрещалось под страхом смертной казни. После падения Римской империи производство пурпура упало и в XIV в. прекратилось. Снова вспомнили о пурпуре только благодаря сохранившимся памятникам письменности древних.

Уже прежними исследователями было установлено присутствие в пурпуре *индигоподобного* красящего вещества. Так, В. Коль (W. Kohl) в 1684—1685 гг. писал, что для получения пурпурной окраски необходимо влияние солнечного света на сок из улиток, являющийся в естественном состоянии бесцветным или светложелтым. Постепенно на солнце цвет этого сока преуращается от светлозеленого, через темнозеленый, цвет морской воды

и синий, в пурпурно-красный, причем во время цветового превращения под действием солнца выделяется неприятный запах. В 1710 г. Реомюр (Reaumur) подтвердил эти описания Коля.

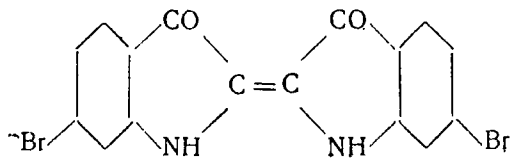
В 1813 г. Банкрофт установил, что химизм, имеющий место при вышеуказанной перемене цветов, зависит или от действия кислорода воздуха, подобно тому как индиго синее получается при окислении его лейкопродукта, или же, может быть, от выделения кислорода самим соком под влиянием фотохимической реакции, так как в темноте даже в присутствии воздуха реакция цветового превращения не происходит. Банкрофт нашел также, что ткань, пропитанная соком, получает окраску под действием света как на воздухе, так и в атмосфере азота или водорода или в разреженном пространстве.

В 1879 г. Шунк (Schunk) также подтвердил исследования предшественников, сделав интересные новые наблюдения над появлением пурпурной окраски под действием солнечного света во взвешенных в соке частицах, маслянистых дисках и мелких тельцах, находящихся в постоянном движении, что он наблюдал под микроскопом. Шунку удалось получить пурпур в кристаллическом виде; пурпур может быть перекристаллизован из анилина или очищен возгонкой. Из 400 улиток было получено 0,007 г пурпура. Исследован спектр поглощения красящего вещества в анилиновом растворе и в конц. H_2SO_4 . Восстановленный (кубовый) раствор его на воздухе покрывается синей пленкой, подобно тому как индиговый куб.

В новейшее время, в 1908 г., П. Фридлендер (P. Friedländer) установил, что пурпур древних, получаемый из секрета желез *M. brandaris*, представляет собой бромзамещенное производное индиго синего. Фридлендеру удалось из 12 000 пурпуровых моллюсков после вызревания красящего вещества под действием солнечного света, обработки разбавленной 1:2 серной кислотой, промывок горячей водой и спиртом, экстрагировать в аппарате Сокслета этиловым эфиром бензойной кислоты и выделить в кристаллическом виде краситель с медным блеском; после перекристаллизации из хинолина выход пурпура был всего лишь 1,4 %.

Полученное красящее вещество нерастворимо в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, лигroeине; трудно растворимо в горячем пиридине, тетра-хлорэтane, легко растворимо в кипящем нитробензоле, анилине, этиловом эфире бензойной кислоты и еще лучше — в хинолине. Растворы — красно-фиолетового цвета.

Гидросульфит в щелочной среде дает растворимый и почти бесцветный продукт восстановления, из которого окислением получается снова красящее вещество. По анализу в нем определяется бром и эмпирическая формула $\text{C}_8\text{H}_4\text{BrNO} \times 2 = \text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$; вопреки мнению Лятэлье (Latellier) в нем серы не оказалось, и первоначальное мнение Фридлендера, что пурпур состоит отчасти из тиоиндиго, не подтвердилось. Прямым сравнением с ди-бромзамещенными индиго и по цветным реакциям Фридлендеру удалось идентифицировать естественный продукт с 6,6'-диброминдиго, который был синтезирован и описан еще в 1903 г. Заксом (1) из *p*-бром-*o*-нитробензальдегида:



Фридлиндер также показал, что в пурпурном красителе из *M. brandaris* одновременно с 6,6'-диброминдиго содержится другое растворимое красящее вещество, дающее более синий оттенок; конституция последнего не установлена. До сих пор также не выяснено, в какой форме находится красящее вещество в организме багрянок — в виде ли лейкосоединения или в виде особого индоксилового производного. Надо полагать, что и в других видах улиток содержатся сходные индигоидные красящие вещества. Фридлиндер, исследовав *Murex brandaris* и *Purpura haemastoma*, нашел, что эти виды моллюсков дают различные оттенки пурпура от темно-синего, как индиго, до синевато-красных, подобных тиюиндиговым.

3

Индиго синее растительное (естественное)

«О синем цвете. — Для произрождения синего цвета на шерстяных, шелковых, бумажных и полотняных материях введены в употребление 3 краски вайдовая, индиговая и золотокислого железа; каждый материал сих цветов требует своего собственного обиходу как в рассуждении своего различного природного свойства, так и в рассуждении особенного различия материй, кои должно красить или набивать.» (С. Ф. Гермбштетт, Начертание красильного искусства..., СПб, 1804; перев. с немецкого, стр. 630; отд. I, § 1047).

«О синем цвете. — Ткани красятся в синий цвет посредством индиго, Берлинской сини и Кампешезого дерева; из трех сих существ, единый индиго может доставить прочные синие цветы.» (И. Б. Виталис, Начальные основания красильного искусства..., СПб, 1825; перев. с французского, часть II, стр. 2).

Излюбленный народами прекрасный синий («кубовый») цвет на тканях, редкий в древние времена, отличающийся большою прочностью в отношении обесцвечивания от солнечного света, химических агентов, стирки, пота и пр., воспроизводился при помощи природных красителей, добываемых из индигоносных растений.

Главнейшие растения, которые культивируются с целью получения индиго, приводятся в следующем списке (2):

1) Сем. *Indigofera*; важнейшими являются *Indigofera tinctoria* и *I. pseudo-tinctoria*; первое богаче красителем, второе дает лучшее по качеству индиго. Этого рода индигоноска разводится только в тропических странах. каковы например Индия Китай, Япония. Ява, Филиппины, Н. Зеландия, Восточная Индия, Центральная Америка, Бразилия, Южная и Центральная Африка, Мадагаскар.

Другие, кроме *Tinctoria*, индигоносные растения этого же семейства будут: *Sumatrana* — индийское растение, *Arrecta* (Ната, Ява), *Paucifolia* (Мадагаскар), *Secundiflora* (Гватемала — Ява), *Disperma*, *Argentea*, *Anil* и др.

2) Кроме *Indigofera* индигоносными являются также широко распространенные *Wrightia tinctoria* (Мадрас), *Strobilanthes flaccidifolius* (Ассам), *Tephrosia toxicaria* (Райпутана, Индия), *Lonchocarpus cyanescens* (Африка), — растение, дающее индиго, известное под названием «Гара».

3) *Isatis tinctoria*, *Pastel*, синильник, вайда произрастают в Европе, Китае, Афганистане и у нас на Кавказе. Когда-то культивировалась в Европе в громадных количествах, пока не была вытеснена привозным индиго, добываемым из *Indigofera*. В свое время известны были специальные «вайдовые кубы».

Остатки бактериальной флоры на стенках чанов от предыдущей операции служат как бы прививкой для процесса ферментации в каждой следующей операции. На основании этого наблюдения сделан вывод о целесообразности увеличения поверхности чанов и о придании ей наибольшей шероховатости. Материал, из которого сделаны чаны или бассейны, имеет также значение; так например цементные стенки вследствие щелочной реакции влияют отрицательно на развитие брожения.

Что касается воды, идущей на замачивание, то помимо обычных и отчасти указанных выше требований, предъявляемых к ней в данном случае, необходимо, чтобы она не содержала в себе каких-либо инородных бактерий, могущих быть в антагонизме с теми специфическими, которые являются гидролизующими для индикана. Для этих целей воду иногда обеззараживают обработкой растворами перманганата, уменьшая количество вредных бактерий в значительной мере; с другой стороны, воду заражают чистой культурой бактерий определенного вида, способных возбуждать гидролитическое расщепление индикана. Один галлон такой чистой культуры, взрощенной на сахарном сиропе с прибавкой сульфата аммония, суперфосфата и т. п., достаточен на 1 000 галлонов воды, идущей после некоторого срока, достаточного для размножения бактерий, на замачивание листьев индигоноски. В конечном счете в результате первой операции индоксил или его производное, получающееся от разложения индикана, переходит в раствор с желтым цветом.

Из отфильтрованной, освобожденной от грязи и осадка углекислых соединений, жидкости путем примитивного окисления за счет кислорода воздуха получают в осадке в виде нерастворимых хлопьев технический сырой продукт, который подвергают дальнейшей обработке. Процесс окисления ведет к конденсации индоксила в индиготин, а отчасти и в индирубин. Прибавка селитры и даже (по Раусону) щелочей, гашеной извести или перекиси натрия способствует конденсации, задерживая развитие побочных реакций, ускоряет осаждение индиго из воды и в общем ведет как к увеличению выхода индиго, так и к повышению его качества. Вероятно лучшим способом щелочной обработки является аммиачный метод, который может применяться с большим успехом при окислении продуванием воздуха; получается индиго прекрасных качеств с выходом до 68% от теоретически возможного.

Когда окисление закончится и осадок индиго хорошо отстоится, прозрачную жидкость сверху спускают, индиго отфильтровывают и подвергают его очистке, состоящей в кипячении с очень разбавленной серной кислотой и водой, последующем фильтровании и прессовании.

Технический продукт, состоящий главным образом из индиготина, содержит в себе в колеблющихся количествах также и другие вещества, из них главнейшие—индирубин, индиго коричневое, растворимое желтое красящее вещество, индиговый клей и зольные элементы, состоящие главным образом из углекислых солей кальция и магния, а также из глинозема и окиси железа. Тщательная отварка на кислоте и воде ведет к удалению многих из этих примесей и к очищению продукта.

Отпрессованное индиго далее режется на куски и подвергается медленной сушке в особых сушильнях, хорошо вентилируемых и затененных, отчего получается индиго лучших качеств, чем при быстрой сушке.

Высушенный и так или иначе очищенный продукт с различным содержанием индиготина (в высших сортах от 70 до 90%, в средних 40—50% и в низших около 20% и менее) поступает в продажу в форме кусков

с отштампованной маркой, отмечающей место происхождения. Выход индиго колеблется в зависимости от сорта индигоноска и от способа обработки листьев от 0,5 до 2 кг из 100 кг сухих листьев.

Наибольшее значение из многочисленных сортов индиго в европейской торговле имели следующие:

1) *Бенгальское* — с английских факторий из провинций Нижней Бенгалии (Индия); лучшие сорта этого индиго показывают на изломе пурпурно-синий отлив, более низкие — светлосиний.

2) *Яванское* — с голландских факторий острова Явы; лучшие сорта его на свежем изломе показывают характерный золотистый блеск; содержит нередко высокую примесь (до 10%) индирубина.

3) *Гватемальское* (американское) индиго; первый сорт этого индиго был известен под названием индиго флоре (*Indigo flore*); вторые сорта — собре и корте.

И. Б. Виталис в своих «Начальных основаниях красильного искусства» (1825 г.) пишет: «Г. Шеврель (Chevreuil), разлагавший многие продажные индиго, нашел, что индиго флоре, богатейший из всех, содержит во себе только сорок пять частей чистого синего красящего вещества. Это красящее вещество, названное им *Индиголин* (Indigotine), имеет следующие свойства. — Оно твердо, червленного цвета, без вкуса, без запаха, и способно кристалловаться иглами; кристаллизованное таким образом представляет металлический вид»

4) Индиго с *негальское* (африканское) имело относительно наименьшее значение.

5) Были названы еще сорта, кроме вышеупомянутого с *ит-домингского* (французского), *ямбйское*, *гаделупское* и др.; у всех них имелись отличительные внешние органолептические признаки, главным образом — в цвете поверхности свежего излома, например медный (*cuivré*), шиферный (*ardoisé*) и т. п.

Достоинство технического продукта зависит не только от наибольшего содержания в нем *индиголина* и наименьшего содержания сопровождающих его естественных органических примесей и минеральных зольных элементов (глинозема, окиси железа и углекислых солей кальция и магния), но также, к сожалению, и от фальсификаций. Хорошие сорта характеризуются тонким порошковидным изломом, небольшим удельным весом, красивым красновато-синим цветом и легкой способностью сгорать.

Вайда (*Isatis tinctoria*), как и индигоноска, содержит в себе индиго также в форме индикана, но сравнительно в незначительном количестве, вследствие чего выделение из вайды чистого индиго не представляется выгодным. И крашение из вайдовых кубов также примитивно. Измельченная в мокром виде вайда подвергалась брожению в кучах на воздухе; из перебродившей массы приготавливали шары величиною с кулак и в таком виде выпускали в продажу. Перед крашением вайду снова подвергали брожению и приготавливали куб для крашения.

Манчжурская красная гречиха (*Polygonum tinctorium*) из сем. *Polygonaceae*, туземное название «лян-диян-цидза», культивируется только из-за получения индиго. Скошенное растение подвергается замачиванию в ямах; через несколько дней, когда вследствие разрушения клеточек произойдет выщелачивание красителя, раствор осаждают известью. Осадок в высушенном состоянии идет в продажу. Содержание: 78% золы, 5% индиго, 13% прочих органических веществ, 4% влаги. Качество низкое. Потребляется туземными красильнями.

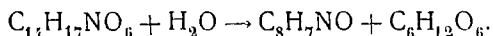
Индикан и его превращения

Исследование реакций, протекающих при выщелачивании индикана водой из листьев растения и при его ферментатическом расщеплении, было начато Шевре́лем (Chevreuil) (4) в начале XIX столетия. Высказанный Шевре́лем взгляд, что маточное вещество, заключающееся в соке индигоносных растений, представляет собой бесцветный продукт восстановления естественного индиго, т. е. «белое индиго», держался в течение 50 лет, пока наконец не был опровергнут Шунком.

Шунк (Schunk) в 1855 г. выделил из *Indigofera* и *Polygonum tinctorium* глюкозид, названный им *индиканом*, обладающий эмпирическим составом $C_{26}H_{31}NO_{17}$. При гидролизе в присутствии воздуха этот глюкозид выделяет индиго и индиглюцин (вероятно — глюкозу). Шунк здесь впервые отметил, что продукт восстановления индиго растворим в щелочах, тогда как полученная от выщелачивания и брожения жидкость, содержащая превращенный индикан, имеет кислую реакцию.

Ранкин (Rankine) в 1896 г. показал, что растворимое соединение, получающееся в результате экстракции и гидролитического расщепления индикана, есть *индоксил*, эмпирический состав которого выражается формулой C_8H_7NO и который при прямом окислении дает индиго.

Мархлевский (Marchlewski) и Радклиф (Radcliffe) внесли поправку в работу Шунка, установив, что *индикану* отвечает состав $C_{14}H_{17}NO_6$ и что после гидролиза он дает индоксил и гексозу:



Хазевинкель (Hasewinkel) в 1900 г. опубликовал работу, сделанную еще в 1898 г., но задержанную от опубликования из-за коммерческих соображений; он также показал, что в результате гидролиза индикана получается индоксил и декстроза.

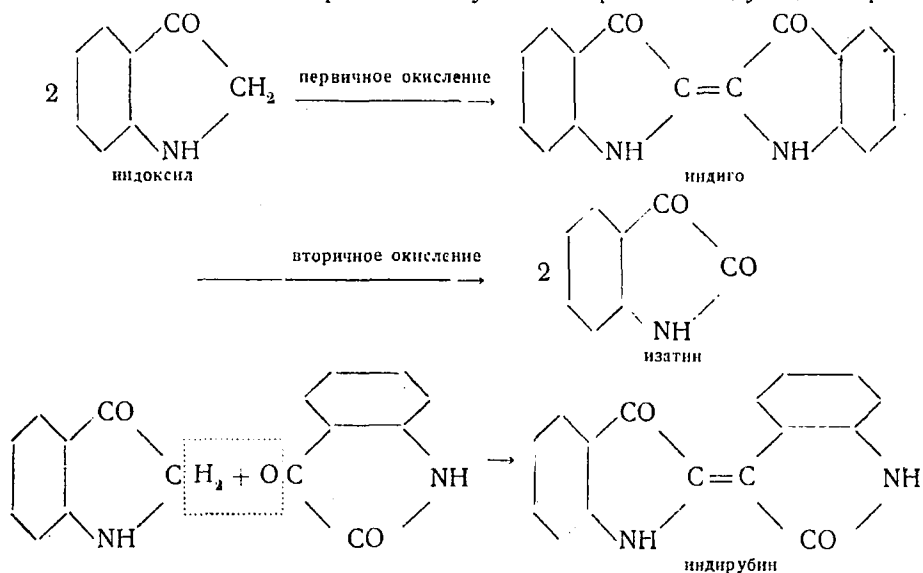
Байеринк (Beyerinck) в 1900 г. исследовал красящее начало вайды (*Isatis tinctoria*) и доказал, что оно не идентично с индиканом, полученным из *Indigofera* и из *Polygonum tinctorium*. Оба вещества имеют совершенно различные свойства; так например индикан устойчив в сравнительно концентрированных щелочах, в то время как красящее начало вайды, которое Байеринк называет *изитаном*, немедленно разрушается даже в очень слабых щелочах. Выделенный фермент «изатаза» не действует на индикан, в то время как изитан гидролизуетс я изатазой точно так же, точно так же как и индимулсин (фермент) способен действовать на индикан, но не на изитан.

Гугеверфу и тер-Мойлену (Hoogewerf и Ter-Meulen) в 1900 г. удалось изолировать впервые *индикан* в кристаллическом виде. Листья *Polygonum tinctorium* и *Indigofera* экстрагировались горячей водой; экстракт выпаривался в вакууме, очищался при помощи метилового спирта и эфира и кристаллизовался из воды в игольчатых кристаллах с 3 мол. кристаллизационной воды ($t^{\circ}_{пл} 57-58^{\circ}$).

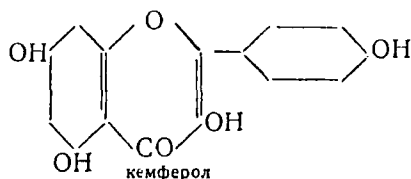
Перкин и Блоксэм (Perkin и Bloxam) получили индикан из листьев *Indigofera sumatrana*, применяя для экстракции холодный ацетон. Из спирта или спирто-бензольной смеси индикан выпадает в безводном состоянии и показывает $t^{\circ}_{пл} 176-178^{\circ}$. Перкин с сотрудниками подверг количественному и подробному изучению гидролиз индикана под влиянием кислот,

также и соответственных энзимов. Гидролиз индикана от разбавленных кислот (например 0,6% HCl при 60° или 5%-ная H₂SO₄ на кипу) протекает довольно быстро, но с значительным образованием из индоксила окрашенных коричневых продуктов, похожих по составу и свойствам на коричневое индиго. Вследствие этого невозможно достигнуть количественного выхода индоксила в отношении взятого индикана.

При окислении индоксила воздухом в индиго полезны такие окислительные реагенты, как например персульфат аммония; прибавки щелочного характера, например аммиак, известь, также увеличивают выход индиго, задерживая образование побочных продуктов, но, с другой стороны, прибавки значительных количеств щелочей во время окисления видимо благоприятствуют образованию индирубина. Индирубин появляется в результате конденсации индоксила с изатином. Эти реакции могут быть выражены следующим образом:



Таким образом естественное индиго в зависимости от условий разложения индикана и условий окисления индоксила содержит в себе целый ряд разнообразных примесей, из которых кроме индирубина, над изучением условий образования которого работал Перкин и химик Баденской анилиновой и содовой фабрики [В], называются индиговым гумми-клеем и красителями — индиго коричневое (аморфное), растворяющееся в щелочах при восстановлении, как и индиго синее, но не имеющее сродства к волокну, и *тетра ксифлаво*н (триоксифлавонол), выделенный в кристаллическом виде, краситель желтого цвета, известный под названием *ксиферола*:



Наконец в состав естественного индиго входит обычно незначительное количество минеральных примесей.

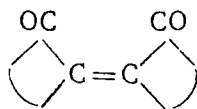
Кубовые красящие вещества

Красящими веществами по О. Витту (O. N. Witt) являются такие сложные ароматические соединения, которые в своей структурной конфигурации содержат, во-первых, так называемый *хромофор*, т. е. ту или иную из ныне точно установленных характерных группировок атомов, делающую это соединение *хромогеном*, и во-вторых, соответствующую характеру последнего *ауксохромную*, или солеобразующую группу. Таким образом, характер красящих веществ предопределяется совокупностью свойств, с одной стороны, хромофора и, с другой стороны, ауксохромных, или солеобразующих групп, присутствующих в соединении.

Все это отвечало подмеченному в свое время факту, что лучшим *красителем* является такой, который обладает наиболее резко выраженными кислотными или основными свойствами, определяющими его растворимость, необходимую для воспроизводства крашения из его водных растворов. Такое представление о «лучшем» красителе утерало к нашему времени свое значение, да и в прежнее время индиго синее — бесспорно один из лучших красителей по окраскам и их прочности — не подтверждал этого правила.

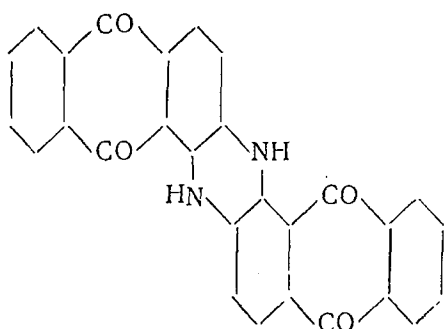
По хромофорам, входящим в структуру красящих соединений, красители подразделяются на несколько классов, среди которых *индигоиды*, первым представителем которых является индиго синее, занимают особое самостоятельное место; они нерастворимы в воде и это придает им особую практическую ценность. Для крашения индиго синим и индигоидами используется с успехом замечательное свойство их *ейкопродуктов*, т. е. продуктов их восстановления, растворяться в растворах щелочей, адсорбироваться животными и растительными волокнами и снова окисляться кислородом воздуха в нерастворимом первоначальном виде в субстанции волокон.

Эти замечательные свойства индиго синего (и вообще индигоидов) предопределены в нем его своеобразным и весьма характерным *хромоф. групп.*, имеющим следующую конфигурацию:



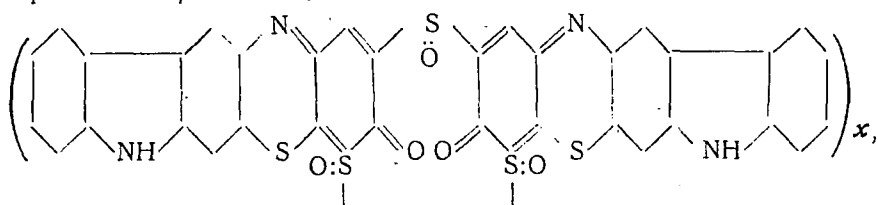
Характерные особенности этой хромофорной группировки нужно усматривать в наличии двух карбонильных групп, одной этиленовой двойной связи, примыкающей к пирроловым ядрам в молекуле соединения, и наконец в таком общем расположении двойных связей во всей хромофорной группировке, которое аналогично хиноидному.

Со стороны завершения красящей структуры индиго синего соответствующей *ауксохромной* группой мы также наблюдаем своеобразное отличие от обычного структурного стандарта; это отличие состоит в том, что здесь мы не видим обычных ауксохромов в виде свободных групп OH или NH₂,



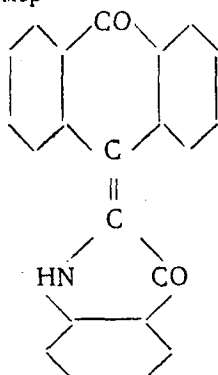
и флавантрена, не имеющих сходства в хромофорной структуре с индиго, но все же обладающих кубовыми свойствами, определяемыми наличием в них СО-групп, дало сильный импульс к синтетическим исканиям в области новых окрашенных антрахиноновых производных с кубовыми свойствами. Отдельные попытки применить дериваты антрахинона, например *ализарин голубой*, в качестве кубового красителя успеха не имели. Замечательная способность *целулеина* давать при щелочном восстановлении куб техникой не была использована.

в) *Гидроновые* красители из числа производных карбазола и нитрозофенола, выпущенные в продажу фирмой Каселла [С] в Франкфурте н/М.; эти кубовые красители могут быть отнесены также и к разряду сернистых, например *синий гидроновый R*



строение которого определил Б е р н а с к о н и (Bernasconi), имеет в своей структуре весьма много общего с строением сернистого «индиго пирогенового» (6).

г) Смешанные *индигоидо-антрахиноновые* кубовые красители, имеющие в своей структурной конфигурации соответственные (по названию) хромофорные группировки, например

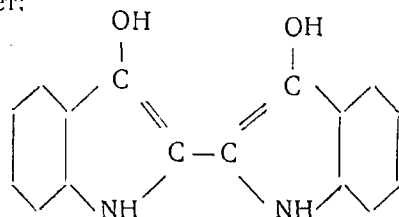


антрацен-9-лидол-индиго-лиглон-2

и др., большого практического значения не получили.

Область кубовых красящих веществ долгое время была ограничена группой индиго; к настоящему времени благодаря интенсивной разработке как химии индигоидов, так и кубовых из антрахинонового ряда, красители с кубовыми свойствами занимают по справедливости исключительное место по своему выдающемуся значению в текстильной отделочной промышленности, а равно и в других областях применения.

В отношении методов применения все кубовые красители, благодаря общности в свойствах их сложных карбонильных хромофоров — индигоидного и хиноидного, — близки друг к другу; они способны более или менее легко давать при восстановлении растворимые в щелочах гидродные соединения. Так, индиго синее дает:



лейкосоединение: индиго белое

Индигоиды дают кубовые растворы преимущественно чайно-желтого янтарно-желтого до коричневого цвета, а выделенные в свободном состоянии продукты восстановления, подобно вышеописанному индиго белому, являются действительно лейкосоединениями, т. е. бесцветными.

Что касается кубовых растворов антрахиноновых красителей, то они в большинстве случаев окрашены в чрезвычайно интенсивные и разнообразные цвета, свойственные той или иной группе, чем резко отличаются и друг от друга и от индигоидов. Например куб флавантрона окрашен в интенсивный сине-фиолетовый цвет, куб пирантрона — красного цвета, куб гелиантрона — зеленого цвета и т. п., только куб циклантронов по цвету близок к кубам индигоидных¹.

Применение кубовых красителей в колористической технике основано на способности их лейкопродуктов адсорбироваться волокнистым материалом из куба и фиксироваться волокнами благодаря легкой окисляемости их кислородом воздуха обратно в форме нерастворимого красителя.

Между индантроновыми и индигоидными кубовыми красителями имеется существенная разница в том, что первые требуют для своего восстановления сильной щелочности и сильных восстановителей, в то время как индигоиды восстанавливаются в щелочных растворах меньшей концентрации. Отсюда проистекает разница в их применении в отношении волокнистых материалов различной природы, а именно, — кубовые растворы индигоидов пригодны для крашения волокон и растительного и животного происхожде-

¹ На основании некоторых химических отношений к определенным реактивам и в частности на основании различной окисляемости щелочных растворов продуктов восстановления кубовых красителей открываются качественно и отличаются один от другого. Этими качественными реакциями обычно пользуются также и в первых шагах при расшифровке неизвестного красителя. Для различия кубовых красителей можно пользоваться например таблицей IV — для красителей, нерастворимых в воде, — данной в книге Руггли, Практикум по крашению и анализу красителей, перев. с нем. Д. Н. Грибоедова, Л., 1929 (см. табл. 9 и 10). Кроме того иногда еще проще ориентироваться по цветовому признаку кубового раствора для различения индигоидов от кубовых антрахиноновых.

ния, тогда как индантреновые и другие антрахиноновые кубовые красители благодаря высокой щелочности их кубов применимы только для растительных волокон.

Р. Бон (R. Bohn) в докладе Немецкому химическому обществу дал (7) следующее определение кубовым красящим веществам: «Под кубовыми красящими веществами мы разумеем нерастворимые в воде пигменты, которые при щелочном восстановлении превращаются в растворимые гидросоединения, обладающие тем свойством, что они извлекаются из их растворов растительными и животными волокнами. При последующем окислении нерастворимый пигмент осаждается в волокне, отчего последнее прочно окрашивается». В этом совершенно точном и исчерпывающем определении характерным является то, что в общее понятие о красящем веществе вводится новый термин *пигмент* в применении к нерастворимым кубовым красителям, являющимся в большинстве случаев лишь хромогенами. Своеобразный метод применения кубовых красителей в крашении волокнистых изделий, основанный на определенно выраженной адсорбции лейкопродукта из куба волокнистой субстанцией, в этой фазе легко укладывается под понятие «крашение» и объясняется с коллоидно-химической точки зрения (8); при известных условиях наступает коагуляция адсорбированного продукта в субстанции волокна вероятно под влиянием активности его внутренних поверхностей; наступающая вслед за тем завершающая фаза — окисление кислородом воздуха — фиксирует коагулировавшие частицы в субстанции волокна (9). Такой процесс в целом действительно ближе всего можно охарактеризовать понятием «пигментирование», а потому и кубовым красителям вполне подходит данное Бон ом название «пигменты». На фоне гомогенной окраски индиго синим например можно в микроскоп рассмотреть более или менее крупные точечные включения среди волокнистой субстанции.

6

Синтетическое индиго

Индиго синее — старейший и долгое время единственный представитель кубовых красителей растительного происхождения, игравший такую большую роль в красильной технике многих народов, — благодаря своим выдающимся свойствам привлек к себе внимание и научных исследователей. Уже в 1882 г. знаменитый немецкий химик Адольф Байер (A. v. Baeyer) в результате своих классических исследований в этой области выработал синтез индиго, который, правда, имел лишь ограниченное практическое применение. Об этом синтезе индиго из *о*-нитробензальдегида, а равно и о других синтезах и работах Ад. Байера из области химии индиго синего речь будет впереди.

Синтетическое индиго впервые на рынок было выпущено в 1897 г. Баденской анилиновой и содовой фабрикой под названием Indigo rein BASF, изготовленное по способу, выработанному на основе тех же классических исследований Ад. Байера химиком Гойманом (Heumann). С 1901 г. искусственное индиго стала вырабатывать еще красочная фабрика быв. Мейстер, Люциус и Брюнинг в Гехсте (Farbwerke Höchst) под названием Indigo rein MLB.

С развитием индиговой индустрии и удешевлением производства синте-

тическое индиго постепенно, но в общем довольно быстро стало вытеснять с рынка и из красильного обихода натуральное индийское индиго. И снова около индиго разыгрывается большая борьба, как и всегда, — по существу борьба экономического порядка, впрочем на этот раз неприкрывающаяся средневековой мистикой; его не именуют уже давно «дьявольской краской», но зато, наоборот, возводят в «царское достоинство», именуя «королем красящих веществ».

Появление синтетического индиго на рынке произвело необычайную сенсацию. Противники искусственного индиго утверждали, что оно ни в каком случае не сможет заменить собою естественный продукт, так как, будучи химически чистым индигоотином, оно не содержит в себе технически ценных примесей, каковыми являются индиго красное, индиго бурое и индиговый клей.

Химики Баденской анилиновой и содовой фабрики быстро разыскали различные равноценные прибавки, которые делали искусственное индиго технически равноценным естественному продукту, но вскоре же было доказано что ни одна из указанных выше естественных примесей не оказывает существенного влияния на свойства куба и получаемых окрасок, так как индиго красное при кубовом восстановлении разлагается на оксиндол и индоксил, а индиго бурое (коричневое), растворимое в едких щелочах, с известью (в известковых кубах того времени) дает нерастворимый осадок и в таком состоянии выводится из поля действия.

20 октября 1900 г. на торжественном заседании Германского химического общества (Deutsche Chemische Gesellschaft) знаменитый А. д. Байер и Г. Брунк в своих докладах о научной разработке химии индиго синего и истории возникновения его фабрикации дали прогноз этой новой отрасли химической науки и техники в том смысле, что она должна в дальнейшем неизменно развиваться (10). Вся дальнейшая история развития химии индиго и индигоидов, а равно и развитие производства индиго и его производных служат блестящим подтверждением этому прогнозу.

За десятилетие 1898—1908 гг. вывоз индиго из индийских колоний Англии упал по стоимости с 75 млн. марок приблизительно на 10 млн. в год. Уже в 1900 г. искусственное индиго стояло в продаже в одной цене с натуральным, а к 1908 г. конкуренция между ними настолько стала невозможной, что индиговые плантации принуждены были сократить культивирование индигоноски более чем на 60%, заменив ее другими более выгодными культурами. В целях повышения индигоносности *Indigofera* для селекции и прочих агрономических мероприятий бенгальское правительство ассигновало на сезон 1908 г. 50 тыс. рупий (около 1¹/₂ млн. герм. марок), но все же безрезультатно.

Если еще в 1902—1903 гг. можно было быть свидетелем разговоров и споров о судьбе растительного индиго, имевших место в технических колористических кругах на русских красильных и набивных фабриках, то очень скоро этот вопрос был окончательно решен в пользу синтетического продукта. Лишь во время мировой войны 1914—1918 гг. добыча естественного продукта снова несколько увеличилась, но и на этот раз не надолго.

На грани XX в. мировая продукция естественного индиго оценивалась примерно в 40 млн. руб. при цене от 2—10 руб. за килограмм. Хозяйственное значение культуры индигоноски для Индии можно видеть из следующих данных:

Годы	Площадь посевов в тыс. акров (акр = 0,4 га)	Вывоз в тоннах
1895—1896	1 570	187 337
1897—1898		133 849
1901—1902	791	89 750
1905—1906	384	31 186
1909—1910	225	18 061
1913—1914	153	10 939
1915—1916	258	41 942
1916—1917	756	

Свыше 50% всей продукции индиго Индия вывозила в Европу и Америку, около 30—32% — в Египет и на Восток. Торговля шла почти исключительно через английские руки.

Лучшим показателем положения дел в экономической борьбе между германским синтетическим индиго и английским (индийским) натуральным индиго могут служить следующие цифры: в 1898 г. из Германии было вывезено искусственного индиго на 7,5 млн. марок, а в 1908 г. — уже на 38,7 млн. марок. В обратном отношении находится ввоз натурального индиго, Германия ввезла к себе индиго на сумму в 20,7 млн. марок, а в 1899 г. — уже только на 8,3 млн. марок, и т. д.

Ввоз естественного индиго и вывоз синтетического из Германии в довоенные годы, когда Германия занимала почти монопольное положение на мировом рынке с продуктами своей высокоразвитой красочной индустрии, выражался в следующих цифрах:

Годы	В тыс. кг		В млн. марок	
	ввоз	вывоз	ввоз	вывоз
1888	1 558	562	17,4	6,5
1890	2 008	733	19,1	7,3
1892	1 744	620	18,7	7,0
1894	1 507	607	18,1	7,6
1896	1 973	581	20,7	6,4
1899	1 117	1 364	8,3	7,8
1902	526	5 284	3,7	18,5
1905	197	11 165	1,2	25,7
1908	108	15 456	0,9	38,7
1911	70	21 618	0,4	41,8
1913	53	33 353	0,4	53,3

Из сопоставления приведенных цифровых материалов ясно видно, как, начиная с конца прошлого столетия, естественное индиго стало терять свои позиции на мировом рынке и как, начиная с того же времени, Германия вывозит, увеличивая из года в год, свое искусственное (синтетическое) индиго, понижая в то же время продажную цену на него.

В 90-х годах прошлого столетия до начала производства синтетического индиго ежегодное потребление растительного индиго в Германии составляло

в среднем и кругло около 1 млн. кг, считая на индиго 45—80%-ного содержания чистого индиготина, что в ценностном выражении было равно приблизительно 10—12 млн. герм. марок.

В 1900 г. мировая добыча индиго в пересчете на 100%-ную чистоту по содержанию индиготина выражалась в 5—6 млн. кг при цене 16—20 герм. марок.

В 1903—1904 гг. половина всего мирового потребления индиго уже покрывалась синтетическим продуктом, причем цена на него упала до 7—8 герм. марок за килограмм.

Вытеснение Англии с мирового рынка с ее колониальным индиго Германией, выступившей с высококачественным продуктом своей химической индустрии, каковым является синтетическое индиго, происходило как своего рода экономическая война, исход которой оценивался выдающимся английским ученым химиком Раусоном в начале настоящего столетия, т. е. в предвидении того, что случилось к началу мировой войны, как настоящее национальное бедствие для Англии. Несмотря на значительные затраты, которые делались в Бенгалии на селекцию и улучшение культуры индигоноски в целях повышения индикана в растении, борьба естественного индиго с синтетическим продолжалась менее двух десятилетий и кончилась почти полным вытеснением первого.

Довозная мировая продукция искусственных красящих веществ в количестве, превышающем 300 млн. англ. фунтов, оценивалась по стоимости суммой выше 90 млн. долларов; из этого числа на долю индиго (в виде 20%-ной пасты) приходилось 88 млн. англ. фунтов (т. е. 28%). Вся продукция индиго синего вырабатывалась почти исключительно на двух германских фабриках: лишь с 1911 г. началось производство индиго в Швейцарии с выработкой индиго около 4 млн. англ. фунтов (1913 г.)

В Америке производство индиго было начато в 1917 г., когда одна фабрика выработала 275 тыс. англ. фунтов индиго, а с 1918 г. были пущены еще две фабрики.

Во Франции с 1919 г. производству индиго отводится значительное место в солидном масштабе анилинокрасочного производства; так например в 1920 г. из 16,3 млн. англ. фунтов красителей на долю индиго приходится 40%, а в 1921 г. даже 45% из общей выработки красителей в 13 млн. фунтов.

В Англии производство индиго началось в 1922 г. на одной из быв. германских фабрик, перешедшей в английские руки; в 1925 г. производство достигло 4,5 млн. англ. фунтов.

Наконец с 1924 г. начинает производиться индиго и в Италии, хотя впрочем — только в масштабе, покрывающем частично внутреннее потребление, равное 600 т в год.

Общая продукция индиго в названных странах в 1925 г. равнялась 130 млн. англ. фунтов, при потреблении в 65 млн. фунтов. Таким образом ровно 50% было назначено на экспорт.

Из новейших статистических данных, характеризующих современное состояние промышленности искусственных органических красителей в передовой капиталистической стране — в США, в 1930 г. и показывающих удельный вес индиго, приведем нижеследующую таблицу (см. табл. на стр. 27).

Из этих данных видно, что самым значительным классом красителей из вырабатываемых в 1930 г. в США являются кубовые, и из них индиго.

Группа красителей	Выработано в тыс. англ. фунт.	То же в %
Кислотные	11 457	13,75
Основные	4 650	5,38
Непосредственные	17 553	20,28
Лаковые, спиртовые	2 561	2,96
Прозрачные	3 137	3,63
Сернистые	14 232	16,46
Кубовые	52 504	37,36
В том числе: индиго	24 525	28,13
прочие кубовые	7 978	9,23
Прочие	585	0,68
	86 479	100

Уд. вес кубовых красителей в американской выработке все время возрастает; так например он составлял в 1928 г. 33,5%, в 1929 г. 34,81% и в 1930 г. 37,36%. Впрочем абсолютное производство их в 1930 г. снизилось против 1929 г. и сошло до уровня 1928 г.

Крупнейшим потребителем индиго синего является Китай; за китайский рынок ведут ожесточенную борьбу все европейские производители и Америка.

Общий вывоз индиго из главных производящих стран рисуется следующими цифрами:

Страны	1913 г.		1923 г.		1927 г.		1929 г.	
	млн. фунт.	млн. долл.	млн. фунт.	млн. долл.	млн. фунт.	млн. долл.	млн. фунт.	млн. долл.
Германия	73,5	12,60	8,0	6,0	9,3	3,4	32,0	9,5
Швейцария	4,0	0,75	8,7	2,7	8,7	2,5	5,2	1,9
Америка	—	—	12,0	2,5	10,7	3,0	—	—
Англия	—	—	0,064	0,023	2,1	0,6	1,5	0,47
Франция	0,23	0,037	0,37	0,2	5,6	2,7	5,2	1,7

В частности ввоз индиго в Китай в 1929 г. и в 1930 г. из главнейших производящих стран выразился следующими цифрами (в англ. фунт.):

Производящие страны	1929 г.		1930 г.	
	в пасте	сухого	в пасте	сухого
Германия	18 955	4 093	31 700	1 455
США	15 171	1	8 300	38 300
Англия	7 592	43	700	(70%-ного)
Франция	1 792	61		
Швейцария	3 846	12	2 000	
Голландия	1 641	162		
Гонконг	2 256	325		
Другие страны	19	48		
Всего	51 275	5 301		
На сумму (тыс. долл.)	8 715	2 288		

Таким образом явно бросается в глаза, что в крупнейших индустриальных странах производству индиго синего отводится по масштабу среди других красителей гораздо большее место, чем это вызывается внутренним спросом. Все излишки вывозятся на внешний рынок и нередко повидимому себе в убыток. Так, Германия в 1927 г. продала в Шанхае свое индиго в 25¹/₆-ной пасте по цене в 16,5 центов за фунт. Индиго в 20⁰/₁₀₀-ной пасте в США продавалось в 1929 г. по 14,9 цента за фунт, а в 1930 г. — по 13,7 цента за фунт. Конкуренция в Китае приводит к тому, что при расфасовке в каждую 10-ю коробку вкладывается 1 серебряный доллар «на счастливого». Можно допустить, что в развивающейся химической индустрии вышеперечисленных стран при технической конъюнктуре данного времени производство индиго и его масштаб стоят в прямой зависимости от других производств, являясь необходимым звеном во всей цепи функциональных соотношений. Этот неослабевающий интерес к производству индиго синего в капиталистических странах особенно характерен еще и потому, что в настоящее время благодаря развитию химии и индустрии красителей у индиго имеется много различных и сильных конкурентов, каковы например индантрен синий, синий гидроновый, синий вариаминовый и т. п. Конечно это не значит, что индиго синее и его производные могут быть окончательно вытеснены вышеперечисленными конкурентами, но естественно можно было ожидать снижения в потреблении, а следовательно и в производстве индиго.

Потребление индиго синего в довоенные годы стояло достаточно высоко. Так например в 1913 г. в Англии из 23 000 *т* всех израсходованных красителей на долю индиго приходилось 2 600 *т*, т. е. 11,3⁰/₁₀₀ от всего потребления красителей. В 1929 г. Англия вырабатывала 6 550 *т* кубовых красителей, из числа коих большая часть приходится на индиго.

В быв. Российской империи за 1912 г. было потреблено около 12 000 *т* красителей; из того числа 5,5⁰/₁₀₀ приходится на индиго, что составляло свыше 600 *т*. В настоящее время у нас в Советском союзе потребление импортного индиго сильно снизилось, однако такое положение никак нельзя признать нормальным.

Вопрос о необходимости собственного производства индиго синего и о своевременности включения его, а равно и связанных с ним производств в систему планомерно развивающейся анилинокрасочной промышленности Советского союза окончательно созрел и требует своего разрешения. Еще по первоначальным проектам в конце первой 5-летки предполагалось начать производство индиго в количестве 375 *т*, а кроме того 75 *т* индигоидов, согласно заявкам советской текстильной промышленности. В настоящее время эта цифра уточняется, но она вряд ли может быть снижена.

Встает самый серьезный вопрос о выборе наиболее рентабельного и наиболее целесообразного для наших условий метода производства. Из современных методов, химизм которых в главнейших чертах будет разобран ниже, в настоящее время в иностранной индустрии применяются следующие:

1) Из *фенилглицина* натрий-амидной конденсацией, получая *фенилглицин а)* из анилина и монохлоруксусной кислоты или *б)* из анилина, формальдегида и цианистых щелочей;

2) из *фенилаланоэтанола*.

Кроме того встают интересные новые задачи — заменить дорогую моно-

хлоруксусную кислоту при получении фенилглицина полупродуктом — трихлорэтиленом, производство которого и в союзной химической индустрии вероятно не за горами; или разработать проблему получения индола из анилина и ацетилен (реакция акад. А. Е. Чичибабина) и дальнейшее превращение через β -карбоновую кислоту индола прямым окислением в индиго. Решение такой проблемы приблизило бы производство индиго к местам получения дешевой гидроэлектроэнергии. Небезынтересно здесь отметить, что таким синтезом индиго сильно заинтересовалась Япония.

Если мы пока обратимся к фенилглициновым способам производства индиго синего, то первый из них потребует увязки в случае 1) с производством монохлоруксусной кислоты при наличии производств анилина и хлора, а также едких щелочей, металлического натрия и аммиака; в случае 2) с производством формальдегида (из метанола), цианистых щелочей, бисульфита при наличии тех же продуктов, что указаны и для первого способа. Второй потребует производства этилена и этиленхлоргидрина при наличии все тех же остальных продуктов. Многие из основных производств, необходимых здесь для фабрикации индиго, как легко усмотреть, связаны с проблемой газификации и с наличием энергии. Это — одни из факторов, которые будут влиять на выбор места производства. Особым фактором является транспорт продукта в форме 20—25%-ной пасты от места производства к месту потребления; ясно, что возить 75—80% воды на дальние расстояния не представляется целесообразным; сушка же продукта на месте производства будет удорожать продукт, придавая ему в то же время такое физическое состояние, в котором применение его в дело представляет технические затруднения для красильщиков.

Таким образом на пороге реализации второй 5-летней проблемы советской социалистической индустрии перед Анилобъединением и его техническими и научными организациями встала во весь рост новая *задача о производстве индиго*; эта задача должна рассматриваться шире, чем просто задача преодоления некоторых технических затруднений при оформлении производства на основе предварительной экспериментальной проработки и освоения теоретической стороны дела. Как выше было показано, производство индиго нужно поставить в теснейшую и наиболее выгодную связь с широкой проблемой развития советской химизации. Из 3—4 мест, что вообще могут быть признаны подходящими для того или иного способа фабрикации индиго синего, каждое имеет свои преимущества и свои недостатки. Не следует упускать из виду, что у нас намечаются новые текстильные районы — будущие потребители красителей, а также и новые точки для обоснования анилиноокрасочных производств. За этими точками будут свои преимущества близости к потребителю.

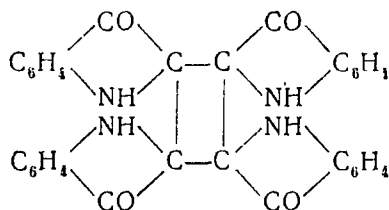
ИНДИГО СИНЕЕ

7

Физические и химические свойства индиго синего (11)

Чистый синтетический продукт, выпускаемый под названием *индиго чистое* (индиготин), представляет собою в сухом виде темносиний порошок, нерастворимый в воде, в холодном спирте, эфире, бензоле, кислотах и щелочах. Трудно растворяется в горячем этиловом спирте, амилловом спирте, ацетоне; легче — в хлороформе, уксусной кислоте; хорошо — в кипящих: нитробензоле, анилине, феноле, нафталине, дифениламине и особенно во фталевом ангидриде, из которого (а также и из других растворителей) кристаллизуется в прекрасных синих призмах ромбической системы; плавится при $390-392^{\circ}$ в пурпурокрасную жидкость с разложением. При растирании кристаллов вещество показывает металлический медный блеск. При нагревании около 290° начинает сублимироваться в виде красных паров с фиолетовым оттенком, снова кристаллизуясь в форме призматических игл с медным отливом.

Эмпирическая формула индиго $C_{16}H_{10}NO$ была твердо установлена В. Кр у м о м (W. Crum) уже в 1860-х годах. Определение плотности пара, выполненное Соммаругою (E. Sommaruga) в 1879 г., показало, что частичная формула должна быть удвоена, т. е. составляет $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Наконец определениями Вобеля (W. Vaubel) установлено, что в различных растворителях молекула индиго имеет разную величину; так, молекулярный вес в анилине (красный раствор) отвечает той же эмпирической формуле, а в *n*-толуидине ¹ (голубой раствор) — $2(C_{16}H_{10}N_2O_2)$ (12)



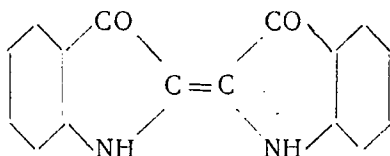
Индиго может существовать и в аморфном состоянии; равным образом при помощи лизальбиновой и протальбиновой кислот оно может быть переведено в коллоидальную форму в довольно хорошо устойчивых растворах.

¹ При определении мол. веса индиго в *n*-толуидине криоскопическим путем очевидно молекулы индиго в точке замерзания данного растворителя ассоциируют, тогда как при эбулиоскопическом методе в том же растворителе в точке его кипения мол. вес является нормальным.

При возгонке, плавлении и экстрагировании высококипящими растворителями индиго частично разлагается — тем больше, чем выше температура; среди продуктов разложения называется ангидроантралидонзатин (13).

Максимум избирательной абсорбции света для индиго в ксилюльном растворе падает на лучи спектра с длиной волны около 640,7 мμ.

Химические свойства индиго синего определяются его конституцией

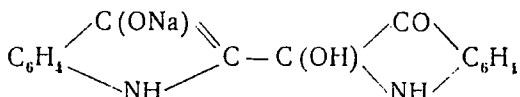


которая характеризуется своеобразной хромофорной арматурой в сочетании с имидными группами. Синее индиго, являясь в общем *индифферентным* веществом, все же одновременно выявляет слабокислые и слабоосновные свойства. Оно образует соли с 1 мол HCl, с 1 мол и с 2 мол H_2SO_4 .

Моносульфат индиго $C_{16}H_{10}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ получается обработкой 4 г индиго в 50 см³ уксусной кислоты 10 см³ конц. H_2SO_4 в течение получаса на водяной бане; отфильтровывают через фильтр Гуча и осаждают сульфат эфиром. Моносульфат выпадает в форме мелких тонких иголочек, более темных, чем само индиго, довольно устойчивых к воздуху, но гидролизующихся от действия воды. Переведение индиго через моносульфат рекомендуется для очистки вместо серной кислоты или фталевого ангидрида (14).

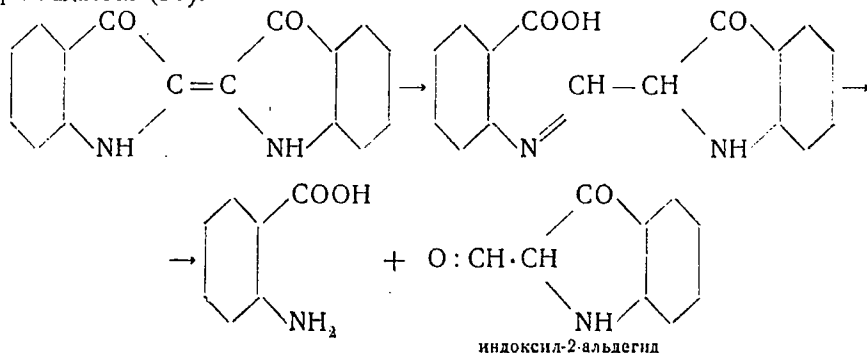
Дисульфат представляет собою кристаллический зеленовато-коричнево-черный порошок. Обе сернокислотные соли диссоциируют от воды.

То же относится и к натриевой соли



получающейся из индиготина под действием спиртового раствора NaOH.

При кипячении с сильными щелочами индиготин расщепляется на антралиловую кислоту и индоксил-2-альдегид. Действие NaOH на индиго было исследовано еще в 1841 г. Фриче, который выделил особое соединение, названное им хризаниловой кислотой (15). Фридлендер и Швенк показали, что хризаниловая кислота является ангидрооснованием антралиловой кислоты и индоксил-2-альдегида, на которые она под влиянием кислот и распадается (16):



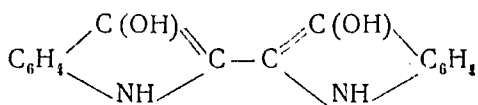
индоксил-2-альдегид

Путем обработки индиго в высококипящих растворителях, например в нафталине, мелкоизмельченными металлами, например цинковой пылью, медным порошком, никелем и т. п., а также щелочными и щелочноземельными металлами, получают весьма своеобразные, вероятно комплексные, соединения, в большей части случаев окрашенные в зеленый цвет; присоединение металла происходит без выделения водорода, так что предположение об образовании соли лейкоиндиго отпадает (17).

При действии на индиго щелочных и щелочноземельных оснований получают также зеленые продукты. А. Бинц (A. Binz) предполагает, что эти соединения образуются путем присоединения щелочных гидратов к системе двойных связей индиго.

Еще более легко идет реакция присоединения с щелочными алкоголями. И даже феноляты в спиртовой среде дают продукты присоединения зелено-черного цвета. Бинц утверждает, что фиксация щелочей или щелочных земель на индиго предшествует восстановлению в кубе (18). Специфические свойства таких щелочных и щелочноземельных комплексов использованы для получения тонкого индиго, особенно пригодного для бродильных кубов и для печатания без восстановителей в сильно щелочной среде (герм. пат. 158625, 123607, 123608).

Практически весьма важными являются отношения индиго к *восстановлению* и *окислению*. Восстановление приводит к белому индиго:

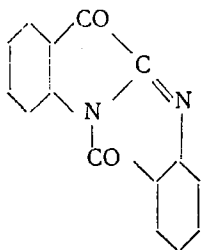


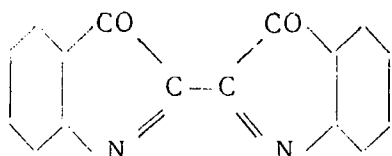
Индиго белое обладает кислым (фенольным) характером и легко растворимо в щелочах с янтарно-желтым цветом (*кубовый* раствор). При окислении белое индиго обратно превращается в синее. Для восстановления индиго в щелочной среде применяются различные средства, например цинковая пыль (герм. пат. 239834, 243743), гидрат закиси железа (герм. пат. 230306), гидросульфит натрия (герм. пат. 204568, 275121) и мн. др. (19).

Окисление индиго азотной кислотой или хромовой кислотой приводит к изатину, хлорной или бромной водой — к галоидным производным изатина. Реакция окисления индиго в изатин протекает количественно, а потому находит применение в определении достоинства технического продукта, для чего последний подвергают сначала сульфированию.

Осторожным окислением индиго перекисью свинца в кипящем бензоле Кальб (L. Kalb) получил интересный препарат, названный им *дегидроиндиго*¹,

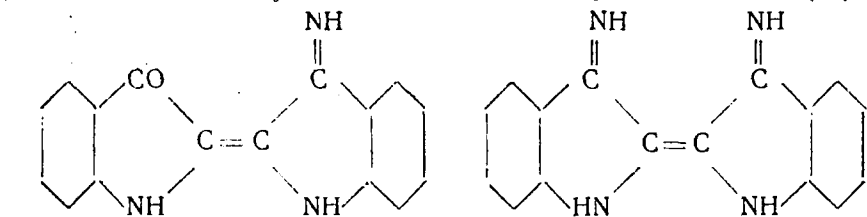
¹ Совершенно отличный продукт окисления индиго получается, если обрабатывать его воздухом в растворителе с высокой температурой кипения (герм. пат. 276808, 281050). Фридлендер и Рождественский приписывают этому соединению формулу (22)



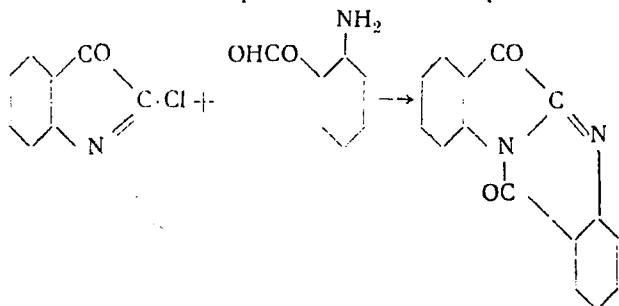


Дегидроиндиго образует темножелтые пластинки, значительно легче растворимые в органических растворителях, чем индиго. Его общие реакции и свойства сильно напоминают свойства хинона. При окислении дает изатин, при восстановлении — снова индиго. Дегидроиндиго дает с бисульфитом растворимое в воде соединение состава $C_{16}H_8N_2O_2 + 2NaHSO_3$ (20), получаемое в виде желтых кристаллов и весьма легко (также и на тканях) переходящее под действием химических реактивов в индиго (герм. пат. 217477, 220173). Бисульфитное производное дегидроиндиго нашло замечательное техническое применение, так как оно допускает хлорирование или бромирование в водных растворах, о чем будет сказано ниже в своем месте (см. § 22). Индиго, обработанное щелочным раствором гидросиламина, образует моноксим, кристаллизующийся в иглах коричнево-фиолетового цвета и плавящийся при 205° с разложением.

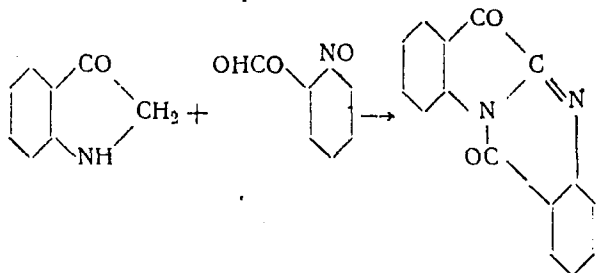
Маделунг (Madelung) в 1913 г. получил при нагревании индиго с хлористым цинком и NH_3 при 200° моноимин и при 260° диимин (21)



и доказывают это синтезом из хлористого изатина и антралиновой кислоты

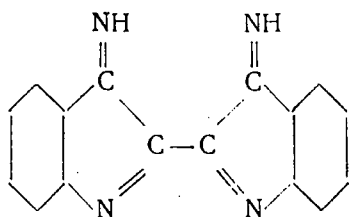


или конденсацией индоксила с *o*-нитрозобензойной кислотой



Получаемое соединение представляет собой желтое кристаллическое вещество, содержащее одним атомом C меньше, чем индиго.

При окислении последнего перекисью свинца получается дегидроиндигодинин, являющийся аммиачным аналогом дегидроиндиго:

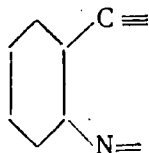


При обработке индиготина кипячением с уксусным ангидридом или хлористым ацетилом получается красноокрашенный продукт — диацетилиндиго.

К своеобразному продукту конденсации приводит обработка индиго хлористым бензоилом в нитробензоле в присутствии медного порошка при нагревании до 150—160°; получается новый кристаллический желтого цвета кубовый краситель, неомыляющийся обратно в индиго. Об этом красителе также будет сказано в последующем изложении (см. § 24), равным образом, как и о галондозамещенных и других производных индиго синего (см. § 22 и 23).

Замечательные свойства индиго синего уже издавна привлекали к себе внимание исследователей и побуждали к его изучению; целый ряд производных берзола был получен впервые из индиго. Так например в 1776 г. Вульф (Woulfe) получил из индиго пикриновую кислоту, действуя на него крепкой азотной кислотой. В 1806 г. Фуркруа и Вокелен (Fourcroy и Vauquelin) при окислении индиго азотной же кислотой получили кислоту, которую приняли за бензойную, но которая по исследованию Дюма (Dumas) и Маршана (Marchand) должна рассматриваться как нитросалициловая. Дюма же впервые определил состав индиго в данной им эмпирической формуле $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Весьма важным фактом для химии индиго было получение Унфердорбеном (Unverdorben) *анилина* (название от слова *anil* — индиго) при сухой перегонке индиго в 1826 г. Получение анилина при перегонке индиго над кали (K_2O) Фирц-Давидом приписывается Фриче (Fritzsche) и относится к 1840 г. (23). Фриче в 1841 г. получил при сплавлении индиго с едким кали антраниловую кислоту. Смысл этого открытия заключается в том, что в структурной конфигурации индиго нужно усматривать наличие группировки



В том же 1841 г. Эрдман (O. L. Erdmann) и Лоран (Laurent) произвели окисление индиго в изатин, чем была твердо установлена отравная точка для развернувшихся в дальнейшем исследований, приведших к полному раскрытию структуры индиготина. Эрдман применял для окисления индиго хромовую кислоту, а Лоран — азотную. Оба исследователя установили эмпирический состав изатина формулой $C_8H_5NO_2$ и показали, что он после обработки едким кали переходит в соль изатиновой кислоты $C_8H_7NO_4$. Лоран показал, что под действием хлора и брома на изатин получают моно-

Далее следуют классические исследования Ад. Байера, который постепенно получил из изатина — *диоксиндол*, *оксиндол*, *индоксил* и *индол* (24), а затем установил в большом числе работ конституцию *индиго* и всех его дериватов. Именно Ад. Байер показал, что основным производящим веществом для изатина и индиго является *индол*, а потому химия индиго и его производных по существу является химией индола. Наилучшим образом взаимные отношения в группе индола — индиго могут быть показаны в следующей схеме, заимствованной нами у В. Г. Шапошникова (25):



АДОЛЬФ фон-БАЙЕР
(Ad. v. Baeyer)
(1835—1917)



Знаменитый химик-исследователь, член Мюнхенской академии наук. Был учеником Бунзена и Кекуле.

С 1860 г. начал академическую работу профессором органической химии Берлинской промышленной академии, реорганизованной впоследствии в Высшую техническую школу.

В 1872 г. перешел в Страсбург, а с 1875 г. — в Мюнхен, где явился наследником знаменитого Либиха.

В Мюнхене по указаниям Ад. Байера был выстроен и прекрасно оборудован большой химический институт, где было поставлено образцовое обучение и организована научная работа. Из школы Ад. Байера

вышло большое число выдающихся научных и технических работников, каковы например Грэбе, Либерман (наследовавший кафедру органической химии после Байера в Высшей технической школе в Берлине-Шарлоттенбурге), Эм. Фишер, П. Фридлендер и мн. др.

К числу классических работ Ад. Байера относятся:

- 1) Синтез индола и исследования в ряду индиго синего (1866—1883).
- 2) Работа над *cis-trans*-изомерией или геометрической изомерией.
- 3) Работа над высшими ацетиленовыми соединениями и их взрывчатостью.
- 4) Работа над «теорией напряжения» (1885).
- 5) Работы по теории ассимиляции.
- 6) Работа над таутометрией и псевдоформам.
- 7) Работа над оксониевыми соединениями.
- 8) Работы над галохромией.
- 9) Работы по теории хиноидных форм красящих веществ.
- 10) Учение о карбониевых соединениях (1905) и мн. др.

Пояснения к схеме взаимных превращений в группе индола—индиго:

1 — Окисление индиго в сернокислом растворе 30%-ной азотной кислотой, децинормальным раствором хамелеона с щавелевой кислотой, 10%-ным раствором хромпика также со щавелевой кислотой или 10%-ным раствором хлорноватонатриевой соли, к которому прибавлено немного раствора желтого синькалии.

2 — При нагревании изатина с пятихлористым фосфором в бензольном растворе.

3 — Под влиянием едкого кали.

4 — При восстановлении иодистым водородом в ледяной уксусной кислоте или цинковой пылью.

5 — Восстановление цинковой пылью и уксусной кислотой.

6 — Действие окислителей.

7 — Восстановление оловом и соляной кислотой.

8 — Во влажном состоянии окисление происходит на воздухе.

9 — Восстановление амальгамой натрия.

10 — Через изонитрозооксиндол (изатоксим) и амидооксиндол — осторожным окислением последнего.

11 — Перегонка с цинковой пылью.

12 — Окисление озоном, также хамелеоном и мононадсерною кислотой.

13 — Щелочное плавление в присутствии восстановителей.

14 — В организме травоядных.

15 — Сплавление с едким кали в отсутствии воздуха.

16 — Окисление хлорным железом в соляной кислоте.

17 — Окисление в щелочной среде.

18 — Под влиянием кислорода воздуха.

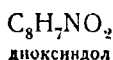
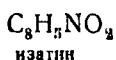
19 — Восстановление в щелочной среде,

8

Индол, оксиндол, диоксиндол

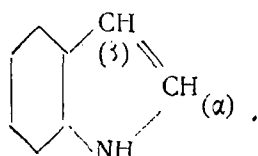
Классические работы в области выяснения структуры и химического состава индиго синего были произведены на протяжении 18 лет (1865—1883) знаменитым германским профессором Адольфом фон-Байером (1835—1916) в сотрудничестве с многими его учениками. Ко времени, когда Ад. Байер начинал свои исследования, были известны только 4 продукта превращения индиго, а именно: 1) пикриновая кислота (1771 г.); 2) изатин, полученный Эрдманом и Лораном из индиго при окислении его азотной кислотой; 3) анилин, полученный Унфердорбеном (1826 г.) при сухой перегонке индиго, и наконец 4) антралиновая кислота, полученная Фриче (1841 г.) при действии на индиго КОН без доступа воздуха.

За исходный продукт для своих исследований Ад. Байер взял изатин. Восстановлением изатина (1865 г.) амальгамой натрия, оловом и HCl Ад. Байер получил два соединения — диоксиндол и оксиндол:



Перегонкой оксиндола над Zn -пылью ¹, а впоследствии перегонкой восстановленного индиго в аналогичных условиях Ад. Байер получил бескислородное вещество — *индол*, в котором нужно видеть тот основной продукт, производными которого являются как само индиго, так и другие вышеперечисленные соединения. Индол получил свое название именно от этих установленных взаимоотношений его к индиго и его производным (26). М. Ненцкий (M. Nencki) доказал, что при окислении индола озоном снова получается индиго (27).

Структурная формула индола (α , β -бензопиррол) была установлена Ад. Байером;



Индол кристаллизуется в бесцветных листочках, имеет $t_{пл}^{\circ}$ 52°. Легко летуч с водяными парами и довольно легко растворим в воде. Имеет обычно характерный фекальный запах, но в тщательно очищенном виде и сильно разбавленном состоянии обладает приятным цветочным запахом. Содержится в небольших количествах в масле из цветов жасмина; синтетический индол находит, правда ограниченное, применение в парфюмерии, придавая искусственным цветочным запахам тонкость и свежесть.

Сравнительно в больших количествах (3—5%) индол содержится в тяжелом масле каменноугольной смолы (фракция 220—260°) (28), откуда и добывается фирмой Gesellschaft für Teerverwertung ш. б. Н. (Германия, Дуисбург — Майдерих). Метод добывания основан на извлечении индола из фракции тяжелого масла после очистки его известным образом от фенолов и сильных оснований; нагреванием очищенной фракции с натрием или натрий-амидом на 100—259° получают индол-натрий, который механически отделяется от непрореагировавших составных частей и разлагается водой (герм. пат. 223304.)

Другой способ получения индола заключается в реакции восстановления индоксила или индоксилкарбоновой кислоты, легко отщепляющей CO_2 и переходящей в индоксил, получающихся в так называемом индоксилловом плаве фенилглицин- γ -карбоновой кислоты (о чем см. ниже) амальгамой натрия или Zn -пылью (29). Вполне возможно температурным или восстановительным режимом так повести индоксилловый плава, что в нем прямо образуется индол.

Индол проявляет свойства очень слабого основания, образует соли со ще-

¹ А. Байер по аналогии в соотношении между нафталином и нафтолом рассматривал оксиндол, как фенол, происходящий от некоторой, подобной нафталину, субстанции $C_8H_7 : C_8H_7N$, которой он дал название — *индол*.

Восстановление оксиндола в индол А. Байер провел в 1866 г, пропустив пары оксиндола над нагретой Zn -пылью; это повело к потере оксиндолом единственного, имеющегося в нем атома кислорода.

Интересно отметить, что этот способ Ад. Байера почти немедленно вслед за тем был применен Грэбе и Либсманом (С. Graebe и С. Lieberman) для восстановления естественного ализарина в антрацен, что привело к синтезу ализарина из производных антрахинона.

лочными металлами. С двусернистонатриевой солью образует кристаллическое соединение, из которого аммиак или сода выделяют снова индол.

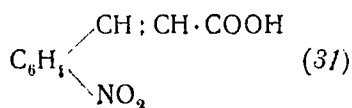
Спиртовой раствор индола окрашивает сосновую лучинку, смоченную соляной кислотой, в вишнево-красный цвет (реакция на лигнин). С азотистой кислотой индол дает красный осадок, состоящий отчасти из нитрозоиндола $C_8H_6N(NO)$; чувствительная реакция (30). При ацетилировании получается ацетилиндол.

Индол образуется при кишечном гниении белков, при сплавлении белков с едким кали (вместе со скатолом), при пропускании паров различных анилинов, например диэтил-*о*-толуидина, через раскаленные трубки, при пиро-генном разложении этиланилина и из монометил-*о*-толуидина при нагревании с никелем до 300°; также образуется индол при перегонке оксиндола с цинковой пылью.

Исторически важным является его первый синтез при плавлении *о*-нитрокоричной кислоты с КОН и железными опилками; на основании теоретических представлений и наводящих экспериментальных данных Ад. Байер предположил, что для синтеза индола необходимо исходить из такого соединения,

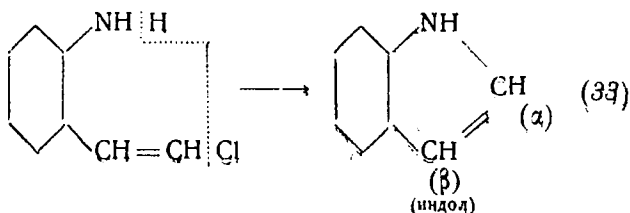
которое содержало бы в себе следующий комплекс атомов: C_6H_4 $\begin{matrix} \nearrow CH:CH- \\ \searrow N= \end{matrix}$

Такой комплекс и был найден в *о*-нитрокоричной кислоте



При конденсации в индол КОН отнимает углекислоту, а Fe — кислород. Затем индол образуется при нагревании *о*-диамидостильбена с отщеплением анилина (32).

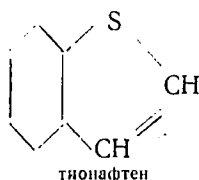
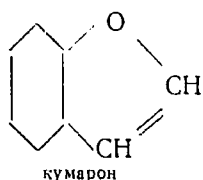
Особенно характерно для конституции индола его образование из *о*-амидохлорстирола при отнятии HCl под влиянием алкоголята натрия;



По конституции индол представляет собою соединение, состоящее как бы из двух ядер: бензольного и пирролового, причем два углеродных атома в *о*-положении являются общими для обоих ядер. Ад. Байер отмечает большое сходство во многих отношениях между индолом и нафталином; оксиндол, диоксиндол и изатин рассматривает как дериваты индола.

Как пирролу отвечает при замене NH-группы на O — фуран и на

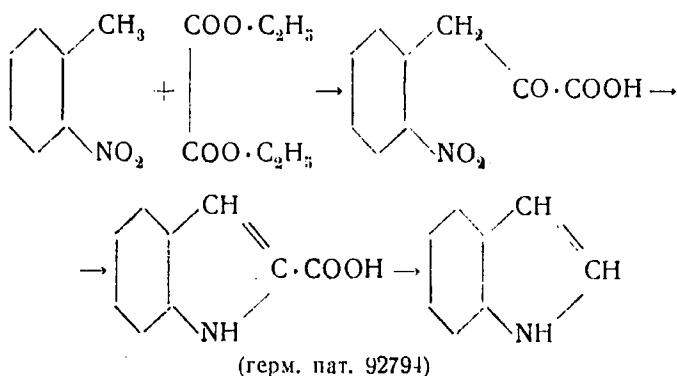
S — тиофен, так и индолу будут соответственно отвечать кумарон и тионафтен:



С производными второго мы встретимся ниже — при тиониндигоидах.

Из производных индола нам интересно отметить индол-3-карбоновую кислоту, получающуюся действием Na и угольной кислоты на индол (по способу Кольте); α -индол-карбоновая кислота получается из *o*-нитрофенилпировиноградной кислоты, восстанавливая последнюю цинковой пылью и уксусной кислотой (34).

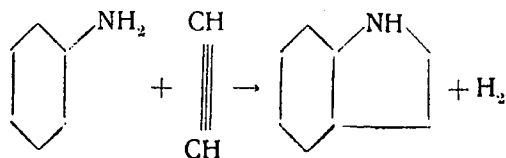
При перегонке индол- α -карбоновой кислоты с известью получается индол (35). Для получения индола рекомендуется в общем такой путь, удобный для осуществления в малом масштабе:



o-Нитротолуол с эфиром щавелевой кислоты конденсируется с помощью этилата натрия в *o*-нитрофенилпировиноградную кислоту и далее, как указано выше (36).

В виде новой проблемы встает синтез индола, для осуществления которого описано несколько достаточно интересных и удобных методов.

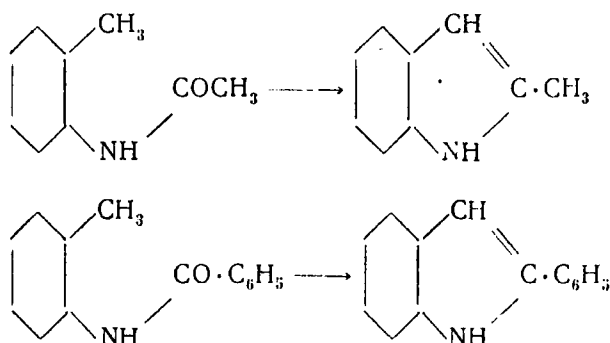
Проф. А. Е. Чичибин дает простой способ получения индола конденсацией анилина с ацетиленом:



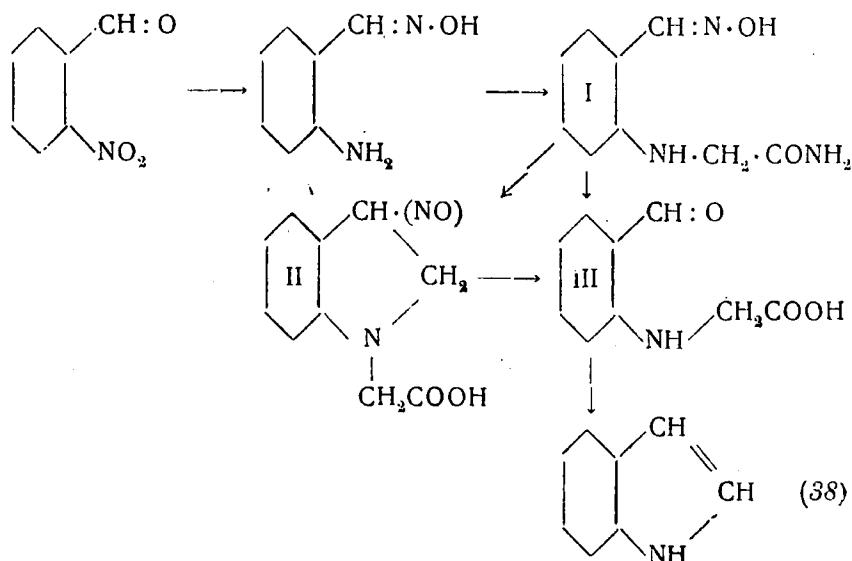
Эта чрезвычайно интересная реакция разрабатывается японскими химиками с большим успехом. При пропускании через раскаленные до красного каления трубки смеси паров анилина и ацетилена со значительным разбавлением угольным ангидридом выход индола доходит до 34%.

Разработаны методы получения NO_2 -, NH_2 - и Br-derivатов β -индолкарбоновой кислоты и, соответственно, свободного индола; в частности описана 6-Br-индол-3-карбоновая кислота, которая при окислении озоном в щелочном растворе дает 6, 6'-диброминдиго, т. е. «античный финикийский пурпур».

α -Замещенные гомологи индола получают конденсацией ацилированных *o*-толуидинов при нагревании без доступа воздуха с алкоголятами натрия до $340\text{--}380^\circ$. Так например из ацет-*o*-толуидина получается α -метилиндол; из бензоил-*o*-толуидина — с хорошим выходом образуется α -фенилиндол:

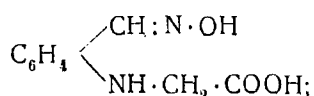


Незамещенный индол этим способом не получается (37). Глуд указывает, что индол можно получить с хорошими выходами по следующей схеме из *o*-нитробензальдегида:



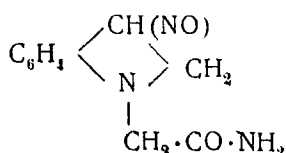
В приведенной схеме оксим *o*-альдегидофенилглицинамида (I) получается из *o*-амидобензальдоксима и амида хлоруксусной кислоты при нагревании в водной среде с мелом. Микрокристаллический продукт плавится при $212\text{--}214^\circ$ с разложением; при сплавлении с KOH дает фенилглицин-*o*-карбоновую кислоту и индиго; при нагревании с CaO дает дериваты индола.

Из этого амида (I) при кипячении с 2*N* раствором NaOH и последующем разложении *N* H₂SO₄ получается оксим *o*-альдегидофенилглицина



кристаллизуется из воды, $t^\circ_{\text{пл.}}$ 134° (с разложением).

Из того же амида (I) при взаимодействии с альдегидами, например с 40%-ным формальдегидом и с участием оксимной группы, образуется амид соединения (II), т. е. ангидроформальдегидофенилглицинамид - *o* - альдоксим



Образование этого соединения происходит легко при нагревании на водяной бане. Вещество кристаллизуется из спирта в табличках желтого цвета с $t^\circ_{\text{пл.}}$ 233—234° (с разложением).

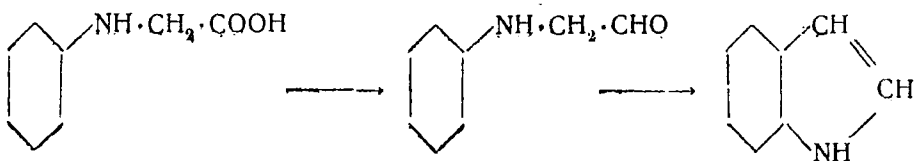
Гидролиз с помощью кислот, например при кипячении с 5*N*-раствором H₂SO₄ в течение короткого времени, приводит к образованию *o*-альдегидофенилглицина (III) кристаллизующегося из воды с метиловым спиртом, $t^\circ_{\text{пл.}}$ 176—177°.

o-Альдегидофенилглицин (III) обрабатывают уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия при нагревании в течение получаса с обратным холодильником; затем разбавляют водой и насыщают 33%-ным раствором KOH. Получающийся индол отгоняют с водяным паром, причем он нацело переходит в первой же фракции погона и кристаллизуется в больших блестящих чешуйках с выходом 60% и выше (см. Fdl. XII, герм. пат. 286761, 286762, 237282) (39)

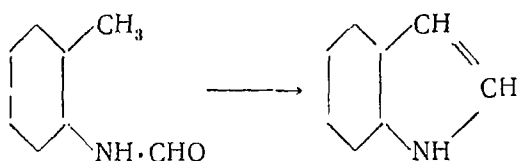
Для синтеза индола предложено, кроме вышеупомянутых, еще несколько новых способов. Так, индол может быть получен восстановлением *o*-нитро-фенилацетальдегида:



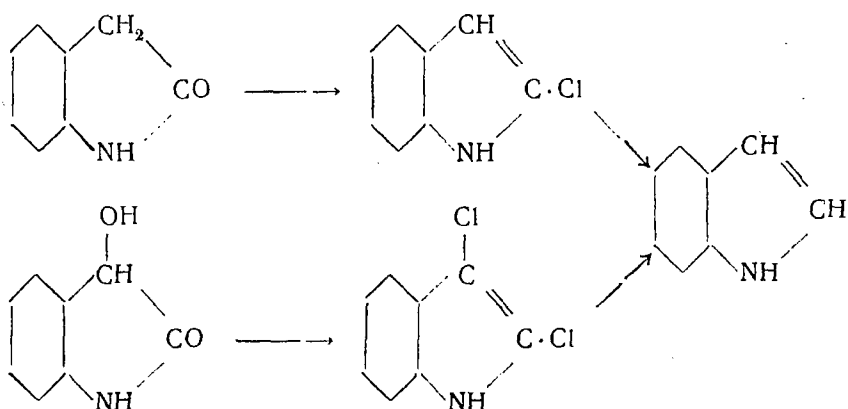
Индол получается также при нагревании кальциевой соли фенилглицина с муравьинокислой известью; здесь нужно предположить образование промежуточного альдегида:



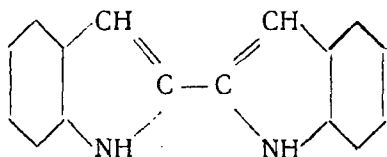
Очень близко по условиям замыкания кольца к этому синтезу стоит синтез Ладенбурга, в котором элементы воды от формил-*o*-толуидина элиминируются при обработке фосфорной кислотой (40):



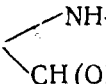
Индол может быть получен из оксиндола или диоксиндола восстановлением их цинковой пылью или же восстановлением натрием и амиловым спиртом хлоро- и дихлориндолов, приготовленных соответственно из оксиндола и диоксиндола при помощи пятихлористого фосфора:



Наконец весьма интересным фактом в этой области является образование так называемого *дииндила*

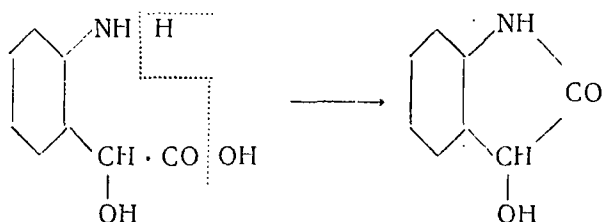


О нем будет еще сказано ниже (§ 19).

Диоксиндол, C_8H_4  CO , бесцветные, легко растворимые

призмы, плавящиеся при 180° ; легко окисляется в изатин; обладает одновременно основными и кислыми свойствами; получается восстановлением изатина цинковой пылью с соляной или уксусной кислотой. Ад. Байер установил, что диоксиндол является внутренним ангидридом непостоянной в свободном виде *o*-амидоминальной кислоты. *o*-Амидоминальная кислота,

получаемая из *o*-нитроминдальной восстанавливанием Zn-пылью и уксусной кислотой, теряя элементы воды, замыкается в ангидрид (лактам):

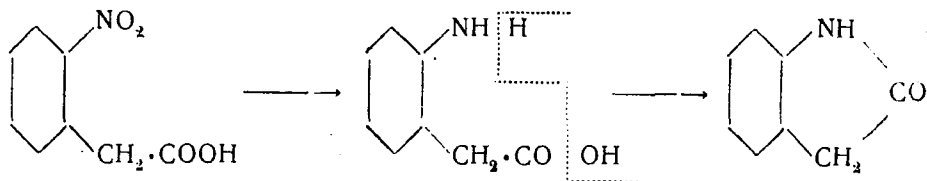


Оксиндол, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CO}$, лактам *o*-амидофенилуксусной кислоты,

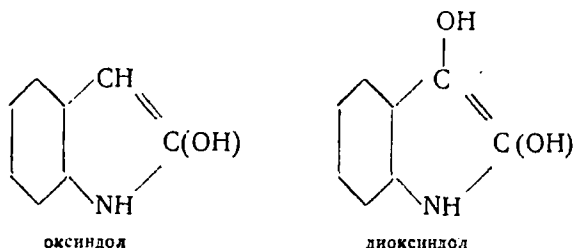
бесцветные иглы, плавящиеся при 120° ; легко окисляется в диоксиндол, а потому проявляет свойства слабого восстановителя. Оксиндол одновременно и кислота и основание; растворяется как в щелочах, так и в соляной кислоте. При обработке баритовой водой при повышенной температуре дает бариевую соль *o*-амидофенилуксусной кислоты (41).

Имидный водород может замещаться этилом, ацетилом, нитрозогруппой и т. д.

Оксиндол получается восстановлением диоксиндола оловом и соляной кислотой, а также восстановлением *o*-нитрофенилуксусной кислоты:



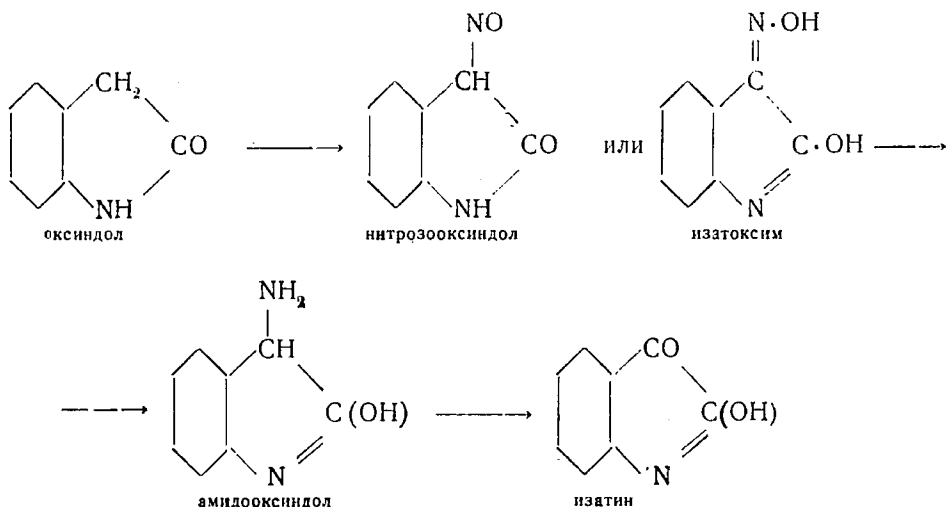
Оксиндолу и диоксиндолу могут быть приписаны и иные формы:



Обе эти формы должны находиться вследствие явлений таутомерии в подвижном равновесии с вышеприведенными.

При помощи оксиндола Байер и Кноп осуществили в 1878 г. синтез изатина. Под действием азотистой кислоты оксиндол превращается в изонитрозооксиндол или, что то же, в изатоксим; последний при восстановле-

ний оловом в присутствии соляной кислоты переходит в амидооксиндол, который наконец окислением хлорным железом переводится в изатин:



9

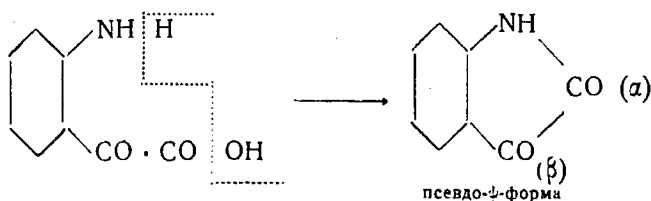
Изатин и индоксил

Изатин, $C_8H_5N_2O_2$, желтовато-красные моноклиноэдрические

призмы, трудно растворимые в холодной, легче в горячей воде, в спирте и в бензоле растворяются с буровато-красным цветом; $t^\circ_{пл.}$ 200—201° (42).

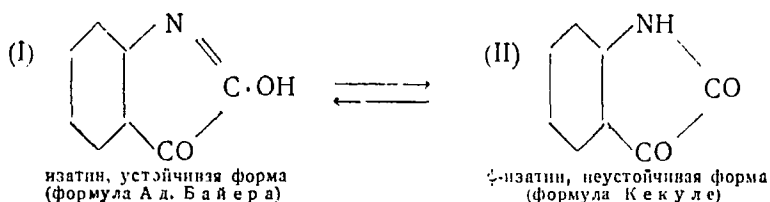
Изатин легко получается окислением индиго или, лучше, индоксила азотной кислотой, окислением диоксиндола и оксиндола и наконец при кипячении *o*-нитрофенилпропиоловой кислоты со щелочами. См. также выше только-что приведенную схему синтеза изатина из оксиндола, разработанного Ад. Байером и Кнопом в 1878 г.

Изатин есть лактам *o*-аминофенилглиоксиловой кислоты (изатиновой) (43):



Из темнофиолетовых щелочных растворов изатин от подкисления снова выпадает в неизменном виде, если же щелочные растворы нагревать, то они становятся светложелтыми, так как при этом происходит образование щелочной соли *o*-аминофенилглиоксиловой кислоты $C_8H_4(NH_2) \cdot CO \cdot COOK$, которая при нагревании с кислотами снова переходит в ангидрид.

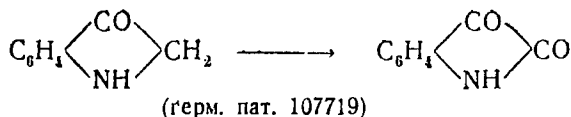
Изатин отличается чрезвычайной реакционной способностью. Так например его β -СО-группа легко конденсируется с ароматическими углеводородами, третичными основаниями, фенолами и т. п. Известен продукт реакции изатина с тиофеном — *индофенин*, синий краситель, образующийся при взбалтывании бензола, содержащего тиофен, с изатином и конц H_2SO_4 (реакция на тиофен). Конституционная формула изатина была установлена еще Кекуле (A. Kekulé) в 1869 г. и подтверждена Кляйзеном и Шедуэлем (L. Claisen и J. Shadwell) в 1879 г. синтезом из *о*-нитробензонилхлорида и цианистого серебра. Дальнейшее изучение изатина показало, что он может реагировать в иной, таутомерной, форме, являющейся более устойчивой, содержащей гидроксил. Эти формы вследствие таутомерии могут превращаться одна в другую, и таким образом здесь мы имеем случай подвижного равновесия между двумя тропогенными группировками:



Так, в изатине при ацетилировании кислотный остаток присоединяется к N, поэтому для изатина должна быть принята только что указанная (II) структурная псевдоформа (ψ) с группировкой $NH-CO$; при алкилировании в соответствующих эфирах алкил-остаток присоединяется к O, следовательно в этом случае изатину должна соответствовать (I) формула с $-N \equiv C(OH)$ -группировкой.

При действии пятихлористого фосфора на изатин в бензольном растворе получается *хлористый изатин*, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown CO \end{matrix} C \cdot Cl$, (44), — бурого цвета иглы, растворимые в спирте и в эфире с синим цветом. При действии HJ -или Zn -пыли с кристаллической уксусной кислотой — переходит в индиго (один из синтезов А. д. Байера).

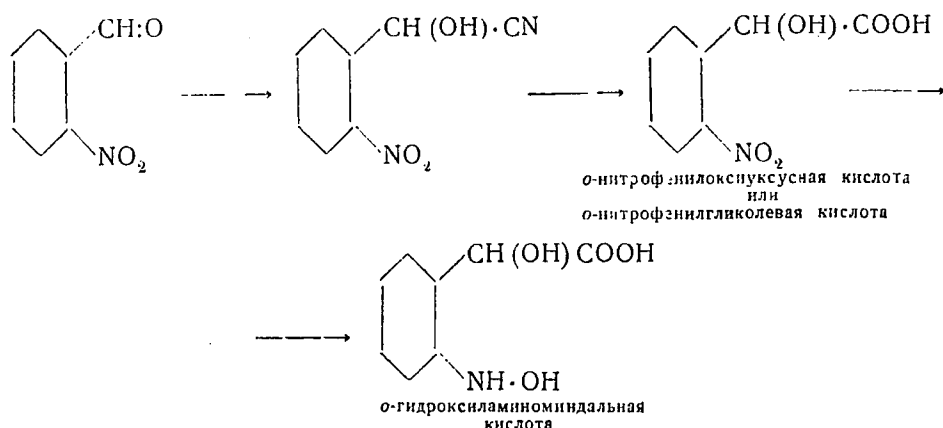
Техническое получение изатина, применяемого в различных конденсациях, например при получении индирубина и других несимметричных индигоидов, основано на окислении индоксила (или индоксильной кислоты):



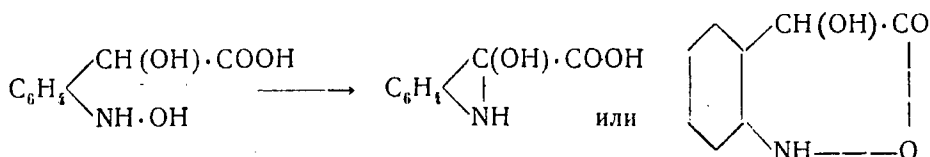
В качестве окислителей используют перманганат или пиролюзит в присутствии натронной щелочи. При щелочном плавлении фенилглицина или фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты на индоксил можно создать такой режим, при котором получается непосредственно изатин с хорошим выходом (герм. пат. 105102).

Существует еще способ получения изатина из *о*-нитробензальдегида;

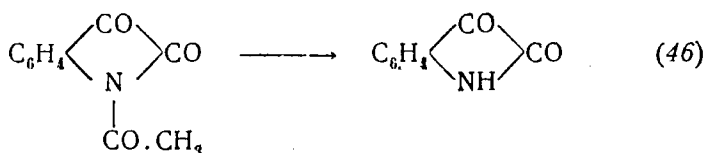
к последнему в известных условиях присоединяется HCN; полученный нитрил омыляется в *o*-нитроминдальную кислоту (45), которую осторожно восстанавливают цинковой пылью с водой в присутствии нашатыря в гидроксиламино-дериват миндальной (фенилгликолевой) кислоты:



Дальнейшее превращение состоит в том, что получающийся сначала кристаллический ангидрид ($t^{\circ}_{пл}$ 162°) *o*-гидроксидаминоминдальной кислоты



с уксуснокислым ангидридом после непродолжительного нагревания до кипения и отгонки избыточного уксусного ангидрида дает ацетилизатин, выделяемый водою; при нагревании с разбавленным раствором соды ацетилизатин омыляется в изатин (герм. пат. 184693, 184694, 189841):

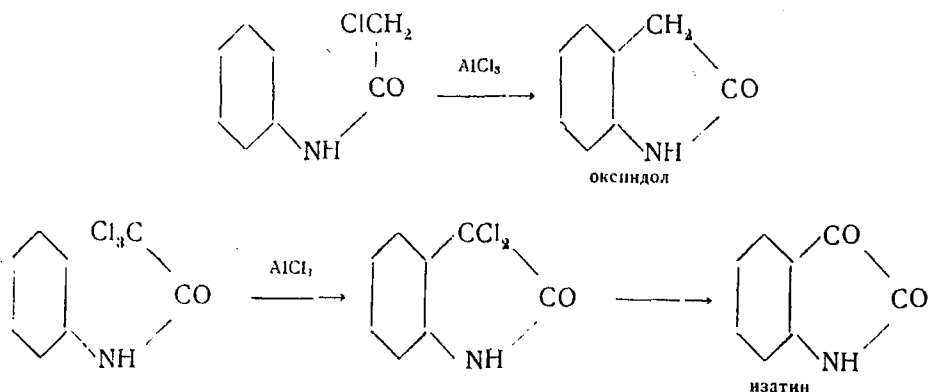


Изатин и его α -замещенные имеют исключительное значение в синтезе различных симметричных и несимметричных индигоидных красителей; весьма важным из его α -замещенных являются α -хлоризатин, α -изатинанилид. Весьма важное значение в практическом отношении принадлежит α -изатинанилиду; о нем подробнее будет сказано ниже (при синтезах индиго по Зандмейеру, см. § 21).

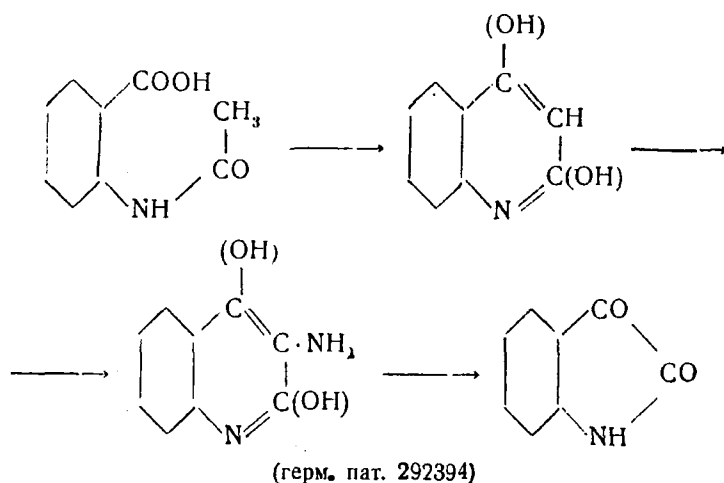
Естественно, что на синтезы изатина и его производных было обращено большое внимание химиков и найдены новые пути для их получения.

Так например Р. Штолле нашел (47), что хлористый ацетанилид (из

анилина и хлорида монохлоруксусной кислоты) под влиянием AlCl_3 гладко переходит в оксиндол; если вместо хлорида монохлоруксусной кислоты взять хлорид трихлоруксусной кислоты, то получают, переходя через β -дихлоризатин, соответственные изатины:



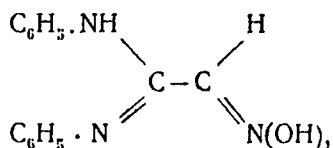
Другой оригинальный путь ведет к изатину из ацетантраниловой кислоты через днокси- и аминодноксихинолин:



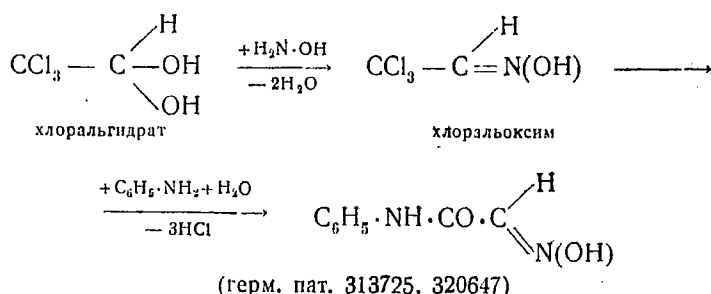
Последний переход гладко протекает при окислении хлорным железом.

Для технического получения изатина (и продуктов его замещения) в настоящее время удобным способом является новый синтез, разработанный Зандмейером.

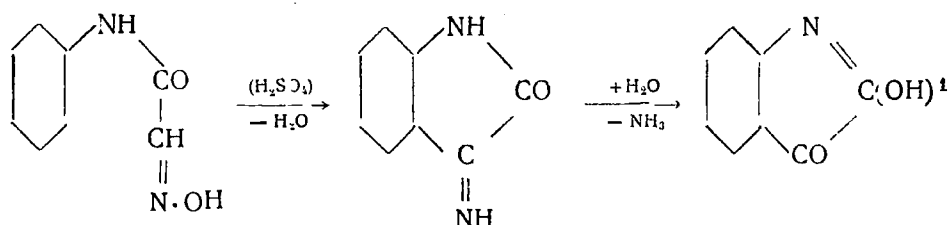
Если действовать на анилин в присутствии солянокислого гидроксил-амин, то возникает (по герм. пат. 113848) изонитрозоэтилдифенил-амидин



который, как известно, нагреванием с H_2SO_4 превращается в α -изатинанилид. Ныне найдено, что если реакцию вести в разбавленных минеральных кислотах в присутствии хлоральгидрата, то влияние последнего на анилин в присутствии гидроксилamina идет в следующем смысле:

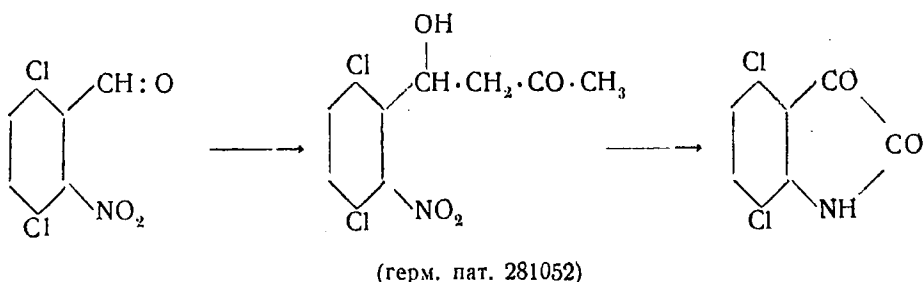


Получающийся кристаллический изонитрозоацетанилид при нагревании с конц. H_2SO_4 переходит с замыканием кольца в дериват изатина, именно в β -имин, который из темнокрасного сернокислого раствора при разбавлении водой тотчас же отщепляет сульфат аммония и переходит в изатин:



Из замещенных в ядре и при азоте изатинов нужно упомянуть следующие.

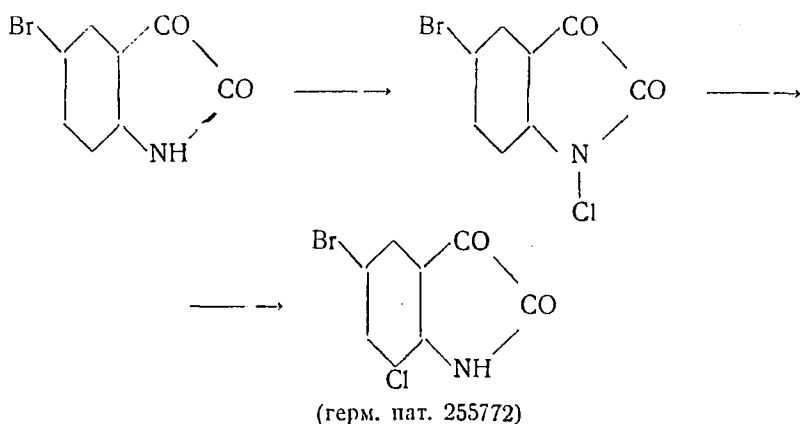
Из *o*-нитрофениллактометилкетона или его замещенных при щелочном окислении получают соответственно замещенные изатины, например



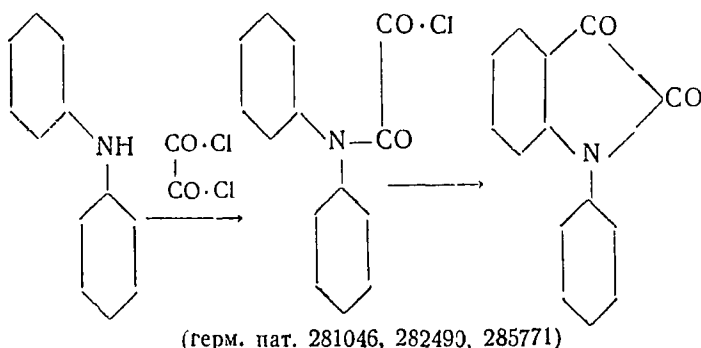
При хлорировании изатина или бром-(хлор)-изатина в водной среде на холоду сначала возникают изатины, хлорированные по N; однако этот хлор

¹ Другие синтезы изатина мы встретим ниже в главах об индиго. Например в синтезе Бауэра из дианилида щавелевой кислоты (§ 19 и 21) или из изатин- β -анилида, получающегося в свою очередь из двойного анилида глиоксальной кислоты (§ 19).

легко при обработке серной кислотой переходит в бензольное ядро, например

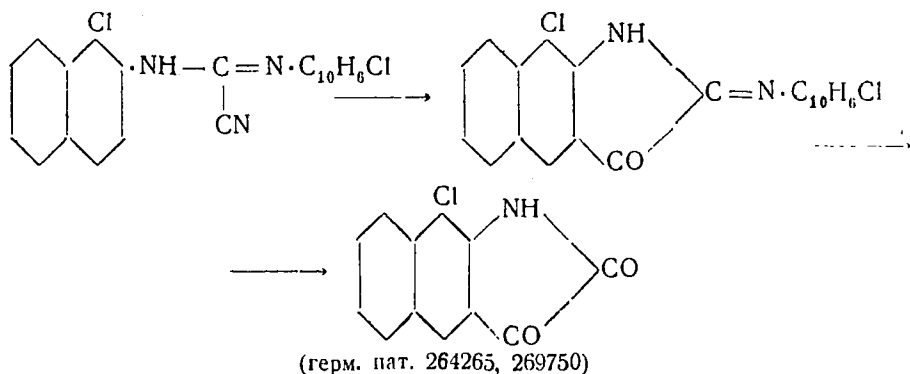


Штолле нашел, что N-замещенные изатины могут быть получены с хорошими выходами при конденсации с помощью AlCl_3 из полупродуктов, возникающих от взаимодействия между вторичными аминами и дихлоридом щавелевой кислоты:

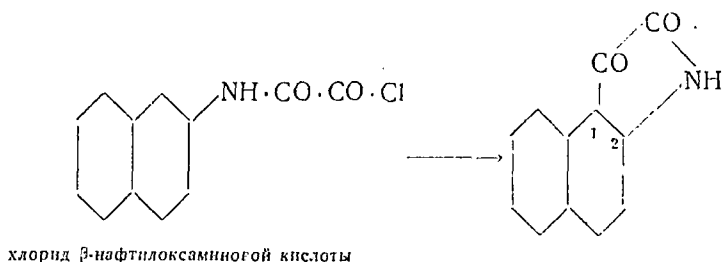


Получен также N- α -антрахинонилизатин.

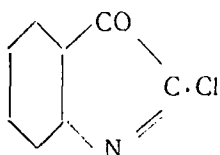
Очень ценным для синтеза новых индигондов исходным материалом является 2,3-нафтизатин, впервые полученный по способу, аналогичному, замейер-ровскому синтезу α -изатинанилида из α -Cl-динафтилтиомочевины (через гидроцианкарбодинафтилимид):



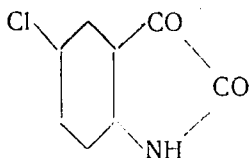
Наконец [CIBa] описывает большое количество нафталинизатинов и их тио-derivатов, находящих применение для получения прочных смешанных индигоидов (герм. пат. 448946). Один из способов заключается в использовании полного хлорида щавелевой кислоты или полуамида-полухлорида, замещенного при N; в следующем примере этот способ приводит к 2-1-нафтизатину (изомер предыдущего):



Из производных индоксила, имеющих техническое применение в синтезе индигоидных красителей, следует указать в особенности на следующие:

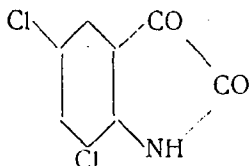


α -Изатинхлорид, коричневые иголки, $t^{\circ}_{пл}$ 180°, растворим в эфире, спирте, ледяной уксусной кислоте, в горячем бензоле. Получается при нагревании изатина в сухом бензоле с PCl_5 на водяной бане.



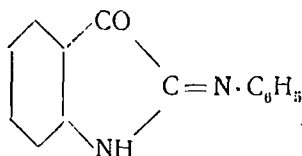
5-Хлоризатин, $t^{\circ}_{пл}$ 248° (с разложением). Получается хлорированием изатина в ледяной уксусной кислоте.

(герм. пат. 206537)



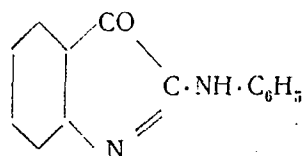
5. 7-Дихлоризатин, $t^{\circ}_{пл}$ 221—222°.
(герм. пат. 255774)

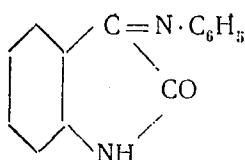
5-Бром- и 5,7-дибромизатины
(герм. пат. 245042, 113939, 113980)



α -Изатинанилид или в десмотронной модификации
 $t^{\circ}_{пл}$ 260°

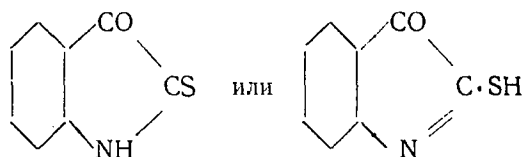
(герм. пат. 113981)





β-Изатинанилид, $t^{\circ}_{пл.}$ 226°.

Из аналогов нужно указать на α-тиоизатин



(герм. пат. 119280, 131934. 175423)

Индоксил, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{OH} \end{matrix} \text{CH}$, кристаллический, $t^{\circ}_{пл.}$ 85°, был получен

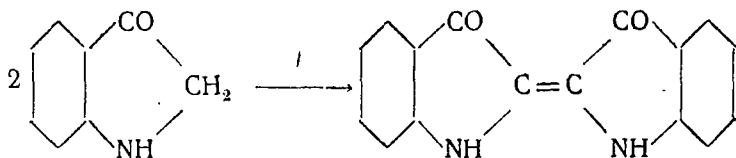
и описан Ад. Байером как маслянистый продукт, не улетучивающийся с водяным паром, довольно легко растворим в воде с желтой флюоресценцией; в крепкой соляной кислоте дает красный раствор, непостоянен, легко осмояется; в аммиачном растворе на воздухе или в солянокислом растворе при действии хлорного железа легко переходит в индиго (48).

Индоксил находится в моче травоядных в виде калиевой соли индоксилсерной кислоты $C_8H_6N \cdot O \cdot SO_3K$, называемой «мочевым индиканом». Индоксил, как мы видели выше, находится в индигоносных растениях в форме своего глюкозида, именуемого индиканом. На легком окислении индоксила при продувании воздуха через перебродившую жидкость, как было указано выше, основано получение натурального индиго.

Индоксил, являясь структурным изомером оксиндола, во всем ряду производных индола наиболее интересен именно по своей склонности весьма легко в щелочной среде под влиянием кислорода воздуха переходить почти количественно в индиго.

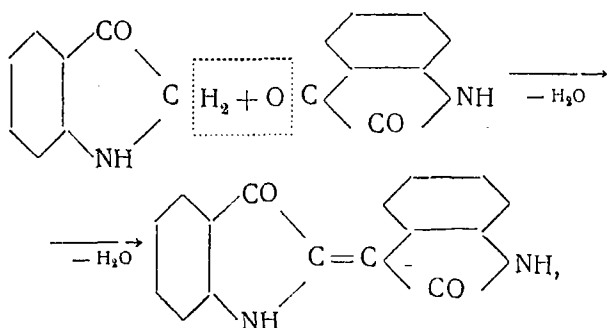
Эта реакция и лежит по существу в основе современных промышленных синтезов индиго синего.

Что индиго состоит из 2 мол индола или соответственно изатина, сцепленных друг с другом, вытекало именно из чрезвычайной легкости, с которой индоксил под влиянием кислорода воздуха переходит в индиго:



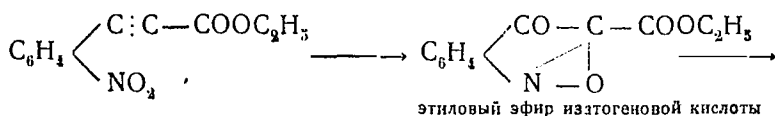
Количественному окислению индоксила в индиго может помешать только переокисление его в изатин (см. выше; герм. пат. 107719, 105102) или, далее, в антралиловую кислоту.

Кроме того индоксил с изатином могут, конденсируясь в подходящих условиях, образовать несимметричный индирубин

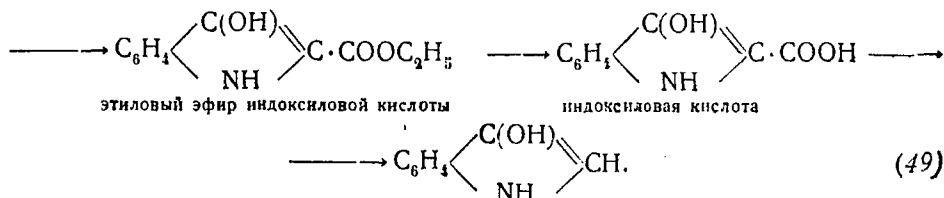


который и является поэтому спутником индиго синего.

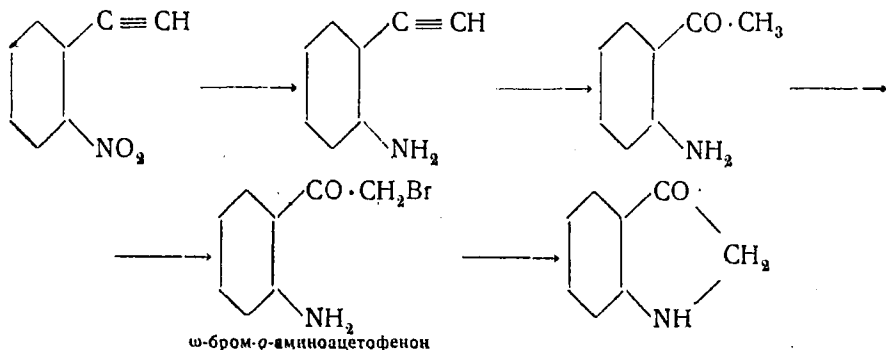
Индоксил синтетически был получен А.д. Байером действием конц. серной кислоты на этиловый эфир *o*-нитрофенилпропионовой кислоты. вследствие перегруппировки атомов сначала возникает изомерное соединение — этиловый эфир изатогеновой кислоты:



При восстановлении сернистым аммонием последний переходит в этиловый эфир индоксильной кислоты, и далее, при омылении, получается свободная индоксильная кислота, которая при нагревании до температуры плавления теряет CO_2 и переходит в индоксил:

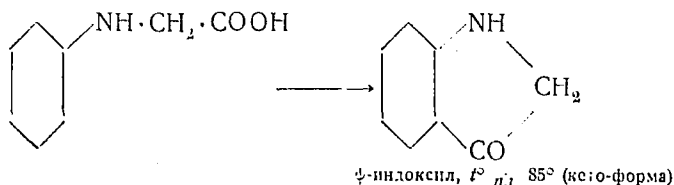


А.д. Байер и Блэм (Блоем) в 1884 г. синтезировали индоксил чрезвычайно интересным путем из *o*-нитрофенилацетилена, который при восстановлении дает соответствующее аминосоединение. *o*-Аминофенилацетилен в результате обработки серной кислотой теряет одну молекулу воды и переходит в *o*-аминоацетофенон, ω -бром-производное которого с потерей HBr переходит в индоксил, соответственно его ψ -форме:

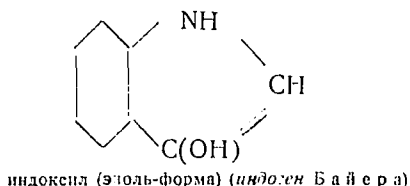


(Ср. ниже в § 10 о классических синтезах индиго — синтез индиго из того же исходного материала при переходе через *о*-динитродифенилдиэтилен.)

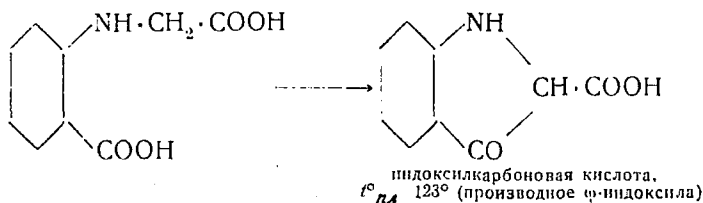
Нахождением наиболее простого способа получения индоксила в свое время решался вопрос о наиболее рентабельном производственном синтезе индиго синего. К числу таких синтезов относятся способы, предложенные К. Гойманом (С. Heumann) в 1890 г., в которых исходным продуктом был фенилглицин или фенилглицин-*о*-карбоновая кислота (герм. пат. 54626, 56273) 50):



или



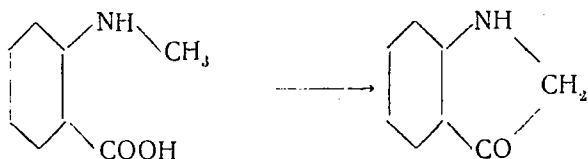
Индоксилу, так же как и изатину, свойственны два таутомерных состояния, в которых он реагирует, смотря по условиям среды или реакции:



или



Индоксил образуется также из метилантраниловой кислоты



Во всех этих случаях индоксил (или также и индоксильная кислота) получается, как промежуточный продукт, при щелочном плавлении исходных материалов,

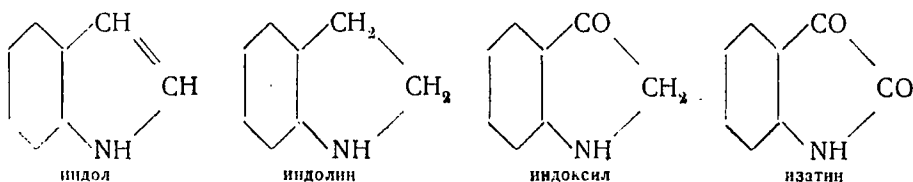
Наиболее важным способом получения индоксила, как промежуточного продукта в синтезе индиго, является щелочное плавление фенолглицина, получившее широкое техническое применение особенно с тех пор, как в качестве конденсационного средства был предложен натрий-амид NaNH_2 . Но все же эта реакция не является единственной, так как к индоксилу и его производным можно притти и другими путями, исходя из иных более простых, чем фенолглицин или его *о*-карбоновая кислота, материалов.

В последующем изложении мы часто будем встречаться с индоксидом как тем промежуточным продуктом, из которого в последней фазе синтеза возникает уже индиго.

Что касается *индоксидовой кислоты* или, что то же, индогенкарбоновой кислоты (по Ад. Байеру), то она была даже выпущена в продажу как технический препарат под названием *индофора* в целях применения ее для печатания на тканях с последующим окислением в индиго синез.

В дальнейшем мы встретимся еще с некоторыми способами ее получения и превращения через индоксил в индиго, равным образом с некоторыми ее эфирами, например этиловым, который образуется при восстановлении этилового эфира *о*-нитрофенилпропиоловой кислоты сернистым аммонием.

В одном из новых синтезов индиго (из фениламиноэтанола вместо фенолглицина) мы еще встретимся с *индолином* (дигидроиндоксом), который в схеме синтеза индиго занимает место, аналогичное индоксилу. Об индолине можно судить по следующему сопоставлению:



10

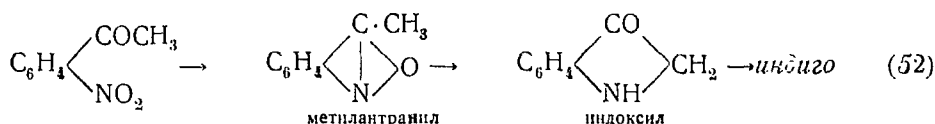
Классические синтезы индиго

Рациональный синтез изатина и продуктов его восстановления — диоксиндола, оксиндола и индола, а также установление их химического состава и конституции легло в основу первого классического синтеза индиго, выполненного Ад. Байером.

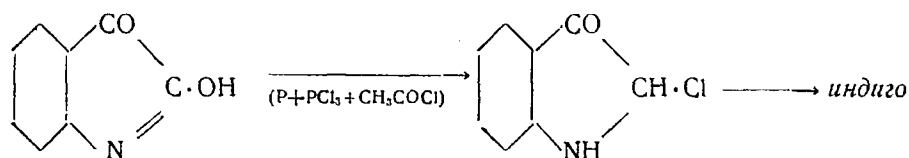
При начальных исследованиях индиго оно получалось в малых количествах и в различных случаях. Так например если сопоставить, что еще в 1869 г. Ад. Байер и Эммерлинг получили индол из *о*-нитрокоричной кислоты при сплавлении с КОН и железными опилками (см. выше, § 8 — индол), а спустя 6 лет после того, в 1875 г., М. Ненцки окислил индол озоном в индиго, то в этом можно видеть осуществление первого синтеза индиго.

Исторически важно отметить, что первое синтетическое индиго было получено еще в 1870 г. Энглером и Эммерлингом (51), когда они *о*-нитроацетофенон подвергли перегонке с натронной известью и цинковой пылью; впоследствии оказалось, что для успешности этой реакции необходимо присутствие в реакционной массе некоторого количества ненитрованного ацетофенона. Механизм этого интересного синтеза состоит в том, что образу-

щийся в качестве промежуточного продукта метилантранил при нагревании перегруппировывается в индоксил:

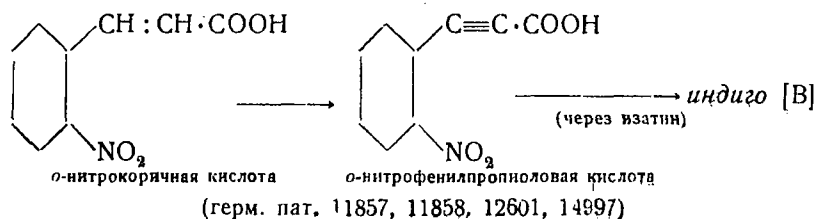


Ад. Байер, изучая превращения индиго, пытался прежде всего превратить получаемый при окислении индиго изатин обратным путем, т. е. восстановлением, снова в синее индиго. Впервые этот синтез был осуществлен в 1870 г. Ад. Байером и Эммерлингом при нагревании изатина до 70—80° с фосфором, треххлористым фосфором и хлористым ацетилом; синтетическое же получение изатина было осуществлено только в 1879 г. В этом синтезе изатин реагировал в своей таутомерной форме в виде хлорида, при восстановлении которого в присутствии фосфора и при отщеплении HCl два индоловых ядра соединялись в индиго. Благодаря сложности этой реакции сразу не удалось установить конституцию образующегося индиго:

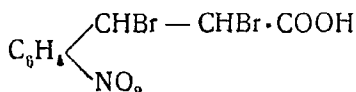


Из классических синтезов индиго, предложенных и разработанных Ад. Байером кроме вышеупомянутых, нужно здесь отметить нижеследующие, имеющие общее в том, что во всех них в качестве исходных материалов взяты такие ароматические соединения, которые содержат нитрогруппу в *о*-положении к углеродной цепи. Наибольшие трудности при перенесении добытых научной разработкой данных в практический синтез индиго встретились именно при подыскании для этого подходящих исходных материалов. Нужно было исходить из таких бензольных производных, которые содержали бы, с одной стороны, нитрогруппу и, с другой стороны, в *о*-положении к ней подходящую углеродную цепь, чтобы в конечном счете получить материал для замыкания нового пирролового пятичленного кольца на бензольном ядре.

1) На таком принципе Ад. Байер в 1880 г. построил первый синтез, который допускал его техническое применение и одно время находил применение в ситцепечатании. Синтез этот основывается на восстановлении *о*-нитрофенилпропиоловой кислоты нагреванием ее щелочного раствора в присутствии глюкозы или ксантогеновокислых солей:

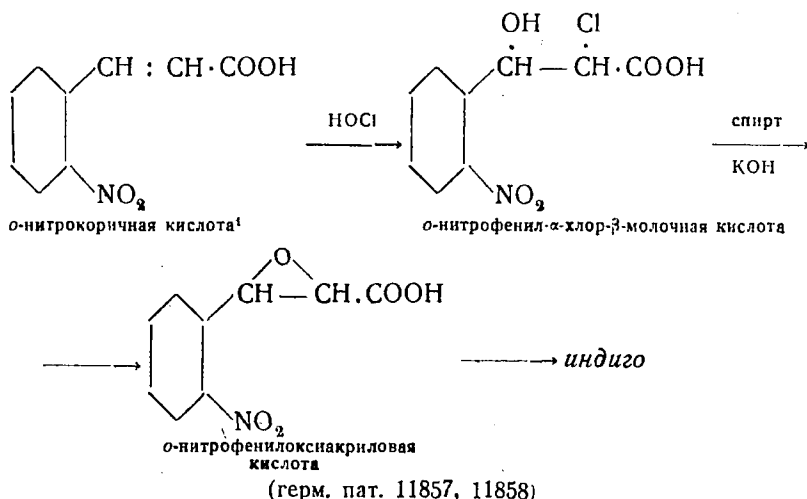


Этот замечательный синтез Ад. Байер осуществил в ряде последовательных переходов, а именно: прежде всего *o*-нитрокоричную кислоту действием брома превратил в дибромнитрогидрокоричную кислоту



которая далее при обработке спиртовым раствором КОН отщепляет 2 мол бромоводорода, переходя в *o*-нитрофенилпропионовую кислоту. При кипячении *o*-нитрофенилпропионовой кислоты с едкой щелочью Ад. Байер получил изатин, а при одновременном слабом восстановлении, как сказано выше, — синее индиго. Реакция сопровождалась выходом в 40%; получаемый продукт не мог вследствие высокой стоимости конкурировать с естественным индиго. В ситцепечатании этот способ имел преимущество перед применением естественного индиго в том, что позволял последнюю фазу синтеза воспроизводить прямо на волокне, так как в условиях теплого вызревания происходило отделение CO_2 и восстановление.

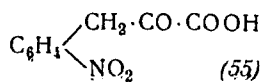
2) Из *o*-нитрофенилоксиакриловой кислоты по нижеследующей схеме (53):



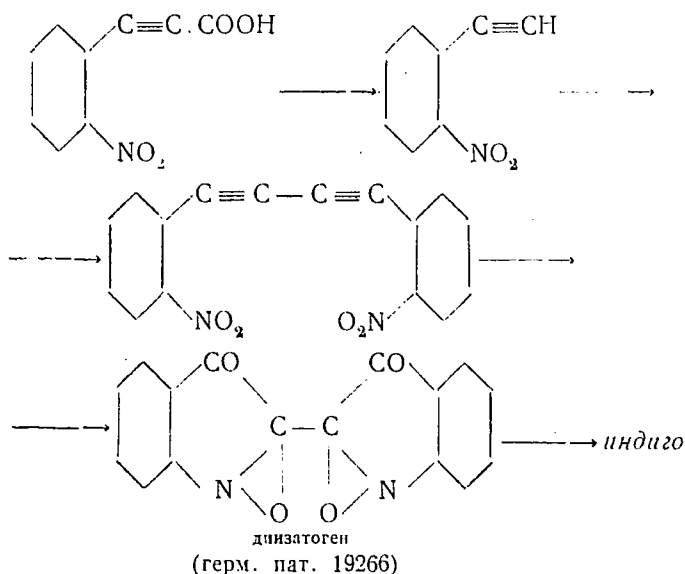
3) Из *o*-динитродифенилдиацетилена (54).

Общепринятая структурная формула индиго синего, которая, правда, ныне подвергается ревизии, была установлена Ад. Байером, предполагавшим, что сцепление двух индоловых ядер происходит не в бензольных а в пироловых кольцах. Доказательство этому было дано в сложном синтезе индиго синего из динитродифенилдиацетилена (1883 г.). Исходным материалом и здесь, собственно говоря, является *o*-нитрофенилпропионовая кислота,

¹ К этой же группе синтезов индиго относится и синтез Райсера (Reissert) из *o*-нитрофенилпировиноградной кислоты

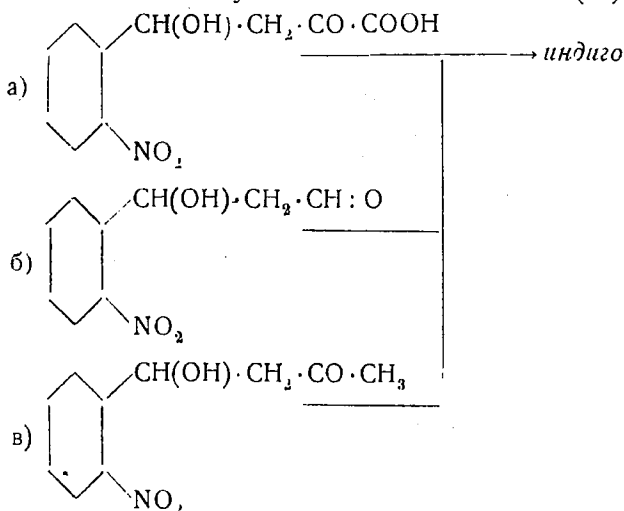


которая сначала при кипячении с водой теряет CO_2 и превращается в *o*-нитро-фенилацетилен, а затем при окислении последнего, взятого в виде медного соединения, красной кровяной солью дает вышеназванный *o*, *o*-динитродифенилдиацетилен. Это соединение под влиянием конц. H_2SO_4 или олеума подвергается изомеризации в динитроген; последний при восстановлении сернистым аммонием дает индиго:



4) Из *o*-нитробензальдегида и подобных соединений; *o*-нитробензальдегид отличается тем, что он с большой легкостью переводится в индиго; выше была дана схема его превращения через *o*-нитроминдальную кислоту в изатин.

Пировиноградная кислота ($\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$), ацетальдегид ($\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{O}$) и ацетон ($\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) легко конденсируются с *o*-нитробензальдегидом с выделением воды или по типу альдольной конденсации (56):

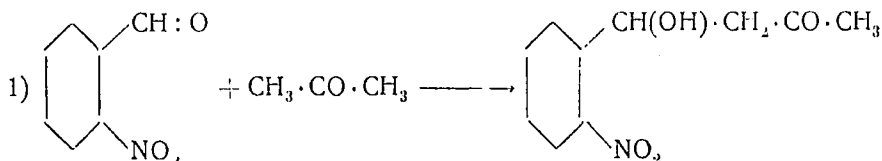


(герм. пат. 19768, 21683, 30329, 32238, 33064, 112400, 73377, 146294)

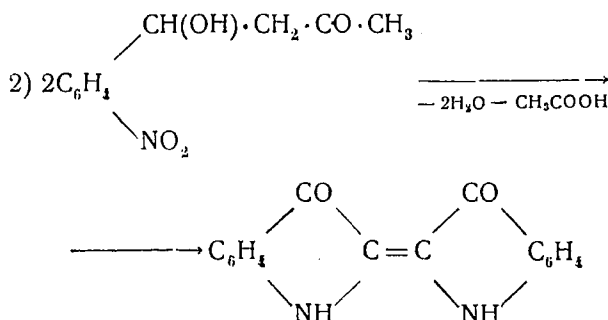
Подобно этим синтезам есть еще много им аналогичных.

Самый простой и элегантный синтез индиго из всех известных был предложен в 1882 г. А. д. Байером и Дреусеном. Образование красящего вещества происходит при нагревании *o*-нитробензальдегида с ацетоном и натронным щелоком с выходом продукта в 76%.

Реакция эта может быть представлена следующими двумя фазами:



Две частицы *o*-нитрофениллактометилкетона, отщепляя воду и уксусную кислоту, прямо превращаются в индиго:



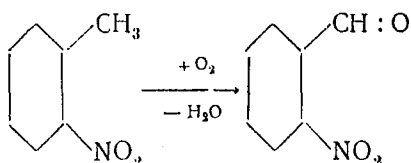
Но технически получение индиго этим путем до последнего времени не было выполнено, потому что *o*-нитробензальдегид слишком дорог, чтобы можно было думать о конкуренции нитробензальдегидного способа со способом Гоймана. По некоторым сведениям индиго все же получалось из *o*-нитробензальдегида фирмой [SCUR].

Во всяком случае добывание индиго этим способом не могло быть рентабельно в силу следующих соображений.

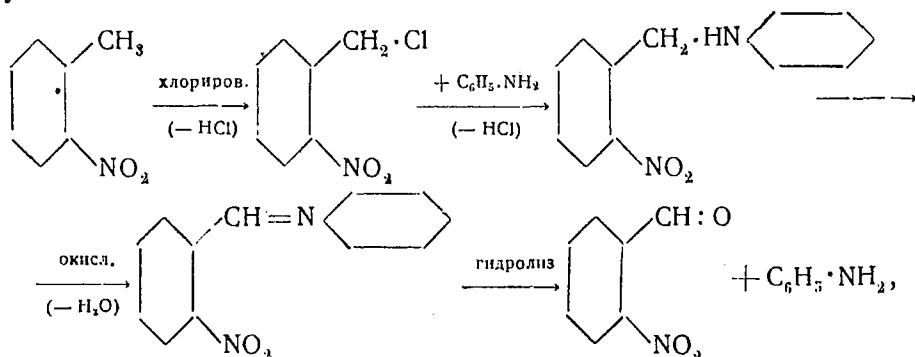
Первое и самое главное — это то, что первый исходный продукт — толуол — в противоположность бензолу и нафталину имеется в распоряжении техники в ограниченных количествах и следовательно не мог быть достаточен для получения всего требующегося мировой потребностью индиго. К тому же, во-вторых, при нитровании этого углеводорода рядом с нужным для рассматриваемого синтеза *o*-нитропродуктом получают большие количества *p*-нитротолуола, и, в-третьих, *o*-нитробензальдегид не может быть легко доступным и дешевым исходным (промежуточным) продуктом, так как, несмотря на сделанные уже существенные улучшения в окислении *o*-нитротолуола, значительная часть материала окисляется далее до нитробензойной кислоты.

Окисление *o*-нитротолуола перекисью марганца в 65%-ной серной кислоте

применялось на заводах Химического общества на Роне [SCUR — Швейцария], но сопровождалось умеренными выходами:

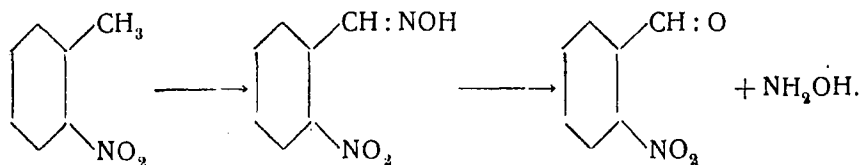


Лучшие выходы *o*-нитробензальдегида достигнуты [MLB] на следующем пути:



по которому *o*-нитротолуол хлорируется; хлористый *o*-нитробензил с анилин-ом дает *o*-нитробензиламин; последний окисляется в *o*-нитробензилиден-анилин, распадающийся от действия кислот на *o*-нитробензальдегид и анилин.

o-Нитротолуол может быть превращен в *o*-нитробензальдегид и другими способами. Так например при обработке *o*-нитротолуола амилнитритом и этилатом натрия получается оксим *o*-нитробензальдегида; последний распадается в известных условиях на *o*-нитробензальдегид и гидроксил-амин:



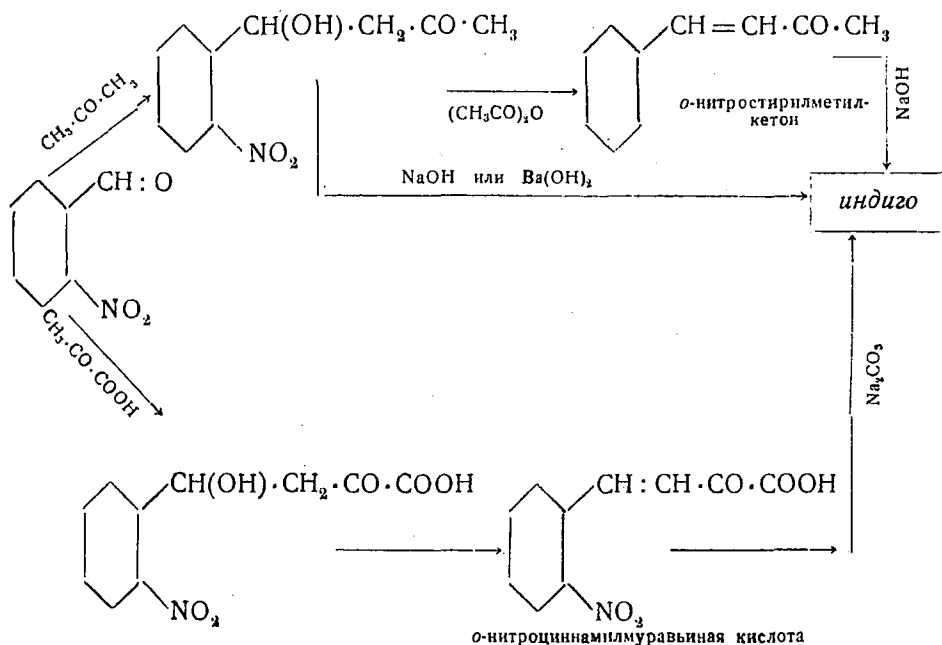
Первая часть указанной выше реакции Ад. Байера и Дрексена уже давно выполнена в технике, так как бисульфитное соединение *q*-нитрофенил-лактометилкетона находило применение для воспроизведения индиго на волокне при печатании. При обработке названного кетона (1 часть) при 50—55° С бисульфитом (1,5 части) в 35° Вё получается растворимое соединение, которое выпускалось фирмой Калле в продажу под названием *индиговой соли* Т. Этот продукт, напечатанный на ткани в загущенном состоянии, выделяет индиго при проходе через концентрированный раствор едкого натра.

Превращение *o*-нитрофениллактометилкетона в индиго может происходить также через некоторый промежуточный продукт, получающийся под влиянием уксусного ангидрида, действующего в данном случае дегидратирующим

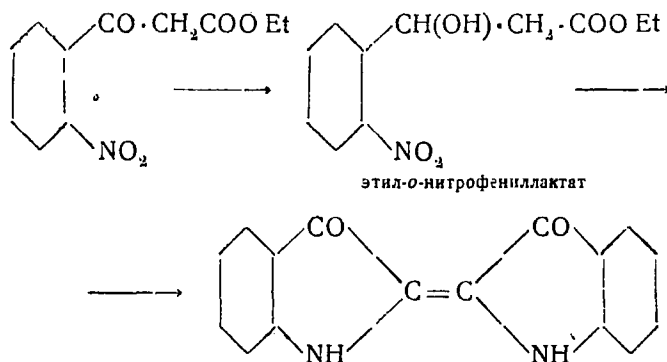
образом. Получающийся при этом ненасыщенный *o*-нитростирилметилкетон также со щелочами дает индиго, что показано на нижеприводимой схеме.

Совершенно аналогично *o*-нитростирилметилкетону может быть получена ненасыщенная *o*-нитроциннамилмуравьиная кислота¹ из продукта конденсации *o*-нитробензальдегида с пировиноградной кислотой. *o*-Нитроциннамилмуравьиная кислота, нестойкая в отношении щелочей, уже при обработке ее холодным раствором углекислой соды превращается в индиго.

Эти переходы и синтез индиго представлены наглядно в следующей схеме:

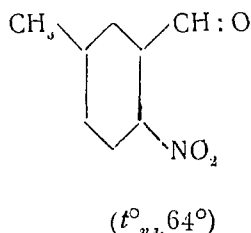
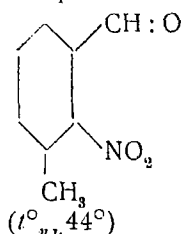


Аналогично протекает синтез индиго из этилового эфира *o*-нитробензоилуксусной кислоты (по герм. пат. 201108) при восстановлении в щелочной среде. Нужно думать, что, как и в синтезе Ад. Байдера и Дрексена, здесь промежуточно образуется при восстановлении соответственный лактат

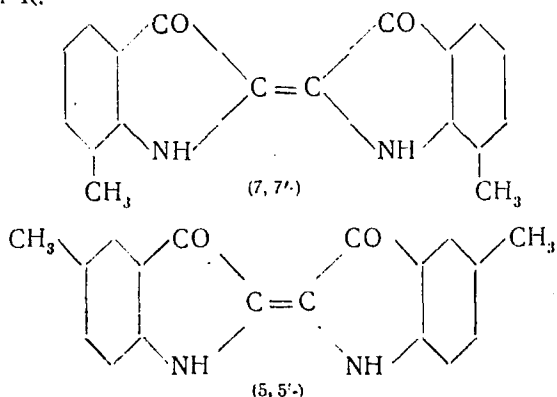


¹ Циннамил называется радикал коричной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}-$), равным образом как группа $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}-$ называется циннаменилом.

Легче чем *o*-нитробензальдегид получаются его два метил-derivата:

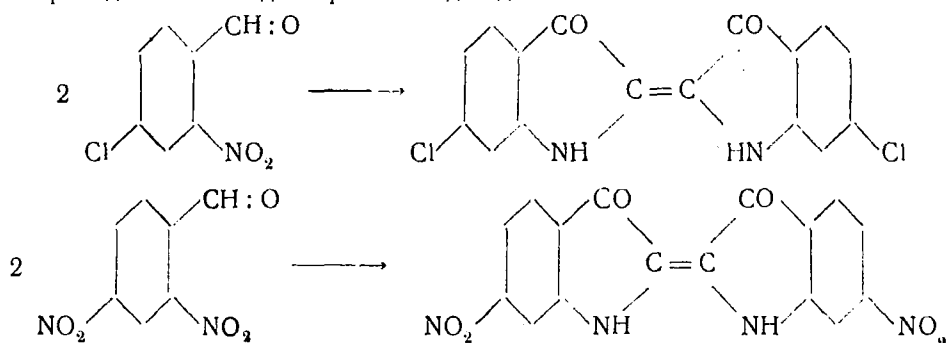


Исходным продуктом для получения их является *m*-ксилол, который сначала превращается в *m*-толуоловый альдегид; последний далее нитруется; указанные два нитропродукта разделяются. Первый из них, конденсируясь с ацетоном, дает после обработки едким натром метилированное индиго марки В, второй — марки R:



Эти продукты выпущены были в ограниченных количествах на рынок фирмой [SCUR], большого значения не имели, хотя отличаются по оттенку от индиго синего; марка В отличается большей яркостью.

Аналогичным образом с ацетоном и щелочами получены 6,6'-дихлориндиго из *n*-хлор-*o*-нитробензальдегида (герм. пат. 128727) и 6,6'-динитроиндиго из *o*-*n*-динитробензальдегида



Динитроиндиго отличается очень чистым зеленоватым оттенком. Что касается 6,6'-дихлориндиго, то, несмотря на его большое сходство с античным пурпуром, он большого значения не получил.

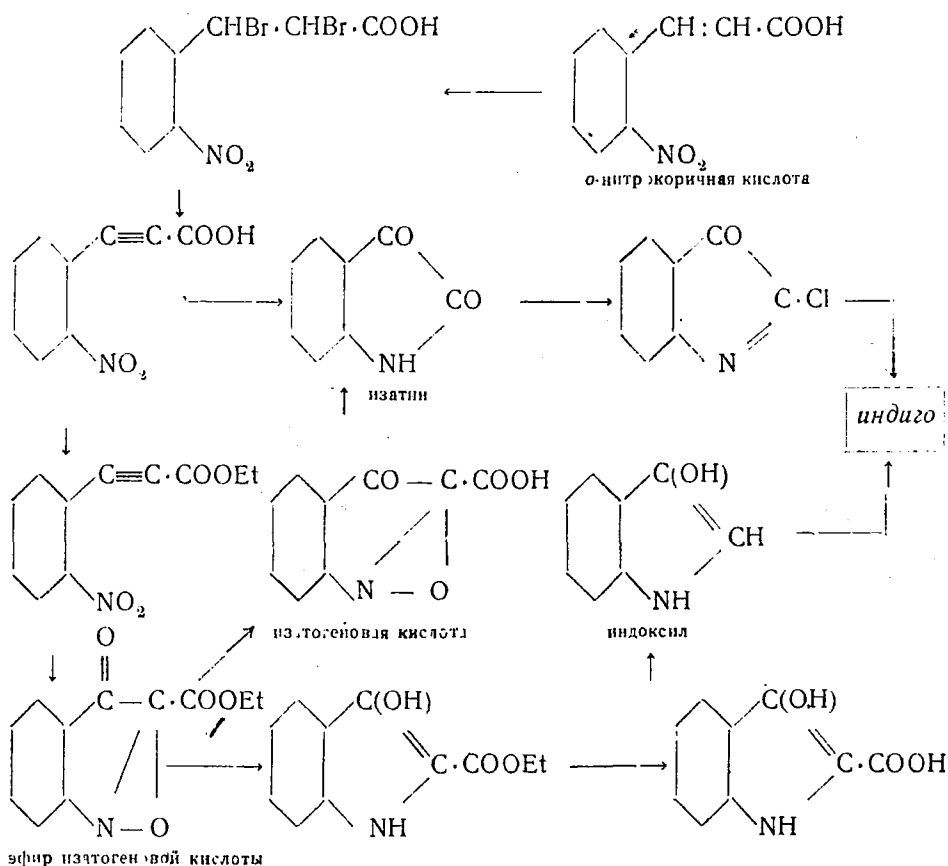
Таким образом нитробензальдегидный способ нашел применение в свое время лишь в отношении некоторых замещенных продуктов *o*-нитробензаль-

дегида, но в очень ограниченном масштабе, даже включая сюда и так называемую индиговую соль Т [K].

Работы А. д. Байера над выяснением структуры индиго синего и его синтезов по всей справедливости являются классическими в теоретическом отношении, и вместе с тем ни один из синтезов А. д. Байера не получил практического значения. Однако без работ А. Байера нельзя было бы представить себе того успеха в развитии промышленных синтезов индиго и индигоидов, какой выпал на их долю.

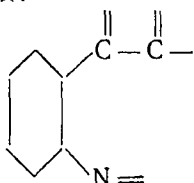
К числу таких замечательных работ А. д. Байера, которые послужили основанием для новых синтезов индиго, например для синтеза Гоймана, нужно отнести синтез индоксилловой кислоты и индоксила из этилового эфира *o*-нитрофенилпропиоловой кислоты, о чем уже была речь выше (§ 9—об индоксиле). По сути дела этот синтез индоксила можно и нужно рассматривать как синтез индиго, ибо переход от индоксила к индиго заключается лишь в одной, и к тому же самой простой операции окисления кислородом воздуха при продувании водно-щелочных растворов индоксила.

Различные стадии двух синтезов индиго из *o*-нитрофенилпропиоловой кислоты проведенных А. д. Байером через изатин и через индоксил, могут быть представлены следующей общей схемой:

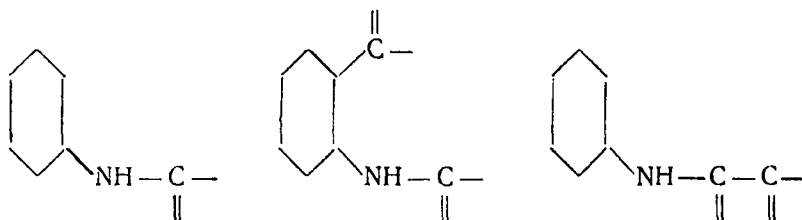


Именно после этого замечательного, но опять-таки нерентабельного синтеза индоксила из этилового эфира *o*-нитрофенилпропионовой кислоты, устремления химиков-исследователей и изобретателей были направлены на поиски более доступных и простых исходных материалов для синтеза индоксила.

Если Ад. Байер в своих синтезах исходил из соединений, скелет которых имел конституцию общего вида

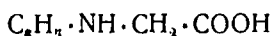


то наметился другой возможный путь для синтезов индиго, если брать за исходные материалы вещества с такой конституцией, в которой некоторая цепь углеродных атомов была бы при NH-группе; например

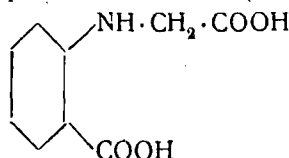


В эту группу можно отнести синтезы:

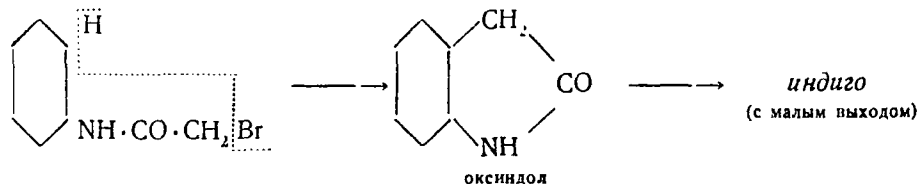
1) из фенилглицина (Го й м а н)



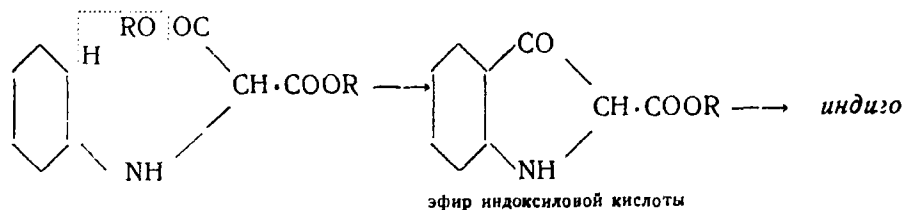
2) из фенилглицин-*o*-карбоновой кислоты (Го й м а н)



3) из бромацетанилида (Ф л и м м)



4) из эфира анилидомалоновой кислоты (Б л а н к)



КАРЛ ГОЙМАН
(С. Neumann)
(1851—1894)

Ученик Бунзена (Гейдельберг) и А. В. Гофмана (Берлин). Талантливый академический работник; приват-доцент Высшей технической школы в Дармштадте; с 1877 г. — в Цюрихе: сначала ассистент, затем профессор химии.

Умер 43 лет, в расцвете сил, от болезни легких, развившейся на почве отравления хлором. Занимался изучением ультрамарина и его производных, хлоридов кислот серной и сернистой, азо- и диазо-соединений, фенил-дериватов этана и др.

Замечательный синтез индиго из фенилглицина, предложенный Гойманом, возбудил очень большое внимание химических и технических кругов, так как давал возможность готовить ценный краситель заводским способом.

Гойман оставил ценное руководство для лекционных ассистентов—«Наставление к экспериментированию на лекциях по неорганической химии», а также «Анилиновые красители и их применение», 1888 (в двух томах).



Вследствие образования побочных продуктов в больших количествах техническое применение этой реакции является почти невозможным.

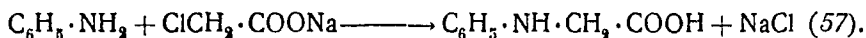
Появление синтезов Гоймана из фенилглицина (1) и фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты (2) и успешное оформление их постановки со стороны технической легли в основу широкого производства индиго синего в Германии на крупнейших красочных фабриках [BASF] и [MLB]. Описание химической стороны этих производств будет дано в последующем.

11

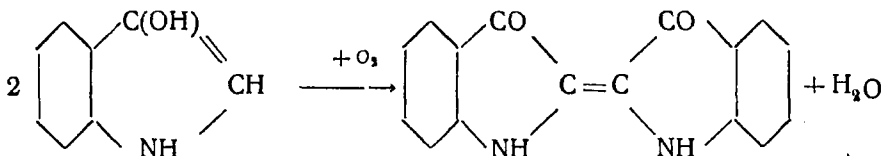
Синтез индиго из фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты

Классические работы А. д. Байдера над синтезом индоксила, легко переходящего в индиго, дали импульс к исканиям новых путей, которые привели бы к более практическому и экономически выгодному способу получения индоксила. К числу таких увенчавшихся большим техническим успехом исканий относятся открытые Гойманом (Heumann) способы получения индоксила и индоксильной кислоты из анилина или, соответственно, из антраниловой кислоты.

Синтез индоксила Гойман выполнил еще в 1890 г., исходя из фенилглицина, получение которого не представляло, как казалось, больших технических затруднений из анилина и монохлоруксусной кислоты (герм. пат. 54626):



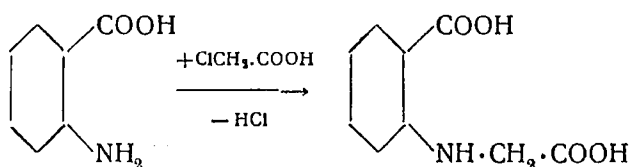
Фенилглицин при плавлении с щелочами при 300—350° образует щелочную соль индоксила, которая почти количественно превращается в индиго, если в водный раствор ее продувать воздух



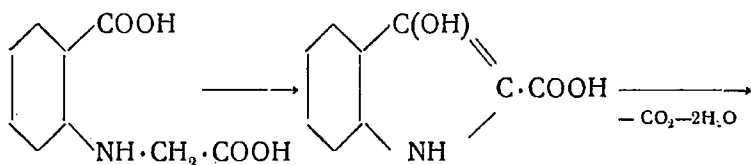
Ценность этого синтеза прежде всего нужно было видеть в том, что начальным исходным материалом в нем является бензол, добыча которого из каменноугольной смолы была по крайней мере в 4 раза выше против толуола.

Патент Гоймана был куплен [BASF], но незначительные выходы индоксила, несмотря на все старания, препятствовали техническому применению этой реакции. Вскоре однако Гойману удалось обойти это затруднение; им был предложен способ получения индиго из фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты. Оказалось, что в этом исходном продукте гораздо легче происходит замыкание пирролового кольца, причем промежуточно получается индоксильная кислота.

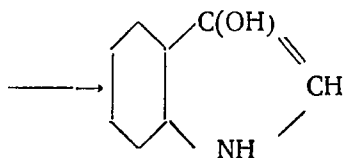
Исходным продуктом для приготовления фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты служит антраниловая кислота, которая при нагревании в продолжение нескольких часов ее водного раствора с монохлоруксусной кислотой и содой дает фенилглицин-*о*-карбоновую кислоту:



Фенилглицин-о-карбоновая кислота при сплавлении со щелочами при 180° образует индоксильную кислоту и индоксил

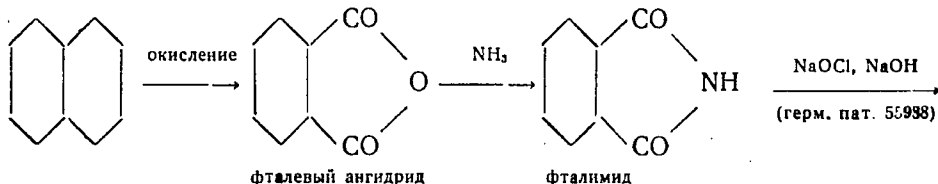


индоксильная кислота

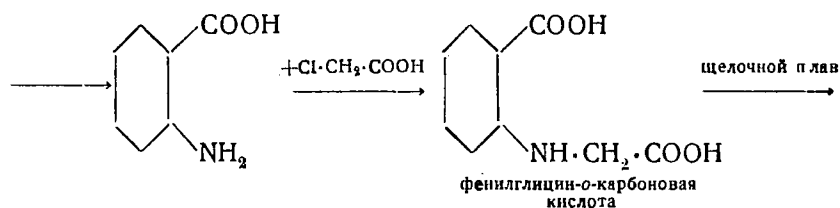


индоксил

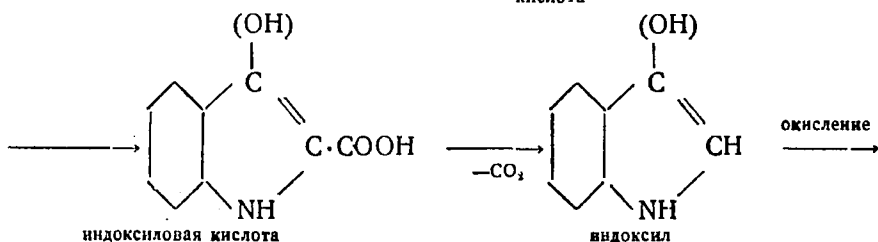
получение индиго из которых уже не представляет затруднений. Способ [BASF] может быть представлен следующей схемой:



$\xrightarrow[\text{(герм. пат. 55938)}]{\text{NaOCl, NaOH}}$

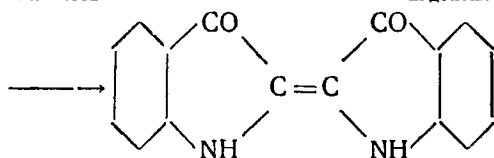


фенилглицин-о-карбоновая кислота



индоксильная кислота

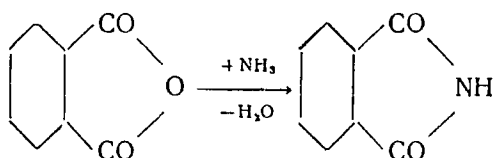
индоксил



Таким образом техническое осуществление синтеза индиго свелось к отысканию дешевого способа приготовления антралиновой кислоты, что по тому времени представляло особую задачу, требующую своего разрешения.

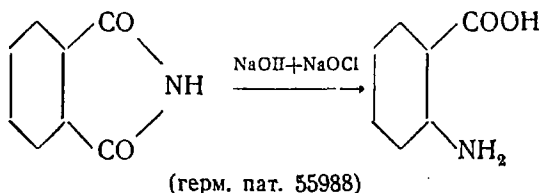
Для первой из указанных в схеме фаз — получения фталевого ангидрида из нафталина — применяют окислительный метод с помощью высококонцентрированной серной кислоты (олеум) в присутствии солей ртути, облегчающих каталитически и направляющих течение реакции; этот процесс, хорошо известный из химии промежуточных соединений ароматического ряда, протекает при нагревании до 250° . Во время реакции выделяются CO_2 и SO_2 . Нагревание продолжается до тех пор, пока масса в реторте не делается сухой. Фталевый ангидрид собирается в приемнике вместе с фталевой и сульфопталевой кислотами. Сухая масса из реторты употребляется в дальнейшем производстве вместо ртутного катализатора (HgSO_4).

Фталевый ангидрид, полученный таким образом, превращают далее во фталимид, пропуская струю сухого аммиака в расплавленный фталевый ангидрид:



Третья фаза указанной схемы — переведение фталимида в антралиновую кислоту — основывается на известной реакции А. В. Гофмана (A. W. Hoffmann) — образовании аминов из кислотных амидов под влиянием брома и щелочи. Эта реакция позднее была Гугеверфом и ван-Дорпом (Hoogewerff и. van Dorp) перенесена на кислотные имиды. В технике работают по данным герм. пат. 55988, заменяя бром хлором; практически поступают таким образом, что фталимид растворяют в избыточном количестве натронного щелока и нагревают с раствором хлорноватистокислого натрия (NaOCl).

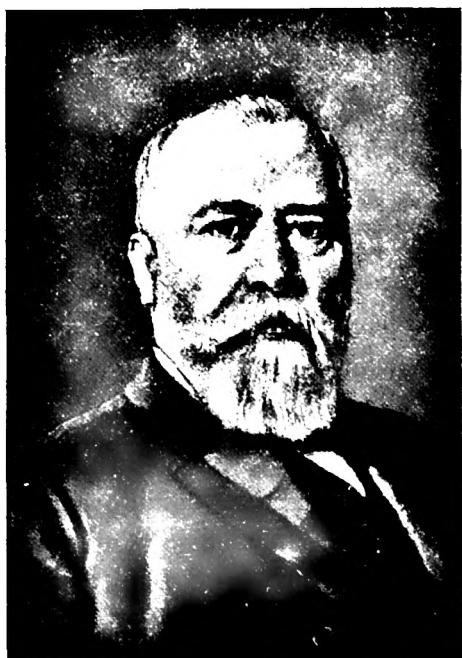
По этому способу вследствие большого числа промежуточных операций антралиновая кислота



может рационально получаться при всей дешевизне исходного материала (нафталина) только такой фабрикой, которая сама производит все вспомогательные вещества, нужные для перечисленных реакций, и кроме того при условии регенерирования ангидрид содержащей серной кислоты из получающейся при фабрикации фталевого ангидрида серной кислоты путем контактного способа. Всем этим условиям удовлетворяла вполне Баденская анилиновая и содовая фабрика, — поэтому она и была в состоянии выполнять в большом масштабе вышеуказанный длинный путь получения антралиновой кислоты из нафталина.

ГЕНРИХ фон БРУНК
(H. v. Brunck)
(1847—1911)

Ученик Кекуле. Выдающийся и крупнейший практический химик Германии. Много лет работал на Баденской анилиновой и содовой фабрике; состоял в директорате (вместе с К. Глязером и Г. Каро). В конце своей деятельности был председателем распорядительного совета Баденской анилиновой и содовой фабрики. Выдающиеся производственные работы Г. Брунка:



1) Очистка английского антрацена и производство антрахинона и хромовых солей.

2) Производство фуксина и хлоральгидрата.

3) Разработка практических синтезов коричневого антраценового, галлофлавина, ализарина черного, голубого антраценового и др. (совместно с Р. Боном).

4) Получение ализарина голубого и его бисульфитного комплекса S (1878—1882).

5) Разработка получения фталевой кислоты из нафталина и антрахиновой кислоты из фталимида.

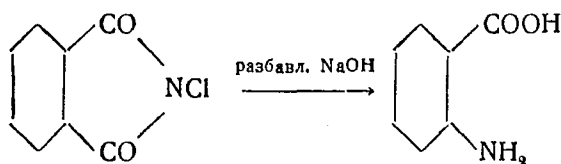
6) Практическое осуществление производства индиго по способу К. Гоймана (1891—1897).

7) Производство голубого метиленового по способу Бернтсена.

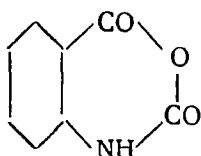
8) Практическое осуществление производства серной кислоты и олеума по способу Книтча.

9) Использование способа Шенгера (Schönher) окисления азота воздуха и установление производственного контакта с способом Эйде—Биркеланда и мн. др.

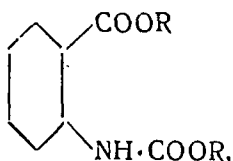
Предложены некоторые новые способы получения анраниловой кислоты. Некоторые из них, касающиеся в существенном лишь разложения той же реакции на несколько фаз, имеют лишь теоретический интерес. Так например фталимид (герм. пат. 139553) или фталимид-натрий (герм. пат. 102068) под влиянием хлора дает фталхлоримид (58)



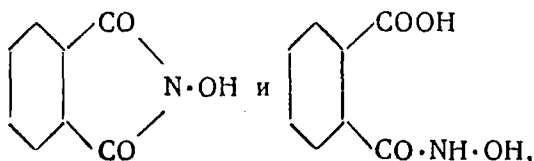
который разбавленным натронным щелочом переводится в анраниловую кислоту (герм. пат. 133950). Другую промежуточную ступень между фталимидом и анраниловой кислотой образует ангидрид изатовой (антранил-карбоновой) кислоты



образующийся при обработке фталимида или его соли, избегая излишней щелочи; солями хлорноватистой кислоты. К этой же группе соединений принадлежат далее вторичные эфиры антранилкарбоновой кислоты



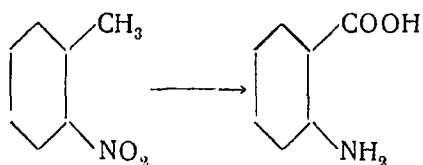
образующиеся под влиянием алкоголяата натрия на фталхлоримид (герм. пат. 119661), и наконец гидроксилламин-derivаты фталевой кислоты



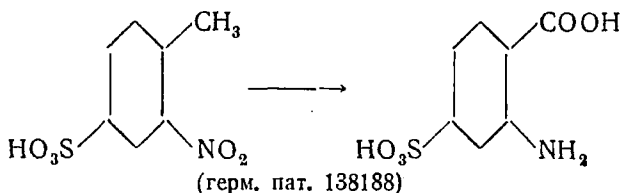
возникающие под влиянием гидроксилламина на ангидрид фталевой кислоты при различных условиях. Все эти соединения при обработке со щелочами дают анраниловую кислоту (герм. пат. 130301, 130302, 136788).

Рядом с только что рассмотренным получением анраниловой кислоты из фталевой кислоты недавно стали известны еще некоторые другие методы для получения этого важного продукта в синтезе индиго. К числу таких новых методов относится теоретически чрезвычайно интересное превращение, которое претерпевает *о*-нитротолуол при нагревании с водным или

спиртовым натронным щелоком и которое ведет прямо к антраниловой кислоте (герм. пат. 114839) (59):



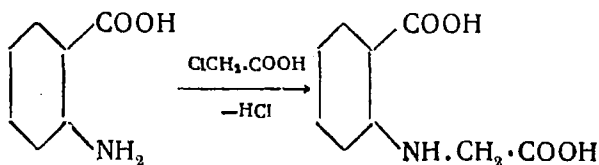
Особенно гладко происходит эта перегруппировка атомов при *o*-нитротолуол-сульфокислоте:



Эту сульфоантраниловую кислоту переводят в антраниловую кислоту отщеплением сульфогруппы или обработкой амальгамой натрия или особенно легко под катодным влиянием электрического тока (герм. пат. 143141, 129165, 146716). Последний способ ведет в удобно выполняемых операциях и с хорошими выходами к антраниловой кислоте, но так как исходным материалом для него служит толуол, то, как было уже сказано выше, по причине относительно малых количеств толуола, находящихся в распоряжении техники, для получения антраниловой кислоты, требующейся в громадных количествах, этот способ непригоден¹.

Наконец еще нужно упомянуть о том, что антраниловую кислоту можно также получать из *o*-хлорбензойной, равным образом алкил- и арил-замещенные продукты антраниловой кислоты, если действовать аммиаком или аминами на хлорбензойную кислоту в присутствии медного порошка (герм. пат. 145189, 145604). Для синтеза индиго этот способ не имеет значения.

Следующая стадия индигового синтеза по схеме [BASF] состоит в преведении антраниловой кислоты в фенилглицин-*o*-карбоновую. Для этой реакции применяется конденсация антраниловой кислоты с монохлоруксусной:



¹ Антраниловая кислота может быть получена просто и рентабельно и из толуола следующим путем (60):

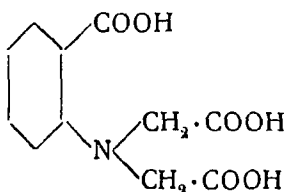
1) Толуол нитруется на мононитро-продукт. *o*-Нитротолуол отделяется в количестве около 70% от теории и идет на окисление в *o*-нитробензойную кислоту, а *p*-нитротолуол используется особо.

2) *o*-Нитротолуол окисляется в *o*-нитробензойную кислоту 65%-ной азотной кислотой (англ. пат. 1458715) (61).

3) Восстановлением *o*-нитробензойной кислоты получается антраниловая кислота

Эта реакция протекает в водном растворе при нагревании, причем в качестве средства, связывающего соляную кислоту, применяется слабоосновная соль, как например CH_3COONa или Na_2CO_3 .

Эта реакция не давала вполне удовлетворительных выходов отчасти вследствие частичного отщепления CO_2 из реакционного продукта, частично же вследствие одновременного образования антранилодиуксусной кислоты



Наконец значительная часть антраниловой кислоты остается неизменной. Эти неблагоприятные обстоятельства устраняются тем, что (по герм. пат. 127178) в реакцию берут не свободные кислоты, но щелочные соли антраниловой и монохлоруксусной кислот в очень концентрированном водном растворе и оставляют их во взаимодействии в течение нескольких дней лишь при умеренной температуре (40°). Выходы значительно улучшаются, но не достигают теоретических. Возникающая в этих условиях кислая соль фенилглицин-*o*-карбоновой кислоты в теплой воде растворяется весьма мало, поэтому она выпадает во время реакции и может быть от дальнейшего влияния реагентов устранена. На холоду эта реакция протекает очень медленно, при нагревании же до 40° реакция сначала идет быстро, но потом замедляется и в растворе после отделения кислой соли фенилглицин-*o*-карбоновой кислоты постоянно остаются кроме хлористых солей щелочных металлов равномолекулярные количества солей щелочных металлов и антраниловой и хлоруксусной кислот.

Способ получения фенилглицин-*o*-карбоновой кислоты [BASF] пыталась вследствие дороговизны монохлоруксусной кислоты видоизменить: вместо монохлоруксусной кислоты (по герм. пат. 111067) должны были найти себе применение такие полигидроксильные соединения, как глицерин, крахмал, маннит, целлюлоза. В нагретую до 150° смесь антраниловой кислоты и безводного порошкообразного КОН медленно при помешивании приливают соответствующее количество глицерина, температуру поднимают до 220° и нагревают приблизительно в течение одного часа, т. е. до тех пор, пока не окончится энергичное выделение водорода. Охлажденный сплав вносится в воду и после растворения и фильтрования нейтрализуется минеральной кислотой. Выпадающая фенилглицин-*o*-карбоновая кислота достаточно чиста для дальнейшего применения.

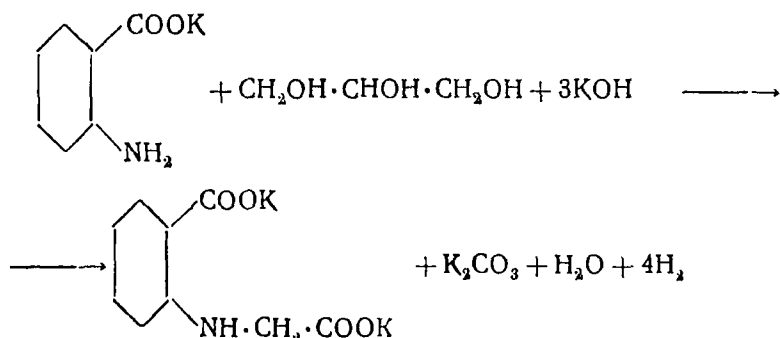
Реакция эта станет понятна, если припомнить, что глицерин при нагре-

с выходом 86% . Суммарный выход антраниловой кислоты, считая от толуола, выразится в 60% :

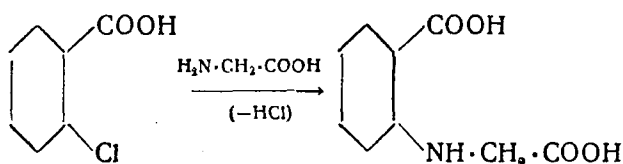
$$100 \cdot 0,70 \cdot 0,86 = 60\%$$

(Обратный путь — восстановление в *o*-толуидия и последующее окисление, связанное с ацелированием, дает выход только $\approx 47\%$.)

вании с натронным щелоком переходит при отделении водорода в уксусную и муравьиную кислоты



Известен метод получения антралиновой кислоты из *o*-хлорбензойной кислоты и аммиака. Этот способ может быть применен и для непосредственного получения фенилглицин-*o*-карбоновой кислоты, если аммиак заменить гликолем (амидоуксусной кислотой) (по герм. пат. 125456, 142507, 143902):



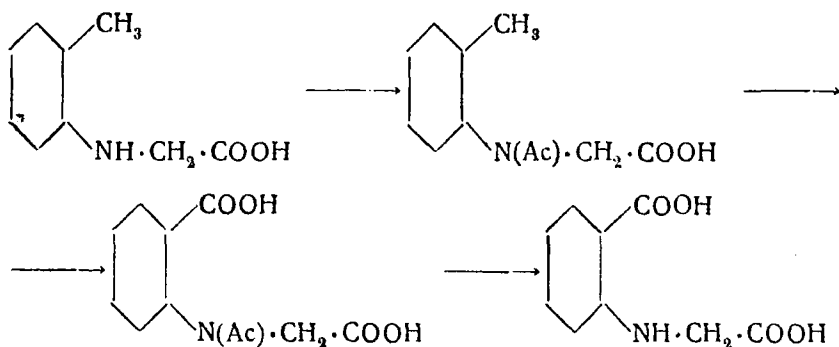
o-Хлорбензойная (или *o*-бромбензойная) кислота и гликоколь в молекулярных соотношениях и в форме их щелочных солей растворяются в воде, раствор выпаривается в вакууме досуха, и полученная таким образом тесная смесь солей высушивается совершенно при 100—120°. Затем эта смесь нагревается до 220°. Продукт реакции растворяется по охлаждению в воде, раствор фильтруется и обрабатывается избытком соляной кислоты, причем осаждается свободная фенилглицин-*o*-карбоновая кислота. Последняя отделяется от присутствующей в некотором количестве *с*-хлорбензойной кислоты обработкой хлороформом и перекристаллизовывается из воды, подкисленной соляной кислотой.

Техническая ценность этого чрезвычайно гладко и легко протекающего синтеза зависит исключительно от дешевизны *с*-хлорбензойной кислоты. Последняя получалась или только как побочный продукт при хлорировании *o*-нитротолуола—из *o*-хлорбензальдегида (герм. пат. 110010) или также из антралиновой кислоты. Эти методы для фабрикации индиго не могут иметь практического значения.

Однако представляется возможным *o*-хлорбензойную кислоту получать технически и из бензойной, хлорируя последнюю в виде ее *o*-ртутного деривата (62). Так как другой исходный продукт—гликоколь—получается почти количественно из монохлоруксусной кислоты и аммиака (герм. пат. 141976), то для получения фенилглицин-*o*-карбоновой кислоты этим путем весь интерес сводится к возможно более дешевому получению *o*-хлорбензойной кислоты, чтобы стоимость последней была ниже стоимости антра-

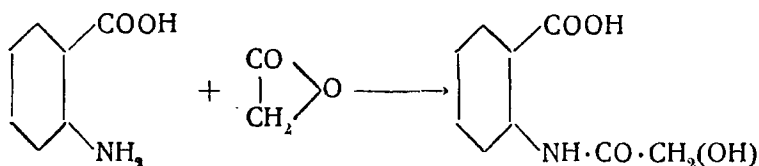
ниловой кислоты. Казалось бы, что для получения бензойной кислоты на этом пути мог бы полностью быть утилизирован для фабрикации индиго толуол.

Из отдельных способов получения фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты нужно еще упомянуть об окислении *о*-толилглицина помощью перманганата, которое однако удастся лишь после предварительного введения кислотного — органического или неорганического — радикала в имидную группу глицина (герм. пат. 102893, 121287, 127577), чем амидная группа настолько защищается, что при окислении только *о*-CH₃-группа переходит в COOH-группу:



Конечно для фабрикации индиго в большом масштабе этот исходный материал не имеется в достаточном количестве.

Наконец в этот ряд весьма близко подходит синтез индиго из *о*-карбоновой кислоты анилида гликолевой кислоты (антраанилид гликолевой кислоты), которая (по герм. пат. 153576 [M]) получается при сплавлении до 200° молекулярных количеств антрааниловой кислоты и гликолида:



Вместо гликолида можно брать также и гликолевую кислоту. Полученная анилид-*о*-карбоновая кислота перекристаллизовывается из горячей воды; $t_{\text{пл.}}^{\circ} 167^{\circ}$.

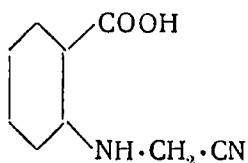
12

Синтез индиго из фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты

(Продолжение)

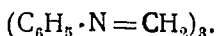
К весьма интересным открытиям, из числа сделанных в области промежуточных для фабрикации индиго продуктов, принадлежит метод получения ароматических глицинов, которому предсказывалось большое буду-

шее. Этот метод, найденный Бендером (Bender), состоит в том, что из антраниловой кислоты, формальдегида и синильной кислоты получают сначала нитрил фенилглицин-о-карбоновой кислоты (ω -цианметилантраниловая кислота):

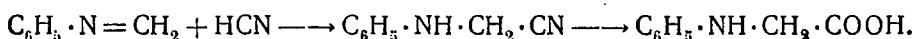


который омыляется в кислоту.

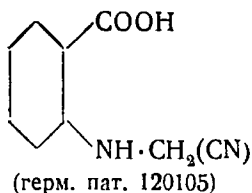
Целый ряд первичных ароматических оснований соединяется с формальдегидом при подходящих условиях в ангидроформальдегидные соединения, которые сами по себе непостоянны и могут быть изолированы большей частью в форме тримолекулярных продуктов полимеризации



Основной принцип этой реакции был уже в литературе указан Миллером и Плэхлем (Miller и Plöchl) (63), которые показали, что возникающие из ароматических аминов и альдегидов так называемые основания Шиффа (анилы) при обработке безводной концентрированной синильной кислотой присоединяют последнюю и образуют таким образом замещенные ацетонитрилы или нитрилы алфиламиноуксусных кислот (фенилглицинов) (64). Соединения эти также могут быть получены, если раствор ароматического основания сначала соединить с концентрированной синильной кислотой, а потом с формальдегидом. Фенилглицины получают отсюда легко омылением:



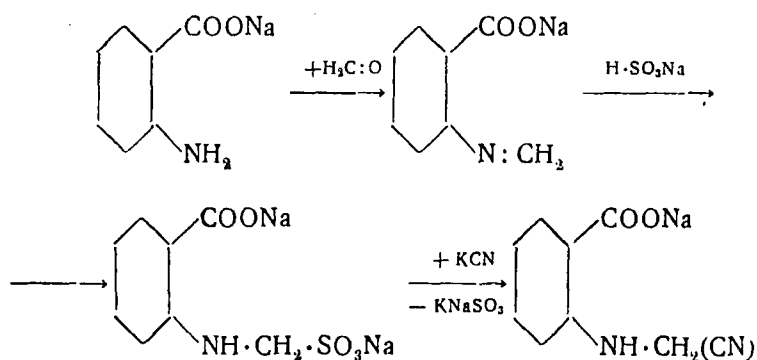
Для техники этот способ по причине применения почти абсолютной синильной кислоты в этой форме не может быть применен, а поэтому было важно открытие, что для перевода антраниловой кислоты в цианметилантраниловую не требуется применения сильной синильной кислоты, так как реакция может быть выполнена и в водном растворе. Это достигается проще всего при следующем способе работы (герм. пат. 117924). Хлоргидрат антраниловой кислоты растворяется в воде, к нему прибавляется при обыкновенной температуре сначала водный раствор KCN и затем 40%-ный раствор формальдегида; смесь мешают, причем нитрил осаждается в кристаллическом виде (белый объемистый осадок):



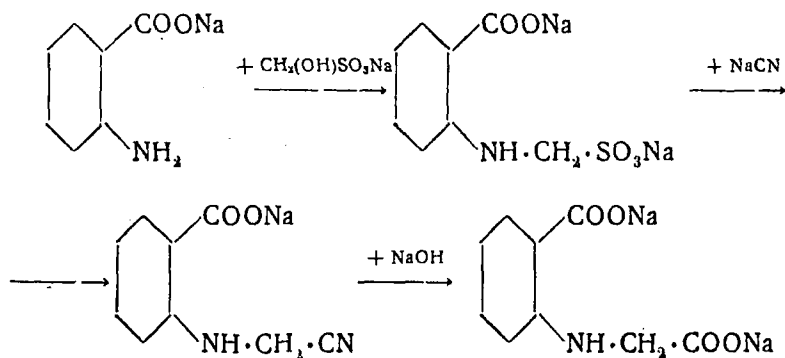
Этот полунитрил, или ω -цианметил-антраниловая кислота, отсасывается и обрабатывается 30%-ным натронным щелоком при кипении до тех пор, пока не окончится выделение аммиака. При слабом подкислении соляной

кислотой осаждается затем фенилглицин-*o*-карбоновая кислота в очень чистом состоянии. Выход составляет, считая от антраниловой кислоты, свыше 90% теоретического. Омыление нитрила в карбоновую кислоту помощью соляной кислоты протекает менее гладко.

Ту же реакцию удается провести гладко и с хорошими выходами, если раствор натриевой соли антраниловой кислоты соединить сначала при охлаждении (герм. пат. 132621) с раствором формальдегида в соответствующее ангидросоединение—метиленантраниловую кислоту, последнюю обработать раствором бисульфита в 40° Вё при нагревании на водяной бане, а бисульфитное соединение в водном *нейтральном* растворе, усреднив содой или двууглекислой содой, обработать при слабом нагревании (40—50°) соответствующим количеством KCN в водном же растворе. Реакция наступает и кончается скоро. Образующаяся ω -цианметилантраниловая кислота осаждается из щелочного раствора соляной кислотой и получается прямо в чистом виде:

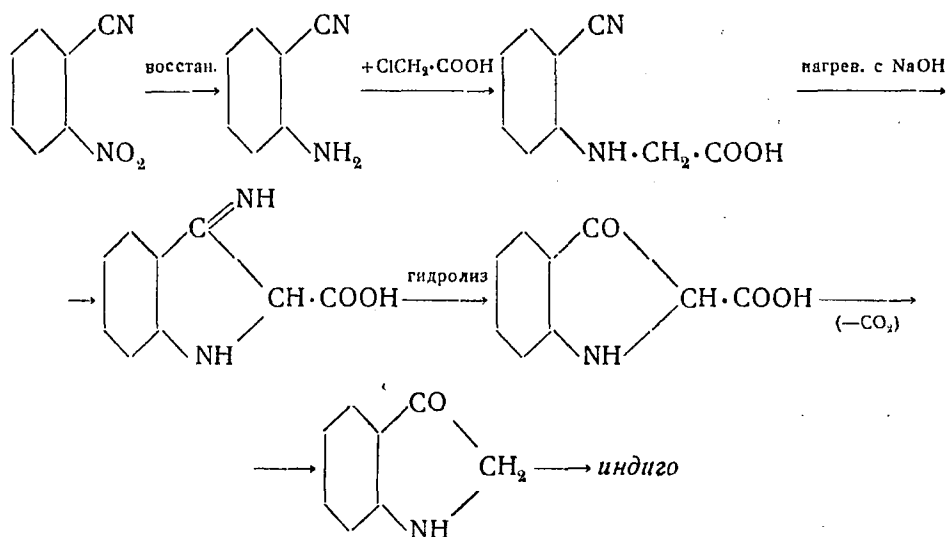


Лучшее видоизменение этой чрезвычайно интересной реакции состоит в обработке антраниловонатриевой соли соединением бисульфита натрия с формальдегидом ($\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$) и т. д.

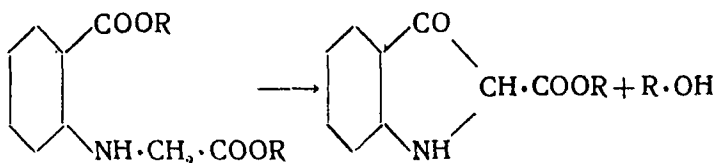


Насколько эти методы будут превосходить прежние (с помощью монохлоруксусной кислоты), зависит прежде всего от стоимости получения цианистого натрия, а это в свою очередь существенно зависит от стоимости производства металлического натрия.

Наконец нужно еще упомянуть о синтезе индиго, запатентованном германской красочной фабрикой [K], в котором исходным материалом является (пат. 206903) *о*-нитробензонитрил. Как показывает приводимая схема, в этом синтезе нет ничего принципиально нового:



Исходя из фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты, применением щелочного плавления получают прежде всего индоксилую кислоту, которая затем переводится в индоксил и наконец в *индиго*. Эта предложенная Гойманом реакция составляла главное основание искусственного получения индиго. Она дает очень хорошие выходы, приводит к чистому продукту и как будто не давала повода искать других методов. Если же все-таки в данной области сделаны многочисленные опыты обойти этот путь, то это делалось не столько по технической необходимости, сколько потому, что [BASF] имела в виду обеспечить могущие быть параллельные пути также за собою. Эти способы привели к очень подробной разработке эфиров фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты и других ее производных, причем здесь было установлено, что в этих соединениях тенденция к замыканию индолового кольца против незамещенной кислоты значительно повышена. Так например в то время как при обыкновенном щелочном плавлении фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты требуется температура в 240—280°, чтобы перевести ее в индоксилую кислоту, замыкание кольца при диэфирах

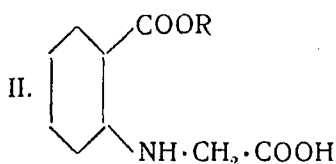
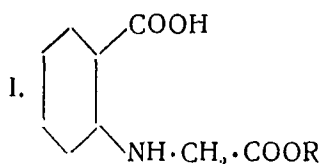


имеет место при посредстве натрия или алкоголята натрия уже при более низкой температуре (герм. пат. 105495). Здесь реакция ведет к эфирам

индоксильной кислоты, которые не превращаются самопроизвольно в индиго, но должны быть предварительно омылены в индоксильную кислоту щелочью при высокой температуре.

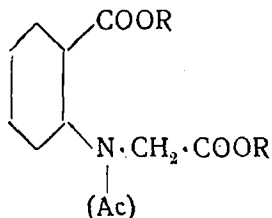
Диэфиры фенилглицин-о-карбоновой кислоты при прямом этерифицировании свободной кислоты получаются лишь с трудом. Удобнее получать их под влиянием эфира хлоруксусной кислоты на эфир антраниловой кислоты (герм. пат. 111911) или ω -цианметилантраниловой кислоты омылением со спиртом (метилowym, этиловым) и серной кислотой (герм. пат. 120138). Смесь ω -цианметилантраниловой кислоты со спиртом и моногидратом серной кислоты кипятят с обратным холодильником более или менее продолжительное время. После отгонки избыточного невошедшего в реакцию спирта при температуре водяной бани смесь выливают в холодный взятый в избытке раствор соды, причем эфир осаждается в кристаллической форме. Можно ту же реакцию провести и иначе: нитрил растворяют приблизительно в 5-кратном количестве спирта и насыщают на холоду HCl-газом. Оставляют стоять на 12 час., кипятят часа 2 с обратным холодильником и перерабатывают далее реакционную смесь таким же образом, как и при применении моногидрата.

Из обоих изомерных моноэфиров фенилглицин-о-карбоновой кислоты:

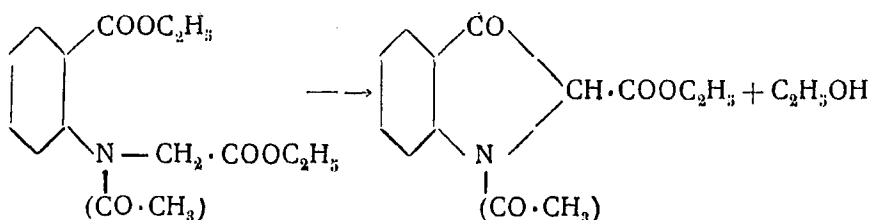


первый (*алифатический*) получается или прямым этерифицированием кислоты или частичным омылением диэфира (65), а также действием эфира хлоруксусной кислоты на антраниловую (герм. пат. 122687); второй (*ароматический*) — из эфира антраниловой кислоты и хлоруксусной (герм. пат. 122687), также и этерифицированием ω -цианметилантраниловой кислоты галоидными алкилами и т. п. и последующим омылением CN-группы в карбоксильную (герм. пат. 136779). Эти моноэфиры фенилглицин-о-карбоновой кислоты реагируют так же, как и сама кислота.

Еще большую тенденцию к замыканию индолового кольца обнаруживают те из эфиров фенилглицин-о-карбоновой кислоты, водород имидной группы которых замещен кислотным радикалом:

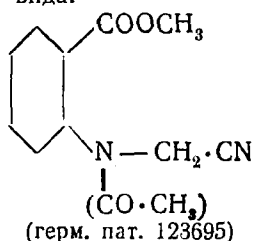


Здесь могут быть как неорганические кислотные радикалы, например нитрозо-группа NO, так и органические, как ацетильная группа — $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$. Таким образом например диэтиловый эфир ацетилфенилглицин-о-карбоновой кислоты при стоянии со спиртовым раствором метилата натрия при обыкновенной температуре дает этиловый эфир ацетилиндоксильной кислоты (герм. пат. 126962):



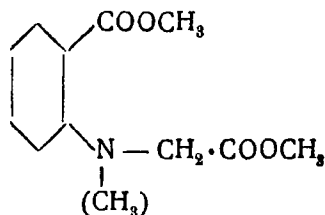
Равно и едкие щелочи в водных растворах могут здесь вызвать образование дериватов индоксила.

Подобную же повышенную реакционную способность обнаруживают соответственно замещенные дериваты ω -цианметилантраниловой кислоты, например нитрил следующего вида:

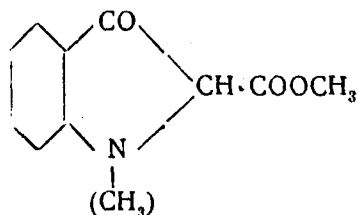


Это соединение получается из ω -цианметилантраниловой кислоты, прием сначала один Н замещается помощью метилсульфата и метилового спирта на CH_2 -группу в щелочной среде при $40-50^\circ$ и при постоянном помешивании, а затем этот метиловый эфир нагреванием до 160° с уксусным ангидридом и безводным CH_3COONa переводится в указанный ацетил-дериват метилового эфира ω -цианметилантраниловой кислоты. Этот последний в нафталиновом растворе при $150-170^\circ$ сухим (порошкообразным) едким натром и другими соответствующими обработками переводится в кристаллическое индиго.

Облегчающее реакцию влияние, которое оказывает замещение в имидной группе дериватов фенилглицин- α -карбоновой кислоты, не ограничивается кислотными радикалами, оно обнаруживается даже гораздо более у тех соединений, в которых азотный атом алкилирован. Так, соединение



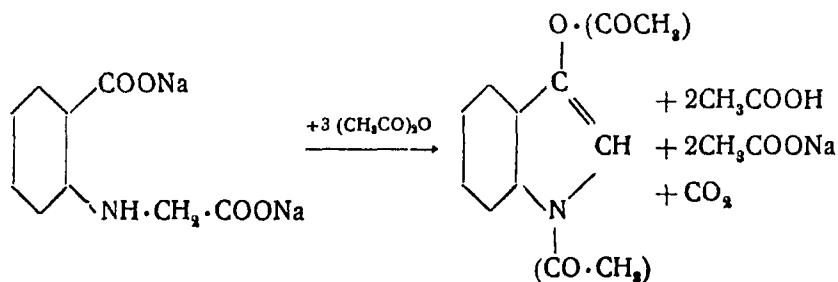
уже при встряхивании с разбавленным калийным щелоком превращается отчасти в метиловый эфир N-метилиндоксильной кислоты (66)



При рассмотрении этих производных фенилглицин-о-карбоновой кислоты мы отчасти уже коснулись некоторых средств и методов, вызывающих или способствующих конденсации их в индиго. Первое место здесь принадлежит едким щелочам, применяемым в возможно сухом состоянии при температурах 240—280°. Образование индоксильной кислоты происходит почти количественно как при фенилглицин-о-карбоновой кислоте, так и при ее эфирах и ацилированных при азоте имидной группы дериватах (за исключением нитрозосоединения). Метод этот считается весьма удобным и служит для получения «индиго чистого BASF». Конденсирующим средством может служить 99—100%-ная или дымящаяся H_2SO_4 . Этот реагент, который, как известно, при большом содержании SO_3 -ангидрида является сульфлирующим, замечательным образом обуславливает образование индиго только при ацетильных (и пропионильных) дериватах фенилглицин-о-карбоновой кислоты или ее эфиров. Реакция все же не имеет практического интереса вследствие неизбежного образования сульфокислот индиго, которые в сравнении с индиго в крашении играют совершенно подчиненную роль, если не сказать что никакой.

Щелочи в водном или спиртовом растворе не влияют на фенилглицин-о-карбоновую кислоту; напротив, диэфиры последней переводятся спиртовым NaOH при отщеплении спирта в эфир индоксилкарбоновой кислоты; технически пригодные выходы однако получаются только при применении алкоголята натрия или натрия (герм. пат. 105495). Как было уже выше сказано, замыкание кольца в дериваты индоксила значительно облегчается, если в диэфире фенилглицин-о-карбоновой кислоты водород NH-группы замещен кислотным радикалом. В этом случае дериваты индоксила образуются уже в довольно значительных количествах и с водными щелочами. Впрочем все же более гладко действуют спиртовые щелочи или алкогольат натрия, причем при осторожном действии кислотный остаток удерживается при образовании эфира ацилированной индоксильной кислоты, в то время как при энергичной реакции он отщепляется. Наконец уксусный ангидрид и уксуснокислый натрий могут также действовать конденсирующим образом: здесь конденсация фенилглицин-о-карбоновой кислоты наступает с замечательной легкостью.

Если щелочные соли этих кислот кипятить с уксусным ангидридом или свободные кислоты с уксусным ангидридом и CH_3COONa , то получается диацетилиндоксил (герм. пат. 113240):



При нагревании диацетилиндоксила со щелочами ацетильные группы отщепляются. Эта чрезвычайно гладко протекающая реакция позволяет вести себя, как и нужно ожидать, так же при N-ацилированных замещенных фенилглицин-о-карбоновой кислоты и при ее выше рассмотренных моно-

эфирах. Напротив, ди-эфиры фенилглицин-о-карбоновой кислоты этой реакции не поддаются (герм. пат. 120321). Легкость, с которой конденсируются N-ацилированные дериваты фенилглицин-о-карбоновой кислоты (в сравнении с самой незамещенной кислотой) в дериваты индоксила, нужно искать в причинах стереохимического характера: от замены водорода ацетилом и т. п. CH_3 -группа становится пространственно ближе к ароматической карбоксильной группе.

Этот взгляд находит себе подтверждение в том наблюдении, что и алкилы (CH_3 , C_2H_5 и др.) на месте водорода имидной группы, как было указано выше, оказывают такое же влияние, как и Ac-группы.

Последнюю стадию в процессе [BASF] по способу Гоймана составляет переведение фенилглицин-о-карбоновой кислоты в натриевую соль; 1 ч. последней смешивают в сухом состоянии с 2 ч. безводного NaOH, перемалывают, и полученную более или менее равномерную смесь нагревают в тонком слое без доступа воздуха или в среде таких индифферентных газов, как водород, азот, светильный газ, до $235-265^\circ$. Время реакции зависит от толщины слоя; реакция считается оконченной тогда, когда остывшая масса равномерно окрашена в лимонножелтый цвет, если же внутри находится беловатая прослойка, то нагревание нужно возобновить. Полученный плав растворяют в воде и продувают в раствор струю воздуха, причем индоксильная кислота и индоксил окисляются в индиго. Последнее отфильтровывают и сушат. Этот синтетический продукт [B] фабрика выпустила в 1897 г. под названием Indigo rein BASF.

Для получения индиго на ткани посредством печатания был предложен индофор. Индофор есть не что иное как индоксильная кислота, которую в свободном виде получают следующим образом: 50 кг вышеупомянутого плава размалывают и вносят в смесь 150 л H_2SO_4 в 20°C и 400 кг льда. Индоксильная кислота выпадает в форме белого осадка, ее отфильтровывают, промывают на холоду и сушат при умеренной температуре или в вакууме. Вместо серной кислоты можно применять и другие минеральные или сильные органические кислоты.

13

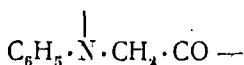
Синтез индиго из фенилглицина

Таким образом развивался и разрабатывался на [BASF] второй синтез Гоймана — синтез индиго из фенилглицин-о-карбоновой кислоты. С 1897 г. выпуск индиго Баденской фабрикой производился в постоянно возрастающих количествах, и тщательно разработанная фабрикация, казалось, принимала окончательно прочный характер индустрии вне конкуренции. Однако это положение вещей скоро существенно изменилось. В то время как описанные методы, поскольку они касаются конденсационных средств для переведения фенилглицин-о-карбоновой кислоты, ее эфиров и др. производных в лейкосоединение индиго, не заключают в себе никакого особого технического успеха и ничего существенно нового, неожиданно было сделано одно очень важное открытие, защищенное патентом фирмой Gold- u. Silberscheide-Anstalt в Франкфурте-на-Майне; оно состоит в том, что в каче-

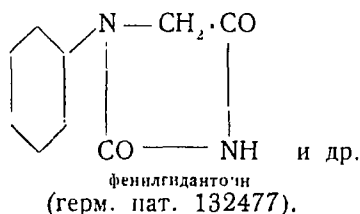
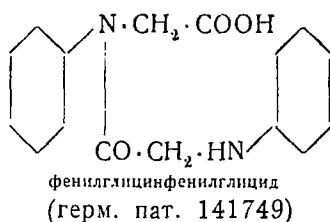
стве конденсационного средства для замыкания индолового кольца при фенилглициновых соединениях было предложено применить натрий-амид NH_2Na . Большое значение этого метода заключается в том, что вместо фенилглицин-о-карбоновой кислоты можно в качестве исходного материала брать *фенилглицин*.

Синтез индиго из фенилглицина долгое время не мог получить технического применения вследствие его мало гладкого течения в первоначально выработанных Гойманом условиях. В то время как при щелочном плавлении фенилглицина вследствие требующихся высоких температур ($300-550^\circ$) нельзя было избежать разложения фенилглицина, идущего с отщеплением анилина и выходы индиго поэтому не превосходили $12-13\%$, применение натрий-амида позволяет вести реакцию при значительно более низких температурах ($180-240^\circ$) и вследствие этого с значительно лучшими выходами красящего вещества.

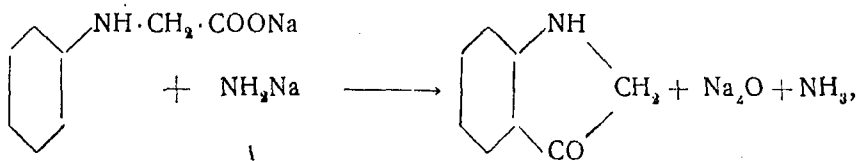
Натрий-амид который по способу вышеназванной франкфуртской фирмы (герм. пат. 117623) получается удобно пропуская аммиака через расплавленный натрий, вследствие его чрезвычайно энергичного действия применяется в дело в разбавленном едкими щелочами или цианистыми щелочами виде (герм. пат. 137955). Все вышеописанные конденсационные способы превзойдены натрий-амидным, который позволяет переводить не только фенилглицин с очень хорошими выходами в индоксил и соответственно в индиго, но аналогично или еще лучше и глаже действует на другие дериваты фенилглицина, содержащие в себе атомную группировку



как-то:



Преимущество натрий-амидного метода далее состоит в том, что при этой реакции получается аммиак:



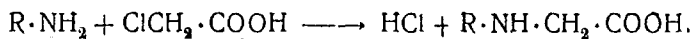
Вследствие этого само собою воспроизводится свободная от кислорода атмосфера, в то время как во всех прежних способах — при конденсации со щелочами — надо было обращать особенное внимание на отсутствие воздуха (см. выше — индиферентные газы).

Натрий-амидный метод таким образом сделал для промышленности возможным брать за исходный материал для фабрикации индиго фенилглицин или, идя в обратном порядке, *анилин* вместо антралиновой кислоты. Так что на место того длинного пути, который ведет от нафталина через фталевую кислоту и фталимид к антралиновой кислоте, встает получение анилина из бензола ¹.

Бензол, как и нафталин, имеется почти в неограниченном количестве при низкой цене. С другой стороны, натрий-амид представляет собой, разумеется, более дорогое конденсационное средство, чем щелочи, применяющиеся для конденсации фенилглицин-о-карбоновой кислоты.

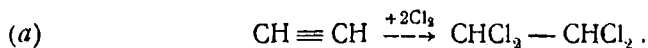
Натрий-амидный способ приобретен фирмою Фарбверке, бывш. Мейстер, Луциус и Брюнинг в Гёхсте на Майне, и введен там в большом масштабе; таким образом в продаже появилось *индиго MLB*.

Фенилглицин $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, служащий исходным промежуточным продуктом для синтеза индиго синего, является первым и простейшим представителем арилглицинов. Из многочисленных способов получения арилглицинов здесь сначала мы остановимся на конденсации ароматических аминов с монохлоруксусной кислотой:



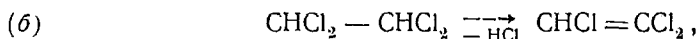
Несмотря на то, что в прошлом монохлоруксусная кислота не была из числа дешевых, она в этом синтезе практически была незаменимой, оставаясь таковой и до настоящего времени. Попытки заменить монохлоруксусную кислоту другими полигидроксильными соединениями, как например глицерином, крахмалом, целлюлозой и тому подобными веществами, практического значения не получили.

Монохлоруксусная кислота как главнейший компонент для сочетания с анилином в фенилглицин в настоящее время может готовиться чисто синтетическим способом благодаря замечательным работам Гюйо, Симона и Шаванна. Из ацетилена и хлора, в специальных условиях прелотвращающих возможность взрыва от их бурного взаимодействия в токе индиферентного газа, или в растворителях, или в большой массе раздробленного инертного твердого тела, при содействии катализаторов ($SbCl_5$) или активированного угля и т. п., получают тетрахлорэтан:

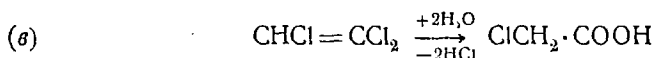


¹ Переход в синтезе индиго от антралиновой кислоты к анилину благодаря такому замечательному конденсационному средству, каким оказался $NaNH_2$, имеет громадное экономическое значение. Чтобы видеть это, достаточно сравнить цены на названные исходные материалы: цена анилина в Лондоне в конце 1927 г. была около 700 руб. за тонну, а цена антралиновой кислоты — 6000 руб. за тонну, а если сделать пересчет цены на молекулу, то выйдет, что антралиновая кислота почти в 12 раз дороже, чем анилин.

Тетрахлорэтан при потере одной молекулы HCl переходит в трихлорэтилен (реакция М. Бертело):



а последний при частичном гидролизе дает монохлоруксусную кислоту



Реакция (а) экзотермична, происходит с выделением большого количества теплоты, а потому требует охлаждения определенной части контактного аппарата. Применение катализаторов, лучшими из которых являются окись тория (герм. пат. 274782) и хлористые двувалентные металлы: Ni , Co , Cd , Fe , Pb , Ca , Ba , — содействует проведению реакции при возможно низких температурах, что в свою очередь предотвращает возникновение побочных и вторичных реакций.

Связывание хлористоводородной кислоты при превращении тетрахлорэтана в трихлорэтилен (б) совершается с помощью растворов углекислых щелочей или известковым молоком; в некоторых патентах рекомендуется проведение реакционных паров над частично погашенной известью; наконец потоком аммиака, содействующего реакции, можно отводить трихлорэтилен по мере его образования ¹.

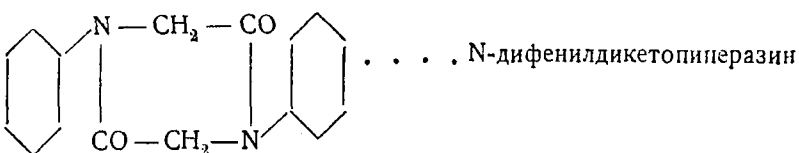
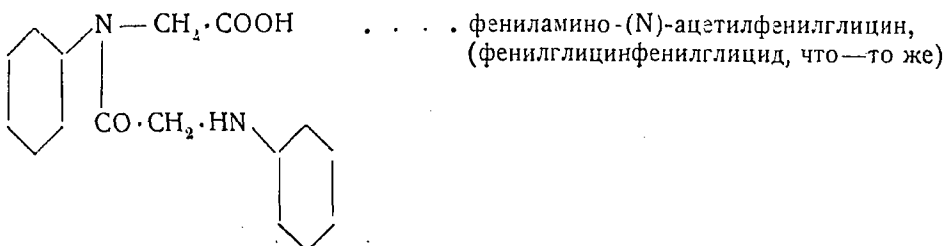
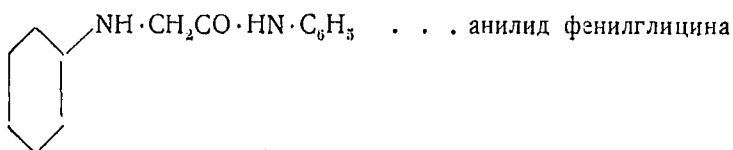
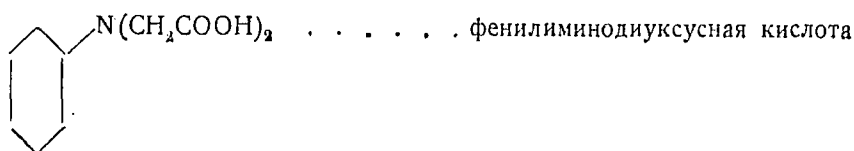
Гидролиз трихлорэтилена (в) в монохлоруксусную кислоту совершается при помощи 90%-ной серной кислоты при температуре 160°, причем реакция технически проводится в форме непрерывного процесса; пары трихлорэтилена проводятся до насыщения в серную кислоту, монохлоруксусная кислота удаляется избытком того же трихлорэтилена.

Реакция образования арилглицинов, написанная выше в общей форме, в действительности протекает гораздо сложнее. Так, выделяющаяся при образовании фенилглицина хлористоводородная кислота должна была бы образовать хлоргидрат фенилглицина, но так как анилин является более сильным основанием, чем фенилглицин, то параллельно в реакции образуется солянокислая соль анилина; учитывая это обстоятельство, необходимо сразу же в реакцию брать 2 моля анилина на 1 моль монохлоруксусной кислоты или же заменить второй моль анилина, идущий на связывание HCl , подходящим щелочным реагентом, например щелочами, известью, углекислыми щелочами и щелочными землями, уксуснокислым натрием и т. п.

Кроме того помимо главной реакции образования фенилглицина, что в общем виде изображено выше своим уравнением, можно констатировать одновременное образование других побочных веществ в большем или меньшем количестве — в зависимости от выбранных условий реакции. Так как важнейшим условием для получения чистого индиго с высоким выходом, считая на взятый технический фенилглицин, является прежде всего наибольшая чистота последнего, то, естественно, стремятся найти условия,

¹ Метод получения трихлорэтилена из тетрахлорэтана и аммиака дает в качестве побочного продукта хлористый аммоний. Для приготовления тетрахлорэтана обычно используют хлор от электролиза поваренной соли, а для приготовления NH_3 — водород от того же электролиза.

при которых не имело бы места образование побочных продуктов, сопровождающих образование фенилглицина. Однако в числе таких побочных продуктов были констатированы:



Фенилиминодиуксусная кислота образуется в тех случаях, когда в реакции не имеется избытка анилина. Все прочие вышеперечисленные вещества возникают при более или менее повышенных или высоких температурах. Правда, что некоторые из них легко регенерируют фенилглицин; например анилиновая соль фенилглицина просто при помощи угленатриевой соли уже на холоду освобождает фенилглицин в виде натриевой соли; для анилидов фенилглицина в целях регенерации последнего требуется обработка едкими щелочами при нагревании, под давлением или без давления; наконец для N-дифенилдикетопиперазина потребуются щелочное плавление или кипячение со спиртовыми щелочами (67). Однако все эти превращения сопровождаются уменьшением выходов.

Синтез арил-глицинов путем прямого воздействия хлоруксусной кислоты на ароматические амины был предметом весьма большого числа научных исследований.

Если брать два моля анилина или другого амина на 1 моль хлоруксусной кислоты, то обычно получают смесь фенилглицина и солянокислого амина (68) (герм. пат. 79861).

Нагревают на бане в течение $1\frac{1}{4}$ час, 1 мол. монохлоруксусной кислоты

(95 г), 2 мол. анилина (186 г) и 500 см³ воды. Жидкость выливают в кристаллизатор. Выкристаллизовавшийся продукт промывают холодной водой от следов HCl-кислоты.

Получается продукта 105—120 г; выход колеблется от 70 до 80% теории; одновременно образуется в небольших количествах фенилиминодиуксусная кислота, о чем можно судить уже по внешнему желтому цвету продукта.

Иногда проводят конденсацию с эквимолекулярными количествами амина и монохлоруксусной кислоты, но в присутствии щелочных реагентов (герм. пат. 88433) (69).

В течение 3 час. нагревают в колбе с обратным холодильником 107 г о-толуидина, 166 г натриевой соли монохлоруксусной кислоты и 150 см³ воды.

По охлаждении получается о-толилглицин (в форме желтоватых корочек) с теоретическим выходом (англ. пат. 18149, 1907).

В исключительных случаях можно заставить реагировать амин с галоидоуксусной кислотой в эквимолекулярных отношениях в отсутствии щелочных агентов, например о-нитроанилин с бромуксусной кислотой (70).

Так как фенилглицин растворим в воде, как и его щелочные соли, то для выделения иногда нарочито получают его или в форме анилида (герм. пат. 169358, 244603), или в виде анилиновой соли (герм. пат. 244825), или наконец в виде кальциевой (герм. пат. 167698) или железной соли (герм. пат. 175797, 177491) и др., т. е. в виде соединений, отличающихся трудной растворимостью или полной нерастворимостью в воде, что позволяет их очистить тщательной промывкой, а затем разложением перевести в свободный фенилглицин или, чаще всего, в щелочные его соли, применяемые обычно в дальнейшем плавлении на индоксил и индиго.

Несмотря на то, что для получения фенилглицина было предложено много способов, главнейшие из которых мы рассмотрим ниже, все же и до сих пор этот вопрос, столь существенный для промышленного синтеза индиго, подвергается всесторонней дискуссии и остается открытым, а подробности заграничной техники умело засекречены.

14

Синтез индиго из фенилглицина (продолжение)

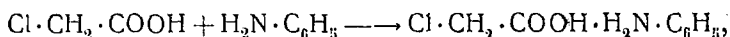
Анилидный способ получения фенилглицина

Из способов получения фенилглицина, предложенных и разработанных в патентной литературе, рассмотрим здесь некоторые, имеющие наибольший практический интерес и отличающиеся более или менее характерными особенностями. Из таких способов заслуживает особого внимания так называемый *анилидный* (герм. пат. 169358, 244603).

Получение солей фенилглицина с хорошими выходами в простой и технически рациональной форме удастся, если сначала фенилглицин перевести в анилид, а затем его отделить и омылить. Германский патент 169358 рекомендует нагревать избыток анилина с монохлоруксусной кислотой часа 3 под вакуумом для отгона воды (или без вакуума при 100°), потом поднять температуру до 120°, затем обработать щелочью в целях освобождения анилина, связанного реакционной HCl-кислотой, и отогнать избыточный анилин с водяным паром. По охлаждении анилид фенилглицина застывает

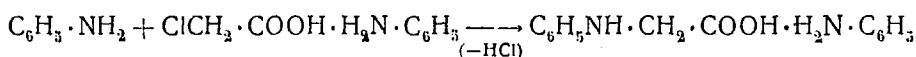
в кристаллической форме; его подвергают омылению едкими щелочами в автоклаве под давлением; снова удаляют освободившийся анилин; полученную соль фенилглицина выпаривают в вакууме досуха. С нашей точки зрения однако такой способ вряд ли можно считать технически простым.

Для проведения анилидного способа получения фенилглицина всегда берут большой, примерно 5-кратный, избыток анилина против теоретического соотношения к взятой монохлоруксусной кислоте. Например ¹к 200 г сухого анилина, нагретого до 60—80° в стеклянной колбе с обратным холодильником, медленно прибавляют 40 г растертой в фарфоровой ступке монохлоруксусной кислоты. Если присыпание монохлоруксусной кислоты вести при температурах ниже 50—60°, то сначала образуется в форме осадка анилиновая соль монохлоруксусной кислоты



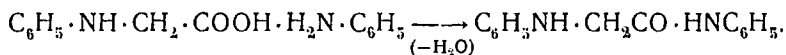
которая при поднятии температуры растворяется в избытке анилина.

При повышении температуры до 100—105° всегда наблюдается температурный скачок вверх до 140—150°. Этот период отвечает конденсации между полученной анилиновой солью монохлоруксусной кислоты с анилином, протекающей по следующему уравнению:



Процесс образования указанной в уравнении анилиновой соли фенилглицина заканчивается довольно быстро. Выделяющийся при этом HCl связывается находящимся в избытке анилином.

При дальнейшем повышении температуры начинается реакция образования анилида фенилглицина:



Для полноты завершения этой реакции достаточно выдержать реакционную смесь после загрузки всей монохлоруксусной кислоты 1 час при 120°. Затем температура снижается до 100—110° и к продукту реакции присыпают расчетное теоретическое количество кальцинированной соды для нейтрализации HCl, находящейся, как указано выше, в связанном анилином состоянии в виде $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; прибавлять соду, во избежание бурного вспенивания, надо медленно. В результате этой реакции освобождается анилин, и образуется NaCl, которая отфильтровывается от горячего анилинового раствора продукта конденсации.

Наши опыты по изучению описываемой реакции на данной стадии показали, что сода, если она взята в избытке, реагирует с анилиновой солью фенилглицина, давая его натриевую соль, которая, будучи нерастворимой в анилине, отфильтровывается вместе с поваренной солью от основного продукта, находящегося в анилиновом растворе, что, естественно, ведет к понижению выхода. С другой стороны, недостаток соды ведет к неполному разложению $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, что впоследствии будет неблагоприятно отра-

¹ Анилидный способ был проработан под руководством автора инж.-химиком Н. С. Марухленко в 1931 г. в синтетической лаборатории НИОПик.

жаться на чистоте фенилглицина и следовательно на результатах индоксиловой плавки.

Выдержка с содой длится примерно около 1 часа при 120° , после чего NaCl отфильтровывается и 3—4 раза промывается во избежание потерь маточного раствора главного продукта горячим анилином (по 30—40 см³).

Затем фильтрат в стеклянной колбе нагревается до 100° и к нему прибавляется теоретическое количество KOH в виде 40—45%-ного раствора для омыления анилида фенилглицина, которое осуществляется при медленном повышении температуры до 140° в течение 1 часа; примерно до 120° происходит только медленное выпаривание воды, внесенной с KOH; конечно вода шла с частичным отгоном анилина. При 120 — 125° начинается реакция омыления анилида фенилглицина и образование его калийной соли, причем происходит интенсивное выделение паров воды и сильное вспучивание быстро появляющегося осадка, приобретающего постепенно по мере уменьшения вспучивания кристаллический вид. Затем температура поднимается до 130° , явления вспучивания прекращаются, и дальше до 140° идет уже только выпаривание воды. При 140° дается выдержка в 1 час, затем масса охлаждается и отфильтровывается от анилина.

Полученные розовато-желтоватые мелкие кристаллы растворяются в воде, анилин отгоняется с водяным паром, после чего оставшийся раствор полученного продукта выпаривается на водяной бане досуха. Полученный таким образом фенилглицинат калия $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOK$ имеет вид некристаллического порошка светложелтоватого цвета¹. В основном так протекает реакция, если придерживаться указаний герм. пат. 244603.

Совершенно очевидно, что многие моменты вышеописанной реакции не представляются удобными для их технического оформления; достаточно хотя бы указать на необходимость, работая с сухим анилином, фильтровать горячие анилиновые растворы, промывать NaCl нагретым анилином и т. д. В результате предпринятых нами исследований нам удалось показать, что нейтрализацию HCl, выделяющегося при конденсации анилина с монохлоруксусной кислотой или с анилиновой солью последней, удобнее вести *ра матовою содой*, а не сухой содой; получающаяся при этом NaCl растворяется в воде; раствор этот легко и чисто отделяется от анилинового раствора продукта конденсации при помощи делительной воронки; наш

¹ Качество фенилглицината калия (или натрия) помимо признаков органолептического характера — внешний вид, цвет и пр. — может быть установлено по одному из следующих методов: 1) определением остатка после выпаривания с конц. H_2SO_4 ; этот способ всегда дает повышенные результаты, так как в испытуемом продукте имеются вещества с меньшим весом, чем вес фенилглицината калия (или натрия). 2) Так как фенилглицинат калия (и натрия) растворим хорошо в этиловом спирте при нагревании и хорошо кристаллизуется при охлаждении спиртового раствора, то на этом свойстве легко может быть построена и очистка продукта и определение его чистоты.

Несмотря на то, что в спирте могут растворяться и некоторые примеси, например неомылившийся аниид, все же этот способ дает более точные и для технических целей достаточные результаты.

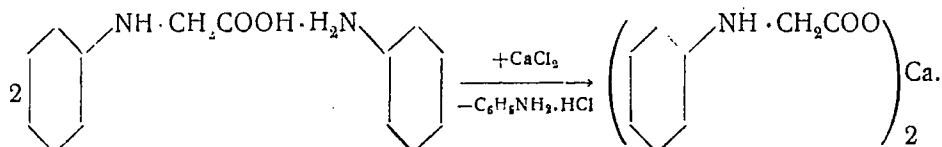
Во всяком случае выкристаллизованный из спирта фенилглицинат калия (или натрия) при выпаривании его с конц. H_2SO_4 показывал 100%-ную чистоту.

Исследования показали, что в остатке от обработки продукта спиртом содержится калий (или натрий), CO_2 , отсутствует хлор и, надо полагать, имеются незначительные примеси органических солей щелочных металлов (например фенилимиодиуксуснокислый калий или натрий) и др.; кроме того есть основания предполагать присутствие уксуснокислых солей щелочных металлов, так как техническая монохлоруксусная кислота содержит уксусную кислоту.

способ избавляет нас от горячих фильтрований анилиновых растворов и от промывок поваренной соли также горячими порциями анилина.

Попытка применить вместо соды известковое молоко для нейтрализации HCl , или, точнее говоря, для разложения анилиновой соли $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, не дала вполне удовлетворительных результатов, хотя нейтрализация идет гладко и отделение раствора CaCl_2 происходит так же легко в теплом состоянии. Однако из этого раствора при его охлаждении всегда выпадает некоторое количество кристаллического белого осадка, который по исследовании оказался кальциевой солью фенилглицина $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$; отфильтрованный и промытый спиртом и эфиром этот осадок имеет вид белых шелковистых чешуйчатых кристаллов, заметно растворимых в горячей воде. При обработке горячего водного раствора этих кристаллов соляной кислотой до слабокислой реакции из охлажденного раствора выпадает в хороших кристаллах довольно чистый фенилглицин с $t_{\text{пл}}^{\circ} 123\text{—}124^{\circ}$. Прибавление к фильтрату серной кислоты дает обильный осадок CaSO_4 .

Образование кальциевой соли фенилглицина должно происходить по следующей схеме:



Что касается реакции омыления анилида фенилглицина в фенилглицинат натрия, если брать NaOH вместо рекомендуемого патентом едкого кали, то оказалось, что вести эту реакцию в открытом сосуде (без давления) нельзя, так как после выпаривания свободной воды при $120\text{—}125^{\circ}$ образование натриевой соли фенилглицина идет настолько энергично, что в колбе все превращается в густую кашу, в которой мешалка ходит, несколько не размешивая продукта; продукт пристает к стенкам колбы, постепенно начинает пригорать (чернеть), что вызывает необходимость прибавки анилина как наиболее подходящей среды. Между тем в автоклаве эта реакция идет довольно гладко уже при 140° .

При исследовании условий ведения реакций конденсации и омыления в смысле подыскания оптимальных температуры и продолжительности выдержки оказалось, что наилучшие результаты по чистоте продукта и по его выходу (91—94%) получаются, если конденсацию вести 1 час при 120° , а омыление в автоклаве 2 часа при 150° .

В рассматриваемом случае, когда в операцию берется значительный избыток анилина и когда следовательно вопрос о возвращении избыточного анилина снова в реакцию имеет актуальное значение, всякое осмоление и накопление смол в анилине от последующих реакций будет неминуемо отражаться в дальнейшем на качестве продукта, что и было нами констатировано. Обратный анилин, находящийся в работе, несмотря на постоянное введение в него свежих порций, приходится через 6—7 операций подвергать регенерации.

Наконец весьма существенным для рассматриваемого анилидного способа получения фенилглицина является вопрос о материале для аппаратуры; впрочем это относится только к реакции конденсации, а не омыления, поскольку последнее идет в железном автоклаве без всяких осложнений.

По нашим опытам ни свинцовый ни железный сосуды непригодны для проведения конденсации анилиновой соли фенилглицина, протекающей с выделением HCl ; в обоих случаях результаты получились совершенно неблагоприятные. Вероятно, выделяющийся HCl действует на металл; хлористое соединение последнего дает соответственно свинцовую или железную соль фенилглицина. Все это прежде всего повело бы к быстрому изнашиванию стенок аппарата. Кроме того при конденсации в свинцовом сосуде после нейтрализации содой, во-первых, водный раствор с большим трудом отделяется от анилинового; для отстаивания и разделения требуется 2—3 суток. Во-вторых, выхода основного продукта сильно понижаются и продукт получается коричневато-бурый цвет. Возможно, что для конденсации подойдет эмалированный сосуд.

Тем не менее про анилидный способ получения фенилглицина можно сказать, что он дает хорошие выходы при весьма малом количестве побочных продуктов, если не считать NaCl , получающейся от нейтрализации хлористого водорода. Все отходы, что здесь получаются, объясняются почти исключительно загрязнениями, вносимыми техническими исходными материалами. Так например при загрузке 500 г анилина и 100 г монохлоруксусной кислоты получается после нейтрализации почти теоретическое количество поваренной соли, растворенной в воде. Из раствора NaCl после отгонки водяным паром анилина ($1,5 \text{ см}^3$ на 200 см^3 анилиновой воды) по охлаждении отфильтровывается около 1 г загрязнений, происхождение которых нужно отнести к технической соде.

После омыления водный раствор продукта очень легко отделяется от избыточного анилина. Анилин от продукта отгоняется с водяным паром, причем анилиновой воды получается около литра и анилина сырого около 75 см^3 . По охлаждении водного раствора полученной соли фенилглицина от него отфильтровывается еще около 1 г загрязнений, которые повидимому были внесены с раствором омыляющей едкой щелочи. В сущности в этом и заключаются все побочные продукты и отходы, получающиеся при этом способе получения фенилглицина.

Некоторая нехватка ($7-9\%$) против теории в выходе фенилглицина объясняется, во-первых, тем, что монохлоруксусная кислота не была 10% -ной, как мы должны были это принимать во всех наших расчетах. Во-вторых, как это уже было указано, снижение выхода фенилглицина нужно отчасти отнести за счет осмоления анилина, что находится в зависимости от большей или меньшей жесткости условий ведения реакции. И наконец, в-третьих, часть потерь должна быть отнесена за счет самого процесса ведения реакции; в частности при отгонке анилина с водяным паром часть анилина (до 3%) растворяется в воде, давая так называемую анилиновую воду. Чтобы уменьшить эти потери, можно эту анилиновую воду употреблять для приготовления раствора соды, идущей на нейтрализацию, или высаливать анилин из воды получающимся от нейтрализации раствором поваренной соли.

Итак, в качестве выводов из нашего обследования анилидного способа получения фенилглицина можно сформулировать следующие положения:

- 1) Анилидный способ при введенных нами видоизменениях против указаний герм. пат. 244603 (пример 3) дает фенилглицинат калия или натрия с хорошими выходами (до 94%), хорошего качества ($94-97\%$ -ной чистоты), без содержания хлористых щелочей, если соответственного и едкие щелочи, взятые для омыления, не будут содержать хлоридов.

- 2) Для разложения хлористоводородного анилина удобно и выгодно при-

менять раствор кальцинированной соды, но не сухую Na_2CO_3 и тем более — не CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3) Омыление выгоднее вести в автоклаве, как в случае применения NaOH , так и KOH .

4) Наиболее выгодными условиями, как с точки зрения качества продукции, так и с технологической стороны и целесообразности, являются следующие: а) для конденсации 1 час при 120° и б) для омыления 2 часа при 150° .

5) Принятый нами способ не дает почти никаких отходов и побочных продуктов, если не считать NaCl в растворе, причем эти растворы, как было указано выше, могут быть целесообразно использованы.

6) Материал аппарата для проведения реакции конденсации должен быть выбран из числа кислотоустойчивых, например специальный сплав, эмаль и т. п.

Ход работ при лабораторном получении фенилглицина может быть представлен следующим образом:

Конденсация		
Загрузка:	Анилина	500 г
	Монохлоруксусной кислоты	100 »
	(температура последней 70°)	
Условия конденсации:	Время	1 час
	Температура	120°
	Нейтрализация Na_2CO_3 91,5%-ной	61,3 г
	Воды	250 см^3
	Время	30 мин.
Получено:	Температура	$80-90^\circ$
	Раствора продукта (в анилине)	550 см^3
Отогнано:	Раствора NaCl в воде	260 »
	Анилина из соляного раствора (на 200 см^3 конденсата)	1,5 см^3
	Твердого остатка из соляного раствора	1 г
Омыление (в автоклаве)		
Загрузка:	Раствора продукта в анилине)	550 см^3
	Раствора KOH 43,35%-ного	136,3 »
Условия омыления:	Время	2 часа
	Температура	150°
	После омыления прибавлено воды	250 см^3
Получено:	Раствора продукта	380 »
	Анилина	300 »
Отогнано:	Анилина	80 »
(На 1 300 см^3 конденсата)		
	Твердого остатка после отгонки анилина и охлаждения продукта	0,8 г
Получено:	Продукта (по весу)	187 »
	Выход по монохлоруксусной кислоте, считая ее за 100%-ную	93,02%

Таким образом произведенный рецепт для получения щелочной соли фенилглицина из анилина и монохлоруксусной кислоты по разработке, проведенной нами в НИОПиК, может быть сформулирован следующим образом.

50 кг анилина в эмалированном сосуде с обратным холодильником и при хорошем размешивании нагревают до 70° , затем медленно присыпают 10 кг монохлоруксусной кислоты. Поднимают температуру до 120° и дают выдержку в 1 час (при $100-105^\circ$ наступает обычно резкий скачок темпе-

ратуры вверх до 130—140°). После часовой выдержки температура снижается до 100—105° и к реакционной массе медленно приливается раствор соды, взятой в теоретическом расчете: 5,61 кг 100%-ной Na_2CO_3 на 25 л воды. Нейтрализация заканчивается минут через 30 после прибавления соды; температура в течение этого времени поддерживается на 80—100°, после чего жидкость передается в сосуд для отстаивания.

При отстаивании жидкость полезно два раза тихо перемешать, чтобы капли водного рассола, приставшие к стенкам сосуда, упали на дно. Когда в отстойнике жидкость охладится до 45—50°, производится возможно полное отделение нижнего водного слоя от анилинового раствора продукта. Получается приблизительно 55 л продукта и 25—26 л соляного раствора, содержащего около 0,5% анилинового раствора продукта.

После разделения раствор продукта в анилине загружается в автоклав сюда же приливается теоретическое количество едкой щелочи (KOH или NaOH) в виде 45—50% водного раствора. От чистоты щелочи зависит чистота продукта. Продукт выдерживается в автоклаве 2 часа при 150°, затем охлаждается до 100°, при размешивании разбавляется 25 л воды и через 20—30 мин. размешивания подается в отстойник. Часа через полтора, когда жидкости хорошо разделятся, сливают нижний слой — продукт; верхний слой — анилин — идет на следующую операцию. Получается около 38 л продукта в растворе и около 30 л анилина.

От водного раствора продукта водяным паром отгоняют анилин в количестве около 8 л на 100—130 л конденсата. Раствор охлаждается, фильтруется и выпаривается (в вакууме) досуха.

Можно, не отгоняя анилина и не фильтруя, выпарить раствор под вакуумом досуха, но фенилглицинат будет менее чистым.

После сушки продукт тщательно измельчается.

15

Синтез индиго из фенилглицина (продолжение)

Получение фенилглицина через его кальциевую соль

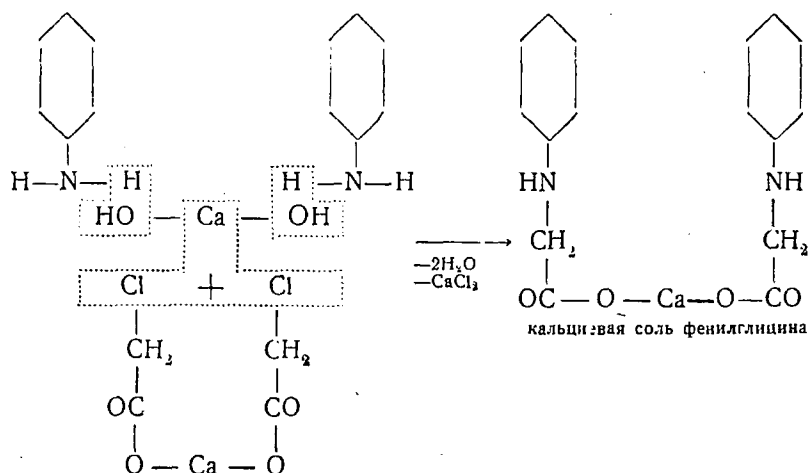
Анилидный метод получения фенилглицина при хороших выходах и чистоте продукта все же имеет недостаток в необходимости оборудования паровой отгонки избыточного анилина и автоклавного омыления анилида. Представляется технически более простою организация способа получения фенилглицина через его кальциевую соль¹. Основные черты этого способа были даны в germ. пат. 167698 и др. Этот метод кальциевой соли разработали Воль и Бланк (Wohl u. Blank).

Один из рецептов для такого способа состоит в следующем: 10 кг монохлоруксусной кислоты растворяют в 10 л воды и при охлаждении добавляют сначала 8 кг извести, а потом смесь из 10 л метилового (или этилового) спирта и 30 кг анилина, нагревая и перемешивая до тех пор, пока не окончится реакция. Тогда удаляют отгонкой паром спирт и непрореагировавший анилин; малорастворимая соль кальция выпадает, ее отфильтровывают и действием углекислого натрия превращают в натриевую. Против такого способа

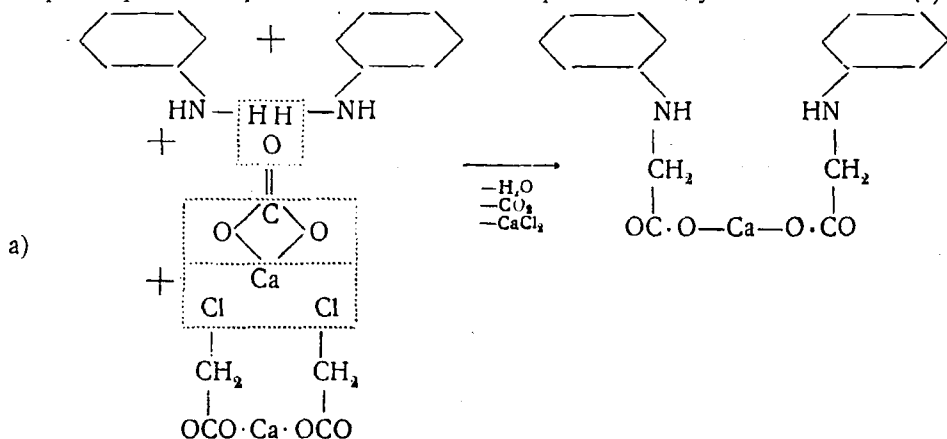
¹ Способ получения фенилглицинатов натрия или калия из соответствующей кальциевой соли был под руководством автора проработан в синтетической лаборатории НИОПик в 1930—1931 гг. химиком П. К. Булиц,

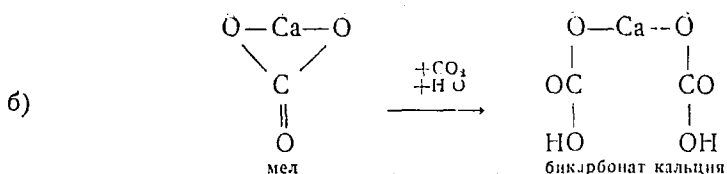
можно было бы сделать возражение, заключающееся в том, что, во-первых, здесь не исключена возможность образования фенилиминодиуксусной кислоты, которая всегда возникает, если в момент сочетания анилина с монохлоруксусной кислотой последняя находится в избытке, т. е., когда анилин приливается к монохлоруксусной кислоте, а не наоборот; во-вторых, и здесь не исключена отгонка паром непрореагировавшего анилина, взятого к тому же в смеси со спиртом. Данных о чистоте и выходе продукта не дано.

Нами разработан способ сочетания кальцевой соли монохлоруксусной кислоты с анилином, который берется с самым незначительным избытком лишь для предупреждения образования фенилиминодиуксусной кислоты, в присутствии извести или мела и при самом простом техническом оформлении. Реакция протекает по следующей схеме:

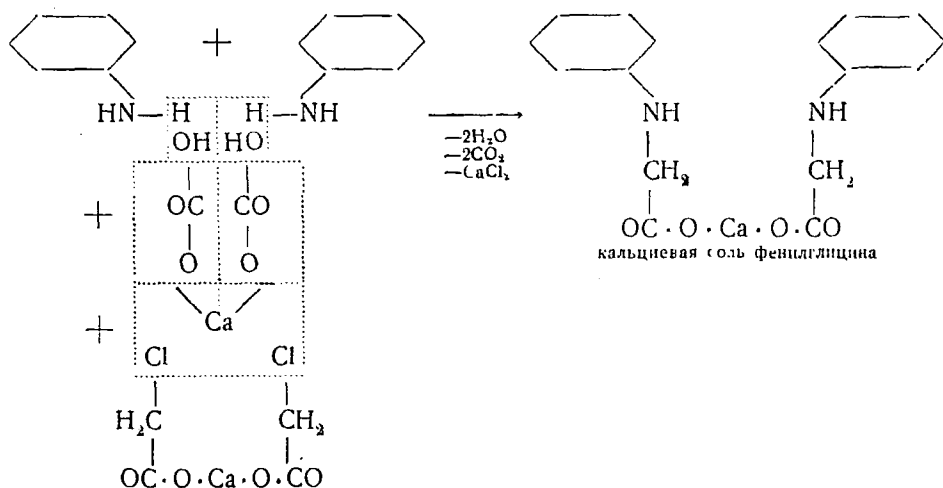


Очень оригинально со стороны внешних признаков протекает реакция конденсации анилина с кальцевой солью монохлоруксусной кислоты в присутствии мела. Реакция явным образом протекает в две фазы: в первой фазе за счет образующейся в результате реакции CO₂ мел переходит в растворимый бикарбонат кальция; поэтому первая фаза характеризуется отсутствием выделения CO₂ и переходом мела из взвеси (меловое молоко) в раствор. Эта фаза может быть изображена следующей схемой (I):

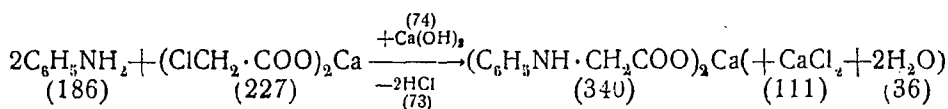




Во второй фазе анилин продолжает взаимодействовать с известковой солью монохлоруксусной кислоты уже под влиянием образовавшегося в первой фазе бикарбоната кальция; поэтому вторая фаза протекает при внешнем признаке выделения из реакционной массы CO_2 . Вторую фазу рассматриваемой реакции можно изобразить следующей схемой (II):



Процесс конденсации монохлоруксусной кислоты, взятой в виде кальцевой соли, с анилином в водной эмульсии с известковым молоком при температуре около 100° стехиометрически рассчитывается по следующему уравнению:



Метод представляется простым и доступным для несложного технического оформления. В водную эмульсию анилина с известковым молоком при постоянном помешивании и при подогреве до 100° вводится водный раствор кальцевой соли монохлоруксусной кислоты; количество вводимой извести рассчитывается так, чтобы реакция оставалась до конца несколько щелочной; на некоторый избыток анилина было указано выше; и недостаток анилина и кислая реакция повели бы к уменьшению выхода и к понижению чистоты продукта.

Весьма существенную роль в этом методе получения фенилглици-
натов калия или натрия через известковую соль продукта играет

чистота исходных материалов и реагентов. Поэтому в контроле производства должно уделяться большое внимание анализу продуктов. Монохлоруксусная (техническая) кислота при общей кислотности в 100% должна содержать возможно больше $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ и возможно меньше как CH_3COOH , так и ди- и трихлорзамещенных; от примесей последних будет сильно повышаться кажущаяся аналитическая «монохлоруксусность». Такого рода недостатком всегда в большей или меньшей степени обладает техническая монохлоруксусная кислота, получаемая прямым хлорированием ледяной уксусной кислоты.

Анилин, что берется на производство фенилглицина, не должен содержать нитробензола и каких-либо нерастворимых или смолистых примесей.

Мел и известь не должны содержать песка, камней, глины и тому подобных веществ. Наиболее удобным в работе является мел, отмученный или соответственно отстоявшееся от крупных нерастворимых частей известковое молоко. Нежелательными примесями являются гидроокись алюминия, кремнезем и (в извести) недожженный углекислый кальций.

Сода Na_2CO_3 и поташ K_2CO_3 , нужные для превращения кальциевой соли фенилглицина в фенилглицинаты натрия или калия, также не должны содержать посторонних солей, например сернокислых или, особенно вредных в дальнейшей плавке, хлористых натрия и калия, что легко открывается соответствующими качественными реакциями.

Наконец качество воды, обычно — речной, также имеет немалое значение в этих процессах.

Лабораторно выработанные нами приемы известкового метода осуществляются следующим образом.

Операция 1-я. Приготовление кальцевой соли монохлоруксусной кислоты

Берут 285 г (3 моля) технической монохлоруксусной кислоты (мол. вес=94,5; «монохлоруксусность» принята за 100). Растворяют на холоду в 500 см^3 воды в фарфоровом стакане (в производстве предполагается эмали) и при постоянном размешивании с внешним охлаждением льдом постепенно вносят 185 г отмученного мела (теоретически было бы достаточно 150 г углекислого кальция), наблюдая, чтобы пена при выделении CO_2 не поднималась слишком высоко. Образующийся во время нейтрализации осадок, частично оседающий на стенках сосуда, смывается небольшим количеством воды, на что расходуются в общем 100—150 см^3 . Когда выделение CO_2 прекратится, реакция раствора из кислой станет нейтральной, что устанавливают по пробам на красную и синюю лакмусовые бумажки, раствор отфильтровывают через бязевый фильтр на воронке Бюхнера от осадка, состоящего главным образом из гидроокиси алюминия, и промывают его водой.

Осадок получается немного, около 30—35 г, но он вследствие своего физического состояния и вязкости забивает фильтр, задерживает фильтрацию и промывку, а потому технически целесообразно сначала дать ему отстояться и после слития прозрачного отстоявшегося раствора размешать осадок с теплой водой и профильтровать отдельно. Общее количество раствора с промывной водой от осадка должно получиться около 750—1000 см^3 .

Несущественно, если фильтрат будет несколько мутноват; важно лишь, чтобы при подаче через капельную воронку в эмульсию анилина с известковым молоком в следующей операции не засорилось отверстие воронки¹.

Операция 2-я. Конденсация кальциевой соли монохлоруксусной кислоты с анилином

Для проведения этой реакции налаживается соответственный аппарат примерно следующим образом. Фарфоровый стакан ($d = 16$ см, $h = 30$ см, $v = 3000$ см³) помещают в водяную баню с 10%-ным раствором поваренной соли. Над стаканом устраивают свинцовую крышку с отверстиями: 1) в центре крышки — отверстие для стержня мешалки; 2) боковое отверстие для установки воронки, по которой стекающий из капельной воронки раствор кальциевой соли монохлоруксусной кислоты попадал бы непосредственно в эмульсию анилина с известковым молоком в промежуглок между стенкой сосуда и ребром мешалки; 3) одно отверстие для обратного вертикально поставленного шарикового холодильника и 4) отверстие для термометра. Мешалка устраивается из двух деревянных вертикальных дощечек, из конх одна доходит почти до дна сосуда, а другая — до половины его высоты и назначена главным образом для того, чтобы разбивать пену.

В налаженный таким образом сосуд заливают сначала от 500 до 750 см³ воды, чтобы в сумме с объемом заготовленного раствора $(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$ получилось 1500 см³. Одновременно начинают подогревание водяной бани и вносят отмученную известь (в порошке) в количестве 145 г, хотя по вышеприведенному стехиометрическому уравнению 100%-ной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нужно было бы только 111 г; избыток против теории в 34 г берут потому, что известь содержит около 15% гидроокиси алюминия и около 15% недожженного CaCO_3 . Избыток извести, как было уже указано выше, необходим еще и для того, чтобы обеспечить до конца реакции щелочную реакцию раствора.

Когда соленая вода в водяной бане закипит и температура жидкости в сосуде достигнет 90°, вливают в сосуд весь подготовленный для реакции анилин в количестве 300 г; некоторый избыток анилина (около 6% против теоретического расчета) вносится главным образом из тех соображений, чтобы в процессе последующей конденсации последние капли приливаемого раствора кальциевой соли монохлоруксусной кислоты конденсировались непременно при некотором избытке анилина, а не наоборот.

Вслед за этим, через несколько минут, начинают по каплям спускать из капельной воронки заготовленный раствор $(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$, причем температура внутри сосуда поддерживается на уровне 90—96°. Поднятие температуры выше указанного предела, особенно во время прилития 2-й половины раствора, допускать отнюдь нельзя, так как образуется много пены и реакционная жидкость может подняться выше края сосуда.

Внесение 2-й половины раствора $(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$ производится в более медленных темпах; вся операция внесения раствора продолжается до 1½

¹ Употребление для нейтрализации вместо мела извести исключается, так как последняя, даже при нейтрализации с усиленным охлаждением, вызывает частичное омыление хлора в монохлоруксусной кислоте с образованием гликолевой кислоты, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$. Опыты получения фенилглицина с кальциевой солью монохлоруксусной кислоты, полученной путем нейтрализации известковым молоком, дают уменьшение выхода на 15—18%.

часов. После внесения всего раствора нагревание при 96—97° и размешивание продолжают еще 2 часа. Затем реакционную массу охлаждают, отфильтровывают под вакуумом, на фильтре из бязи, кальциевую соль фенилглицина и тщательно, на том же фильтре, раз 5 промывают водой порциями по 200 см³. Основного фильтрата получается около 1,3 л и промывных вод около 1—1,2 л. Промытый осадок кальциевой соли фенилглицина имеет объем около 1 200 см³.

Операция 3-я. *Перевод кальциевой соли фенилглицина в натриевую (или калиевую)*

Хорошо отжатую на фильтре кальциевую соль фенилглицина перемещают в фарфоровый стакан емкостью в 3 л (в производстве — деревянный чан), вливают 1,5 л воды и размешивают; если реакция водной взвеси при пробе на лакмус окажется щелочною, что может быть от некоторого незначительного избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который при конденсации должен оставаться до ее конца, то предварительно производят осторожную нейтрализацию свободной щелочи разбавленной серной кислотой (10 г купоросного масла: 90 см³ воды). Это делается с целью исключить при переводе кальциевой соли фенилглицина в натриевую действием Na_2CO_3 возможность образования в растворе свободной едкой щелочи при наличии в смеси свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Одновременно при продолжающей действовать мешалке производится нагревание размешиваемой массы. При температуре около 70—80° постепенно вносят соответствующее количество (около 180 г) Na_2CO_3 с одновременными пробами как на лакмус, так и на полноту осаждения и образования нерастворимого осадка CaCO_3 и перевода в раствор образуемой натриевой соли фенилглицина. Когда полный перевод кальциевой соли фенилглицина в натриевую (или, соответственно, калиевую) будет закончен, нагревание до 100° и размешивание продолжают еще около 1 часа.

По охлаждении производят фильтрование раствора фенилглицината натрия от осадка CaCO_3 и промывку последнего водой, на что вполне достаточно 300 см³. Осадок CaCO_3 снимается с фильтра, вываривается с водой около 300 см³ и по охлаждении снова отфильтровывается и промывается водой около 200 см³. Всего получается 2—2,5 л раствора натриевой соли фенилглицина. Находящееся в этом растворе небольшое количество анилина отгоняют с водяным паром до исчезновения в пробах отгонных вод характерной реакции на анилин с раствором белильной извести (грязно-фиолетовое или желтоватое окрашивание).

Отгонная вода в количестве до 1,5 л используется при приготовлении водной известково-анилиновой эмульсии при следующей очередной операции конденсации. Охлажденный раствор натриевой (или, соответственно, калиевой) соли фенилглицина отфильтровывается от выпавшего осадка (незначительная муть подвергается выпариванию на водяной бане или в вакуум-выпарителе, затем высушивается в сушилке при температуре 100° до постоянного веса и измельчается в тонкий порошок.

Выход сухой технической натриевой соли фенилглицина составляет около 400 г, т. е. около 80—85% против теоретически возможного. По чистоте полученный продукт является достаточно высоким. Техническое оформление не представляется сложным.

Синтез индиго из фенилглицина (продолжение)

Получение фенилглицина через его железную соль

Только что рассмотренный способ получения фенилглицина через его кальциевую соль с дальнейшим переводом в натриевую или калиевую соль имеет недостаток в том, что всякие отмывки на чистоту ведут к понижению выхода, так как все-таки кальциевая соль фенилглицина отчасти растворима в воде. В этом отношении лучшие результаты по выходу и по чистоте продукта дает метод получения фенилглицина через его железную соль, которая по ее нерастворимости допускает весьма тщательную очистку.

Интересно отметить, что метод железной соли фенилглицина возник из другого оригинального способа получения арилглицинов из соответствующих нитросоединений, которые в одной операции подвергаются восстановлению железом в кислой среде в амины и дальнейшей конденсации с монохлоруксусной кислотой. Арилглицины в подобных условиях (по герм. пат. 175797) получают с хорошими выходами, что впрочем априори трудно было ожидать, так как вообще реакция монохлоруксусной кислоты с анилином, как известно, протекает не очень гладко, тем более здесь при более или менее жестких условиях восстановления нитробензола железом можно было ожидать восстановления монохлоруксусной кислоты в уксусную и следовательно снижения выходов. Относительно благоприятное течение рассматриваемой реакции можно объяснить нерастворимостью возникающего фенилглицината железа, отчего это соединение по мере его образования выходит из дальнейшей реакции.

Вышеуказанный патент описывает следующий пример. В сосуд с мешалкой, обратным холодильником и термометром загружают 620 кг нитробензола, 1 000 кг измельченных чугушных стружек и 70 кг анилина; нагревают на 70° и постепенно прибавляют раствор 740 кг монохлоруксусной кислоты в 1 000 л воды, подогрев предварительно этот раствор до 50° и постепенно поднимая температуру его до 90°. Приливание раствора монохлоруксусной кислоты регулируют таким образом, чтобы масса в реакционном сосуде держалась на энергичном кипу; под конец нагревают еще часа 2 при 100°, а затем нейтрализуют конц. раствором соды, для чего берут около 600 кг кальцинированной Na_2CO_3 .

Нужная для восстановления с железом хлористоводородная кислота выделяется во время реакции в результате конденсации монохлоруксусной кислоты с анилином; вероятно для этого помимо нитробензола в реакционную массу вводится небольшое количество анилина.

По окончании реакции водяным паром отгоняют около 70 кг анилина, который затем идет в новую операцию. Реакционная смесь фильтруется на фильтрпрессах; прессовые остатки хорошо промываются водой. Из объединенного филтраты емкостью около 3 000 л выделяют минеральной кислотой свободный фенилглицин, в чем, собственно говоря, нет надобности.

Те преимущества, что связаны с получением фенилглицината железа и с возможностью хороших его отмывок, в данном патенте не использованы, так как фенилглицинат железа не мог бы быть отделен от редуционного железного шлама иным путем, кроме указанной здесь переделки его в натриевую соль содой.

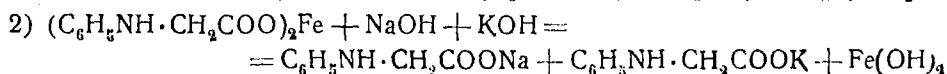
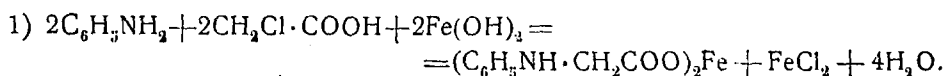
Метод получения фенилглицина или его гомологов в виде их *железных солей* с последующим переводом их в соли щелочных металлов дает хорошие выходы именно потому, что образующийся арилглицинат железа, как нерастворимая фаза, выпадает из реакции и не подвергается поэтому дальнейшему действию на него монохлоруксусной кислоты, что обычно ведет к образованию побочных продуктов. Для этих целей, как показали опыты, вообще пригодны соли тяжелых металлов фенилглицина (герм. пат. 177491), если их осаждают в момент возникновения соответствующего глицина. Так, например этого легко можно достигнуть, если анилин или его гомологи привести в обменное взаимодействие с монохлоруксусной кислотой при нагревании в насыщенном солевом растворе в присутствии окислов или карбонатов тяжелых металлов, каковы например гидрат закиси железа и т. п.

По указаниям вышеназванного патента работать надлежит примерно следующим образом. Действуют на анилин монохлоруксусной кислотой в присутствии гидрата закиси железа или углекислого железа в конц. растворе поваренной соли; образовавшуюся нерастворимую железную соль фенилглицина отфильтровывают и переводят после промывки в натриевую соль.

Пример: 1 250 кг хлористого железа растворяют в воде и осаждают надлежащим количеством NaOH или Na_2CO_3 ; к этому прибавляют 300 кг поваренной соли и нагревают все до 90—100°. Затем прибавляют 472 кг монохлоруксусной кислоты, перемешивают и быстро приливают 510 кг анилина и нагревают 1½ часа при обратном холодильнике.

По охлаждении отфильтровывают образовавшуюся железную соль фенилглицина, промывают холодной водой, замешивают с водой и разлагают раствором едкого натра или соды. Массу нагревают паром до кипения и отгоняют непрореагировавший анилин; затем отфильтровывают закись железа или соответственно углекислое железо и, если это будет нужно, выделяют фенилглицин из фильтрата осторожной добавкой минеральной кислоты. Обычно же этого не делают, так как для дальнейших плавок на индоксил нужен не свободный фенилглицин, а какая-либо его соль, например, калиевая или натриевая, или смесь и той и другой. Чаще всего используют для последней цели регенерированные от индоксильных плавок щелочи, т. е. смесь KOH и NaOH.

Реакции, которые протекают при получении железной соли фенилглицина, могут быть изображены следующими уравнениями:



На 1 кг смешанной соли фенилглицина нужно:

	По теорет. расчету	Практически при 80%-ном выходе
Анилина $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	513,8 г	600 г
$\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{COOH}$	522,1 »	625 »
Едкого натра NaOH	663,0 »	800 »
Едкого кали KOH	309,4 »	205 »
Железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 536,0 »	2635 »

Имеются данные о том, что железный метод нашел практическое применение вследствие вышеотмеченных преимуществ как в чистоте получаемого фенолглицина, что очень важно для правильного ведения плавок на индоксил, так и в повышенном выходе. Регенерируемая из плавок щелочная смесь $\text{KOH} + \text{NaOH}$ используется в получении смешанной соли фенолглицина, что также удобно для плавления на индоксил, которое ведется на смеси $\text{KOH} + \text{NaOH}$. Эти же регенерируемые щелочи идут и на осаждение гидрата закиси железа из железного купороса.

17

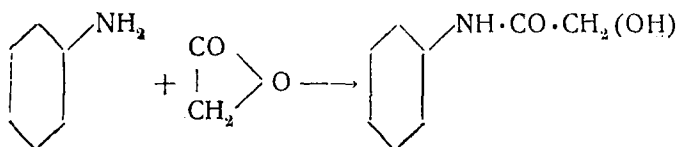
Синтез индиго из фенолглицина (продолжение)

Получение фенолглицина без хлоруксусной кислоты

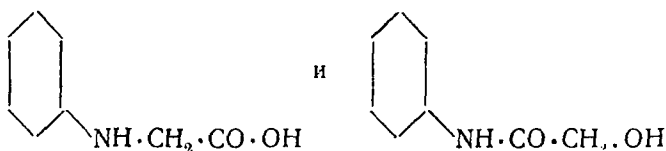
Нитрильный способ

Во всех рассмотренных способах главнейшую роль в синтезе играет монохлоруксусная кислота; вопрос о ее замене каким-либо более доступным и дешевым продуктом имел всегда большое значение. К числу попыток обойтись без монохлоруксусной кислоты относятся и те, что упоминались уже выше, когда назывались такие предложенные [BASF] вещества, как глицерин, маннит, целлюлоза и т. п.

Сюда же можно отнести запатентованный [M] способ получения из анилина и гликолида (по герм. пат. 153576) анилида гликолевой кислоты:



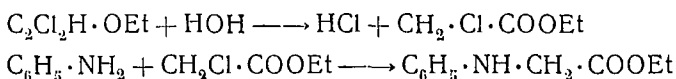
Этот синтез и дальнейшее превращение полученного анилида гликолевой кислоты при щелочном плавлении в индиго (герм. пат. 153577) имеет скорее теоретический интерес, а не практический, так как гликолевая кислота сама получается из монохлоруксусной кислоты; теоретически же интересно сопоставить формулы фенолглицина и анилида гликолевой кислоты



которые находятся в таком же взаимоотношении, в каком фенолглицин-о-карбоновая кислота и о-карбоновая кислота анилида гликолевой кислоты, о получении которой было сказано выше (см. § 11).

Еще было найдено, что ароматические глицины могут быть получены из легко доступных дигалоидовиниловых эфиров (герм. пат. 199624). Возникновение ароматических глицинов из названных эфиров может быть

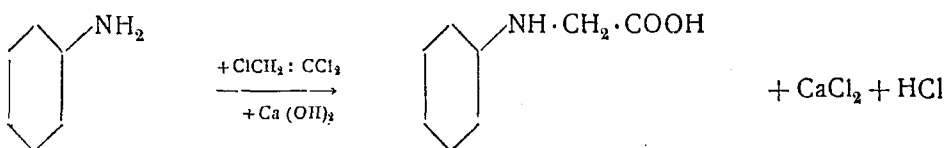
пояснено таким образом, что они в промежуточной фазе перегруппировываются в эфиры моногалогидоуксусной кислоты



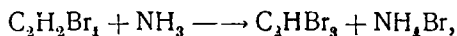
Реакция проводится таким образом, что при нагревании 1 мол. дихлорвинилового эфира с 3 мол. ароматического амина в водном или водно-спиртовом растворе получают в зависимости от условий работы в различных количественных соотношениях смесь эфира арилглицина и арилглицинангида (или соответственно—толуида и т. п.). Например 140 г дихлорвинилового эфира (около 1 мол.), 300 мг анилина (около 3 мол.) и 100 л воды кипятят 24 часа при обратном холодильнике. По окончании реакции отгоняют водяным паром невошедшие в реакцию соединения; в остатке получают смесь, состоящую приблизительно из 90% эфира фенилглицина и 10% ангида фенилглицина, которые известным образом могут быть разделены.

Далее было найдено, что количество требующегося для реакции ароматического амина может быть уменьшено, если в реакционную среду вводить для связывания галогидоводородной кислоты подходящие средства, например CaCO_3 , BaCO_3 и MgCO_3 ; однако требуется следить, чтобы не было избытка этих нейтрализующих веществ. Следовательно в существенном этот способ состоит в том, что для получения ароматических глицинов производят нагревание дигалогидовиниловых эфиров с избытком анилина или его гомологов в присутствии воды или водного спирта.

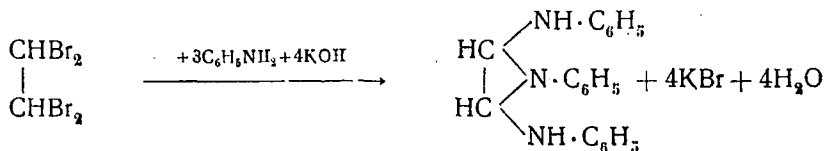
В стремлении химиков заменить монохлоруксусную кислоту в синтезе арилглицинов несомненным достижением является предложение синтезировать фенилглицин из анилина в присутствии веществ, связывающих галогидоводородную кислоту, например CaO , с трихлорэтиленом под давлением при 170° , что ведет гладко к образованию кальциевой соли фенилглицина [British Dyestuffs Corporation] (71)



Было известно, что еще в 1875 г. Сабанеев (72) описал впервые основания типа этилентрифенилтриамина, а именно: при действии ацетилен на бром, растворенный в воде, получается малоустойчивый маслообразный ацетилентетрабромид $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, который разлагается на HBr и жидкий трибромэтилен C_2HBr_3 . Ацетилентетрабромид с NH_3 распадается по уравнению:



а под влиянием анилина образуется ацетилентрифенилтриамин:



Ацетилентрифенилтриамин кристаллизуется в блестящих иглах, плавится при 190° , дает непостоянные соли. Получение этих же оснований описано в герм. пат. 180011, а именно: под влиянием трихлорэтилена или бромозамещенных дериватов в присутствии щелочей или гидроокисей щелочноземельных металлов, их углекислых солей или щелочнореагирующих солей на анилин в водных растворах или суспензиях получают основания типа этилен-трифенилтриамина. По данным указанного патента триамин получается следующим образом: трихлорэтилен с анилином и известковым молоком нагревают под давлением до 150° в продолжение 4 час.

В спиртовом растворе или суспензии реакция может протекать в различных направлениях, так как большая часть голонодозамещенного продукта при обработке спиртовыми щелочами переводится в различные в литературе описанные галондозамещенные простые виниловые эфиры и дальнейшие продукты их превращения, которые снова реагируют с ароматическими аминами.

Далее было найдено, что нагреванием трихлорэтилена и тетрахлорэтана в водной суспензии в отсутствии спирта с избытком анилина и щелочнореагирующих веществ, преимущественно известкового молока, можно прямо получать дериваты фенилглицина в одной рабочей операции, если выбранные исходные материалы нагревать в автоклаве при $140-190^{\circ}$ до полного превращения промежуточных продуктов, возникающих в этой реакции, до фенилглицина или его производных. Нужно полагать, что в течение рассматриваемой реакции образуются в качестве промежуточных продуктов триамины вышеуказанного типа, которые при нагревании с едкими щелочами или подобными основаниями переходят в дериваты фенилглицина.

Так например при применении 1 мол. трихлорэтилена на 3 мол. анилина (по герм. пат. 180011) сначала получается ацетилентрифенилтриамин, который при нагревании с гидратами окисей щелочных или щелочноземельных металлов расщепляется на щелочные соли фенилглицина и анилин.

Нагревают 132 части трихлорэтилена, 100 частей $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 800 частей воды и 280 частей анилина в снабженном мешалкой автоклаве в течение 24 час. при температуре 180° с хорошим перемешиванием.

Непрореагировавший избыток анилина отгоняют водяным паром; по охлаждении из остатка отфильтровывают кальциевую соль фенилглицина от раствора CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оставшейся в избытке. Небольшая часть кальциевой соли фенилглицина, перешедшая вследствие малой растворимости в фильтрат, может быть из него выделена в форме нерастворимой железной соли. Кальциевую соль фенилглицина, равным образом и железную, превращают обычным образом в щелочные соли нагреванием их с соответствующим количеством щелочных карбонатов или с раствором едких щелочей. Раствор фильтруют и выпаривают досуха. Выход фенилглицина в виде соответствующей щелочной соли составляет 80% теоретически возможного.

Вышеописанный способ составляет предмет герм. пат. 436620, принадлежащего фирме «British Dyestuffs Corporation». В дополнительном герм. пат. 437409 к предыдущему указано, что реакция может быть проведена с большим успехом, если вместо 3 мол. анилина взять 1 мол. с избытком всего лишь в 5% на 1 мол. трихлорэтилена. Это достигается тем, что трихлорэтилен (1 мол.) постепенно вкачивается в смесь анилина (1 мол. + 5%) с известковым молоком, находящуюся в автоклаве при постоянной температуре $170-180^{\circ}$.

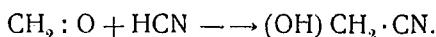
Несомненно, что этот способ, предполагающий замену монохлоруксусной кислоты на полупродукт в современном способе ее получения, каков трихлорэтилен и т. п., заслуживает внимания, хотя в нем кроются повидимому все недостатки прежних способов; однако вполне очевидны те же пути их устранения, что достигнуты в способах получения фенилглицина в виде его железных солей.

О введении этого нового способа получения фенилглицина где-либо в производстве индустриальных стран данных пока не имеется.

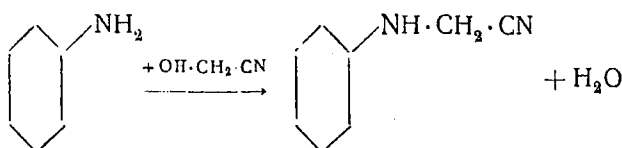
Из способов получения фенилглицина без применения в синтезе монохлоруксусной кислоты нужно здесь снова упомянуть о так называемом *нитрильном* способе Бендера-Бухерера, что указан выше в § 12 при синтезах фенилглицин-о-карбоновой кислоты.

Для осуществления нитрильного способа получения фенилглицина первоначально были указаны следующие четыре метода.

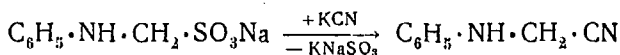
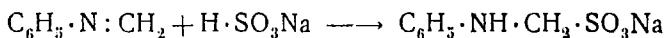
По первому из них формальдегид и синильная кислота соединяются в нитрил гликолевой (окснуксусной) кислоты



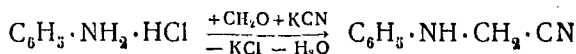
Этот последний при действии на анилин (герм. пат. 138098) дает нитрил фенилглицина (ω -цианметиланилин):



Или же, по второму методу, приводят в реакцию продукт присоединения бисульфита к ангидроформальдегиданилину с KCN (герм. пат. 132621):



По третьему методу солянокислый анилин, формальдегид и цианистый калий в водных растворах на холоду соединяют вместе:



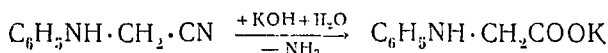
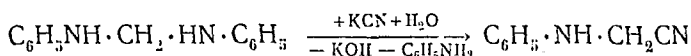
Наконец по четвертому методу получают непосредственно фенилглицин, если анилин, цианистый калий и формальдегид в равномолекулярных количествах кипятить некоторое время в спиртовом растворе (пат. заяв. F. 15498).

Полученные таким образом нитрилы переводятся обычными средствами для омыления (кислоты, щелочи) в соответствующие глицины; при применении кислот (H_2SO_4) и спирта (метилового и винного) возникают эфиры глицина. Изолирование нитрилов при этом не всегда требуется.

Однако не все перечисленные методы работы одинаково удобны в техническом отношении, например 1-й метод требует применения газообразной HCN, и не все ведут к высоким выходам; в тех случаях, где возможно ожидать от нагревания образования продуктов полимеризации, как например во 2-м методе, выходы не превосходят 60% от теории.

Герм. пат. 145376 указывает например, что очень хорошие результаты могут быть достигнуты, если полученный в щелочно-спиртовом растворе метилендианилин обрабатывать цинкистыми щелочами. Спиртовый раствор анилина смешивают со щелочью, затем вносят формальдегид, нагревают до кипения и прибавляют раствор NaCN; начавшаяся от нагревания реакция идет далее довольно энергично с саморазогреванием и выделением NH₃, что показывает на происходящее омыление нитрила; в результате получается натриевая соль фенилглицина в растворе вместе с избытком анилина и спирта.

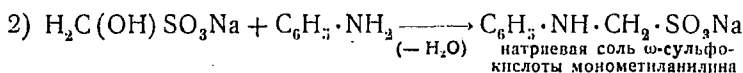
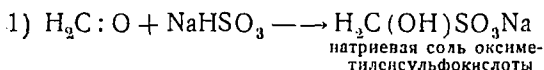
В этой реакции сначала образуется из анилина и формальдегида метилендианилин, который реагирует далее с NaCN и т. д.:



Метилендианилин впервые был получен Эбергардтом и Вальтером (Eberhardt u. Walter) (73) при действии на 2 мол. анилина 1 мол. формальдегида в присутствии небольших количеств щелочи. Для получения фенилглицина в данном случае нет надобности в выделении метилендианилина.

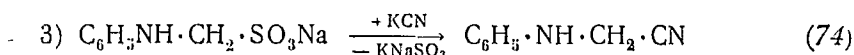
По окончании реакции спирт и избыточный анилин отгоняют водяным паром, раствор выпаривается досуха. Выход натривой соли фенилглицина по данным патента достигает 90%, однако можно думать, что реакция протекает не совсем гладко; вместе с тем необходимо применять спирт снижает практическую ценность этого способа.

Наибольшее значение среди перечисленных выше методов получения фенилглицина имеет тот, который характеризуется переходом через бисульфитное соединение, ω-сульфометиланилин, C₆H₅·NH·CH₂·SO₃H¹. Этот способ в наилучшей форме был разработан Бухерером, показавшим целесообразность предварительного получения ангидроформальдегиданилина; он рекомендует начинать процесс с воздействия бисульфита натрия на альдегид с последующей обработкой продукта реакции анилином:

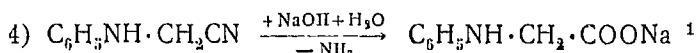


¹ Сравнительное изучение нитрильных методов получения фенилглицина было произведено в 1927/28 г. по поручению правления треста «Химуголь» профессором Г. Н. Гулиновым в Харьковском химико-технологическом институте.

Метод Бухерера именно и состоит в том, чтобы цианистым калием действовать на предварительно подготовленный ω -сульфометиланилин



Все эти реакции протекают легко и гладко, и все вещества, входящие в реакцию, берутся в эквимолекулярных соотношениях и без всяких избытков. Заключительная реакция, омыление нитрила в натриевую соль фенилглицина протекает также вполне удовлетворительно:



Что касается выходов, то в результате первых двух реакций натриевая соль ω -сульфокислоты метиланилина получается с выходом в 99,6—100%. Превращение в нитрил по 3-ей реакции идет с выходом в 92% и омыление (4-я реакция) — 96%. Общий выход по Бухереру достигает 91,2—93,6% по Гулинову — в среднем 88,3% от анилина. Преимущества этого способа Бухерера² заключаются в том, что 1) весь цикл реакции совершается последовательно, без выделения промежуточных веществ, как одна операция; 2) главные реакции (с KCN) совершаются в слабощелочной или нейтральной среде, а потому не угрожают выделением ядовитой HCN в атмосферу; 3) весь цикл реакций сопровождается высоким выходом натриевой соли фенилглицина; 4) последняя отличается высокой чистотой, что является особенно важным для щелочной плавки на индоксил и индиго.

Промышленное значение нитрильного способа получения фенилглицина из анилина, цианистого калия и формальдегида, разработанного в свое время Бендером и усовершенствованного Бухерером, еще до сих пор окончательно не выяснено со всех сторон. Например в Англии этот способ применялся многими фирмами и считался особенно выгодным, тем более, что в годы возрождения красочной промышленности как-раз хлоруксусная кислота целиком шла на приготовление различных препаратов военного назначения по заказу британского правительства (76)³. Прямых указаний

¹ По герм. пат. 169186 омыление органических кислотных нитрилов легко удастся также, если вместо едких щелочей взять едкую известь с содой или поташом; при осаждении соответствующей кальцевой соли образуется щелочная соль органической кислоты, раствор которой отфильтровывают, и т. д. Например 66 г фениламиноацетонитрила $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ обрабатывают на кипу водным раствором из 35½ K_2CO_3 + 15 г гашеной извести на 300—400 см³ воды. При отделении NH_3 и образовании нерастворимой CaCO_3 идет омыление гладко и быстро. Осадок углекислого кальция отфильтровывают и промывают. В фильтрате — кальцевая соль фенилглицина, которую выпаривают в вакууме досуха.

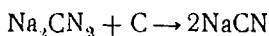
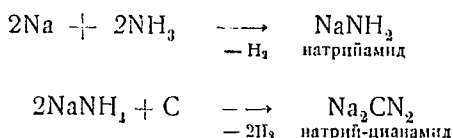
² Интересно отметить, что позднее Бухерера, но повидимому независимо от него, в 1904 г. Кнэвенагель (E. Knoevenagel) опубликовал свою работу над получением таких соединений под влиянием KCN на продукты присоединения бисульфита к альдегидам и кетонам (75). Приоритет однако должен считаться за Лепети (R. Lepetit), который еще в 1900 г. положил описание этого способа в закрытом конверте (pli cacheté), в Мюльгаузенское промышленное общество, вскрытом только в 1905 г.

³ С помощью монохлоруксусной кислоты готовятся этиловые эфиры бромуксусной и йодуксусной кислот, являющиеся ОВ слезоточивого действия. В минувшую войну эти ОВ англичане применяли в смеси с хлорпикрином (CCl_3NO_2 — сильно-

на то, что этот способ нашел себе применение на континенте, не имеется. По свидетельству Фирц-Давида (77) этот способ применяется в Америке, где синильная кислота нашла значительное применение в борьбе с вредителями в сельском хозяйстве, а формальдегид получается также дешево в значительных количествах для промышленных целей.

Для нитрильного способа, как было видно из предыдущего, нужны бисульфит, формальдегид и NaCN.

Производство последнего в общей заводской установке не должно представлять каких-либо затруднений. В той же аппаратуре, что будет нужна для получения NaNH_2 , и из тех же материалов с углем получается и цианистый натрий:



В отношении оборудования нитрильный способ производства фенилглицина представляется более простым, чем способ с монохлоруксусной кислотой. Существенным недостатком способа все же является то, что приходится иметь дело с ядовитыми веществами, каковы цианистые щелочи¹.

18

Синтез индиго из фенилглицина (продолжение)

Превращение фенилглицина в индоксил и индиго Побочные продукты

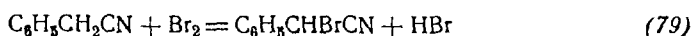
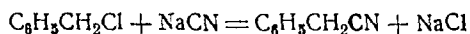
Как известно, старый синтез индиго по Гойману, основанный на калиплавлении щелочных солей фенилглицина при температурах 280—300°, сопровождался малыми выходами.

ядовитая жидкость, в малых дозах вызывает тошноту и рвоту) в ручных гранатах. И ныне нередко эти ОВ применяются на Западе в качестве «полицейских» средств для борьбы с демонстрациями. Хлоруксусная кислота служит также и для получения другого ОВ — лакриматора, хлорацетофенона $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

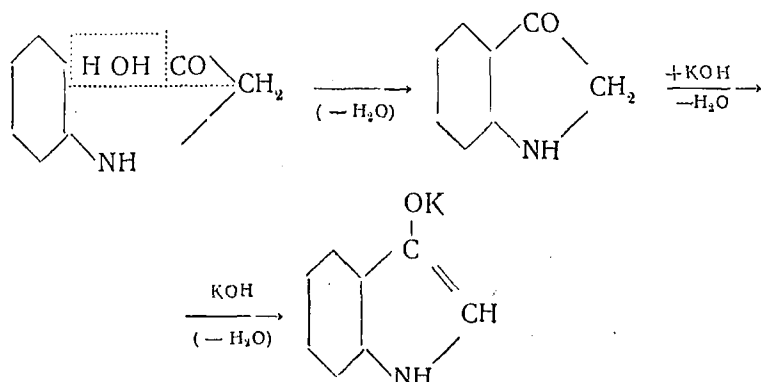
Ныне получение этилового эфира хлоруксусной кислоты ведут, минуя хлоруксусную кислоту, из ацетилена (78).

¹ Синильная кислота также находит применение в изготовлении ОВ для военных целей; сюда относятся приготовляемые с участием NaCN: циан $(\text{CN})_2$, хлорциан ClCN, бромциан BrCN, метиловый эфир цианоугольной кислоты $\text{CN}\cdot\text{COOCH}_3$, цианистый калий $(\text{CH}_3)_3\text{As}\cdot\text{CN}$, дифенилцианарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCN}$, дифенилцианстибин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCN}$, бромбензилцианид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCN}$ и др.

Последний является самым сильным лакриматором и к тому же гораздо более стойким, чем хлорпикрин и пр. Бромбензилцианид является прямым производным ω-цианметилбензола (толуола) или нитрила фенилуксусной кислоты; готовился французами во время минувшей мировой войны из хлористого бензила:

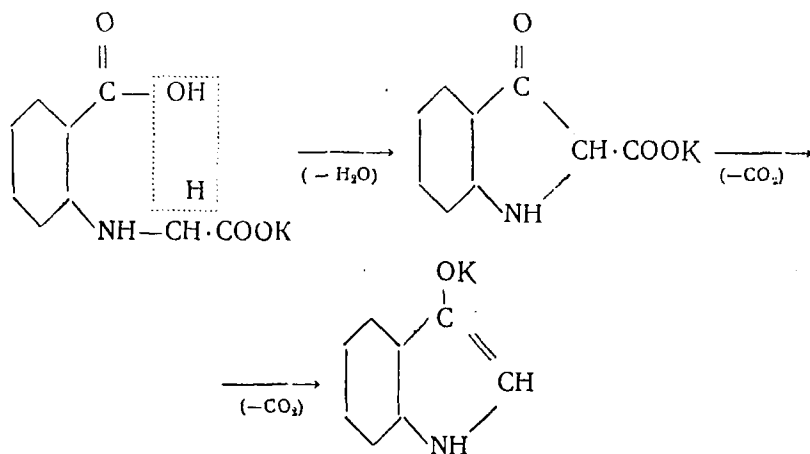


Механизм замыкания индоксилового кольца из щелочного фенилглицината долго представлялся упрощенно



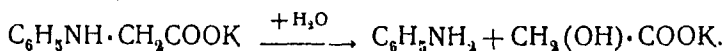
хотя явно не объяснял всех фактов и наблюдений.

Замыкание индоксилового кольца из фенилглицин-о-карбоновой кислоты происходит значительно легче и потому выходы индоксильной кислоты и соответственно индоксила являются лучшими.



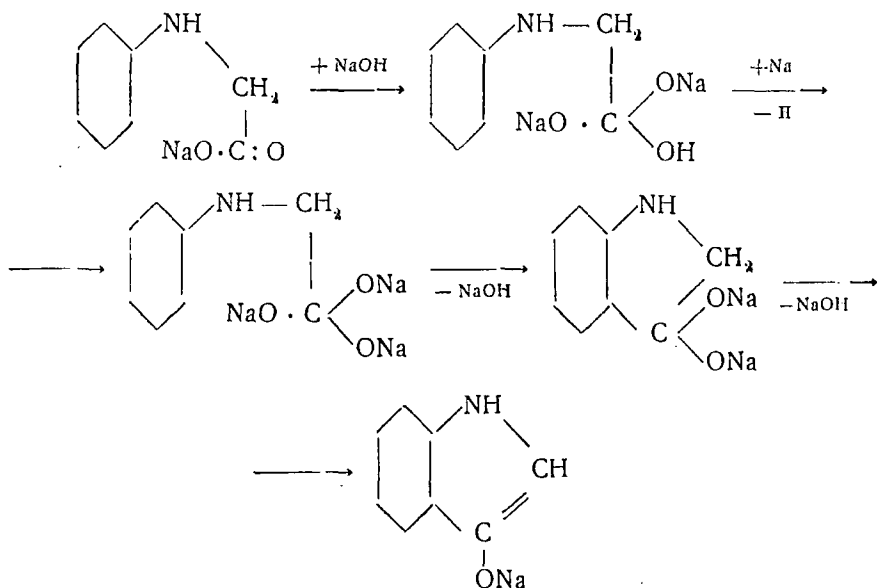
Фойхтер (H. Feuchter) (80) впервые дал теоретически обоснованную и вполне вероятную схему образования индоксила, объясняющую тот факт, что металлический натрий или NaNH_2 при плавлении фенилглицина в щелочной смеси ($\text{KOH} + \text{NaOH}$) значительно повышают выход продукта и что при этом происходит выделение водорода. Ясно, что в этой реакции на долю натрия выпадает значительная роль.

По вышеприведенной схеме образования индоксила из фенилглицина можно было бы думать, что реакция плавления идет с отщеплением воды, но присутствие воды вызывает расщепление калиевой соли фенилглицина на анлин и гликолевый калий:



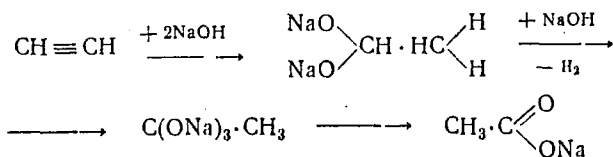
Такое расщепление основного исходного материала вызывает понижение выхода индоксила и соответственно индиго. Присутствие металлического натрия избавляет от этой побочной реакции, связывая немедленно образующуюся воду.

Фойхтер находит, что Na в этой реакции принимает прямое участие в конденсации, что эта реакция идет только в присутствии расплавленных щелочей и именно с эквивалентным выделением водорода. Здесь можно следовательно говорить о реакции между фенилглицином, щелочью и металлическим натрием. Фойхтер допускает, что реакция наступает в карбоксильной группе фенилглицина путем разрыва двойной связи в группе $C=O$ с образованием щелочных орто-солей; последним приписывается большая реакционная способность, которая и обуславливает замыкание индоксилowego кольца как реакцию интрамолекулярного порядка ¹. В общем схема плавления фенилглицината натрия представляется Фойхтером в следующем виде:



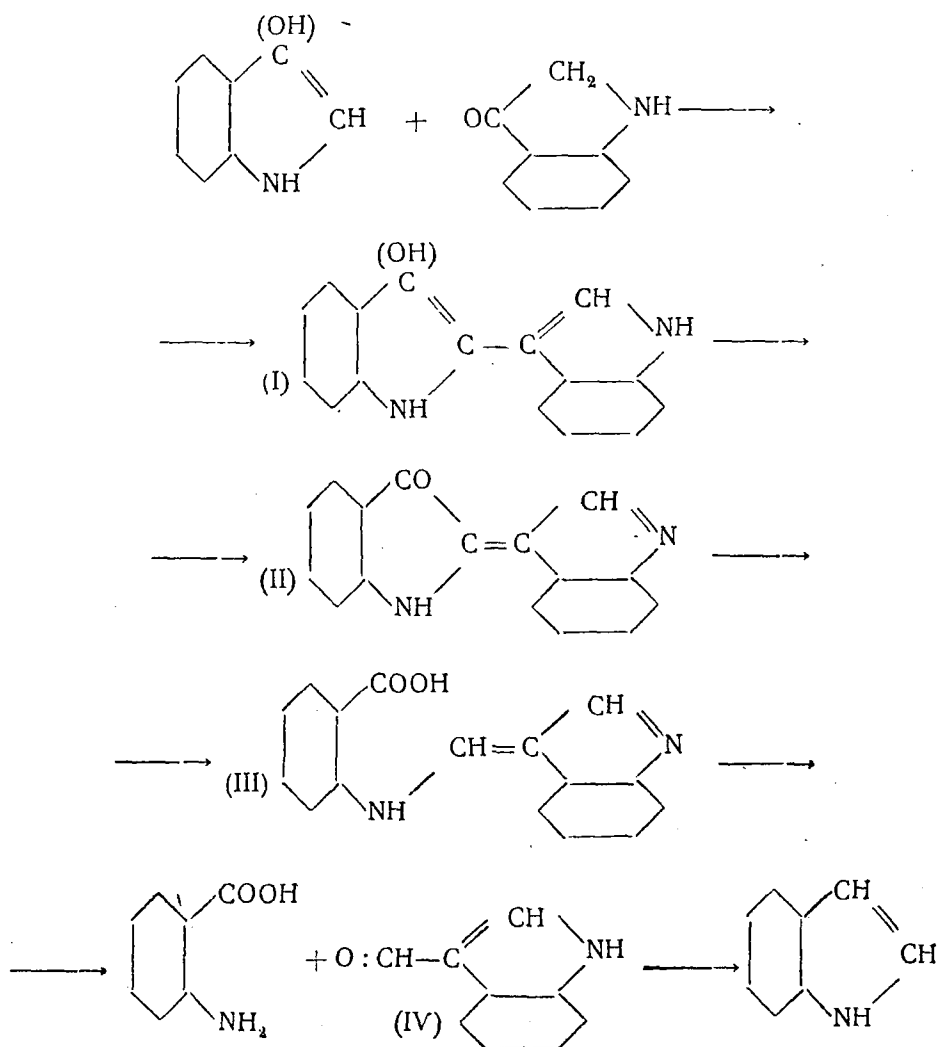
Применение натрий-амида вместо Na в щелочном плавлении может привести к орто-derivатам, содержащим при карбоксильном углероде NH_2 -группу. Такие derivаты при соответствующих условиях могут быть еще более реакционными.

¹ Н. Feuchter в своей статье «Über Aetzalkalischmelzen» (80) рассматривает образование реакционных орто-солей на нескольких примерах. В частности в статье изложена схема получения уксусной кислоты (в виде ацетата натрия) из ацетилена при плавлении с NaOH и при выделении водорода, когда имеет место несимметричное замещение водородных атомов группами (ONa):



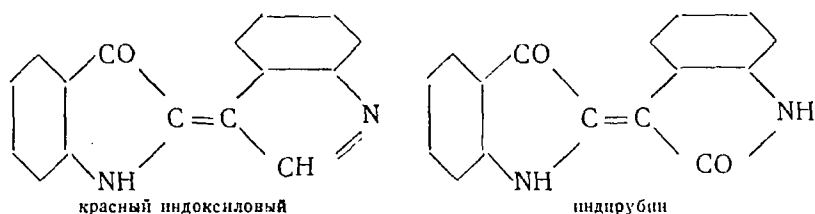
Указанное в схеме течение реакций вполне объясняет повышенный выход индоксила и соответственно индиго. То или иное уменьшение выхода красителя против теории вероятно нужно объяснять целым рядом побочных реакций, ведущих к образованию нестойких соединений. Так, при кислых промывках индиго, полученного щелочным плавлением фенолглицина, часто отходит значительное количество растворимого красного вещества.

К объяснению этого наблюдения можно привлечь данные герм. пат. 255691, который указывает на образование из индоксила лейкосоединения нового кубового красящего вещества. Таким например является так называемый *красный индоксилый* (II), расщепляющийся под влиянием гидролиза от сильных щелочей с образованием кислоты (III). Последняя при кипячении с раствором углекислых щелочей распадается на 2-индолальдегид (IV) и антралиловую кислоту (8I):



Нужно отметить, что начало этих реакций имеет место уже при низких температурах, например при 120°, когда две молекулы индоксила при отщеплении воды вступают в соединение с образованием указанного в схеме лейкосоединения (I).

Образование красного индоксилового наблюдалось и отмечалось неоднократно; например в герм. пат. 132405 и 149638 описан красный растворимый в спирте краситель, получающийся при окислении индола персульфокислотой Каро. Распадение красного индоксилового протекает согласно вышеприведенной схеме, так же как и распадение всех индигоидных красителей, в частности индирубина. Интересно здесь же отметить, что красный индоксильный является дезокси-производным *индирубина* (индиго красное), что можно усмотреть в сопоставлении их структурных формул:



Вышензложенные соображения относительно возможности образования красного индоксилового в условиях окисления индоксила в индиго, а также пути его превращений и разложения до β -индолальдегида, антралиновой кислоты и индола, не только объясняют причины снижения выходов индиго синего, но дают теоретические основания к объяснению параллельного возникновения некоторых количеств индирубина.

Образование красного индоксилового и индирубина по всей вероятности имеет место уже в условиях последней фазы производства, т. е. во время окисления индоксила; в общем эти условия нужно признать более благоприятными для возникновения индиго синего; в обратном случае выходы индиго синего могли бы снижаться еще более значительно.

Главнейшее значение в производственном отношении несомненно принадлежит двум моментам: 1) наиболее высокому выходу фенилглицина при наибольшей его чистоте и 2) наиболее благоприятным условиям щелочного натрийамидного плавления фенилглицина на индоксил.

Условия щелочного восстановительного плавления фенилглицината натрия или смешанной натриево-калиевой соли его на индоксил разработаны во всех деталях, гарантирующих выход индиго в 90% и выше. При выходе фенилглицина в 90% от исходных материалов суммарно выход индиго выразится уже только в 80%; поэтому поиски условий для повышения выходов никогда не прекращаются. Так например Клягес (W. Klages) (82) рекомендует способ получения индоксила из фенилглицина плавлением в едких щелочах в присутствии алюмината натрия, прибавляя последний в тонко измельченном виде к обезвоженному металлическим натрием плаву $\text{KOH} + \text{NaOH}$. Температурные условия ведения операции плавления обычны. Индоксильный плав после окисления в водном растворе дает индиго с выходом около 96% теоретического.

Для щелочного плавления фенилглицина на индоксил обычно употребляют эквимолекулярную смесь KOH и NaOH , так как такая смесь имеет по-

нижнюю точку плавления, что делает удобным введение солей фенилглицина и механическое размешивание. Применение NaNH_2 в качестве конденсационного средства еще более способствует применению низкой температуры в плавлении, что является в конечном счете моментом, благоприятствующим сохранению образовавшегося при щелочном плавлении индоксила от разложения. Так как реакция с одним NaNH_2 идет весьма бурно уже при 180° , то сами щелочи, а равно и рекомендуемые другие прибавки, каковы например расплавленные цианистые щелочи, способствуют также сохранению индоксила от возможного его разложения. Применение их в практике однако затрудняется условиями их регенерации; поэтому были предложены способы с применением в качестве среды фракций керосина, кипящего выше 200° , а также проведение операций под давлением (6—7 ат) аммиака.

Приготовление натрий-амида производится или отдельно в особой аппаратуре или же внутри самой реакционной среды. В закрытый аппарат, содержащий расплавленную и обезвоженную смесь KOH и NaOH в эквимолекулярных отношениях, вводят свежеприготовленный NaNH_2 (передавливанием в расплавленном состоянии, $t_{\text{пл.}} \text{NaNH}_2$ 125°), затем щелочную соль фенилглицина; или в закрытый аппарат с мешалкой, с трубкой, подводящей вглубь массы сухой NH_3 , и с другой — газоотводной трубкой вводят металлический натрий (110 г) в расплавленную смесь $\text{NaOH} + \text{KOH}$ (1000 г), причем в самой среде образуется NaNH_2 и воздух вытесняется током аммиака из аппарата. Тогда вводят по частям в течение 45 мин. 425 г калиевой соли фенилглицина. Реакцию ведут при надлежащем подогревании. Выход индиго до 90% .

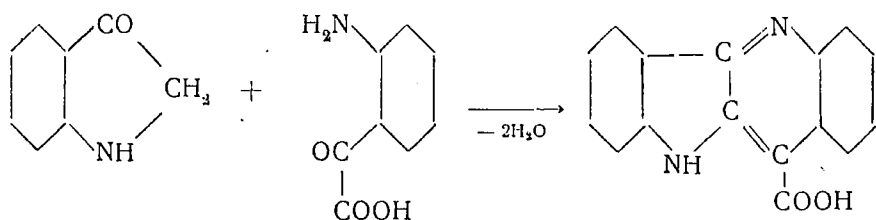
Такой процесс имеет преимущества в следующем: 1) в отсутствии соприкосновения с воздухом, 2) конденсация ведется в одной операции без опасных манипуляций с NaNH_2 и 3) в экономии NH_3 , так как разлагающийся во время реакции NaNH_2 регенерирует NH_3 , который в присутствии Na снова образует NaNH_2 ; можно таким образом израсходовать 20 л NH_3 вместо 120 л, необходимых для превращения 110 г Na в NaNH_2 .

Вместо NH_3 можно применять и другие вещества, каковы например амины или мочевины, способные продуцировать NH_3 во время самой реакции (фр. пат. 375812 и 388105). Пробовали также применять ароматические первичные или вторичные амины, например анилин и др., способные давать металлические замещенные, например натрий-анилид и другие натрий-ариламиды.

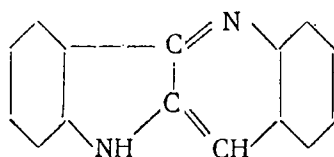
Реакция плавления фенилглицина с NaNH_2 не является все же всеобщей для всех замещенных и производных фенилглицина. Так например этот метод не может быть применен к хлоро-замещенным фенилглицина. Равным образом реакция получения индоксила из фенилглицина или фенилглицино-карбоновой кислоты не является единственной, так как были найдены и другие исходные продукты и пути для получения индоксидов, о чем будет сказано ниже.

Заключительной фазой в получении индиго является окисление индоксила. Известно, что солеобразование увеличивает нестойкость фенолов; этим нужно объяснять то, что индоксил очень легко окисляется воздухом в щелочном растворе, однако выход индиго не является количественным. Во время окисления может образоваться изатин, получающийся в виде щелочного изатата; частично он разлагается на антраниловокислый натрий, частично конденсируется с индоксидом, образуя индирубин.

Кроме того из индоксила и изатиновой кислоты может образоваться еще так называемый *флавиндин* (хиндолинкарбоновая кислота):

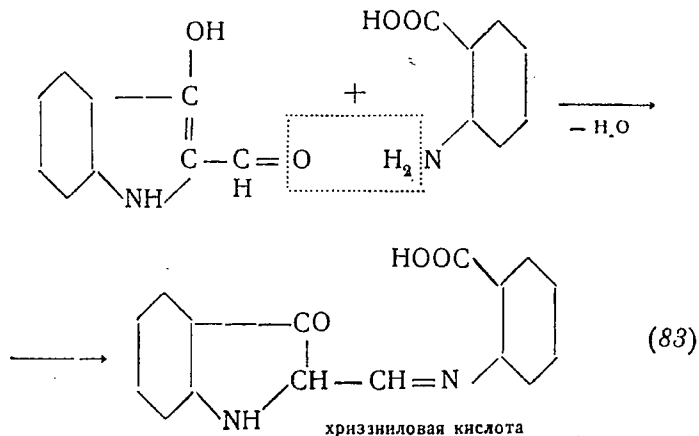


При нагревании флавиндин, теряя CO_2 , превращается в *хиндолин*, ко-



торый является вероятно родоначальником различных соединений, образующихся при превращениях индиговых производных.

Далее, возможно, что образующееся индиго расщепляется частично на индоксил-2-альдегид и антралиловую кислоту, которые в известных условиях могут снова соединиться в хризаниловую кислоту. Этими побочными



реакциями вероятно следует объяснить незначительные выходы индиго при окислении индоксила в щелочной среде.

Окисление индоксила в индиго заключается в элиминировании водорода и соединении двух молекул индоксила. В качестве окислителей кроме кислорода воздуха в литературе указаны сера (герм. пат. 122739), хиноны, как например антрахинон, фенантренхинон и само индиго, которое рассматривается как хинон (герм. пат. 253508, 164509), нитро-соединения, например—*о*-нитробензойная кислота (герм. пат. 253509), нитробензол, нитрозодиметиланилин и т. п. (84).

Окисление обычно производят продуванием воздуха в водный раствор плава. Полученное индиго после промывки выпускают в продажу в виде 20%-ного теста.

Индиго сухое, аморфное, чистое (100%-ное) трудно смачивается и медленнее восстанавливается при получении кубов, а потому индиго в тестах (20%-ное) технически предпочтительнее, чем сухое.

19

Другие синтезы индиго. Синтез индиго из фениламиноэтанола

Выше было указано, что фенилглицин не является единственным исходным материалом для синтеза индиго. Здесь мы дадим дополнительный обзор некоторых синтезов, предложенных для получения индиго.

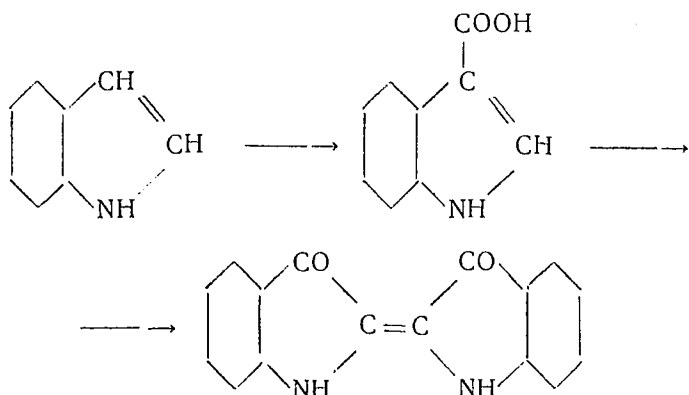
Уже давно было известно, что индиго получается из индола окислением его озонированным воздухом (85); но эта реакция сопровождается незначительными выходами. Лучшие результаты были получены на этом пути в отношении окисления индол- β -карбоновой кислоты, получение которой из индола не представляет затруднений; однако и в этом случае выход индиго не превышает 38% от теории, если работать в присутствии ацетона, который является катализатором (герм. пат. 230542) (86). В качестве побочного продукта и здесь при окислении сильнощелочного раствора индол- β -карбоновой кислоты струей озонированного воздуха получается антрахиноновая кислота в количестве, равном количеству получающегося индиго.

Для окисления индола в индиго воспользовались известным свойством воздуха активироваться от сульфита или бисульфита и быть способным в таком состоянии производить специальное окисление. Герм. пат. 130629 описывает такой способ окисления индола в водном растворе (5 частей индола на 3000 частей воды с прибавкой к последней 10 частей сульфита натрия, растворенного в 50 частях воды), причем раствор сначала принимает зеленую флуоресценцию; индиго выделяется после прибавления щелочи и нового продувания воздуха. Также можно применять и бисульфитный комплекс индола (87). Герм. пат. 132405 описывает окисление индола в индиго помощью кислоты Каро $(\text{SO}_4\text{H})\text{OH}$ (88); при этом вместе с индиго образуется значительное количество растворимого в спирте красного красителя.

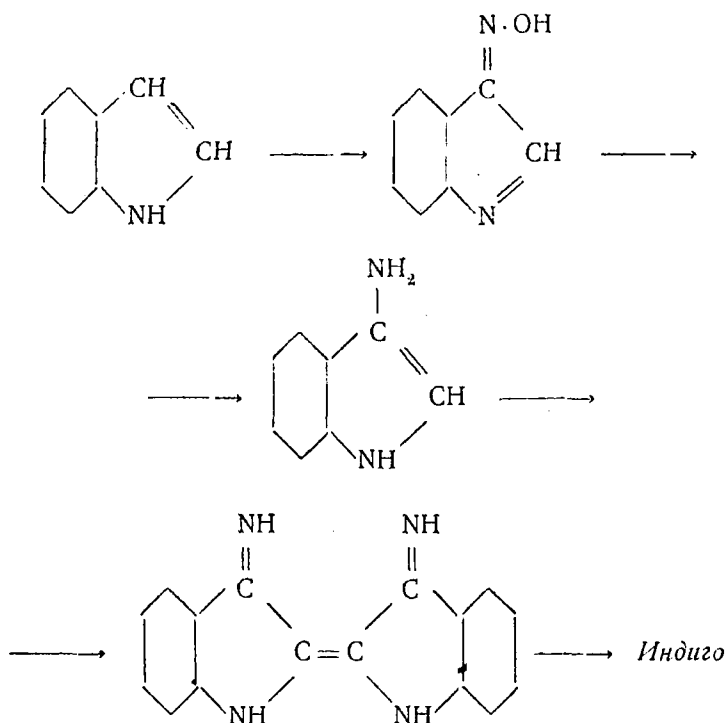
Паули и Гундерман (Pauli u. Gundermann) (89) описывают окисление индола в индиго с выходом в 40% N/10 раствором иода в присутствии большого избытка бикарбоната; в качестве побочного продукта при этом получается β -нодиндол.

Известно также, что индол под влиянием перекиси водорода может окисляться в индоксил, а затем в индиго; одновременно образуется некоторое количество индирубина, чему должно предшествовать образование изатина.

Все эти способы получения индиго из индола не получили пока практического приложения. Однако ввиду нахождения новых путей для добывания индола из каменноугольной смолы или получения индола синтетическим путем (по Чичибабину) практическое разрешение рассматриваемой проблемы получения индиго из индола или его β -карбоновой кислоты не лишено интереса.

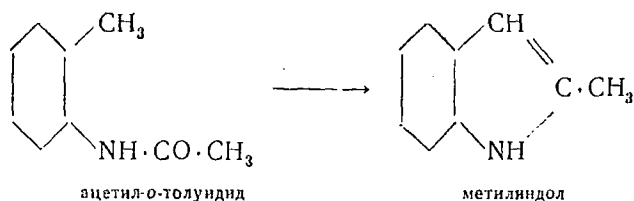
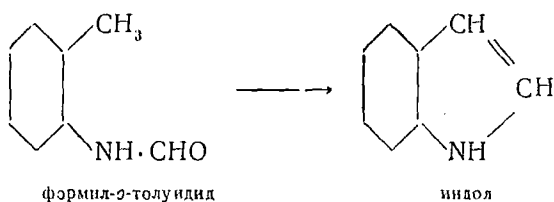


Выше было указано много способов, по которым получается индол. Если индол обработать амилнитритом и этилатом натрия, то получается β -изонитрозоиндол; этот последний при помощи гидросульфита натрия был восстановлен Маделунгом (W. Madelung) в β -аминоиндол, который обнаружил интересные свойства, сближающие его с индоксилом. А именно β -аминоиндол в кислых растворах окисляется весьма легко и количественно в индигодиимин. Этот диимин легко гидролизуется при кипячении с разбавленной соляной кислотой в течение 15 мин. в индиго:

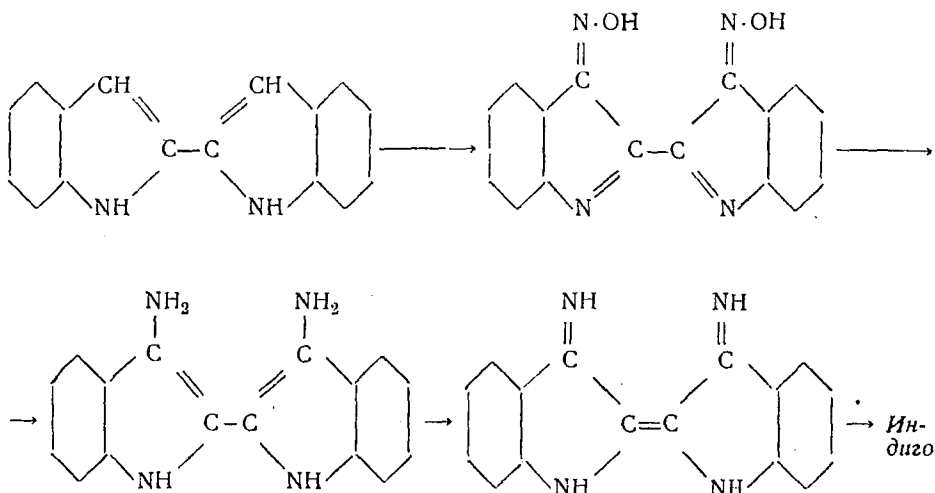


Индигодинимин был получен Маделунгом также и другим путем¹, в котором основной реакцией было получение индола из формил-*o*-толуида (см. § 8 об индоле).

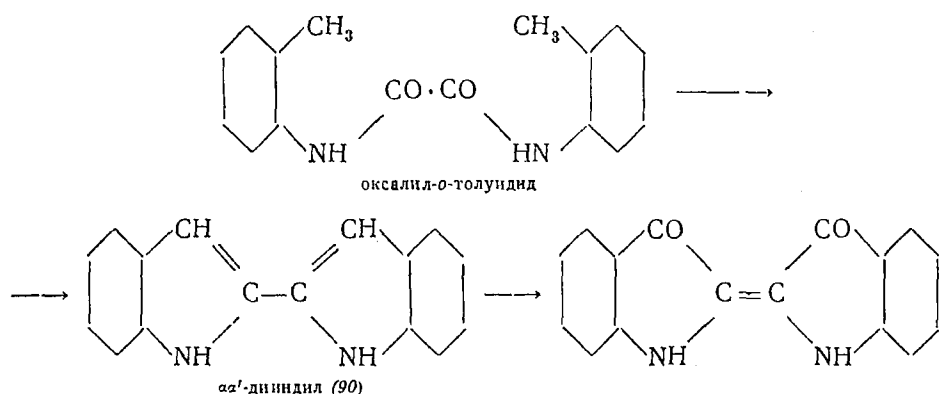
Этот метод был распространен Маделунгом прежде всего на получение α -алкилиндолов из соответствующих кислотных соединений *o*-толуидина, что можно усмотреть из следующих схем:



¹ Динидил, обработанный азотистой кислотой, дает сперва монозонитрозо-производное, а затем динзонитрозо-соединение. Это последнее после восстановления гидросульфитом натрия дает диамино-производное, солянокислая соль которого окисляется хлорным железом в индигодинимин и т. д. путем гидролиза снова в индиго:

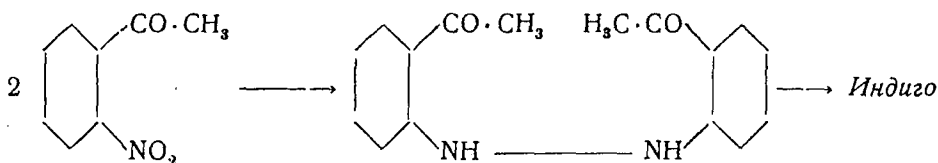


Чрезвычайно интересным в этом ряду является получение $\alpha\alpha'$ -дииндила

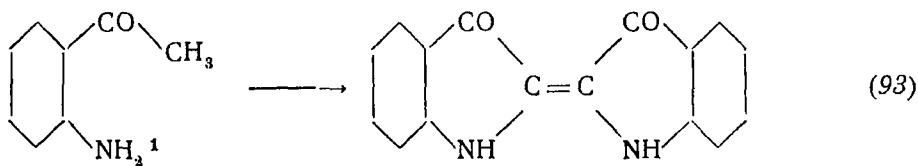


Дииндил нужно считать материнской субстанцией для индиго синего. К сожалению, отдельные фазы этого нового интересного синтеза протекают не вполне гладко. Конденсация здесь лучше всего протекает при нагревании оксалил-о-толуидида с амилатом натрия.

Между синтезами индиго, имеющими чисто теоретический интерес, можно указать на синтез Кампса (R. Camps) (91), стоящий близко к подобному же синтезу индиго Энглера и Эммерлинга (92). Автор наблюдал, что при реакции *о*-нитроацетофенона с оловом и конц. HCl образуется побочный почти бесцветный маслообразный продукт, пахнувший восстановленным индиго (запах «куба»). Этот продукт является *о,о*-диацетогидразобензолом, который вследствие легкой летучести с водяными парами может быть отделен от трудно летучего *о*-нитроацетофенона; при нагревании диацетогидразобензол дает обильно выпадающее в кристаллическом виде индиго вместе с восстановленными продуктами разложения:

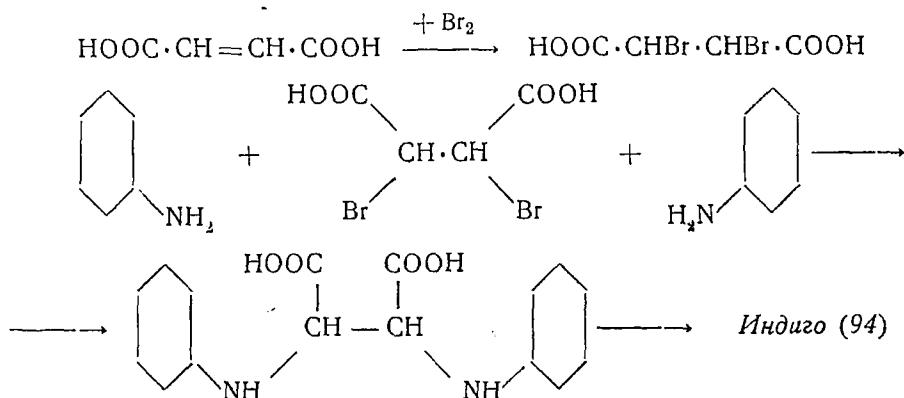


Сюда близко подходит предложенный Гомолка новый изящный способ получения индиго синего с хорошими выходами из *о*-аминоацетофенона простым способом дегидрирования путем нагревания с серой до 210—230° в подходящем растворителе (хиолин) или без него:

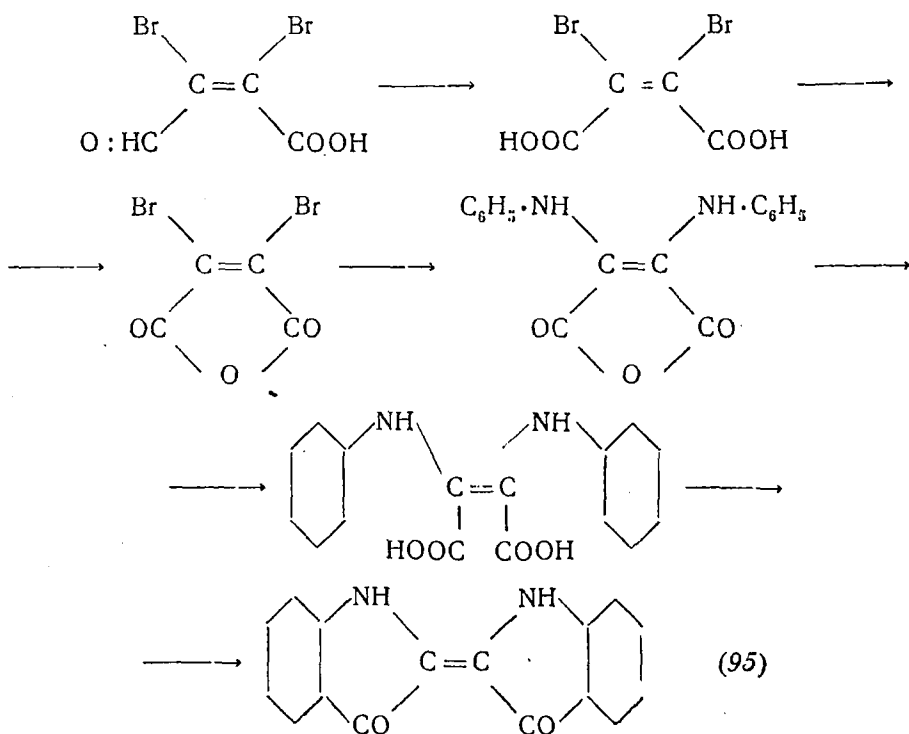


¹ Реакция может быть распространена также и на продукты замещения *о*-аминоацетофенона или аналоги, например 2-аминоацетонафтон, из которого может быть получено β -нафтиндиго и т. п. К сожалению, и здесь для технического применения этой изящной реакции препятствием является трудная доступность названных исходных материалов.

Из новых синтезов индиго синего еще следует упомянуть следующий, отличающийся ясностью и простотой своей схемы. Исходным материалом является малеиновая кислота¹, которая последовательно бромруется и конденсируется с 2 мол. анилина в дианилидоянтарную кислоту; последняя при натрий-амидной конденсации дает индиго синее:

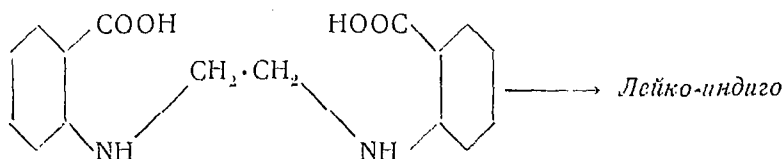


В химическом смысле эта реакция не представляет новизны, так как по существу весьма сходна с синтезом Сальмони и Симониса из полуальдегида диброммалеиновой кислоты через дианилидомалеиновую кислоту:

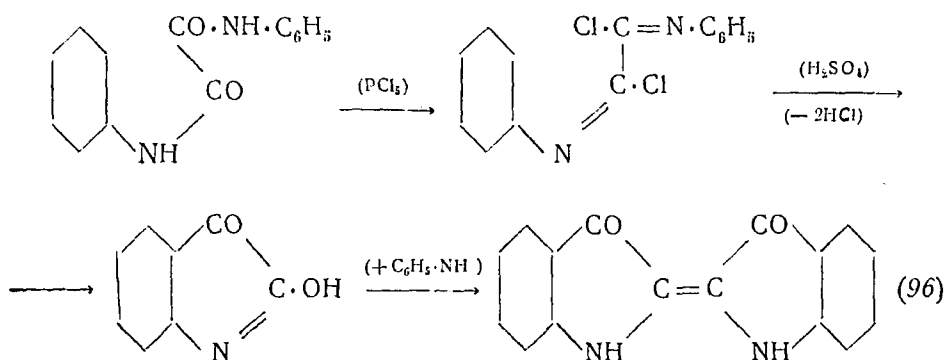


¹ Малеиновая кислота, обещающая стать исходным материалом для ценных алициклических и гетероциклических соединений, может быть получена окислением бензола в присутствии ванадиевого ангидрида.

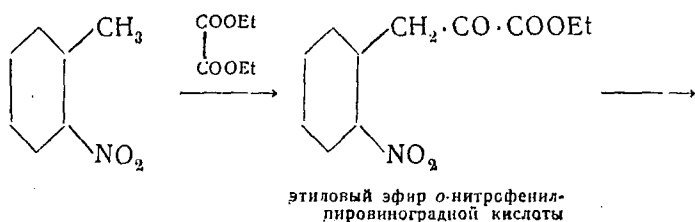
Индиго может быть получено из бис-(*o*-карбоксанилино)-этана, возникающего в свою очередь из взаимодействия антраниловой кислоты и дибромэтилена:

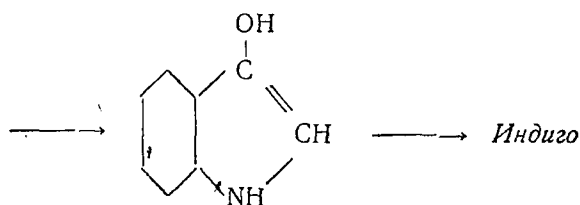
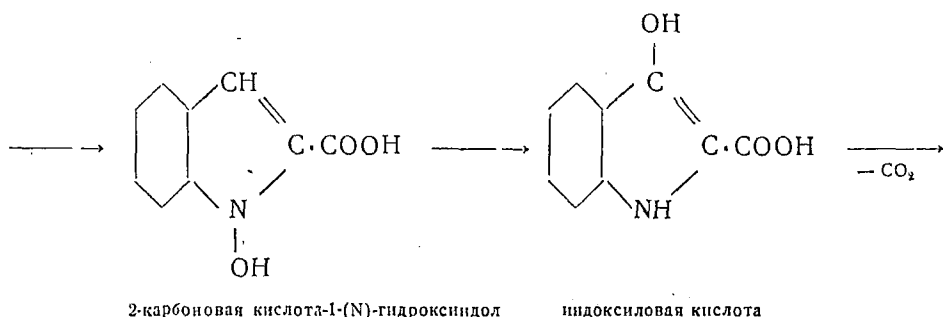


Найдены другие синтезы, в которых исходным материалом является анилин и щавелевая кислота; например по способу Бауера (Baueг) при обработке динилида щавелевой кислоты пятихлористым фосфором и последующей конденсации с помощью конц. серной кислоты получается изатин, который обычным путем может быть превращен в индиго:

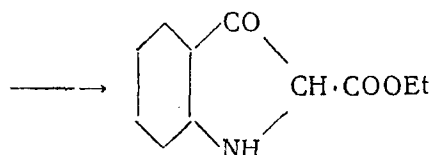
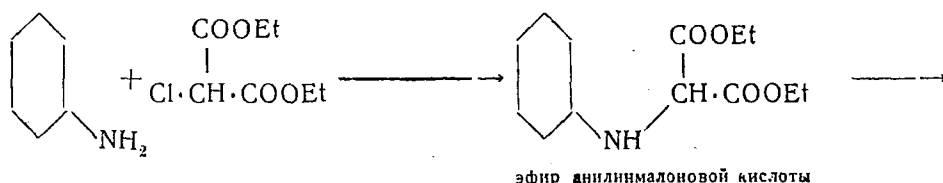


Другой синтез индиго с участием полного этилового эфира щавелевой кислоты в качестве одного из исходных продуктов, отличающийся оригинальным перемещением ОН-группы внутри пирролового кольца, предложен Рейссертом (Riessert). Этиловый эфир щавелевой кислоты конденсируется с *o*-нитротолуолом в присутствии этилата натрия в этил-*o*-нитрофенилпировиноградную кислоту, которая при восстановлении переходит в *N*-гидрокси-2-карбоновую кислоту индола. Этот последний дериват индола, как нужно повидимому предположить, превращается в индоксильную кислоту и тотчас же окисляется в индиго, т. е. в этой фазе должно произойти вышеупомянутое превращение, связанное с перемещением ОН-группы от *N* к β -углеродному атому:

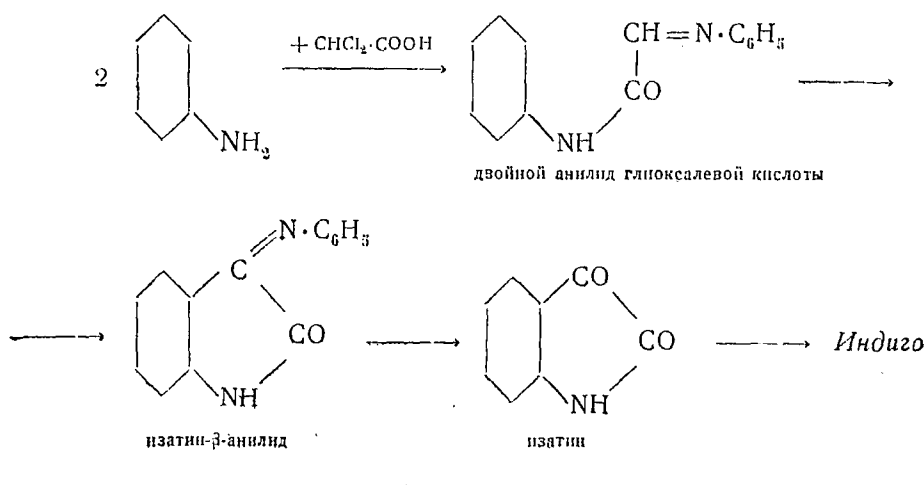




Индиго может быть получено из этилового эфира анилинмалоновой кислоты, получающейся конденсацией анилина и этилового эфира хлормалоновой кислоты; в дальнейшем от внутренней конденсации образуется эфир индоксильной кислоты и т. д.:

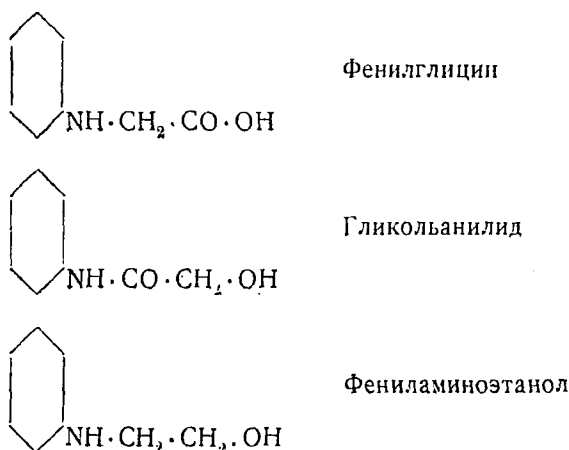


Если вместо хлоруксусной кислоты взять для конденсации с анилином дихлоруксусную кислоту, то получается двойной анилид глиоксальной кислоты, который при восстановлении дает изатин-β-анилид; последний при гидролизе превращается в изатин, который может далее рассматриваться как полупродукт на пути к синтезу индиго:



Среди многочисленных синтезов индиго близко подходит к синтезу Гоймана следующий способ, имевший в Германии практическое применение на [BASF] в предвоенные годы и державшийся там в особом секрете. Исходным материалом для этого способа был этиленхлоргидрин, который в конденсации с анилином дает фениламиноэтанол (или оксэтиланилин).

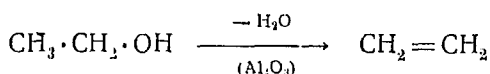
Строение фениламиноэтанола при сравнительном рассмотрении его со строением фенилглицина и анида гликолевой кислоты, также пригодной для синтеза индиго, как на это выше было указано (см. § 17), уже само собой говорит о возможности его превращения в индоксил и следовательно в индиго:



Все три соединения при щелочном плавлении с NaNH_2 дают в качестве промежуточного продукта индоксил. Превращение фениламиноэтанола в индоксил во время плавления протекает через дигидроиндол (*индолмин*) с выделением водорода.

Вся схема этого чрезвычайно интересного синтеза может быть изображена следующим образом:

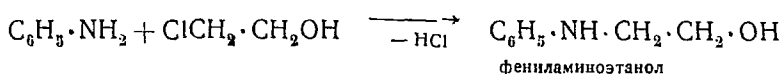
1. Начальным исходным материалом является этилен. Этилен получается или из газов коксовых и доменных печей методом поглощения высокоактивированным углем или пирогенным разложением паров этилового спирта над окисью алюминия:



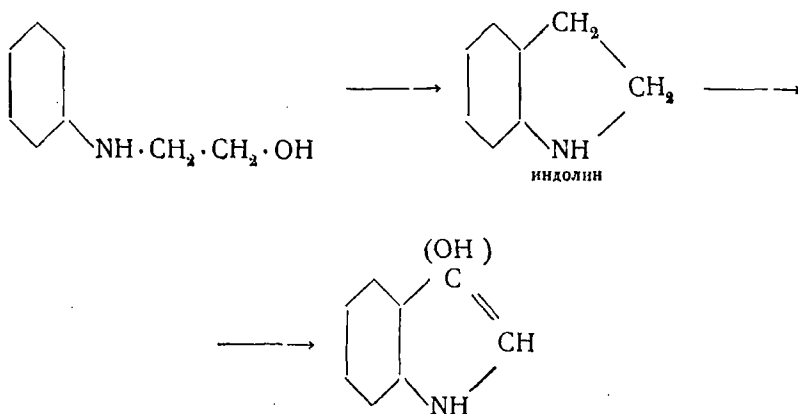
2. Этиленхлоргидрин получается по оригинальному способу, разработанному на [BASF]; этилен проводят одновременно с CO_2 в охлажденный раствор хлорной извести до тех пор, пока не израсходуется весь активный хлор. Хлоргидрин в виде 18—20%-ного водного раствора поступает прямо в конденсацию с анилином (97):



3. Конденсация этиленхлоргидрина с анилином в основном протекает по ур-нию:



4. Наконец конденсация фениламиноэтанола при щелочном плавлении с NaNH_2 через дигидроиндол в индоксил:



5. Дальнейшее превращение в индиго является обычным.

Этот синтез может получить большое техническое значение в том случае, если будет просто и рентабельно осуществлено получение этилена из ацетилена, который при условии его дешевого получения из карбида кальция на гидроэлектроэнергии может лечь в основу разнообразных химических производств; в рассматриваемом случае синтез индиго получил бы преимущества перед обычным синтезом из фенилглицина, где необходима монохлорусная кислота¹.

¹ Однако в современных условиях повидимому рассматриваемый способ получения индиго из фениламиноэтанола не является рентабельным. Так по данным В. Камеринского себестоимость производства индиго по ценам материалов, существующим в США, определяется следующим образом за 1 т (98):

Материалы	По нитрильному методу		Через монохлоруксусную кислоту		Через фенолама-ноэтанол	
	Колич. в кг	Сумма на 1 т	Колич. в кг	Сумма на 1 т	Колич. в кг	Сумма на 1 т
Анилин	920	607,2	1 140	752,4	1 550	1 023,0
Цианистый натрий . .	530	397,5	—	—	—	—
Формалин	805	249,55	—	—	—	—
КОН	370	114,7	365	113,15	6 120	1 897,2
Бисульфит	1 085	250,0	—	—	—	—
NaOH	110	10,78	1 510	147,98	6 270	614,46
Хлор	—	—	1 185	104,28	—	—
Сера	—	—	95	3,8	—	—
Железный купорос . .	—	—	5 000	200,0	—	—
Уксусная кислота . .	—	—	950	30,0	—	—
Na металл	455	364,0	455	364,0	—	—
NH ₃	337	222,42	337	222,42	—	—
Хлоргидрин	—	—	—	—	1 340	1 340
Сода кальцинир. . . .	—	—	—	—	1 060	56,18
Известь	—	—	—	—	3 000	60,0
Водород	—	—	—	—	—	—
Всего (материалов) . .	—	2216,15	—	2 212,03	—	4 990,84
Отходы						
Аммиак	419	296,34	337	222,42	—	—
КОН	145	44,95	145	44,95	—	—
NaOH	80	7,84	80	7,84	—	—
Смеш. щелочи	330	77,55	330	77,55	11 150	2 252,3
Сода	800	42,4	800	42,4	—	—
Сульфид	833	166,6	—	—	—	—
Всего (отходов)	—	635,68	—	395,16	—	2 252,3
Подлежит учету . . .	—	190,0	—	118,0	—	675,0
В калькуляции . . .	—	868,35	—	897,47	—	1 849,66
Прочие расходы . . .	—	—	—	—	—	—
Итого	—	2 894,50	—	2 991,50	—	6 165,50
При переводе в цены СССР	—	7 717,0	—	9 056,00	—	14 314,00
Или по сметным ценам в рублях за 1 т . .	—	4 406,00	—	5 047,80	—	9 735,50

Синтез индиго из фениламиноэтанола (Продолжение)

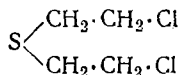
Главнейшую роль в рассматриваемом синтезе играет этиленхлоргидрин. В настоящее время этиленхлоргидрин получают в технике главным образом по способу Гомберга, который состоит в том, что хлор и этилен пропускают одновременно в воду при температуре 10—12°. По данным д-ра Залис (v. Salis) фабрикация хлоргидрина производится следующим образом.

Этилен, получающийся в технике по методу Ипатьева почти с теоретическим выходом разложением паров этилового спирта над окисью алюминия, проводится в железный сосуд на 6 000 л с горизонтальной мешалкой, охлаждаемый водой до 5°С и наполненный раствором хлорной извести, содержащей 500 мг активного хлора. Вместе с этиленом вводят в сосуд и CO_2 с постоянным незначительным избытком последней. Чем ниже температура, тем лучше протекает реакция. Этилен и CO_2 одновременно вводят в раствор белильной извести до тех пор, пока не исчезнет весь хлор, что устанавливается по иодокрахмальной бумажке. Вся операция продолжается приблизительно $2\frac{1}{2}$ часа. Затем отфильтровывают раствор через фильтрпресс от CaCO_3 и фракционируют, получая водный раствор, содержащий до 18—20% хлоргидрина и поступающий прямо в конденсацию с анилином. Выход составляет 60—80% теоретического¹.

Что вместо хлоруксусной кислоты может быть применен хлоргидрин, было найдено [BASF] и держалось в тайне, пока во время войны этот секрет не был выдан².

¹ Проф. Е. А. Шилов предложил оригинальный метод, который дает возможность удобно получать этиленхлоргидрин с высоким выходом от этилена, хлора и щелочи. Раствор 25 г NaOH в 1 л H_2O при 0° приливают к хлорной воде, пропуская хлор до привеса 44 г. Для удаления избытка хлора раствор обрабатывают мелом или продувают углекислотой. Полученный раствор HOCl насыщают при охлаждении этиленом, пока не прекратится поглощение газа и не исчезнет реакция на иодокрахмальную бумажку. Так как реакцию необходимо вести возможно быстрее, целесообразно применять механическое встряхивание. После насыщения из раствора, отфильтрованного от CaCO_3 , отгоняют около 600 см³, отбрасывая первые мутные капли погона, содержащего примеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Раствор хлоргидрина концентрируется перегонкой с дефлегматором до желательной концентрации (но не выше 41%). Выход этиленхлоргидрина составляет около 32 г, или 80% теории (по HOCl).

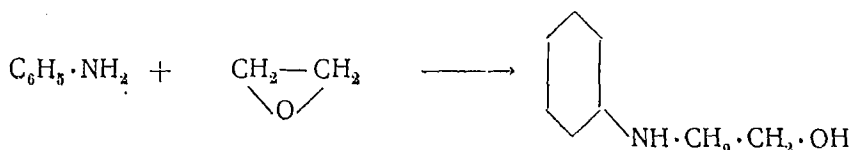
² BASF (IG) во время войны была в состоянии благодаря наличию своего этилена и других исходных материалов (хлористая сера) получать *иприт* («горчичный газ») — $\beta\beta$ -дихлордиптилсульфид:



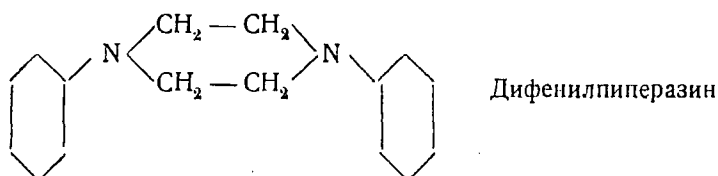
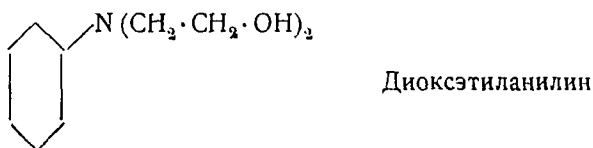
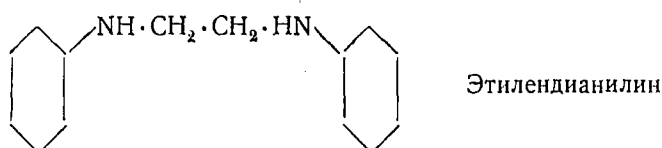
Иприт (99)—бесцветная жидкость, ул. в 1,3, $t_{\text{кип}}$ 216°; $t_{\text{пл}}$ совершенно чистого вещества 14°. Обладает слабым запахом, напоминающим хрен или редьку. Растворимость в воде 0,048%. Очень утойчив. Чрезвычайно ядовит. При продолжительном действии паров иприта при конц. его в воздухе 0,0005 мг/л вызывает острый конъюнктивит (воспаление слизистой оболочки глаз); при конц. 0,0025 мг/л иприта в воздухе действует уже на кожу, вызывая ожоги, пузыри и нарывы.

Иприт получил свое название по месту первого применения этого вещества в боях на Ипре (в 1917 г.); применялся в больших количествах в войне, как Германия («желтый крест»), так и государствами Антанты. Иприт был причиной окончательного поражения германской северной армии во Фландрии (в 1918 г.), когда Антанта овладела производством иприта и тактикой его применения в бою.

Фениламиноэтанол, или, что то же, оксэтенанилин, впервые был получен Дэмоле (E. Demole) (100) при прямом соединении окиси этилена с анилином:



Как указано выше, фениламиноэтанол может быть получен действием эквимолекулярных количеств этиленхлоргидрина и анилина. Однако образование фениламиноэтанола может сопровождаться побочными продуктами реакции, каковы например



Хлоргидраты этих оснований растворимы в воде; из таких растворов они могут быть выделены поташом и подвергнуты фракционной перегонке.

Было найдено, что (по герм. пат. 163043) (101) образование вышеназванных побочных продуктов может быть в значительной мере устранено и выходы фениламиноэтанола значительно повышены, если взять избыток анилина, например 2 мол. на 1 мол. этиленхлоргидрина, и кипятить их в присутствии воды. Для связывания HCl-кислоты можно вместо избыточного амина брать ацетаты или соду. По рецепту, данному в указанном патенте, берут 186 частей анилина, 200 частей воды, 80 этиленхлоргидрина и кипятят 2 часа с обратным холодильником; полученный раствор подщелачивают и отгоняют водяным паром избыточный анилин.

Эта стадия процесса, как о том свидетельствуют указания многих авторов, не вызывает при ее осуществлении никаких затруднений и сопровождается высокими выходами.

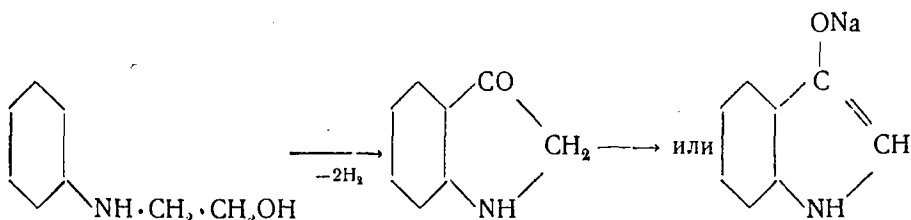
Фениламиноэтанол представляет собою маслообразный бесцветный продукт с $t_{\text{кип}}^{\circ}$ 286°. В вышеуказанных операциях фениламиноэтанол после отгонки с водяным паром анилина отделяется в делительной воронке от воды, ко-

тую желательно иметь в возможно малом количестве¹, и подвергается отгонке. Сначала отгоняется вода и анилин (остатки), затем собирают фракцию в пределах 282—290° или несколько уже.

Условия конденсации анилина с хлоргидрином в водных растворах различной концентрации (от 5 до 20%), полнота и скорость течения были в лабораторных условиях подробно исследованы И. С. Иоффе (102). Было установлено, что наиболее удобно получаемый 15%-ный раствор хлоргидрина является по своей концентрации вполне достаточным для конденсации с анилином в фениламиноэтанол. Что касается необходимого избытка анилина, то подтверждено, что применение его в 100%-ном избытке дает вполне законченную реакцию. Проведение реакции в водных растворах, как это рекомендуется герм. пат. 163043 [В], представляется технически весьма удобным, так как позволяет использовать этиленхлоргидрин в водных растворах, т. е. без выделения его в безводном состоянии².

Фениламиноэтанол в щелочном плаве при температуре 280—290°, переходя через дигидроиндол, превращается с потерей водорода в индоксил. Количество щелочи, т. е. каустической соды или смеси NaOH + KOH, берется раза в четыре по весу больше, чем фениламиноэтанола. Можно к массе прибавлять окислы щелочноземельных металлов, а также металлический Na или NaNH₂, т. е. вещества, разлагаемые водой и следовательно способные связывать реакциюную H₂O.

Эта реакция описана впервые в герм. пат. 171172 [В]



Так как фениламиноэтанол в этой реакции сначала превращается в щелочную соль, то можно прямо вместо свободного фениламиноэтанола брать его щелочную соль: C₆H₅·NH·CH₂·CH₂·ONa.

Не только сам фениламиноэтанол, но и его гомологи, также его карбоновые кислоты и алкилированные при азоте замещенные при щелочном плавлении с соответствующими конденсирующими средствами могут быть

¹ Е. А. Шилов указывает, что вопреки литературным данным (Demole) фениламиноэтанол вполне заметно растворяется в воде и может быть из такого раствора выслен, например раствором поташа.

² При наличии 15%-ного водного раствора хлоргидрина наиболее удобным является следующий рецепт конденсации оксэтиланилина: на 186 г анилина (2 моля) берут 80 г хлоргидрина в виде 15%-ного раствора (1 моль), нагревают при перемешивании с обратным холодильником в течение 3—4 час., контролируя течение реакции титрованием в отбираемых пробах реакционной HCl 0,1 N-ным раствором NaOH в присутствии фенолфталена. Получаемый раствор (675 см³ уд. веса 1,07 при 15°) нейтрализуют сухой Na₂CO₃ и подвергают перегонке с водяными парами при одновременном наружном нагреве для получения минимальных количеств воды в перегонной колбе. По охлаждении отстаивается 120,5 г оксэтиланилина и в верхнем слое 440 см³ воды. Выход чистого, отогнанного в вакууме оксэтиланилина составляет 81% от теории.

И. С. Иоффе также подтверждает, что оксэтиланилин заметно растворим в воде.

превращены с хорошими выходами в индоксил или его производные. Со-единения, алкилированные при азоте, одновременно теряют свои алкильные группы и дают поэтому прямо индоксил. Последний обычным образом может быть превращен в индиго

По одному из примеров герм. пат. 171172 берут 137 частей оксэтиланилина, 500 частей NaOH или смеси NaOH + KOH, плавят 1 час в автоклаве при 280—290°, плав растворяют в воде и окисляют воздухом в индиго или 137 частей оксэтиланилина, 700 частей безводной едкой щелочи, 70 частей NaNH₂ плавят при 250—270° и т. д. Процесс состоит в конденсации исходного материала в индолин и в окислении последнего сначала в индоксил, а затем в индиго.

В этом методе существенным недостатком является практическая необходимость применять весьма большие количества щелочи. В целях снижения расхода последней франц. пат. 545264 предлагает работать в присутствии нейтральных разбавителей, например минеральных масел керосина и т. п. Например смешивают 1 часть оксэтиланилина и 2,5 части измельченной в порошок негашеной извести с 7 частями минерального масла и нагревают смесь приблизительно до 235°, затем прибавляют постепенно 3,5 части обезвоженной эквимолекулярной смеси KOH + NaOH. Смесь выдерживают при этой температуре до конца реакции, затем дают остыть при помешивании, потом отделяют фильтрацией минеральное масло от гранулированного продукта. Этот последний растворяют в воде и, как обычно, окисляют воздухом.

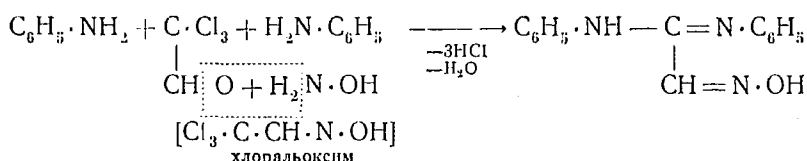
Весьма существенными условиями, соблюдение которых необходимо для получения индоксила с хорошим выходом, являются: а) строго восстановительная атмосфера, б) полное отсутствие влаги, в) чистота применяемых KOH + NaOH и г) такая температура, при которой плав был бы жидким, чтобы легко промешивался в автоклаве мешалкой (около 250°) (103).

Баденская анилиновая и содовая фабрика по свидетельству Фирц-Да-вида уже в 1912 г. фабриковала индиго из фениламиноэтилового спирта следующим образом: 800 кг едкого кали и 1 600 кг едкого натра сплавляют в большом закрытом котле для удаления воды при 350°. Затем прибавляют 450 кг чистой тонко измельченной жженой извести и понижают температуру до 232—236°. После этого котел наполняют водородом и в течение 2½ час. помощью насоса вводят фениламиноэтанол. Когда все масло будет введено, нагревают и мешают еще 2½ часа при 240—245°. Выделяющийся водород в количестве 100 м³ снова компримируется. Законченный плав после некоторого охлаждения спускают через кран в 30 м³ холодной воды, которая от этого нагревается до 56°. Индиго при этой температуре продувают воздухом для окисления, фильтруют и под конец подкисляют разбавленной соляной кислотой. Выход 160 кг, что отвечает 51% теоретического. Важно при этом плавлении, чтобы едкое кали содержало возможно меньше карбоната — не более 5%. Щелочная маточная жидкость выпаривается, причем выпадает в виде трудно растворимой соли некоторое количество антра-ниловой кислоты. Щелок, который от извести сам собою каустифицируется, концентрируется в многокорпусной выпарке и снова применяется в дело. Карбонат, как известно, выпадает нацело из едких кали-натра. Потери щелочей составляют не более 2—3% на каждую операцию.

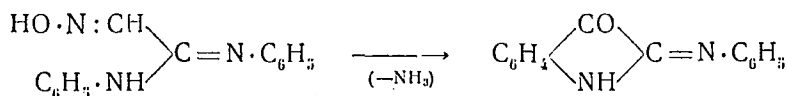
Синтезы индиго и α -изатинанилида по Зандмейеру

В то время как все вышепересмотренные способы получения индиго синего основывались на уже заранее известных реакциях, Зандмейеру (T. Sandmeyer) удалось, имея исходным материалом также анилин, построить синтез индиго совершенно иными, принципиально новыми, способами (104).

Способ 1. Если действовать одновременно хлоралгидратом и солянокислым гидроксиламином или хлоральоксисом на анилин, то образуется изонитрозо-этилдифениламинин (герм. пат. 113848):

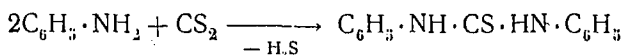


Под влиянием конц. H_2SO_4 при 90—100° этот амидин теряет аммиак и переходит в α -изатинанилид (герм. пат. 113981):

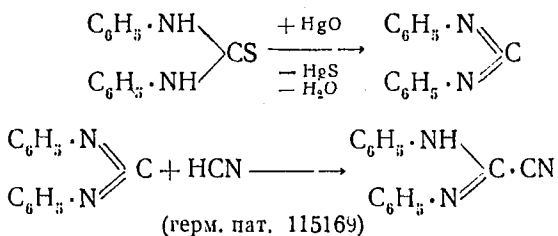


а-Изагинанилид переводится далее гидролизом разбавленными минеральными кислотами при отщеплении аргинина в изатин (герм. пат. 113979), а последний восстановлением сернистым аммонием гладко превращается в индиго (герм. пат. 119280). Этот способ представляет однако технические затруднения при выполнении.

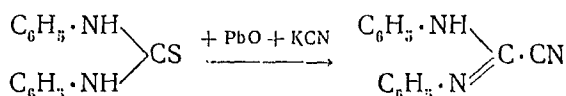
Способ 2. По другому способу анилин превращается известным образом с сероуглеродом в тиокарбанилид (дифенилтиомочевина):



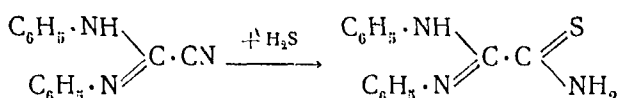
Это соединение в бензольном растворе помощью окиси ртути или углекислой окиси свинца переводят в карбодифенилимид, который при присоединении синильной кислоты превращается в гидроцианкарбодифенилимид (105):



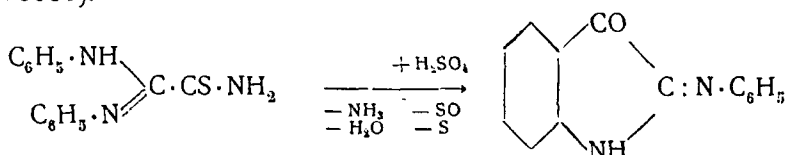
Этот гидроцианкарбодифенилид может быть получен и в одной операции кипячением спиртового раствора тиокарбанилида с цианистой ртутью. В технически удобном способе удалось Зандмейеру прийти к этому соединению при нагревании смеси цианистого калия, окиси свинца (PbO — глет, свинцовые белила) и тиокарбанилида в водно-спиртовом растворе до $50-60^\circ$:



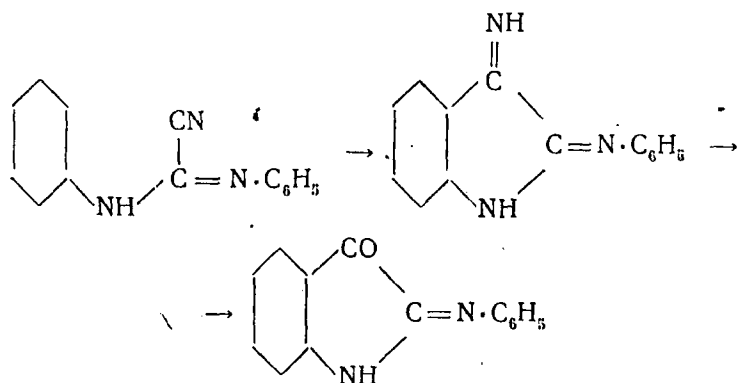
Это гидроциан-соединение под влиянием желтого сернистого аммония при температуре $25-35^\circ$ в течение 1—2 дней превращается в соответствующий нитрилу тиаомид (герм. пат. 113978):



Наконец тиаомид при внесении его в наперед подогретую до 90° конц H_2SO_4 конденсируется с выделением NH_3 , SO_2 и S в α -изатинанилид (герм. пат. 113980):



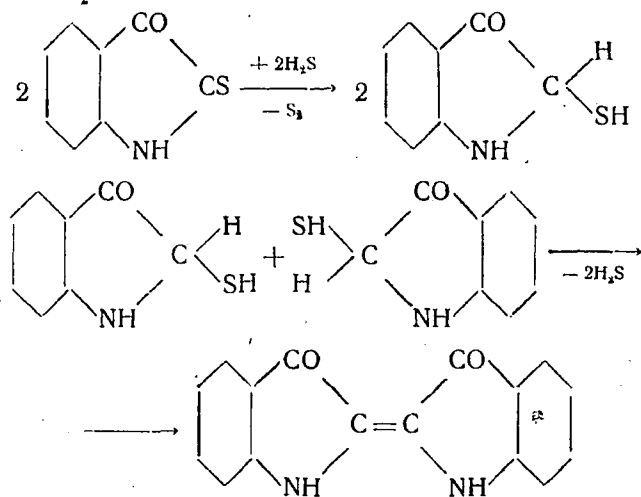
Красочная фабрика бывш. Ф. Байер и К^о ввела в синтез Зандмейера изменения, которые повели к укорочению всей схемы. Изменения эти основаны на том, что, как было найдено, гидроцианкарбодифенилид после обработки безводным AlCl_3 и последующего разложения водой превращается сразу в α -изатинанилид (герм. пат. 277396):



На превращение α -изатинанилида в изатин, с одной стороны, и в индиго — с другой стороны, было уже указано. В нагретый спиртовый раствор α -изатинанилида быстро при помешивании вливают соответствующее количе-

ство свежеприготовленного раствора сернистого аммония, содержащего 10% H_2S . При самонагревании и проходящем позеленении и посинении наступает тотчас же осаждение индиго в кристаллических иглах. Для окончания реакции раствор нагревают еще короткое время, а затем индиго отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают. Сера, примешанная к индиго, может быть извлечена сероуглеродом (герм. пат. 119280).

Изолирование α -изатинанилида из концентрированного сернокислого раствора требует разбавления при охлаждении большим количеством льда и нейтрализации содой. Этих операций можно избежать, превращая изатинанилид в тиоизатин (герм. пат. 131934). Способ состоит в том, что на α -тиоизатин, образующийся из α -изатинанилида в кислом растворе под влиянием H_2S , действуют разбавленным раствором едких или земельных щелочей (а также щелочных карбонатов, бикарбонатов, сульфидов и пр.) в присутствии избытка H_2S :



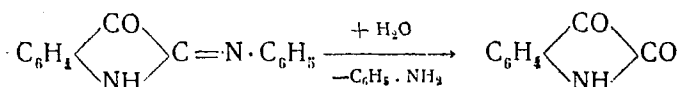
Несмотря на кажущуюся сложность талантливо построенных синтезов Зандмейера, все реакции протекают весьма отчетливо и общий выход индиго, считая на анилин, достигает 80% теоретического. Все вводимые в реакцию вещества легко реагируют (без применения спирта) в водной суспензии при условии хорошего измельчения. Технические затруднения представляет не синильная кислота или ее соли, а сероводород — весьма опасный индустриальный яд, к которому люди легко привыкают, переставая его чувствовать через короткий промежуток времени. Наибольшую конкуренцию синтезам Зандмейера составил натрий-амидный способ, давший при технических усовершенствованиях выходы около 85%. Однако считают, что, как бы там ни было, но вполне возможно, что и зандмейеровский способ может быть при подходящих условиях использован. Эта возможность сильно возросла с открытием больших залежей серы в Луизиане и с развитием электротермической фабрикацией цианистого натрия и сероуглерода.

Чрезвычайная легкость, с которой наступает замыкание кольца при изонитрозоэтенлидифениламиidine и при тиоамиде, должна сводиться или к стереохимическим причинам или, может быть вернее, к способности имидного водорода этих соединений к перемещению, чем создаются благоприятные условия. Несмотря на гладкое течение реакций во всех фазах и на относи-

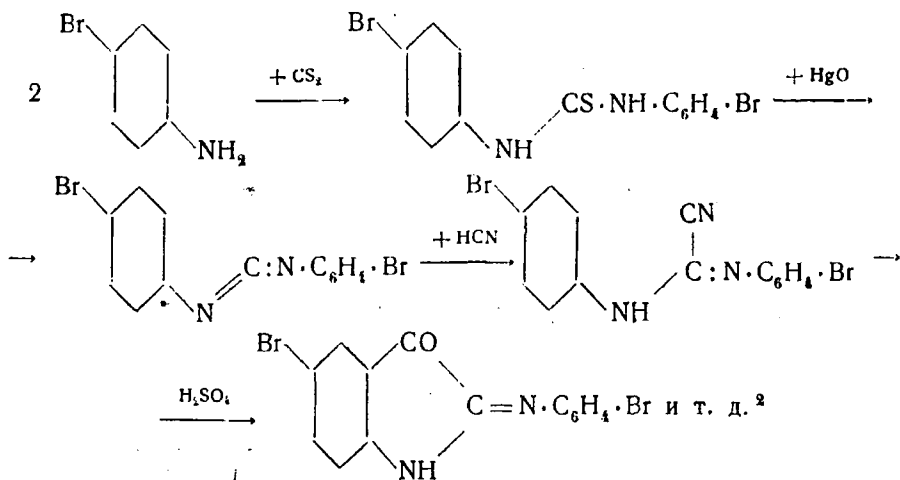
тельно невысокую стоимость нужных здесь исходных материалов, и этот способ (из тиамида) не нашел применения.

Но все же нужно отметить, что некоторые красочные фабрики, например фабрика Калле в Бибрихе-на-Майне и фабрика Об-ва химической промышленности в Базеле [СIВa], применяют способ Зандмейера главным образом в целях фабрикации изатинанилида и изатина, которые являются важнейшими промежуточными продуктами в производстве различных индигоидов, с чем мы встретимся ниже.

Именно α -изатинанилид, получаемый по этому способу, приобрел весьма большое значение. При нагревании его с разбавленными минеральными кислотами происходит расщепление (гидролиз) на анилин и изатин:

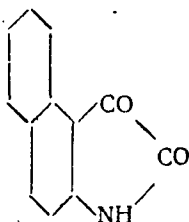


Для изатина, находящего применение при синтезах индигоидных красителей¹, предложены два способа получения, довольно равноценных в техническом смысле. Первый, только что упомянутый зандмейеровский (по пат. 113980, 113979), исходит из анилина и имеет то преимущество, что может быть распространен на различные завершенные продукты. Так например из броманилина с очень удовлетворительным выходом через нижеуказанные промежуточные продукты получается бромизатин:

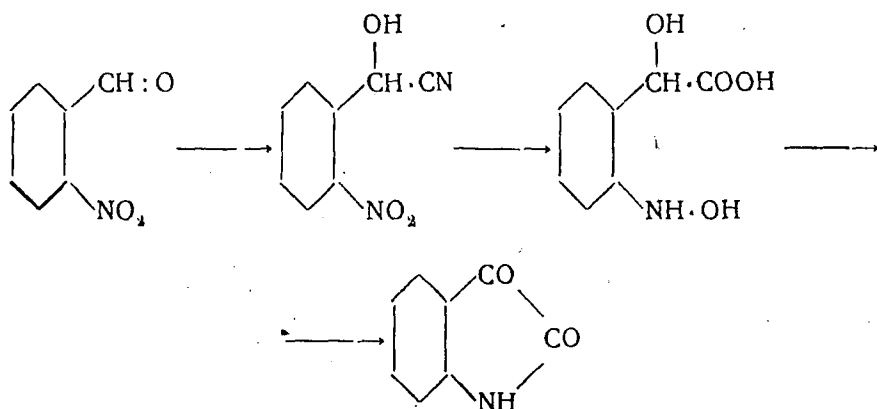


¹ Техническое применение изатина основано на его способности конденсироваться с циклическими комплексами, содержащими реакционную группу $-\text{CH}=\text{CO}$, примеры этому встретятся среди индигоидов (циба-фиолетовый, тиаиндиго алое и др.).

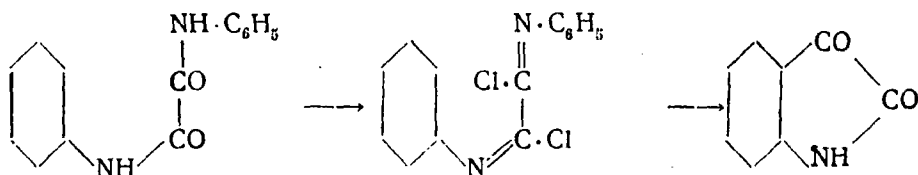
² Если вместо анилина взять другой амин, например 3-нафтиламин, то получают соответственно производное изатина, например β -нафтизатин:



По второму способу [K] исходным материалом является *o*-нитробензальдегид, который переводится посредством KCN в нитрил *o*-нитроминдальной кислоты; последний омыляется в *o*-нитроминдальную кислоту, гидроксил-аминопроизводное которой дает изатин (герм. пат. 189841, 184693):



Наконец вновь патентованный Р. Бауером (герм. пат. 193633) способ получения изатина из анилида щавелевой кислоты



в сравнении с выше рассмотренными вряд ли, вследствие недостаточных выходов, будет способен к конкуренции.

Наиболее удобным способом получения в технике изатина или его замещенных в настоящее время считается новый синтез, разработанный Зандмейром (герм. пат. 313725, 320647), по которому ароматические амины подвергаются одновременно воздействию гидроксилamina и хлоральгидрата в горячем водном растворе; образующийся изонитрозоацетанилид при нагревании с конц. H_2SO_4 отщепляет воду и переходит с замыканием кольца в β -иминизатин, который из сернокислого раствора при разбавлении водой переходит в изатин. Схема этих превращений дана выше (см. § 9 — об изатине).

Известно, что индиго может получаться и из индола или некоторых его производных при их окислении. Еще в 1875 г. Ненцкий (Nencki) показал, что индол окисляется в индиго озонированным воздухом (герм. пат. 130629) (106), но главная масса индола при этом осмоляется, и выходы индиго совершенно незначительны. Энглер применял для окисления индола перекись водорода, перекись бария и H_2SO_4 , CrO_3 , HNO_3 , перман-

ганат калия, но также без успеха. Далее испробованы были в качестве окислителей FeCl_3 , персульфат и также безуспешно ¹ (108).

Напротив, удалось перевести индол в индиго, если подвергнуть индол влиянию активированного кислорода (10), получая его из кислорода воздуха подходящими активирующими средствами, например Na_2SO_3 , NaHSO_3 и т. п. (110). Например по герм. пат. 130629 в 3 000 частей воды растворяют 5 частей индола и прибавляют 10 частей Na_2SO_3 , растворенного в 50 частях воды. Раствор уже при стоянии на воздухе через некоторое время, — быстрее от продувания воздуха, — принимает зеленую флуоресценцию, а от прибавления щелочи осаждает индиго. Также можно применить и бисульфитный комплекс индола (111).

Получаются гораздо лучшие результаты, если брать не индол, а его β -карбоновую кислоту, о получении которой говорилось выше (см. § 8).

Выходы индиго могут быть повышены до 38%, если работать в присутствии ацетона, действующего как катализатор (112). Так, по герм. пат. 230542, — в 500 см^3 воды растворяют 12 г NaOH и 4 г индол- β -карбоновой кислоты; к раствору прибавляют 20 см^3 ацетона, сильно охлаждают и вводят струю озонированного воздуха. В течение короткого промежутка времени образуется 1,25 г индиго (38% теории).

Перекисные соединения способны также окислять индол в индоксил и потом в индиго; например известно, что такое окисление может быть произведено помощью перекиси водорода. Одновременно образуются некоторые количества индирубина, который вероятно происходит от окисления изатина в индоксил.

Можно допустить, что молекулярный кислород воздуха активируется, фиксируясь на Na_2SO_3 , как это было выше указано (по герм. пат. 130629), и образуя персульфокислоту Каро $(\text{SO}_3\text{H})\text{OH}$, которая затем обуславливает превращение индола в индиго (113).

Однако такое превращение сульфита (или бисульфита) в кислоту Каро экспериментально не доказано, но было найдено, что полученная известным образом кислота Каро (по герм. пат. 105857), как и активный кислород, обладает свойством переводить индол в индиго. Так, по герм. пат. 132405 затирают 5 частей индола в 20 частях воды в тонкую кашицу и прибавляют к ней кислоту Каро, полученную из 55 частей персульфата калия и 28 частей H_2SO_4 , 66° Вё, разбавленную 1 000 частей льда. Эта кислота может быть соответственным образом нейтрализована содой и т. д. Раствор тотчас же окрашивается в желтый цвет и затем темнеет. После часового стояния фильтруют и очищают осажденное индиго вываркой спиртом, причем отходит в раствор легко растворимый в спирте красный краситель, вероятно индирубин и красный индоксилловый.

Наконец индол может быть окислен в индиго-йодом и бикарбонатом натрия ² с выходом в 40%. Одновременно образуется в значительных коли-

чествах β -индиндол $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH}$ (114).

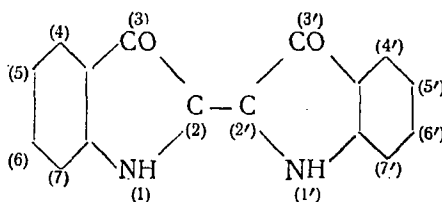
¹ Под влиянием хлорного железа индол образует зеленое соединение, которое еще не изучено (107).

² Интересно здесь отметить, что в этом своеобразном случае бикарбонат не может быть заменен другой подходящей солью, например ацетатом натрия, а также и иод — хлором или бромом.

Галоидозамещенные в ряду индиго синего

Из замещенных продуктов индиго синего наибольшую техническую ценность имеют полигалоидозамещенные индиготины, содержащие галоид в нечетных местах, так как они легче получаются при непосредственном галогенировании.

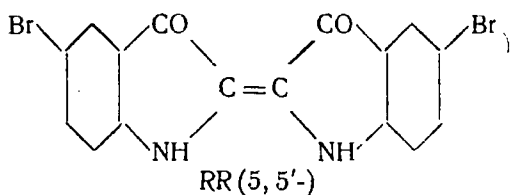
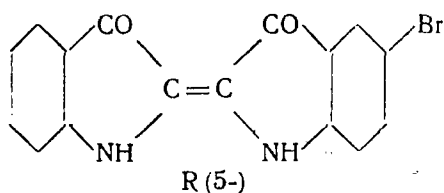
Для обозначения мест замещения принята следующая нумерация в структурной формуле индиго:



Получение галоидозамещенных индиго синего представляет интерес и с научной стороны. Прежде чем указать на них, сделаем одно маленькое отступление. Уже давно было известно, что введение галоида в молекулу красящего вещества не только сильно меняет оттенок, но и благотворно влияет на свойства прочности красителей: например эозин (тетрабромфлуоресцеин), полученный Каро из малоценного флуоресцеина введением в него брома. Это обстоятельство однако не столь сильно повлияло на производство галогенированных красящих веществ, сколько следующее, имевшее сюда, строго говоря, косвенное отношение. Сильно развившийся в довоенные годы технический электролиз хлористых щелочных металлов с целью получения едких щелочей — кали и натра — принес с собой для немецкой химической промышленности новую и очень большую заботу — дать применение большому количеству хлора, получаемому при электролизе в качестве побочного продукта. Большая органическая индустрия получила таким образом хлор в удобной форме (жидкий); в чистом виде и по низкой цене и чрезвычайно легко и скоро справилась с новыми соотношениями: за это время выработано большое количество новых хлорсодержащих органических продуктов, годных благодаря подвижности хлорного атома и его большой реакционной способности ко многим превращениям и конденсациям (115). Кроме того прямым хлорированием повышена техническая ценность многих красящих веществ; в частности теперь на рынке имеются охлоренные и обромленные продукты индиго, отличающиеся прекрасными оттенками и выдающейся прочностью. Здесь весьма сильное влияние оказывает место, занимаемое галоидом, на цвет или оттенок, а также и число их.

Замещение идет, как это установил Гранмужен (Grandmougin) (116), по такому правилу: галоген вступает последовательно в места 5; 5, 7; 5, 7, 5' и т. д., что доказано окислением до соответствующих галоидозамещенных изатинов. Производные, замещенные в других положениях, получаются из соответствующих исходных материалов различными методами синтеза. Индиготины, галогенированные в местах 5 и 7, 5' и 7', а также в местах 4, 5, 4', 5' особенно отличаются своим зеленоватым тоном. При замещении в местах 6, 6' или 4, 6, 4', 6', а также 5, 6, 7, 5', 6', 7' по-

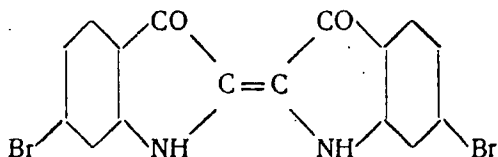
лучаются производные с красновато-фиолетовыми оттенками. Бромированные индиготины получают (герм. пат. 131401, 133266, пат. заяв. В. 29745), если обработать индоксил или индоксильную кислоту бромом, причем замещается как бензольное ядро, так и пирроловое кольцо, или если исходить из бромированных ω -цианметилантраниловых кислот (см. также герм. пат. 128955). Очень большой интерес возбудил поразительно простой способ для получения моно- и диброминдиго, описанный Ратьеном (Rathjen) (герм. пат. 128575, 139838). В то время как при влиянии брома на индиго получают в присутствии воды большей частью только замещенные продукты окисления красящего вещества, т. е. бромизатины, в отсутствии воды имеет место гладкое замещение; так, при бромировании в ледяной уксусной кислоте, в конц. HCl или в разбавленной серной кислоте получают продукт в зависимости от количества применяемого брома. Для бромирования применяют свободный бром, бромный крахмал или электролитически получаемый бром и т. п. Получаемые моно- и дибромдериваты индиго R и RR[M], [B]



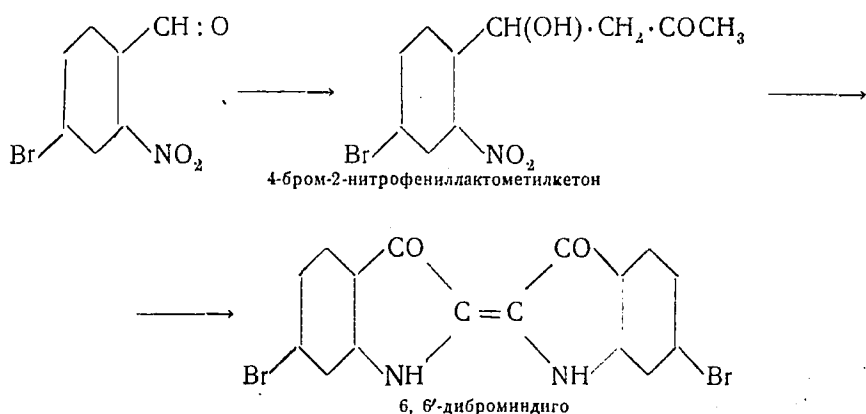
отличаются от индиго более фиолетовыми выкрасками и очень большою живостью нюансов; применение их однако несколько затрудняется тем, что они труднее восстанавливаются, т. е. труднее дают куб, а также труднее и окисляются, т. е. следовательно труднее поддаются вытравливанию (в ситцепечатании).

Применяются из гидросульфитных кубов для хлопчатобумажных и шерстяных волокон; куб золотисто-желтого цвета.

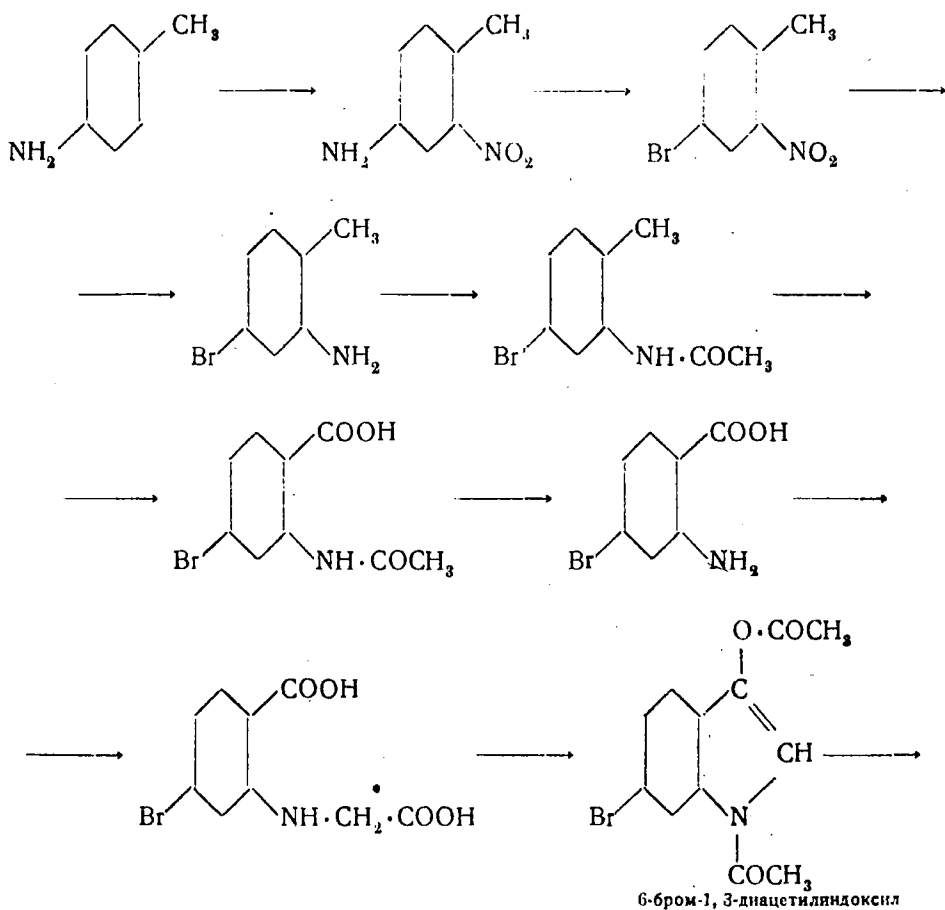
Замещение в η -положении к CO-группам производит наиболее сильное влияние. 6,6'-Диброминдиго, как это было (1909 г.) показано Фрилендером, является идентичным античному пурпуру («Пурпур древних»):

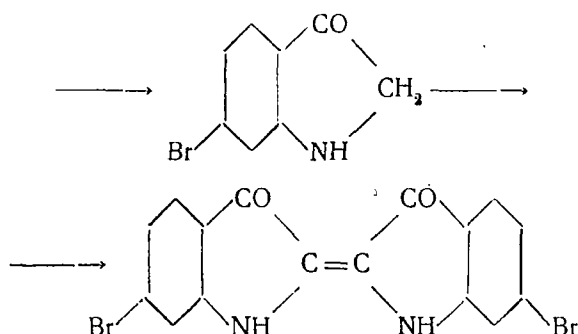


6, 6'-Диброминдиго впервые синтетически было получено Заксом и Кемфом (Sachs u. Kempf) и Заксом и Зихелем (Sichel) (117) из η -бромо-о-нитробензальдегида конденсацией с ацетоном в присутствии щелочи:



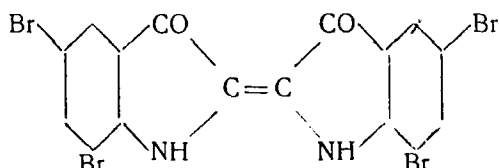
Фридлендер с сотрудниками (118) синтезировал 6,6'-диброминдиго по методу Гоймана, несколько видоизменив этот метод. Исходным продуктом является *p*-толуидин. Этот синтез виден в следующей схеме:





Фабрика [CIBA] показала, что в растворителях, совершенно свободных от воды, как например нитробензол, и при высоких температурах бромирование идет значительно глаже и гораздо легче до три- и тетраброминдиго. Технический успех, достигнутый этим открытием, очень велик.

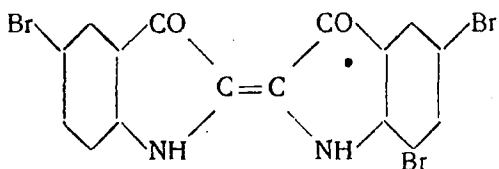
Тетра-(5, 7, 5', 7')-броминдиго (герм. пат. 193438 и 223544)



в своем оттенке значительно живее и зеленоватее, чем индиго синее, и отличается от последнего большей прочностью к хлору. В продаже известно под различными названиями (индиго MLB/4B, цiba-голубой 2B, броминдиго FB[By], индиго яркое 4B [B] и др.). Получается непосредственным бромированием индиго синего при низких температурах помощью бромистого водорода или бромистых щелочей в присутствии конц. H_2SO_4 (герм. пат. 205699). Куб золотисто-желтого цвета. Идет на все волокна.

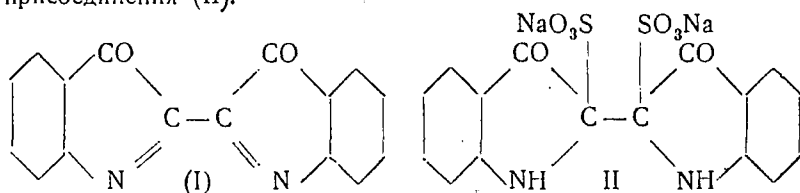
Аналогичный продукт хлорирования — 5, 7, 5', 7'-тетрахлориндиго (индиго яркое B, BB[B]) — получен из дихлорфенилглицин-*o*-карбоновой кислоты при конденсации уксусным ангидридом; производство его этим способом дорого из-за высокой цены на уксусный ангидрид, но в настоящее время получение его удается повидимому прямым хлорированием в нитробензольном растворе индиго синего. Индиго яркое получило свое название потому, что оно дает окраски, далекие по нюансу от индиго синего, по красоте и живости сходные с ацилиновыми красящими веществами и с большою прочностью к смывкам и свету.

Кроме того из галоидных производных индиго стали известны чистые и смешанные три-, пента- и гексагалоидные производные, однако более чем пента-замещенные индигоиды дают трудно растворимые лейкосоединения. Например индиго BASF/BB, индиго MLB/2B

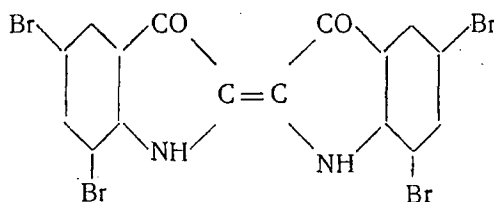


получается при обработке индиго бромом в кипящем нитробензоле (герм. пат. 193438) или также при обработке индиго бромом в конц. H_2SO_4 при длительном нагревании на 30° (герм. пат. 223544).

Наконец позднее стал известен еще способ, который допускает бромирование в водном растворе и дает чрезвычайно чистый продукт. По интересным исследованиям Кальба (119) (пат. заявл. К. 78997) индиго в отсутствие воды двуокисью свинца, бромом и т. п. окисляется в дегидроиндиго (I), которое с бисульфитом дает растворимый в воде продукт присоединения (II):

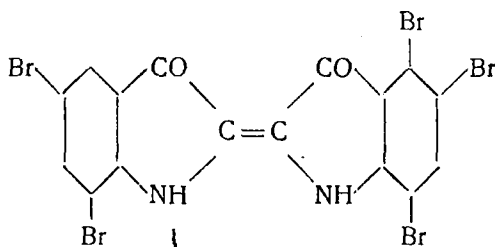


Это соединение в водном растворе дает с бромом ди- и тетрабромдериваты, а при разложении последних ди- или тетраброминдиго (индиго яркое 4B [B]):



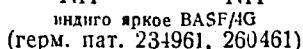
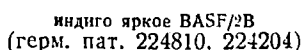
Индиго яркое BASF/4B, индиго MLB/4B — 5, 7, 5', 7'-тетраброминдиго — получается действием брома на взвесь индиго в кипящем нитробензоле (герм. пат. 193438) или в присутствии серной кислоты, хлорсульфоновой кислоты или хлористого сульфурла (герм. пат. 223544, 225227, 229304).

Индиго MLB/5B (4, 5, 7, 5', 7'-пентаброминдиго) получается бромированием предыдущего в присутствии хлорсульфоновой кислоты (герм. пат. 231407):

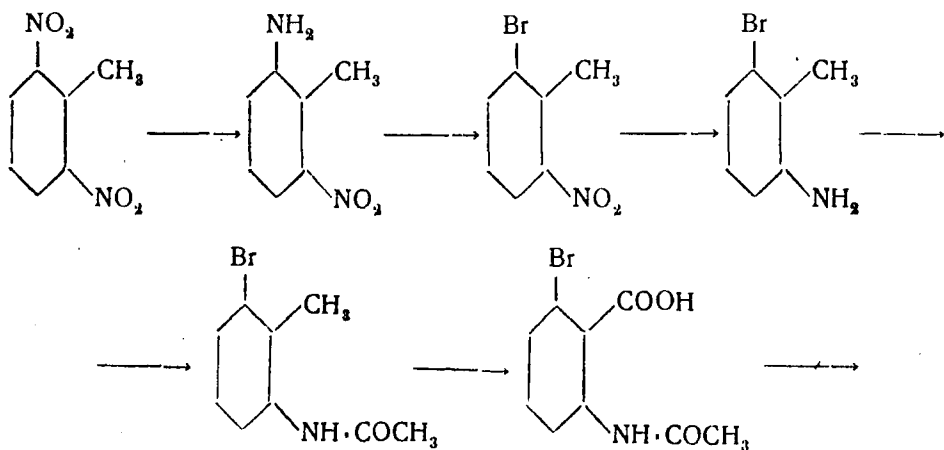


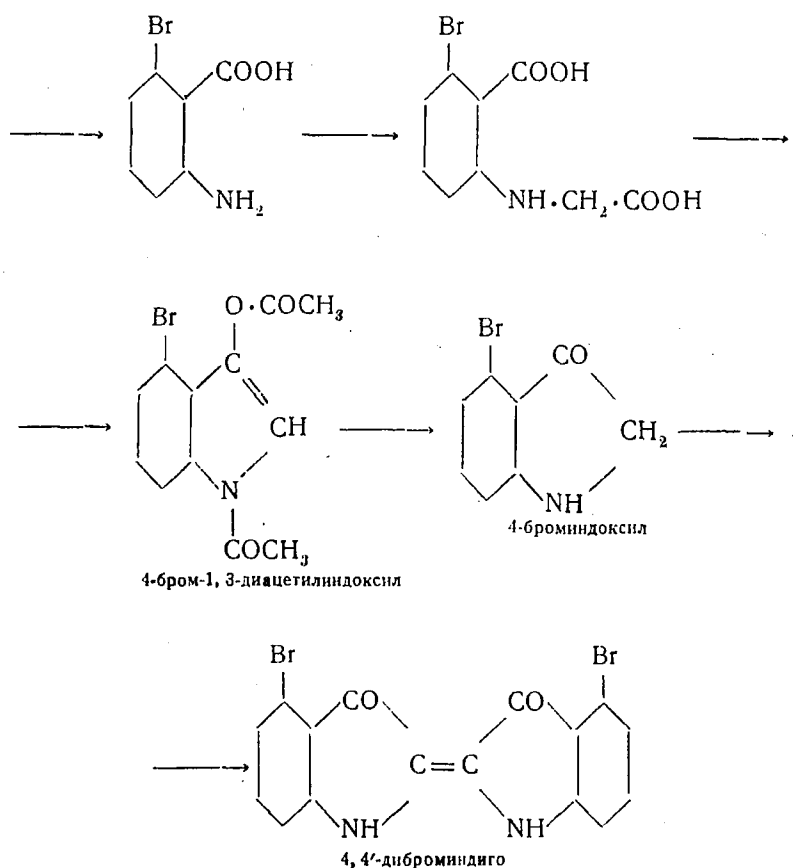
Кроме методов непосредственного введения галоида в готовую молекулу индиго описаны разнообразные и многочисленные способы получения галоидных дериватов, однако дороговизна их вряд ли окупается их красящими достоинствами. Можно например указать на красновато-фиолетовый 5, 5', 6, 6'-тетрахлориндиго, полученный из 4, 5-дихлор-2-нитробензальдегида, или красный 5, 5', 6, 6'-тетраброминдиго из 5, 6-диброминдоксилкарбоновой кислоты (120).

Из смешанных продуктов укажем на



Так например 4, 4'-диброминдигго было получено по способу, аналогичному способу Гоймана из антраниловой кислоты. Исходным материалом является 2, 6-динитротолуол, который восстанавливается с помощью сероводорода в 2-нитро-*o*-толуидин и затем через диазосоединение переводится в 2-нитро-6-бромтолуол. Последний восстанавливается оловом и HCl в 6-бром-*o*-толуидин, из которого, как это указано в схеме, получают 6-бром-антраниловую кислоту и т. д.:

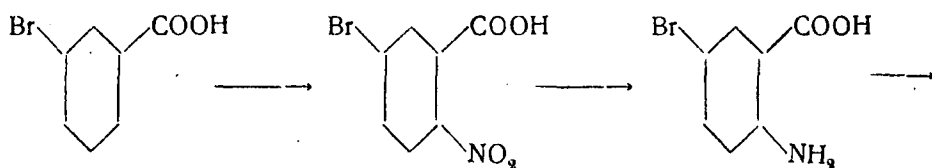




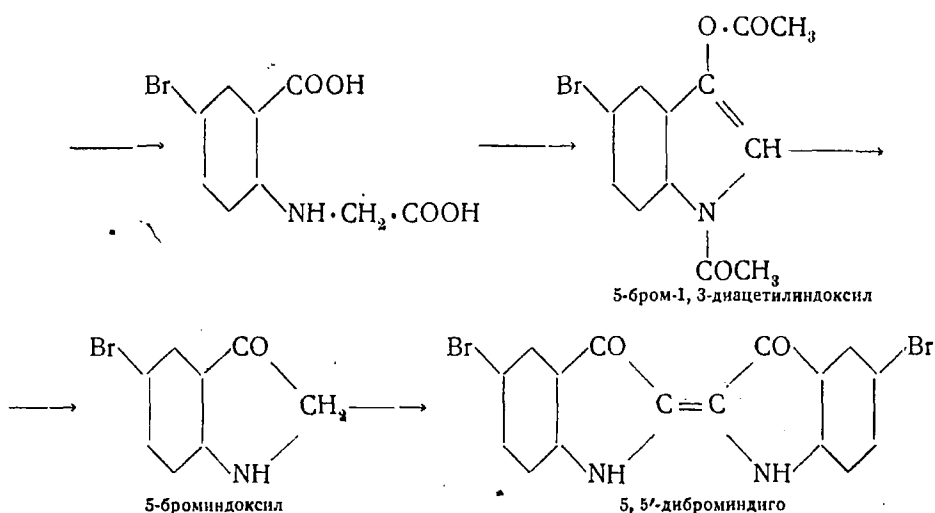
Очень сходный синтез ведет к получению 5, 5'-диброминдиго. В этом случае исходным материалом является *м*-бромбензойная кислота, легко получающаяся прямым бромированием бензойной кислоты.

После нитрования эта последняя дает 2-нитро-5-бромбензойную кислоту (вместе с некоторым количеством 2-нитро-3-бромбензойной кислоты)¹.

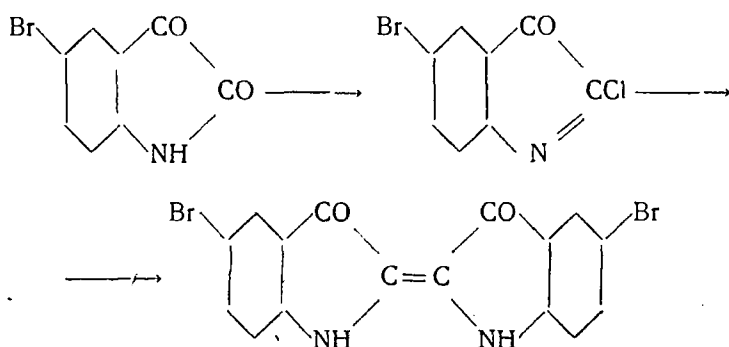
Далее синтез понятен из схемы:



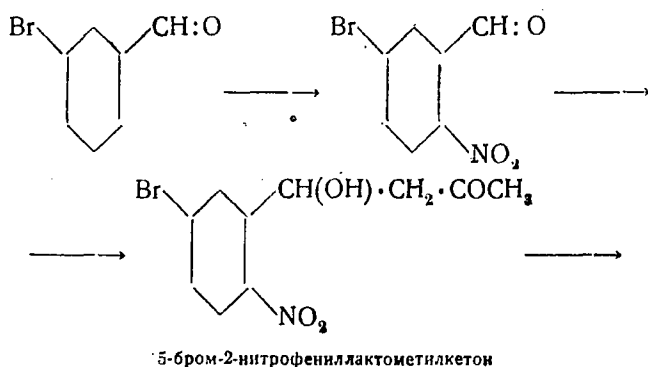
¹ При попытке-использовать 2-нитро-3-бромбензойную кислоту аналогичным методом для синтеза 7,7'-диброминдиго встретились неожиданно трудности в получении соответствующей глицин-о-карбоновой кислоты.

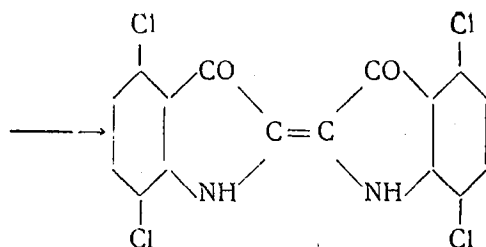


К этой же группе синтетических методов относится и метод восстановления хлористого 5-бромизатина, примененный впервые еще в 1879 г. А. Байером для получения того же 5, 5'-диброминдига (121):



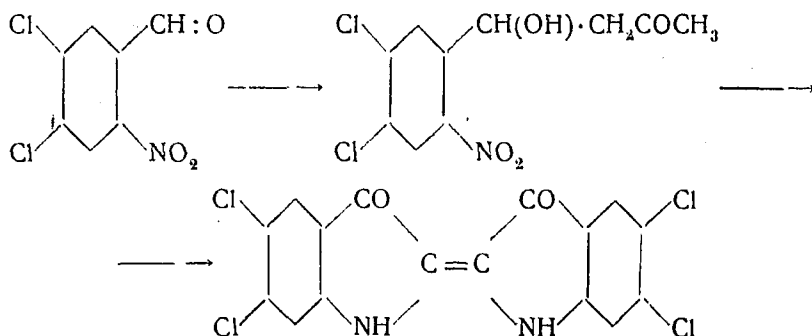
Наконец тот же продукт был получен Байером (122) из *m*-бром-бензальдегида классическим методом:





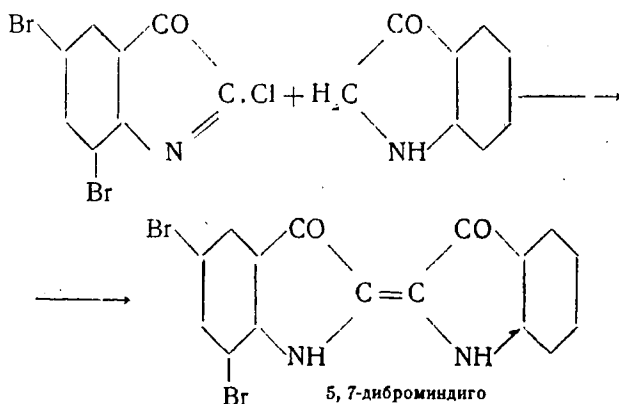
(герм. пат. 281052)

Подобным же образом из 4, 5-дихлор-2-нитробензальдегида получается (по герм. пат. 254467) 5, 6, 5', 6'-тетрахлориндиго:



Получены синтетически октохлор- (124) и октоброминдиго (125) по методу Гоймана из тетрахлор- и, соответственно, тетрабромфталевой кислот.

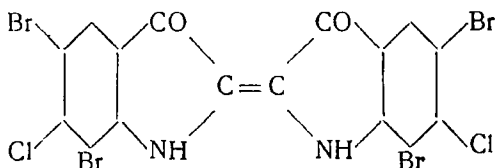
Кроме рассмотренных примеров симметричного замещения Н-атомов в молекуле индиго весьма велики возможности для несимметричных замещений. Так например кроме четырех симметричных диброминдиго теоретически возможно получить еще по крайней мере 22 несимметрично замещенных изомера. Такие соединения могут быть синтезированы вторым методом из двух вышеуказанных. Например при конденсации хлористого 5, 7-дибромизатина с индоксилем получается 5, 7-диброминдиго ¹:



¹ Нужно иметь в виду, что при конденсации свободного 5, 7-дибромизатина с индоксилем возникает соответствующий диброминдирубин.

Есть еще способ получения галогенированных индиготинов, состоящий в замене NH_2 -группы в подходящих амининдиготинах реакцией диазотирования и соответствующего разложения диазо-соединения например в присутствии CuBr_2 . Таким методом были получены 6,6'-диброминдиготин и 6,6'-дииндиготин (126) из 6,6'-диамининдиготина.

Наконец по герм. пат. 195291 сочетанием синтетического метода с прямым галогенированием получается из 6,6'-дихлориндиготина броминированием:



23

Производные индиготина синего от замещения Н в нем NO_2 -, NH_2 -, SO_3H -, COOH -, OH - и $\text{O}\cdot\text{CH}_3$ -группами

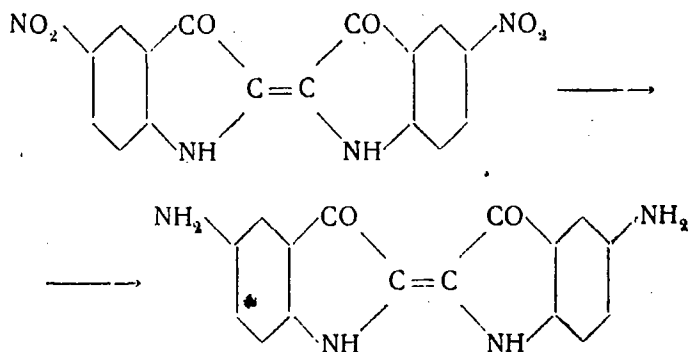
В качестве групп, замещающих Н-атомы в молекуле индиготина кроме галогенов, что рассмотрено в предыдущем параграфе, могут быть еще названы:

- 1) нитро- и амино-группы,
- 2) сульфокислотная и карбоксильная группы,
- 3) окси- и метокси-(алкокси)-группы и
- 4) алкилы и тому подобные группы, дающие производные гомологического ряда (см. § 24).

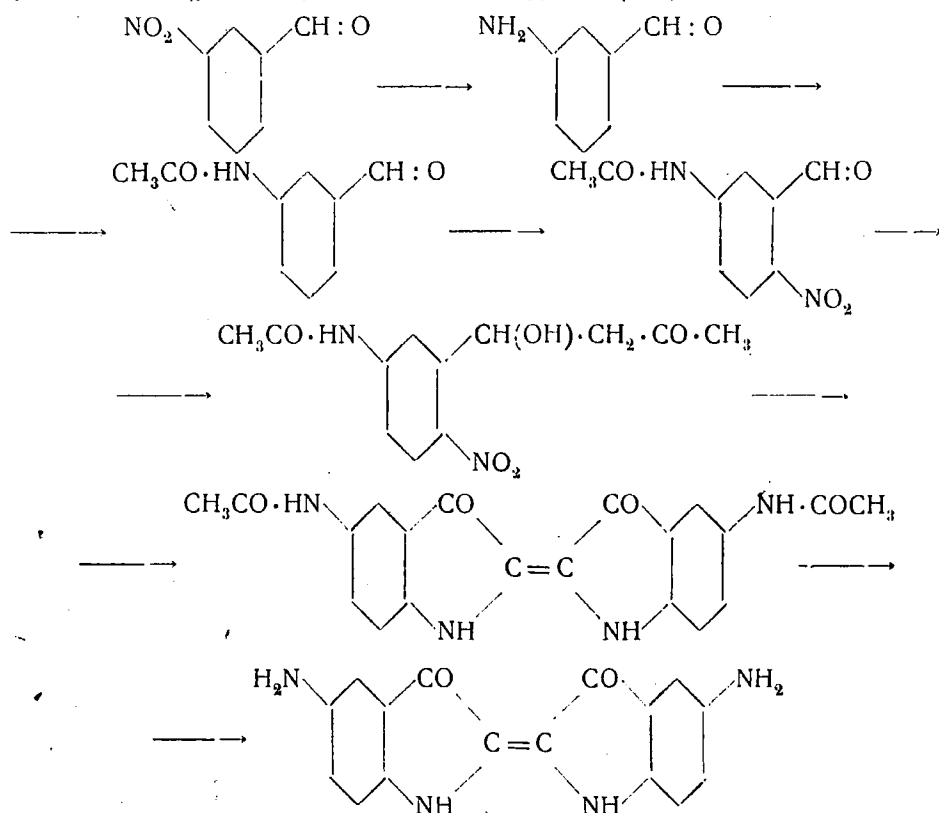
1. Нитро- и амино-замещенные индиготин

Прямым нитрованием индиготина в определенных условиях смесью азотной и серной кислот (герм. пат. 242149) могут быть получены различные по числу и месту замещения нитрогрупп производные индиготина синего. Вероятны во всяком случае 5-моно-, 5,5'-ди-, 5,5',7-три- и 5,5',7,7'-тетранитроиндиготин как продукты прямого нитрования.

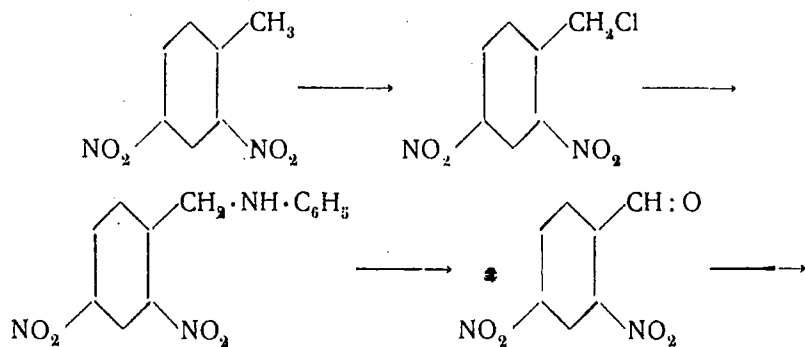
5,5'-Динитроиндиготин было описано в 1879 г. А. Байером как продукт восстановления хлористого 5-нитроизатина; при дальнейшем восстановлении из него получено 5,5'-диамининдиготин (127):

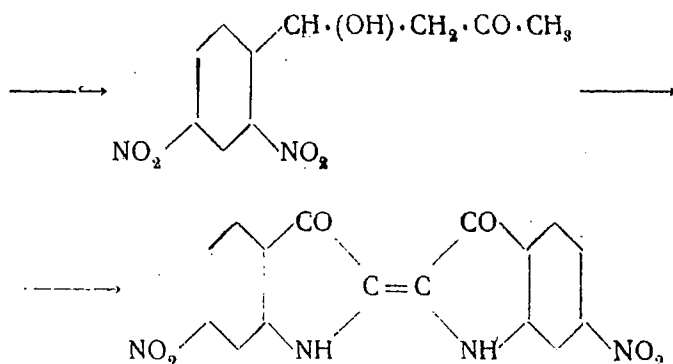


То же 5,5'-диамининдиго было синтезировано Фридлендером по нижеследующей схеме из *m*-нитробензальдегида известным классическим методом А. Байера, переходя через ацетилдериwаты аминобензальдегида и соответствующий кетон в 5,5'-диацетиламиноиндиго, которое в последней фазе синтеза путем гидролиза дезацетиwируется (128):

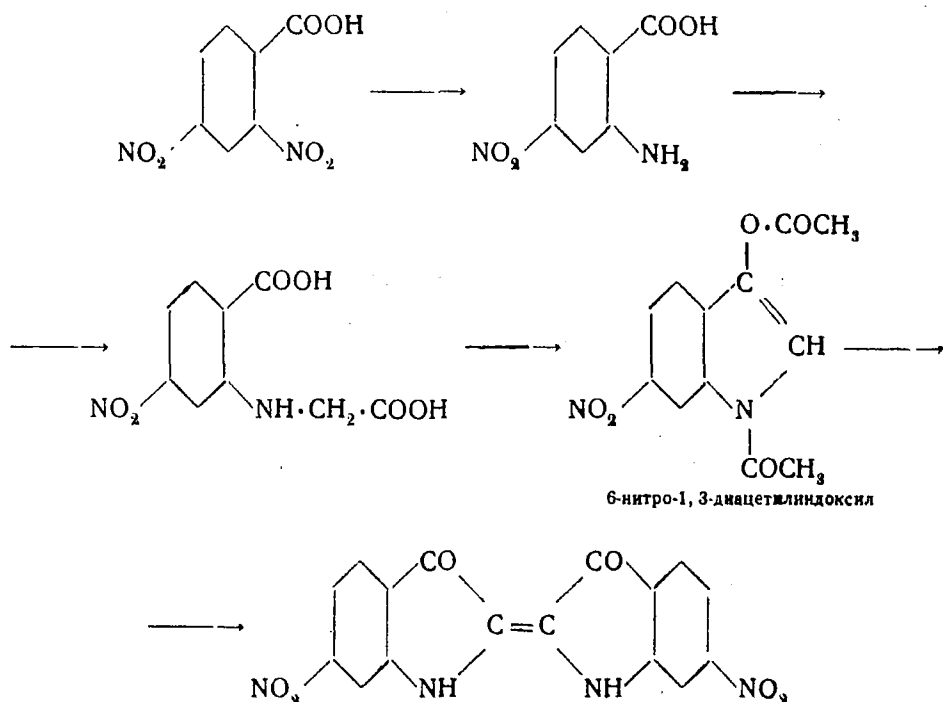


6,6'-Динитроиндиго, на которое было уже указано выше (см. § 10), было получено Фридлендером из 2,4-динитротолуола, который последовательно превращался в хлористый динитробензил и динитробензиланилин; последний окислялся в динитробензальдегид и далее конденсировался с ацетоном в присутствии щелочей в динитрофениллактометилкетон и 6,6'-динитроиндиго (129):



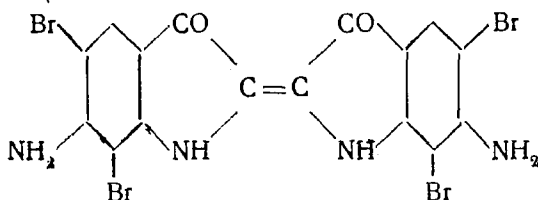


Шварц (Schwarz) получил 6,6'-динитроиндиго также из 2,4-динитротолуола, окисляя его в динитробензойную кислоту и восстанавливая в 4-нитроантраниловую кислоту, которая далее конденсировалась с монохлоруксусной кислотой в соответствующий нитродериват фенилглицин-о-карбоновой кислоты; этот дериват нагревался с уксуснокислым натрием и уксусным ангидридом, давая диацетил-производное 6-нитроиндоксила; последний при обработке концентрированной H_2SO_4 превращался в 6,6'-динитроиндиго (130):



Из 6,6'-динитроиндиго при восстановлении цинком и соляной кислотой получается 6,6'-диаминоиндиго. Последнее прямым бромированием по герм.

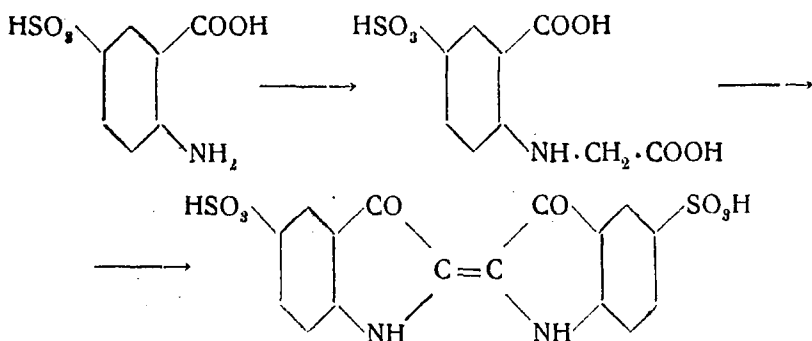
пат. 221531 превращается в 6, 6'-диамино-5, 7, 5', 7'-тетраброминдиго, известное в продаже под названием «циба-коричневый R» [J]:



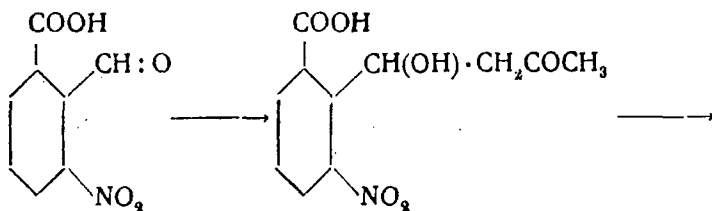
2. Сульфокислоты и карбоксильные замещенные в ряду индиго синего

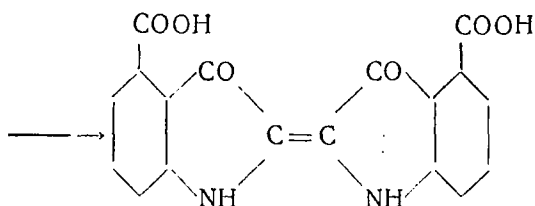
Индиго легко растворяется в конц. H_2SO_4 на холоду с интенсивно зеленым цветом. Из такого раствора индиго может быть снова осаждено в химически неизменном состоянии, но в форме тонкораздробленного вещества. Только при нагревании сернокислотного раствора происходит сульфирование в 5-моно-продукт. С применением дымящейся серной кислоты сульфирование углубляется, получаются 5, 5'-ди- и 5, 5', 7'-трисульфокислоты (131); натриевые соли их хорошо растворимы в воде и ранее применялись в крашении шерсти, но вследствие непрочности окрасок вышли из употребления. Натриевая соль 5, 5'-дисульфокислоты индиго синего известна в продаже под названием «индиго-кармина»; водный раствор последнего служит в так называемых «индиговых призмах» для аналитических целей при распознавании окраски пламени, производимой солями некоторых металлов (например калия).

Индиго-5, 5'-дисульфокислота была также получена и синтетически по следующей схеме (132):



Из карбоксильных производных индиго синего можно указать на 4, 4'-ди-карбоновую кислоту, полученную синтетически по схеме:

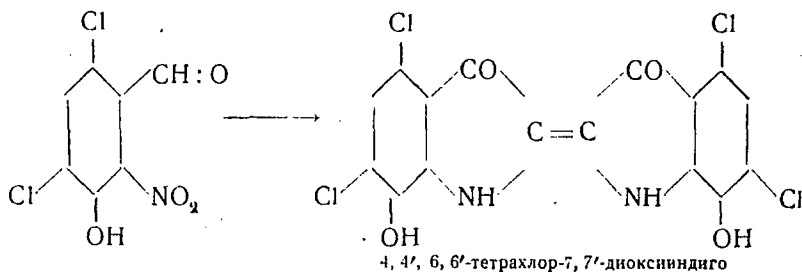
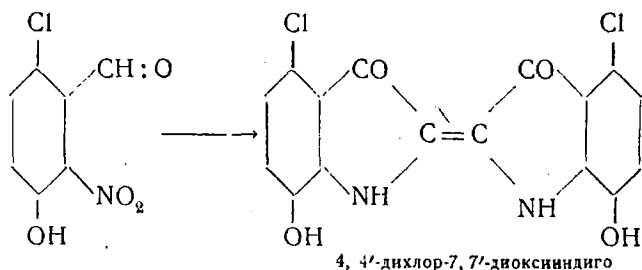




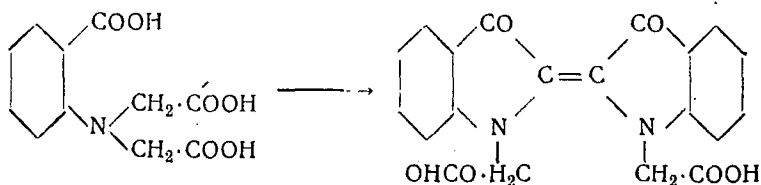
Такого рода производные не получили технического применения ¹.

3. Окси- и алкокси-замещенные в ряду индиго синего

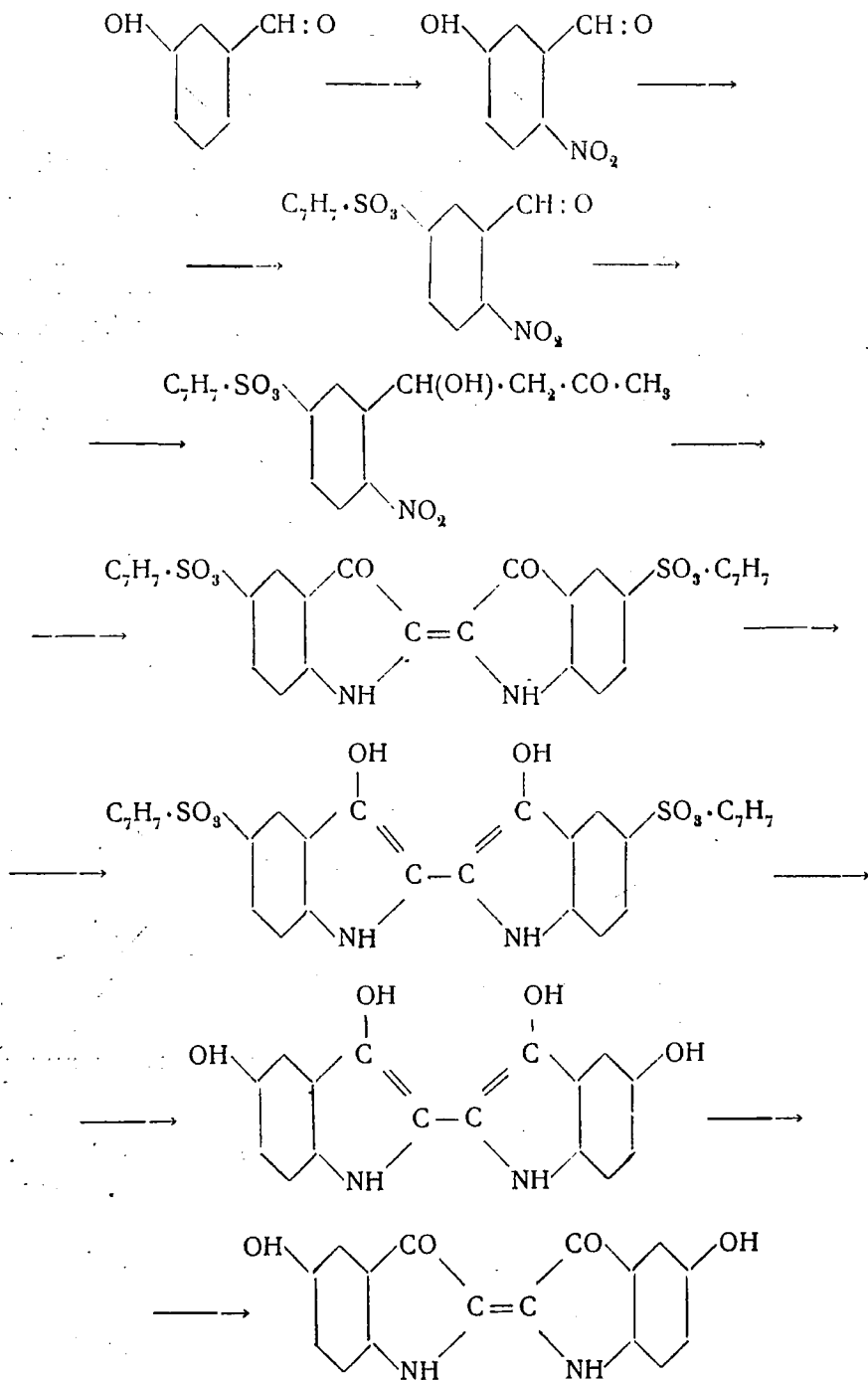
Попытки получить гидроксильированные производные индиго синего имели до последнего времени мало успеха (133). В то время как из метокси-нитробензальдегидов легко образуются по известному методу Ад. Байера и Дреусена метоксииндиго, в отношении гидроксильных замещенных нитробензальдегидов эта реакция не удается, вероятно вследствие большой чувствительности окси-производных к действию щелочей. Однако с хлор-оксинитробензальдегидами реакция была проведена с успехом и были получены:



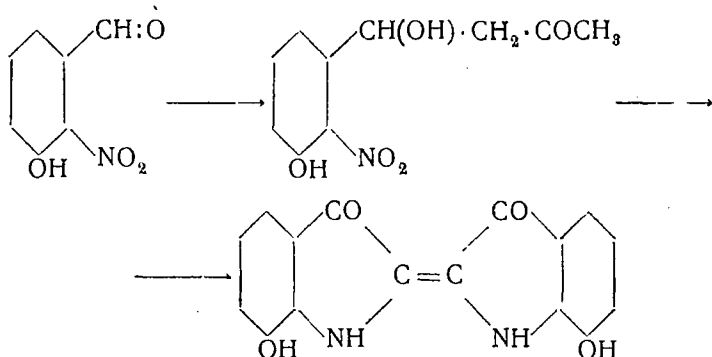
¹ Можно было думать, что индиферентное по своему химическому характеру индиго синее с введением в его молекулу кислотных групп приобретает слабокислотные свойства, достаточные одчако для того, чтобы при крашении шерсти взаимодействовать с основными (NH₂-) группами последней. В этом смысле в качестве пригодной была рекомендована для крашения шерсти в сине-зеленый цвет индигодиуксусная кислота, получающаяся по способу Гоймана из антранилидиуксусной кислоты по герм. пат. 123368:



5, 5'-Диоксииндиго удалось получить из *m*-оксибензальдегида следующим сложным путем (134):

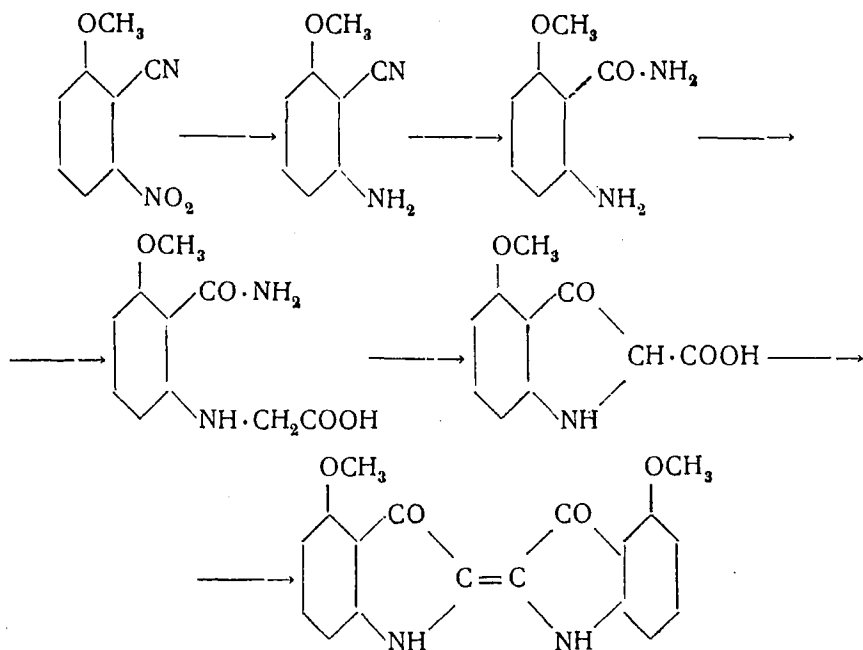


7, 7'-Диоксииндиго, более устойчивое, чем предыдущее, было получено более просто, прямо из 2-нитро-3-оксибензальдегида:

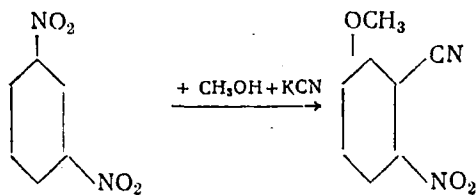


Все четыре теоретически возможные диметокси-замещенные индиго синего были получены Фридлендером и его сотрудниками (135).

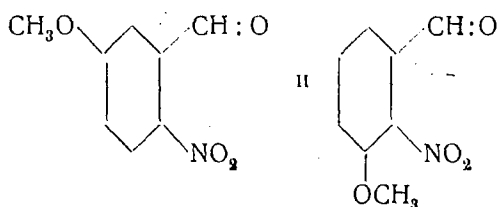
4, 4'-Диметоксииндиго было получено из 2-нитро-6-метоксибензонитрила¹ по следующей схеме:



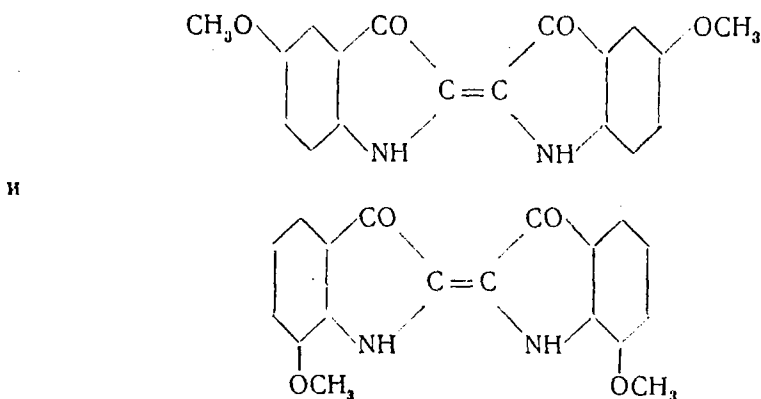
¹ 2-Нитро-6-метоксибензонитрил получается по Lobry de Bruyn из м-динитробензола при обработке его метиловоспиртовым раствором KCN:



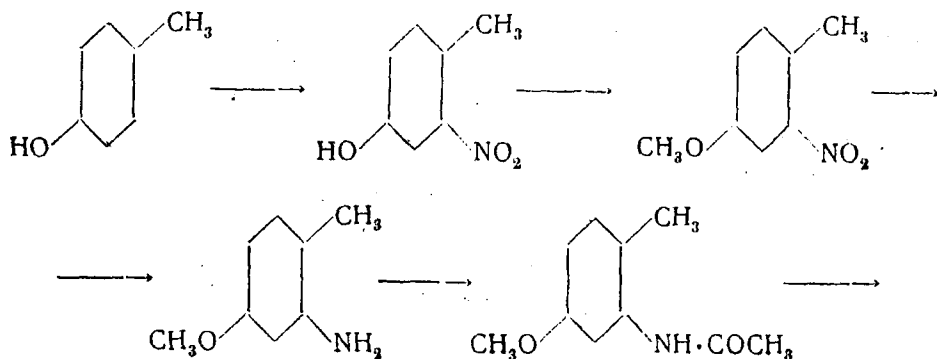
5, 5'-Диметоксииндиго и 7, 7'-диметоксииндиго получают из *м*-метоксибензальдегида, который при нитровании дает 3 изомерных мононитродеривата; из них используются:

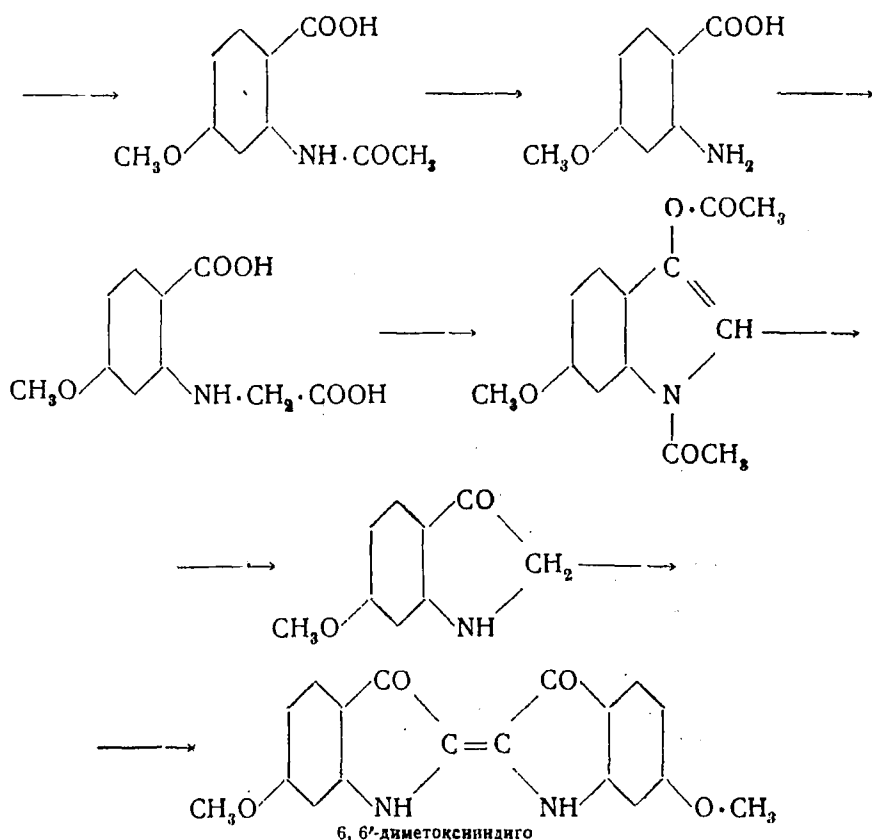


Каждое из этих соединений по способу А. Байера при конденсации с ацетоном дает соответственно метоксилированный дериват *о*-нитрофенил-лактометилкетона, который превращается под действием щелочей в



Наконец для получения 6, 6'-диметоксииндиго исходным материалом является *м*-крезол, который последовательно подвергается нитрованию, метоксилированию, восстановлению, ацетилированию, окислению и т. д. Затем по методу Гоймана полученная 4-метоксиантраниловая кислота конденсируется с монохлоруксусной кислотой в метоксилированную фенилглицин-*о*-карбоновую кислоту и т. д. по нижеследующей схеме:





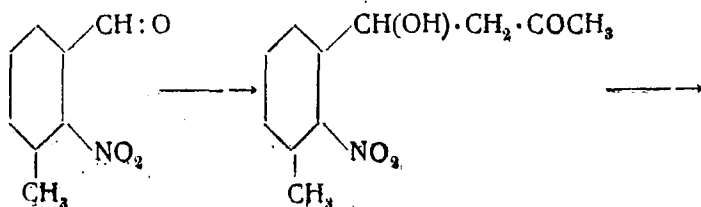
5, 5'- и 7, 7'-Диметоксиндиго, полученные синтетическим путем, как указано выше, были также получены и из соответствующих диокси-замещенных индиго синего методом метилирования по их OH-группам.

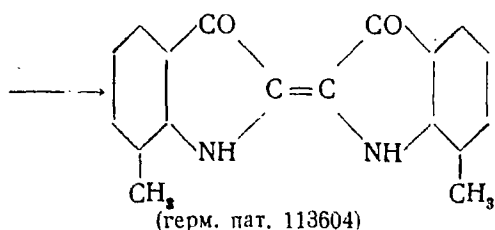
24

Гомологи индиго синего

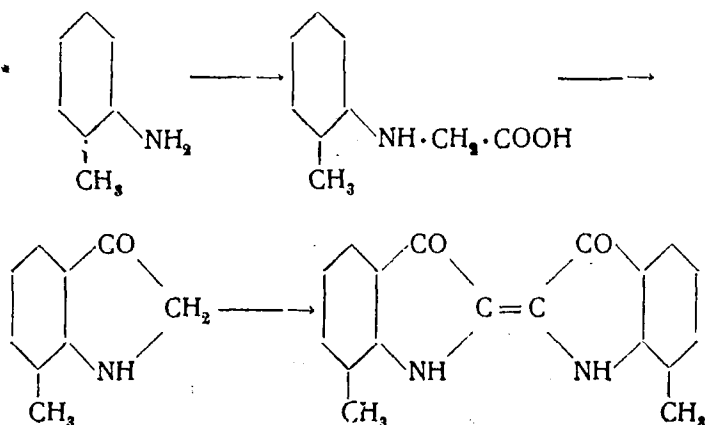
Выше (§ 10) было указано, что методом, разработанным А. Байером и Древсенем, из нитро-производных *m*-ксилола были получены два изомерных диметилиндиго.

7, 7'-Диметилиндиго, известное в продаже под названием индиго MLB/T, или индиго чистое BASF/G (прежняя марка «В») получается из 2-нитро-3-толуилальдегида с ацетоном в присутствии щелочей

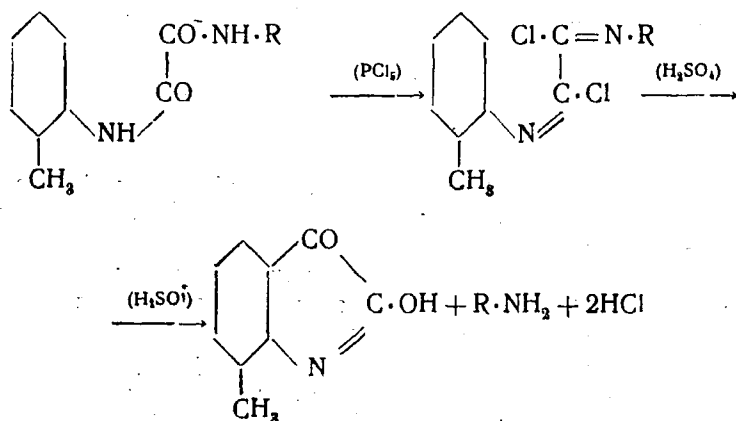




или щелочным плавлением *c*-толилглицина (из *o*-толуидина и монохлоруксусной кислоты (по герм. пат. 58276):



Это же индиго может быть получено по методу Бауэра (по герм. пат. 193633) из *o*-толуидида щавелевой кислоты



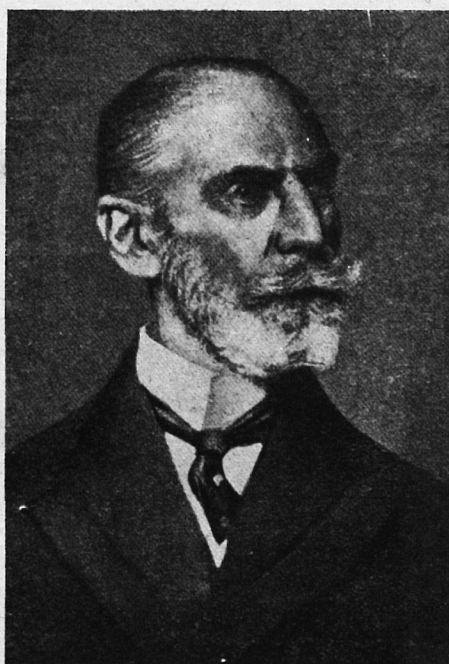
Индиго MLB/T дает в окрасках из куба желтого цвета по хлопку и шерсти более зеленоватые оттенки, чем индиго синее. Окраски отличаются большей прочностью к бучению и хлору, чем окраски индиго синим.

5,5'-Диметилиндиго или метилиндиго. R (см. выше в § 10) получено

Г. ВИХЕЛЬГАУЗ
H. Wichelhaus
(1842 — 1927)

Вихельгауз — один из основателей Немецкого химического общества, его первый секретарь, редактор «Berichte d. deutsch. chem. Ges.» (в течение 15 лет), вице-президент и наконец — президент (1916/17).

Вихельгауз — ученик Кекуле (в Генте) и Франкланда (в Лондоне). С 1867 г. — профессор Берлинского университета; преподавал техническую химию, унаследовав кафедру, технологическую коллекцию и библиотеку знаменитого Магнуса. В 1883 г. построил технологический институт при Берлинском университете.



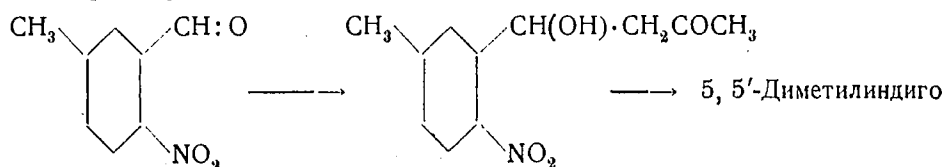
Научные работы Вихельгауза: Введение щелочного плавления сульфокислот в технику, синтез нафталин-индиго, синтезы сернистых красителей, разработка вопросов защиты открытых водных бассейнов от загрязнений сточными водами сульфит-целлюлозных фабрик и калийной индустрии.

Основал в Шарлоттенбурге Государственную испытательную станцию по рафинированию сахара.

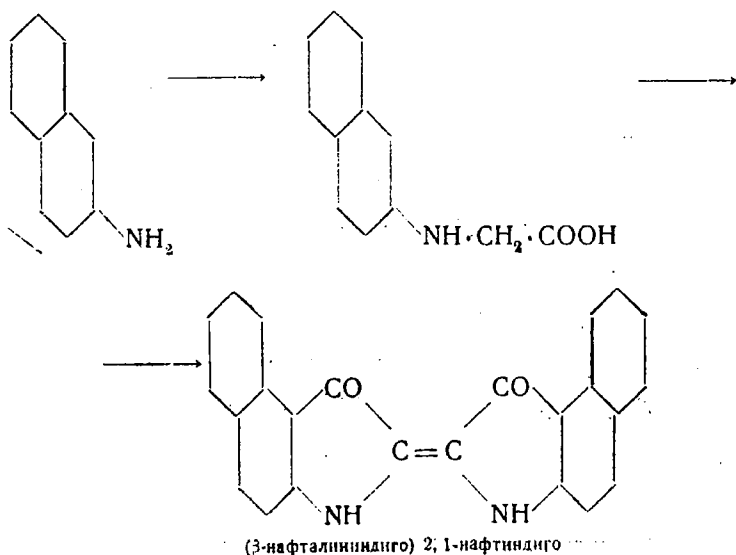
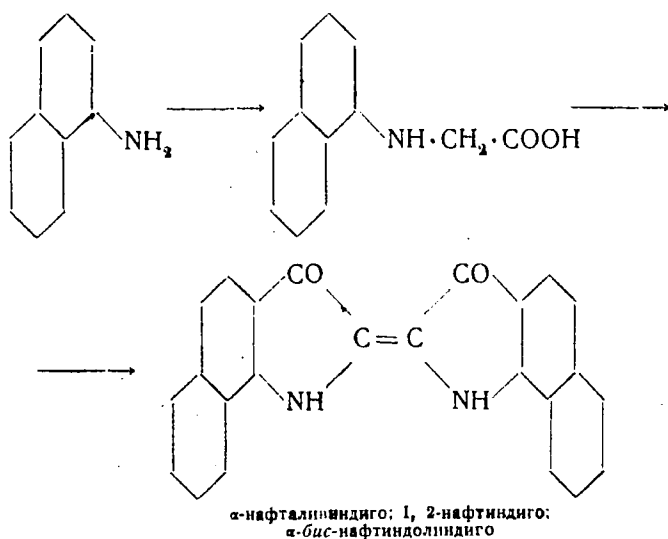
Технологические сочинения Вихельгауза:

- 1) Лекции по химической технологии.
- 2) Сульфирование, калиплавление, эфиروобразование.
- 3) Органические красители и др.

также конденсацией из 2-нитро-5-толуилальдегида с ацетоном и конц. NaOH-раствором



Из более высокомолекулярных гомологов индиго нужно назвать производные с нафталиновыми ядрами. Такого рода дериваты были синтезированы Вихельгаузом (Wichelhaus) из α - и β -нафтиламинов по обычному способу (136) (герм. пат. 193970):



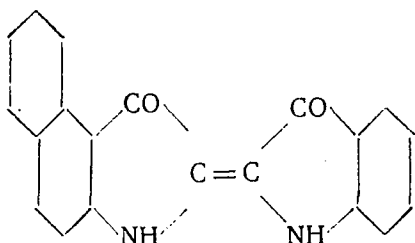
α -Нафталининдиго окрашивает бумагу и шерсть в зеленовато-синий цвет, а β -нафталининдиго дает окраски темнозеленого цвета. Оба эти производные, подобно индиго синему, дают при нагревании в вакууме окрашенные пары, первый — пары фиолетового цвета, второй — пары синего цвета.

Сульфокислоты того и другого, открытые также Вихельгаузом, не имеют технического значения.

Благотворное влияние, которое оказывает введение нескольких галоидных атомов в молекулу индиго, дало повод к галогенированию и нафталининдиго. Так бромированием β -нафталининдиго получают яркий зеленый кубовый краситель, известный под названием «циба-зеленый G», или зеленый гелиндоновый G, отличающийся хорошей прочностью к хлору.

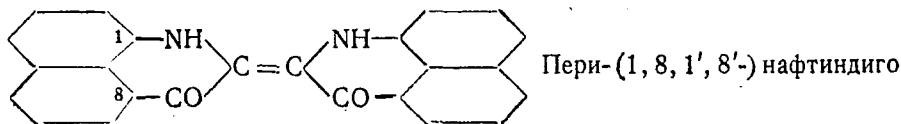
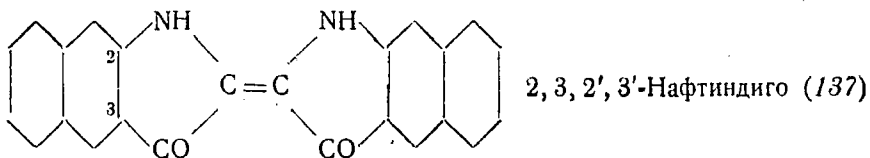
«Циба-зеленый G» получается таким образом, что легко доступный β -нафтизин (герм. пат. 153418, 193970) сначала бромруется и в форме его хлорида переводится в соответствующий бромдериват нафтиндиго. Между тем удалось и прямое бромирование β -нафтиндиго (по герм. пат. 207487) бромом в четыреххлористом углероде. Положение брома в нафталиновом ядре с точностью не установлено, но очевидно возможно получение моно-, ди- и тетрабромзамещенных. «Циба-зеленый G» представляет собою дибромдериват- β -нафталининдиго.

Герм. пат. 210828 описывает получение из хлористого нафтизина и индоксила продукта, которому надлежит придавать структурную формулу вида

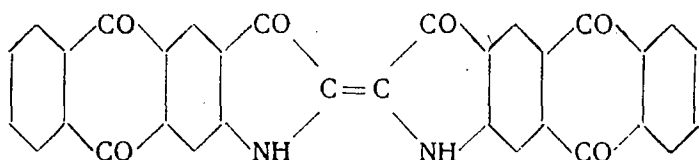


Этот индигоид также улучшается в своих свойствах бромированием и дает из куба сытые сине-зеленые окраски, отличающиеся большой прочностью.

Из четырех структурно возможных симметричных нафтиндиго кроме двух вышеуказанных недавно получены и описаны еще два:

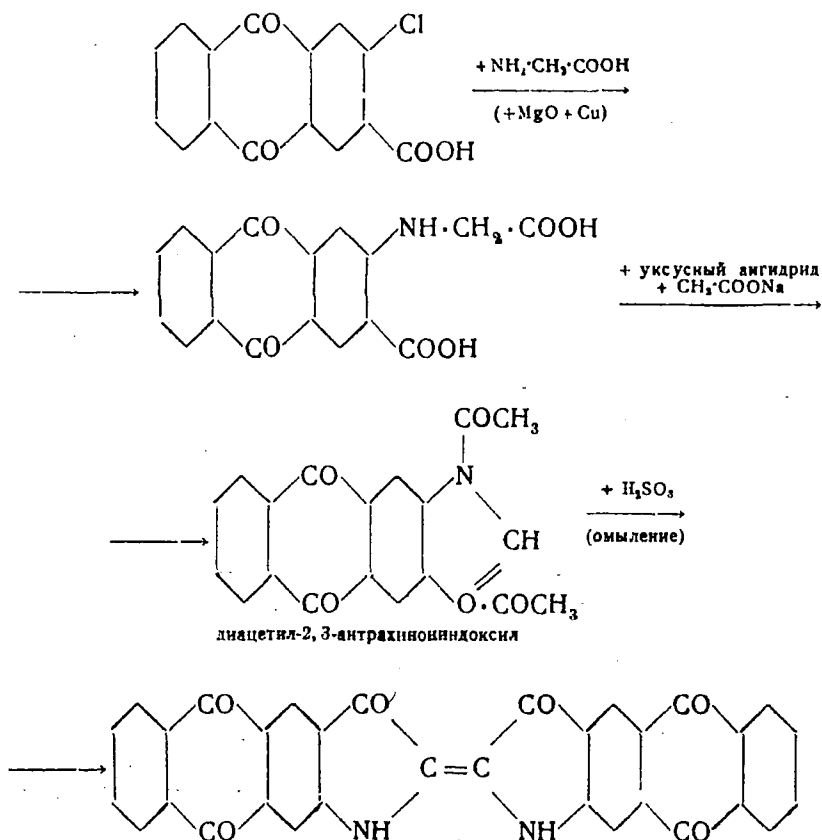


Из гомологов индиго с сложными боковыми ядрами интересным является кроме вышеупомянутых еще диантрахинониндиго



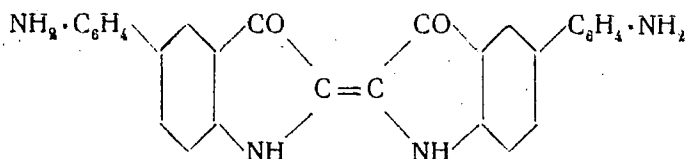
сине-зеленого цвета; не имеет технической ценности.

Стремление Р. Бона (R. Bohn) получить диантрахинониндиго в 1900 г. из β -амидоантрахинона конденсацией с монохлоруксусной кислотой и т. д. по обычному пути, как известно, привело к получению замечательного *индантрена*, название которого предполагало его сходство с индиго и происхождение от антрацена. Как было тогда же установлено, индантрен оказался не идентичным индиго синему, и таким образом получение индигоида с антрахиноновыми ядрами тогда не удалось. Получение 2, 3, 2', 3'-диантрахиноннидиго удалось Б. Майеру (B. Mayer) на Базельской фабрике [ClBa] из 2-хлор-3-карбоновой кислоты антрахинона по следующему пути:

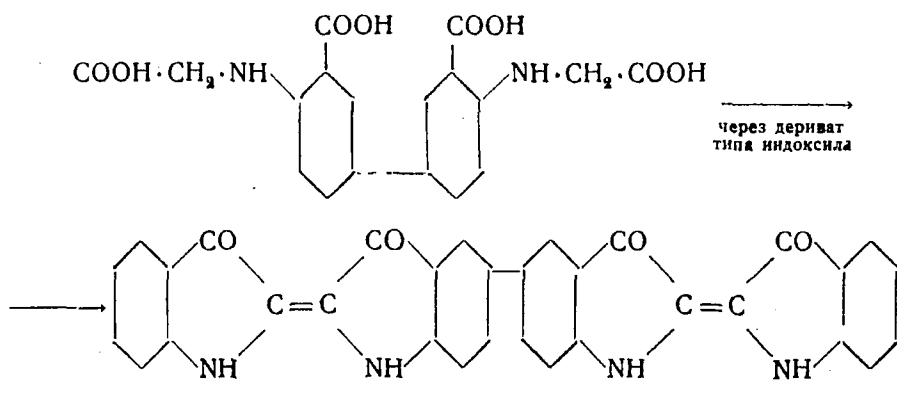


Непрочность этого очень красивого красителя должна быть вероятно объяснена очень большим числом карбоксильных групп, составляющих элементы его структуры.

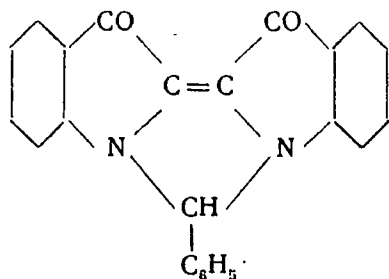
Также малоценны и изомеры последнего — 1, 2- и 2, 1-антрахинонидиг. Наконец чрезвычайно интересным является дифенил-производное индиго синего, полученное Райсертом (Reissert) из бензидина и монохлоруксусной кислоты (138) — 5-, 5'-ди-*n*-аминофенилиндиг:



Герм. пат. 168301 описывает зеленого цвета индигоидный кубовый краситель, получающийся из диглицидиантраниловой кислоты, если последнюю подвергнуть щелочному плавлению с водусвязывающими средствами. Получающийся дериват индоксила дает при окислении нерастворимый зеленый краситель, окрашивающий хлопок в интенсивный зеленый цвет:



В эту группу производных индиго синего мы запишем такое соединение, которое по первоначальному предположению могло бы рассматриваться как некоторый гомолог индиго синего. Речь идет о продукте, который был получен в 1910 г. Энги и Фрöhlichem (Engi u. Fröhlich) нагреванием индиго с хлористым бензоилом в нитробензоле в присутствии медного порошка (катализатор) и которому авторами была дана формула следующего вида (139):

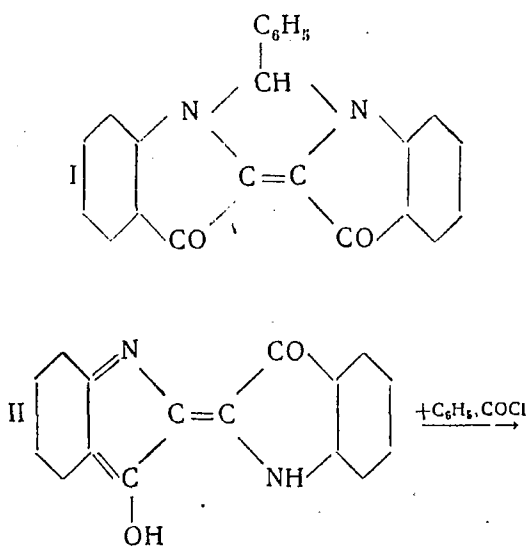


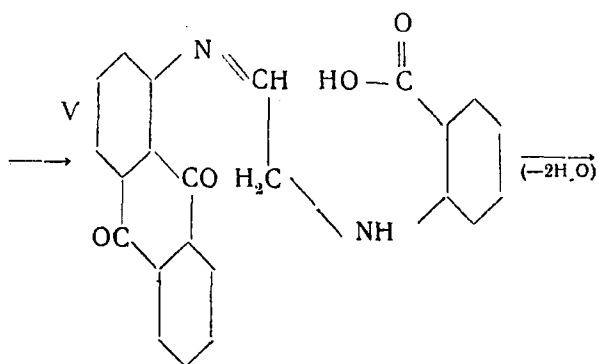
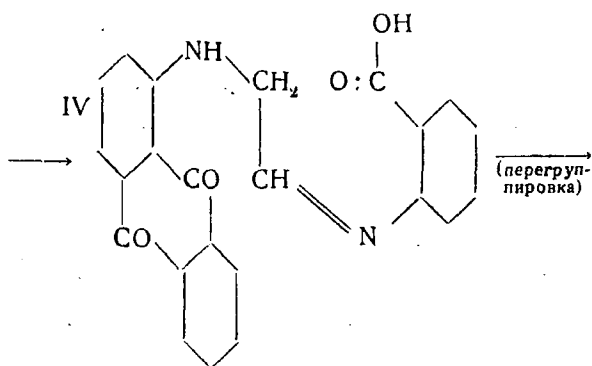
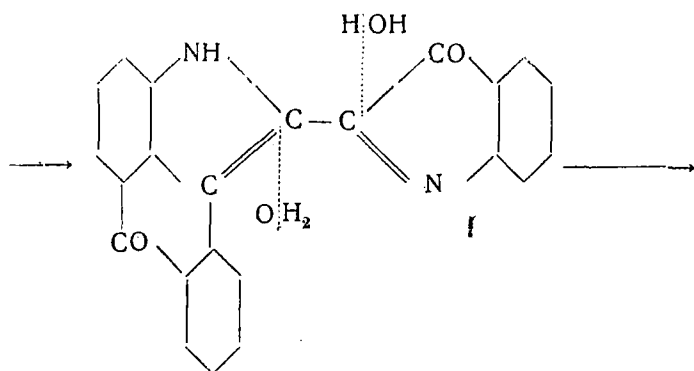
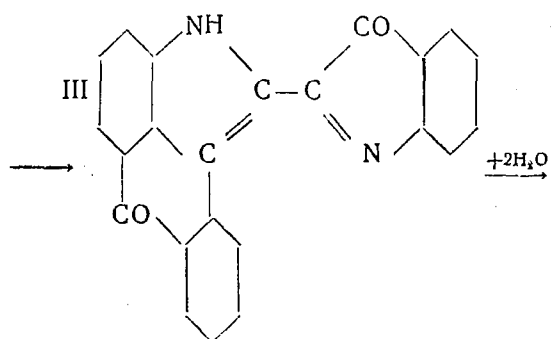
Этот яркий желтый кубовый краситель был назван «индиго желтое 3G» [CIBa]; он имеет значительную техническую ценность, так как фабрикация его обходится дешево и он может в смеси с обыкновенным индиго давать зеленые окраски по бумаге и шерсти; применяется и в ситцепечатании и в расцветках, так как вытравливается с помощью ронгалита CL.

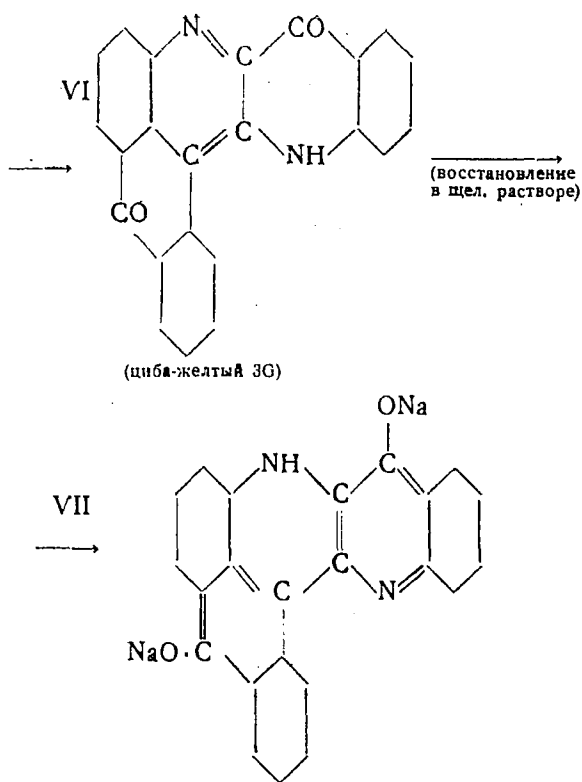
Прямым бромированием «индиго желтого 3G» был еще получен новый ценный кубовый краситель — «индиго желтое G», или «циба-желтый G» (140) (герм. пат. 246837).

Своеобразная реакция, по которой происходит образование «индиго желтого 3G», несмотря на тщательное изучение, не сразу была уяснена, хотя сразу же предполагалось, что здесь происходит образование сложной кольцевой системы, не имеющей сходства с исходным индиго синим (141). Первоначальная формула этого своеобразного красителя (I), данная Энгги, оспаривается Т. Познером и Р. Гофмейстером (142) на том основании, что, во-первых, при окислении циба-желтого 3G получается фталевая кислота, что говорит за наличие в его структуре двух С-атомов в бензольном ядре в *о*-положении друг к другу, и, во-вторых, кубовый раствор циба-желтого 3G имеет фиолетовую окраску, не свойственную индигоидным кубам. Эти факты дают право заключить, что в данном красителе нужно ожидать антрахиноновую структуру и что следовательно в циба-желтом 3G мы имеем интересный случай перегруппировки кубового индигоидного деривата в кубовый антрахиноновый.

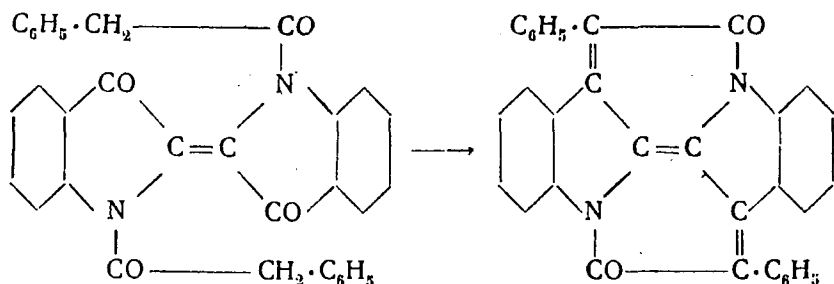
Познер и Гофмейстер рассматривают циба-желтый 3G как бензоил-лен-5', 4'-(хинолино-2', 3', 3, 2-хинолин-4), возникающий по нижеследующей схеме: индиго реагирует с хлористым бензоилом в таутомерной *о*-хиноидной форме (II), образуя сначала соединение (III); при двойном присоединении и отщеплении воды, с промежуточной перегруппировкой (IV, V), в конечном счете образуется краситель сложной антрахиноновой структуры (VI — циба-желтый 3G), дающий при восстановлении в щелочном растворе лейко-продукт, растворяющийся в «кубе» с фиолетовым цветом (VII):







Более ясными в своем строении являются замещенные индиго синего, получающиеся при обработке последнего хлористым фенилацетилом в нитробензоле. Сначала образуется ди-(N)-фенилацетилиндиго¹, а потом происходит замыкание нового кольца по следующей схеме:



Этот краситель уже не является кубовым, так как потерял способность восстанавливаться. В 7-м издании таблиц Шульца (Schultz) под № 1326 он назван «красным лаковым В» [Ciba].

Герм. пат. 310197 описывает изменение, происходящее с индиго синим при обработке его ацетальдегидом в H_2SO_4 ; сущность этих изменений остается невыясненной.

¹ В смешанных азот- и серусодержащих индигоидах (о них см. ниже) возможно одностороннее (по N) замещение фенилацетилом.

Индиго белое, индигозоли, продукты бензилирования индиго и прочие препараты

Выше, при рассмотрении физических и химических свойств индиго синего (см. § 7), мы уже отметили целый ряд разнообразных производных индиго, в которых выявляется его химическая индивидуальность. Некоторые из этих соединений имеют только теоретический интерес, другие же получили и практическое применение, например указанное там дегидроиндиго и его бисульфитное соединение, полученные Кальбом (Kalb).

Здесь мы рассмотрим только те препараты и производные индиго синего, которые получили исключительное практическое значение.

На первое место здесь конечно нужно отнести *индиго белое* [В] $C_{16}H_{10}N_2O_2Na_2$ — препарат, специально выпускаемый в продажу для удобства красильщиков и для разного назначения или в виде 20%-ного раствора, или в форме 60%-ного теста. Так например «индиго MLB куб I» — для шерсти содержит углекислый аммоний и соду; «индиго MLB куб II» для хлопчатобумажных тканей содержит соду; «индиго MLB/W» не содержит свободной щелочи и т. п.

Так, из индиго белого и щелочных солей его и конц. раствора мелассы (пат. заявл. F. 19536) получены такие препараты в тестообразной и твердой (растворимой в воде) форме; в красильной практике они обходятся несколько дороже, но зато представляют массу удобств, особенно для мелких красильщиков. Технически получение их не представляет больших затруднений; проще всего их получают подкислением куба и тому подобными способами.

Некоторое число патентов обсуждает получение препаратов, предназначенных для индигового крашения и печатания. Сюда принадлежат такие технические важные методы получения индиго для кубов в тончайшем разделении, как индиго S (герм. пат. 121450), коллоидальное индиго (Möhlau) и т. п.

В этот же ряд технически ценных препаратов, производных от индиго или индола или способных при самых простейших химических обработках превращаться в индиго, нужно отнести уже известные нам:

1) *Индофор* — индоксильная кислота, являющаяся полупродуктом в синтезе индиго по способу Гоймана (см. § 12).

2) *Индиговая соль Т* — бисульфитное соединение *о*-нитрофениллактометилкетона, являющегося полупродуктом в синтезе индиго из *о*-нитробензальдегида и ацетона по способу А. Байера и Дреусена (см. § 10).

3) *о*-Нитрофенилпропионовая кислота, выпускавшаяся ранее [В] — фабрикой для печатания индиговых узоров на хлопчатобумажных тканях с глюкозой или ксантогеновокислым натрием под кратким названием «пропиоловой кислоты» (см. § 10).

4) Дегидроиндигобисульфит (см. § 22), который также при нанесении на ткань и последующей обработке разбавленными кислотами или щелочами выделяет на волокне индиго.

Для облегчения в технике крашения операций восстановления, особенно при получении так называемых «бродильных» кубов, что еще имеет широкое распространение на Востоке, получено индиго в форме препарата высокой степени дисперсности.

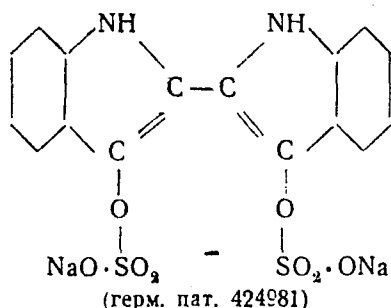
Такое коллоидное раздробление индиго достигается или разложением водой дисульфата индиго синего, полученного обработкой его конц. серной

кислотой, или же добавлением в растворы индоксилового плава перед его окислением воздухом различных веществ с эмульгирующей способностью (герм. пат. 253509, 354946, 357087, 357680, 356411).

Ширмахер нашел замечательные продукты конденсации индиго с ацетоном под влиянием натронного щелока; при нагревании этих растворимых в щелоках соединений выделяется индиго с высокой степенью дисперсности, чем объясняется их чрезвычайно легкая окубляемость (герм. пат. 438841).

Но самым значительным достижением в этой области является получение сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей; честь открытия этих препаратов принадлежит бывшим работникам русских мануфактур М. Бадеру, К. Зундеру и К. Воше (143).

Такого рода препараты, известные под названием *индигозоль*, являются кислыми эфирами серной кислоты и получаютс^я обработкой лейкоиндиго (и всевозможных иных лейко-кубовых красителей) в пиридине, диметиланилине, анилине и т. п. хлорсульфоновой кислотой или также дымящей серной кислотой. От индиго синего получен индигозоль O [DH] следующего вида:

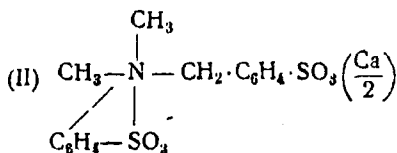
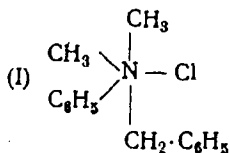


Среди многих такого рода препаратов назовем еще индигозоль O4B от тетраброминдиго. Индигозоли нашли себе широкое применение в красильно-печатном деле, особенно для печатания по хлопчатобумажным тканям. Такие окислительные средства, как бихромат, нитрит натрия, хлорное железо, гипохлорит, превращают индигозоль в индиго; воздух на щелочные или нейтральные растворы индигозоля не действует.

К этому же типу соединений относятся: бисульфитные соединения, получающиеся из ацетилиндиго (герм. пат. 445566). Упоминается обработка кубовых красителей (тиоиндиго и др.) бромистым этилпиридином; получающиеся продукты пригодны для крашения и печатания без перевода в куб.

Индигозоли составляют ценное дополнение к лейкотропам, которые допускают вытравку индиго помощью щелочей. Лейкотропы BASF (алкилбензил-аммониевые соединения¹ образуют с индиго растворимые или нерастворимые

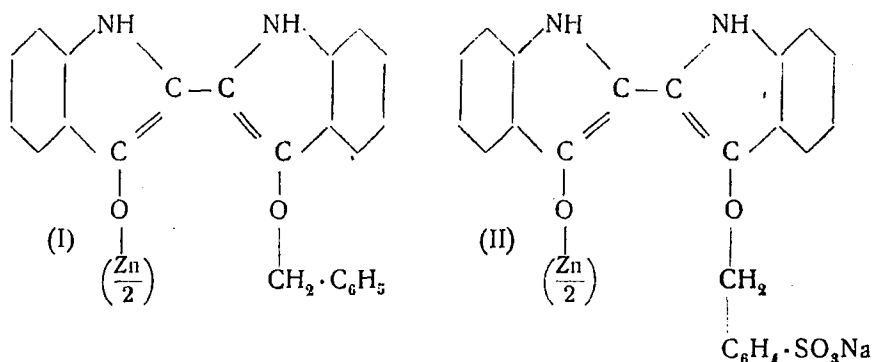
¹ Лейкотропами называются четырехзамещенные производные хлористого аммония, в которых заместителями являются алкилы (метилы), арил (фенил) и алфил (бензил). Простейшим будет хлористый диметилфенилбензиламмоний, известный в продаже под названием *лейкотропа* O (I); кальциевая соль дисульфокислоты лейкотропа O называется *лейкотропом* W (II):



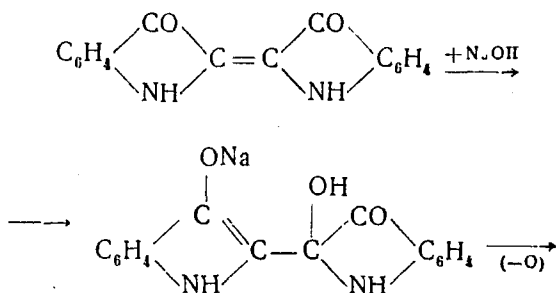
желтые соединения, а потому применяются или для вытравок бели или для расцветок по индиговому фону.

Растворимые и нерастворимые продукты бензилирования, образующиеся из лейкоиндиго при восстановлении на ткани с так называемыми лейко-тропами W и O, обычно вводимыми в вытравные составы для бели и расцветок, получают еще более широкое применение в расцветках кубовыми красителями по кубовому же гладкому фону (144).

Соединения, о которых здесь идет речь, образуются при восстановлении ронгалитом с окисью цинка и лейкотропами O или W с участием антрахинона (I—нерастворимый и II—растворимый):

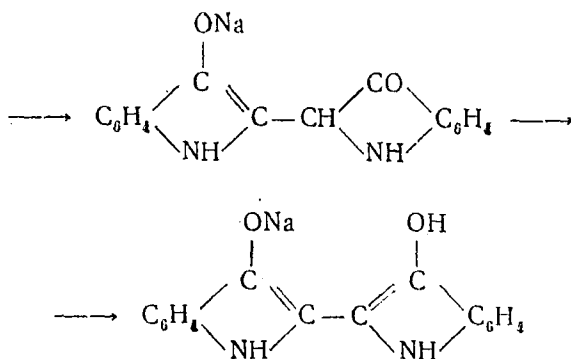


Лейкосоединение индиго синего, его формы и образование, а также свойства, необходимые для построения теории кубового крашения и пр., различными исследователями трактуются различно. Так например Бинц (A. Binz) (145) рассматривает образование лейкоиндиго в щелочной среде как процесс присоединения NaOH к хромофорной группе и отнятие O в дальнейшем соответствующим восстановителем:



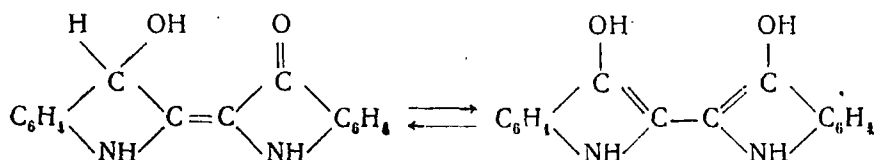
первый дает с лейкоиндиго нерастворимый продукт оранжевого цвета (отсюда и в названии буква «O»); второй дает соединение растворимое и, следовательно, смы-ваемое, а потому при вытравке по кубовому фону дает бель (отсюда в названии буква W от слова weiss, нем. — белый).

Лейкотроп O готовится из диметиланилина и хлористого бензила продолжительным нагреванием до 60—70°; из затвердевшей кристаллической массы извлекают избыток диметиланилина эфиром. Лейкотроп W получается из предыдущего сульфированием олеумом в подходящих условиях и переводением в кальциевую соль в виде бесцветных кристаллов, не растворимых в спирте (в отличие от лейкотропа O, раство-римого в спирте) и кристаллизующегося из смеси спирта с эфиром.



Кислые соли, образующиеся при присоединении щелочей, как это указано в этих формулах, дают наиболее легко растворимые соли белого индиго; нейтральная соль трудно растворима.

М. М. Чиликин рассматривает лейкоиндиго в виде двух кето- и энольной форм (146):

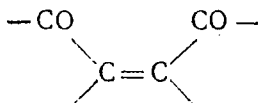


Р. Галлер на основании своих исследований рассматривает куб как дисперсную систему; коллоидный характер куба подтверждается диализом и ультрамикроскопом (147). Коллоидо-химическая природа куба является существенной для крашения, поэтому естественно, что характеристика куба, т. е. те или иные физико-химические показатели его имеют значение и теоретическое и практическое.

В. И. Минаев и П. В. Морыганов, изучая коллоидо-химическое состояние куба и влияние его на скорость, полноту и прочность окрашивания, т. е. изучая главнейшие факторы «истинного крашения» — процесса, равнозначного необратимой адсорбции, нашли, что в некоторых пределах вариации степени дисперсности доминирующее значение имеет фактор устойчивости; а именно — наилучшие результаты дает куб с минимальной устойчивостью лейкосоединения, куб на границе «порога коагуляции». Известно, что едкий натр, вообще говоря, необходимый для приготовления лейкоиндиго и его растворения, сильно повышает стабильность куба, а потому введение в куб перед крашением слабого нейтрализатора, понижающего содержание свободной едкой щелочи (например введение бикарбоната натрия), обеспечивает оптимум адсорбции лейкоиндиго хлопчатобумажным волокном (148). Таким образом в гидросульфитных кубах с надлежащими добавками бикарбоната натрия мы имеем кубовый раствор красителя с максимальной степенью дисперсности и минимумом устойчивости. Новый способ приготовления куба обещает пути для коренной реконструкции кубового крашения и особенно делает его пригодным для крашения шерсти (по причине его слабой щелочности).

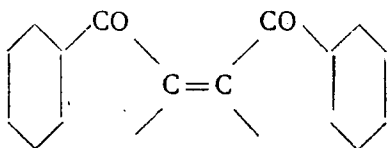
О формулах индиго синего

Химические и красящие свойства индиго синего, как и для всякого красящего вещества, должны быть отражены в его химической (структурной) формуле. Вопрос о хромофорной группировке считается выясненным; за хромофор в индиго принимается



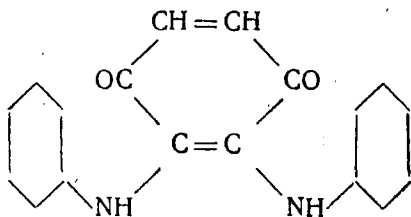
такая атомная группировка, которая напоминает по своему содержанию $\frac{3}{4}$ хиноидной.

Вопрос об ауксохроме считается многими авторами спорным и подвергался дискуссии. NH-группа, рассматриваемая как остаток амидной (замещенной) группы, играет в структуре индиго своеобразную роль, отличающую ее от обычной ауксохромной группы. На самом деле, отбросив мысленно NH-группу как ауксохромную, мы не можем выделить того, что обычно принято называть «хромогеном»: такая незавершенная группировка



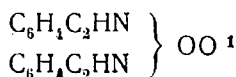
не является «хромогеном», хотя и составляет значительную часть всего комплекса.

Некоторый свет на структуру индиго синего и на взаимоотношения в ней отдельных элементов бросает аналогия между индиго и *о*-дианилидобензохиноном:

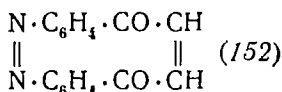


Существенное значение в природе индигоидных красящих веществ по новейшим взглядам имеет псевдоиндиго или арилидо-*п*-хиноидный характер, свойственный вообще кубовым красителям. В качестве примера, подтверждающего это положение, может быть приведен Желтый гелидоновый CG, получающийся при нагревании продукта конденсации из 1 мол. бензохинона и 2 мол. *п*-хлоранилина с Na_2S (149).

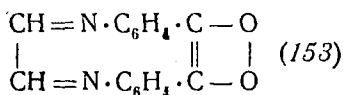
Вопрос о формуле индиго синего имеет свою историю. Многие авторы, по мере того как изучались химические свойства индиго синего и различные синтетические взаимоотношения между различными его производными, стремились дать его составу то или иное выражение. Так например в самой первой формуле А. Байера (1868 г.) уже ясно отражены отдельные элементы структуры индиго синего (150)



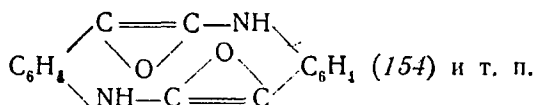
Эммерлинг и Энглер приписывали индиго синему структуру:



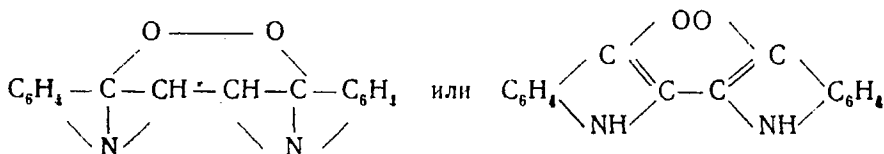
Соммаруга:



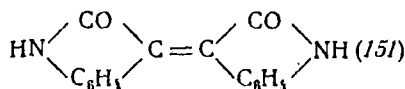
Н. Н. Любавин:



В 1882 г. А. Байер на основании своего синтеза индиго синего, выполненного им из *o*-нитрофенилпропиоловой кислоты через *диизатоген* (см. § 10), пришел к заключению, что бензольные ядра в молекуле индиго связаны неразрывной цепью из четырех С-атомов. На основании этого А. Байер предложил сначала следующую формулу для индиго (155):

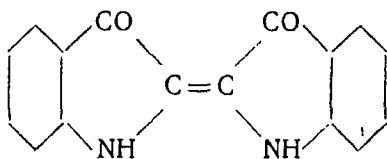


¹ Штрекер (Strecker) в том же 1868 г. предложил для индиго синего формулу



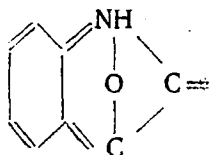
которая по современным представлениям отвечает изоиндиго, т. е. является изомером индиготина (см. ниже — псевдоиндиготин и также § 27).

и наконец в 1883 г. вывел окончательно формулу, которая является общепринятой и в настоящее время (156):

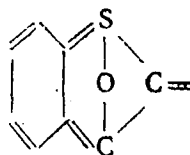


Однако замечательные свойства индиго синего и в частности его глубокая окраска, нерастворимость в обычных растворителях и большая устойчивость, трудности алкилирования и ацилирования в NH-группе, мономолекулярность и в парах и в растворе, отсутствие стереоизомеров и т. п. заставляют исследователей обосновывать новые структурные формулы, которые комплексно отражали бы все указанные свойства, так как общепринятая формула, данная А. Байером, не является в этом смысле вполне удовлетворительной. Во всех новых структурных формулах индиго синего общей чертой является предположение о существовании внутримолекулярных связей между карбонильными и имидными группами.

М. Клас (157) указывает, что в молекуле истинных индигоидов помимо хромогенной $C=C$ -группы должны находиться особые хромофоры, имеющие хиноидные связи и возникающие с участием ауксохромных групп, причем электроположительные NH-группы насыщаются *о*-стоящими электроотрицательными СО-группами, образуя своего рода внутреннюю аммонийную соль (см. ниже формулу I). В тех случаях, когда в молекуле существуют препятствия для образования внутренней аммонийной соли, например когда индиго ацетиленоано в своей NH-группе, тогда оно теряет характер красящего вещества; наоборот, электроположительные группы в этом случае содействуют внутреннему солеобразованию; так например N-метилиндиго обладает сильным красочным характером. Автор формулирует свои взгляды на индиговый хромофор положением, что красящие свойства в индигоидах возникают лишь в том случае, если ауксохромы модифицируют хотя бы одно бензольное ядро, вызывая в нем хиноидную десмотрпию: хромофоры индигоидов следовательно находятся в одном или в обоих хиноидных бензольных ядрах. Образование хромофора может происходить не только за счет NH-групп (ауксохромы), но и другие ауксохромы, поскольку они электроположительны, могут образовать мостик с СО-группой, например:



синий (аммонийная соль)

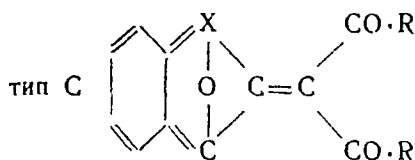
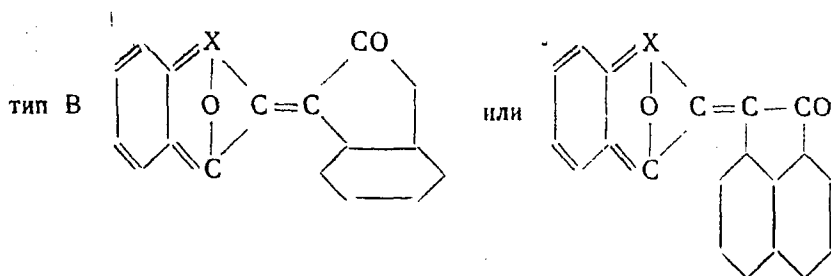
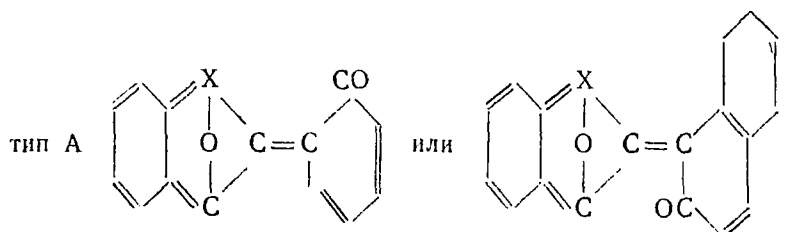


красный (сульфониевая соль)

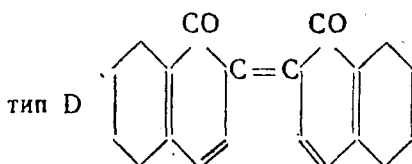
Везде, где не может иметь места такое образование мостика, возникают лишь соединения окрашенные, т. е. обладающие собственным цветом от наличия в них $C=C$ -групп; они не будут красящими веществами даже в присутствии ауксохромных групп, доказательством этому могут служить

окрашенный оксиндиго из кетокумарана (158), карбиндиго из окснизокарбостирила (159), псевдоиндиготин¹, индениго из дикетогидриндена (161). Клаас дает следующую классификацию.

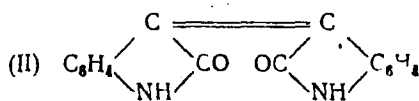
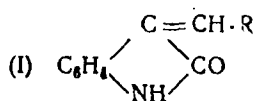
I. Истинные индигоиды



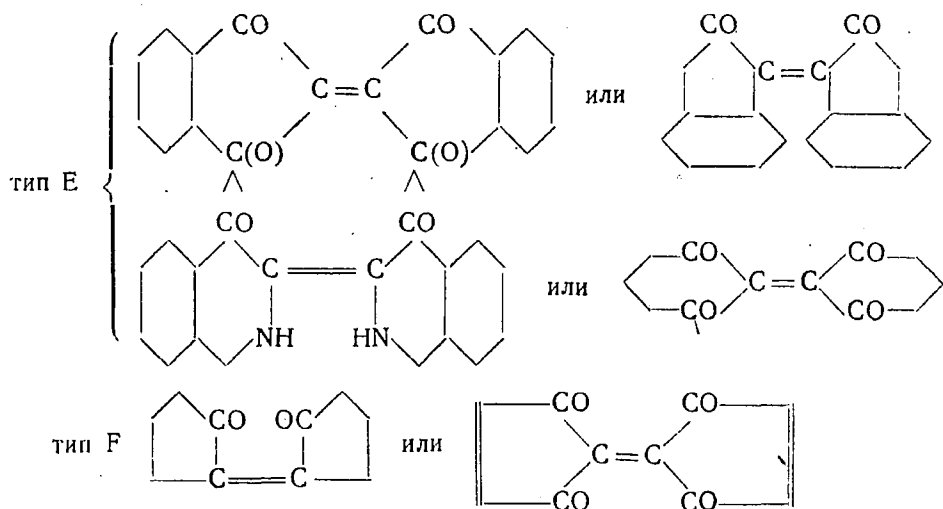
II. Псевдоиндигоиды:



¹ А. Wahl и Р. Bagard (160) описали получение изомера индиго. Оксиндол конденсируется с ароматическими альдегидами в кристаллические окрашенные соединения, являющиеся изоиндогенидами конституции (I). При нагревании оксиндола с изатрином в уксусной кислоте с прибавкой небольшого количества соляной кислоты на водяной бане в течение 2—3 час. возникает изоиндогенид изатрина (3, 3'-бис-индол-индиго (II) в виде красно-коричневых нгл:

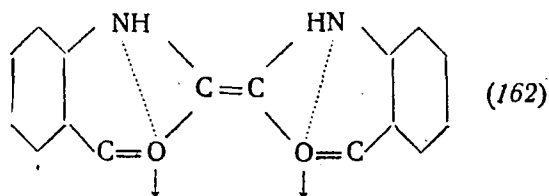


Этот псевдоиндиготин не растворяется в щелочном гидросульфитном растворе; цинковой пылью в уксуснокислых растворах обесцвечивается.

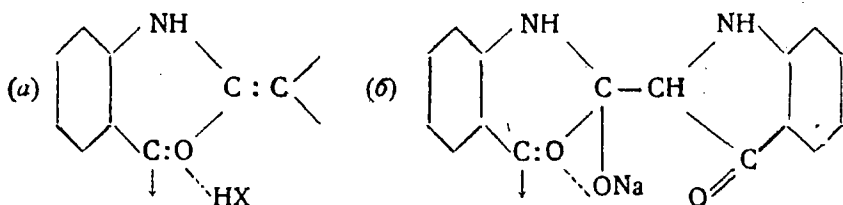


Все истинные индигоиды — красящие вещества; их красящие свойства основаны на хиноидной структуре в индогеновой группе; примером является индиго синее. Истинные индигоиды образуются сочетанием индогеновых ядер — индоксила, изатина, окситионафтенхинона — с оксibenзолами, оксинафталинами или *o*-хинонами.

Лифшиц и Лурье (I. Lifschitz u. H. Lourie) признают за формулой Клааса преимущество в том, что в ней впервые ясно выражено значение взаимоотношений между NH- и CO-группами (или соответственно между S- и CO- в тиюиндиго); обе группы действительно необходимы для образования индигового хромофора. Но на основании своих спектроскопических исследований авторы находят, что характерное для индиго синего поглощение не объясняется формулой Клааса. Для индиго синего необходимо допустить существование побочных валентностей карбонильного кислорода для образования одноатомного хромофора по следующей схеме:

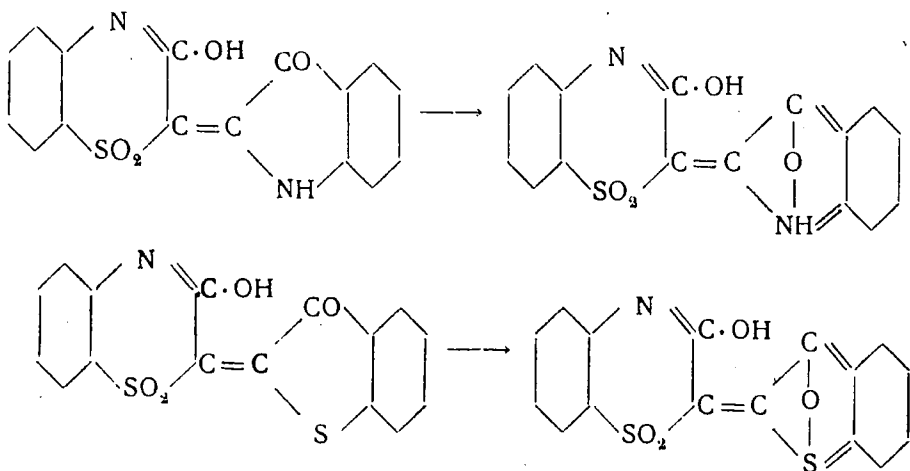


Индиговые красители поэтому нужно рассматривать аналогично аминокинонам как «интрамолекулярные галохромные» вещества. Спектры индиго синего в H_2SO_4 авторы объясняют галохромией по формуле (а); зеленые щелочные соли индиго синего (и соответственно тиюиндиго) — по формуле (б):

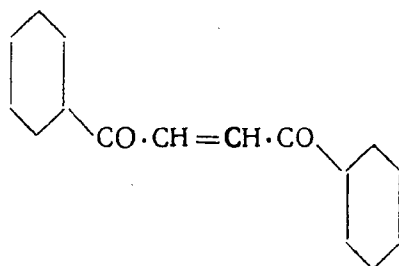


В Герцог (W. Herzog), наоборот, подтверждает точку зрения Клааса относительно его новой трактовки индигового хромофора.

Автор получил сочетанием сульфазона с α -изатинанилидом и соответственно с тионафтенхинонанилидом глубокоокрашенные соединения, легко дающие кубовые растворы. При отсутствии в полученных соединениях типичного $\text{OC}=\text{C}=\text{C}=\text{CO}$ хромофора их красящие свойства нужно отнести за счет их хиноидной конституции (163):

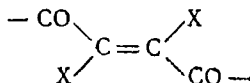


В. Маделунг (164) для объяснения низкой цветности индиго и его большой устойчивости предлагает принять формулу (II), в которой предполагается связь между CO - и NH -группами, принадлежащими к разным ядрам молекулы, чем вызывается образование в молекуле индиго новых пятичленных гетероциклов. В формуле Маделунга сохраняется, как и в (I) формуле Клааса, *o*-хиноидное строение в бензольных ядрах, что должно отвечать глубокой цветности индиго; вместе с тем по формуле Маделунга индиго нужно рассматривать как производное *trans*-формы дибензоилэтилена:



что должно объяснять свойства устойчивости его молекулы ¹.

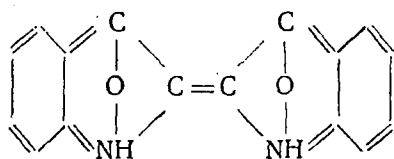
¹ Эту же точку зрения высказал и А. v. Weinberg (165). Предполагая, что индиго, вероятно, происходит от окрашенного (в желтый цвет) фумароидного дибензоилэтилена, а не от бесцветного (и к тому же в малых количествах образующегося) малеиноидного изомера, он предлагает писать и формулу индиго, соответственно диагонально



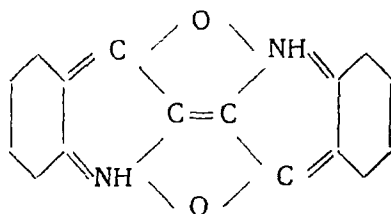
Т. М. Лоури (166) предлагает формулу (III), к принятию которой склонился Р. Шолль еще в 1920 г., в которой Н-атомы координационно связаны с О-атомами кето-групп. Эта формула вытекает из *cis-trans*-изомерии, как и предыдущая формула Маделунга, долженствуя пояснить отсутствие стереоизомеров у индиго синего.

Г. Кинг однако оспаривает эту формулу, так как она не поясняет реакций индиго.

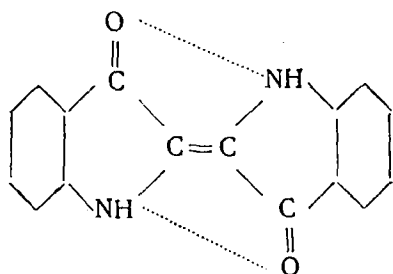
Т. Познер (167) рассматривает индиго, как интрамолекулярный хингидрон (см. формулу IV):



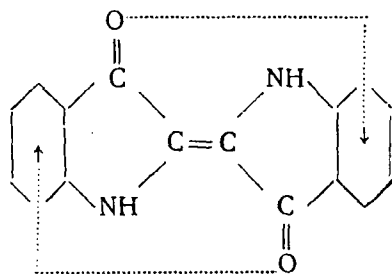
I (Клаас)



II (Маделунг)



III (Лоури)



IV (Познер)

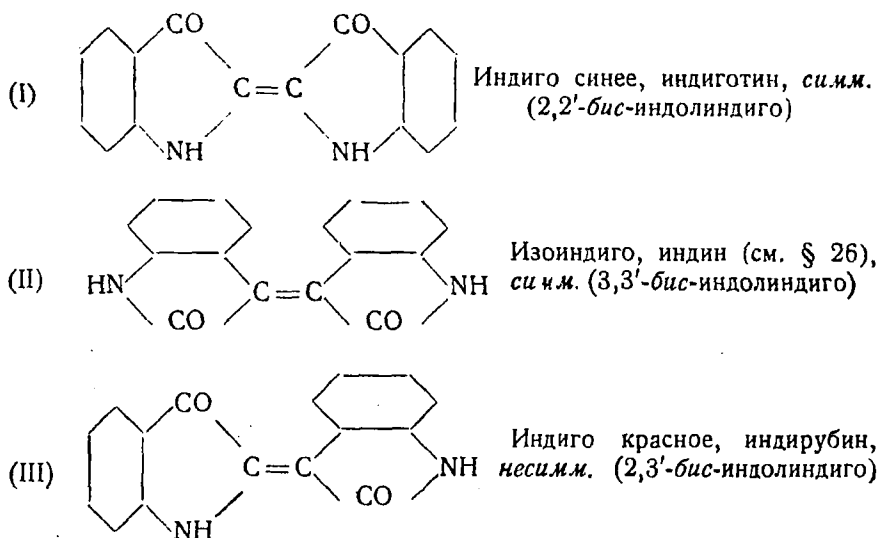
ИНДИГОИДЫ

27

Изомеры и аналоги индиго

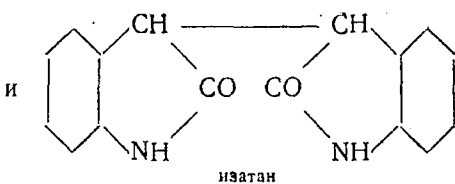
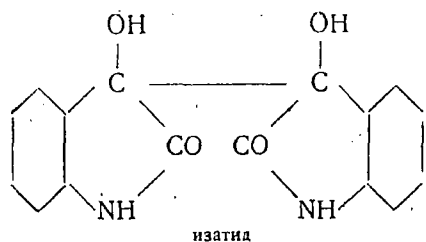
Выше мы видели, что индиго синее, химии и синтезу которого посвящена вторая глава настоящей книги, был единственным кубовым красителем только до тех пор, пока не началось изучение его состава, свойств, продуктов распада и т. п. В семейство индиго синего вошли его *гомологи* и различные замещенные, нашедшие практическое применение.

Было также показано, что для индиго синего возможны два изомера (II-изоиндиго и III-индирубин):



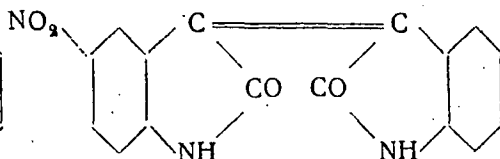
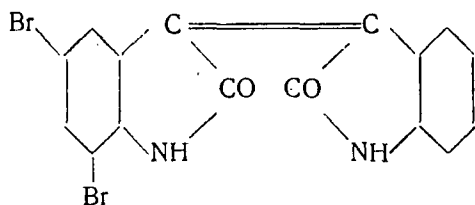
К числу дезокси-производных индирубина, как мы видели, относится красный индоксилловый (см. § 18); о некоторых новых производных индирубина будет сказано ниже (см. § 29).

Что касается индина, то этот изомер индиго синего был описан еще в 1841 г. Лораном (Laurent) (168). В 1866 г. индин был получен Кнопом (Кпор) дегидратацией диоксиндола (169). Позднее Лефевр (Lefevre) из промежуточных продуктов этого ряда описывает соединения (170);



Изоиндиго (или псевдоиндиготин) плавится при температуре выше 350° и возгоняется в виде желтых паров. Как индигоид практической ценности не представляет. При нагревании с конц. H_2SO_4 сульфруется; натриевая соль его дисульфокислоты кристаллизуется в виде коричневых листочков с 2 мол. кристаллизационной воды.

Описаны 5-бромо- и 5,7-дибромо-замещенные производные индина, а также 5-нитроизоиндиго:

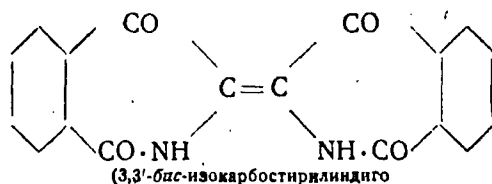


И наконец из гомологов изоиндиго получен 5-метил-замещенный продукт.

Все эти производные псевдоиндиготина представляют собой кристаллические соединения, весьма сходные по своим свойствам с маточным веществом.

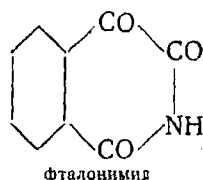
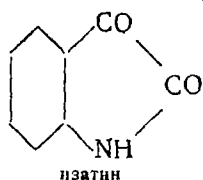
Исключительное положение индиго синего среди многих других красящих веществ, своеобразные и ценные свойства его, а также и его дериватов возбуждали понятный и естественный интерес к синтезу новых соединений с аналогичной атомной группировкой. Сюда относятся уже сравнительно давно известные, хотя и не получившие практического значения, такие индигоиды, как например *индениго* (2,2'-бис-инденониндиго), *оксиндиго* (2,2'-бис-кумаранониндиго), *карбиндиго* (изохинолониндиго) и наконец практически весьма ценное — *тиоиндиго* (2,2'-бис-тионафтениндиго) и мн. др.

Так называемому «карбиндиго», красного цвета с голубой фосфоресценцией, красящему веществу, полученному Габриэлем и Кольманом (Gabriel u. Colman) (171) окислением оксизокарбостирила помощью хлорного железа приписывается следующая формула:



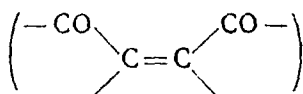
Это оригинальное и интенсивно окрашенное соединение, отличающееся от индиго синего новой CO-группой, включенной в каждое N-содержащее

кольцо, при восстановлении дает подобно белому индиго соответствующее лейкопроизводное, которое окисляется в фталонимид (аналог изатина):



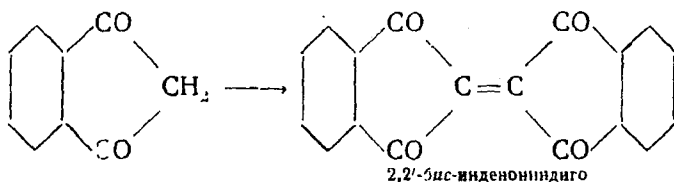
Неправильное название «карбиндиго» было предложено заменить названием «изохинолониндиго».

Казалось возможным получить такие структурные окрашенные аналоги индиго, в которых NH-группа была бы заменена другими атомами или атомными группами, подобно предыдущему. Возможность существования таких циклических систем, которые симметрично или несимметрично были бы связаны в единое целое характерным индиговым хромофором



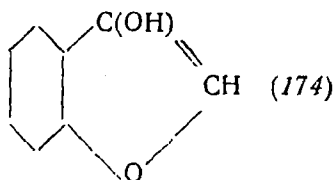
отнодью не представлялась невероятной. Циклические системы могут быть самыми разнообразными, например гомо- или гетероциклическими, содержащими кислород, серу, азот и углерод, могут быть 5-членными или 6-членными и т. п. Разнообразие может быть еще увеличено, если эти системы будут замещенными или сложно конденсированными. Число теоретически возможных индигоидных красителей таким образом казалось безграничным.

Еще в 1897 г. В. Кауфман (V. Kaufmann) окислением 1,3-дикетогидриндена помощью персульфата калия (172)

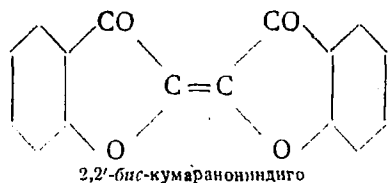


получил красное красящее вещество, которое он назвал «индениго», полагая, что оно подобно по строению индиго синему, но которое по мнению Габриэля нужно рассматривать, как диоксинафтаценхинон (173).

Фридлендер и Нейдорфер нашли в так называемом кетокумаре

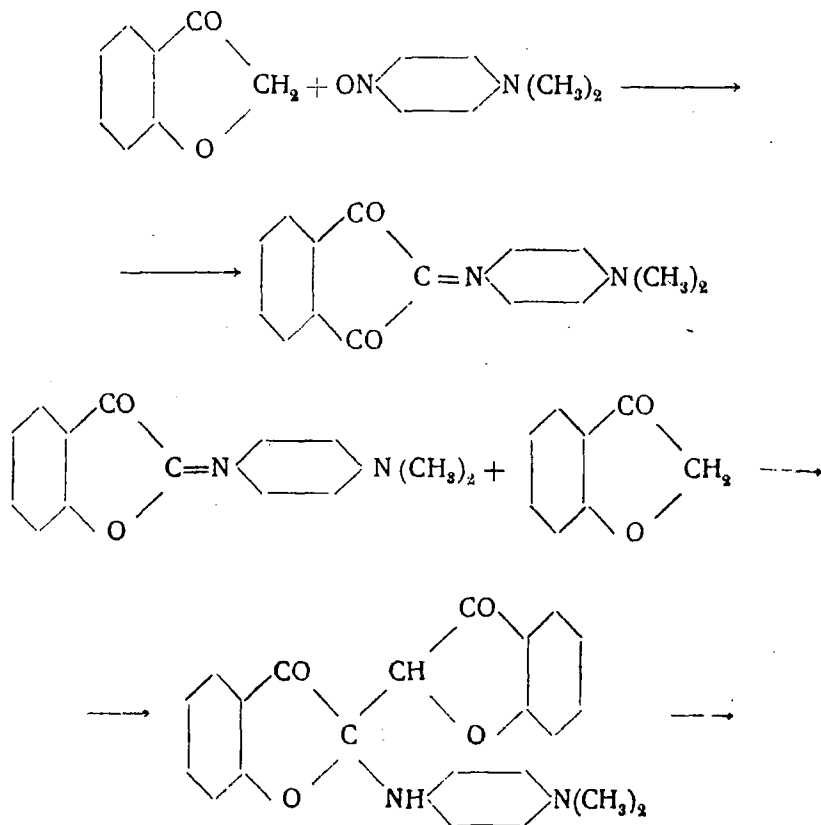


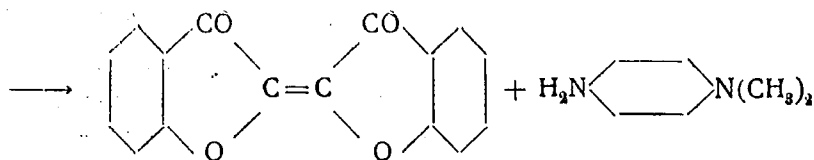
соединение, которое по его структуре и свойствам обнаруживает большое сходство с индоксилем. Это сходство обнаруживается даже и в том, что кетокумаран (или кумаранон) с щелочными окислителями конденсируется в красное красящее вещество, представляющее по всей вероятности кислородсодержащий, но свободный от азота аналог индиго (оксиндиго)



Дальнейшее исследование этого соединения и его продуктов замещения показало, что оно в смысле постоянства стоит гораздо ниже индиго синего.

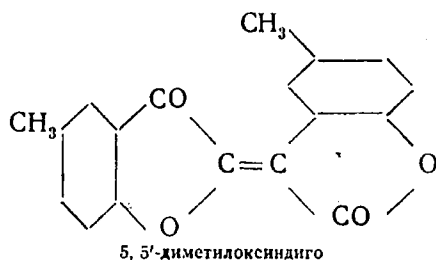
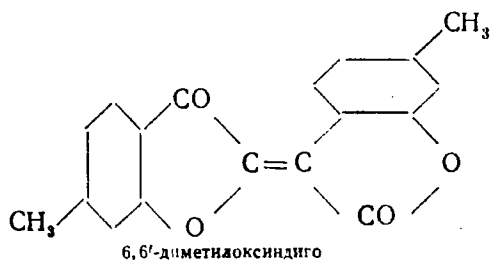
Фрис и Хассельбах (Fries и. Hasselbach) (175) получили оксиндиго другим весьма остроумным способом; из кумаранона с *p*-нитрозодиметиланилином легко получается сначала ангидросоединение (I), которое со второй молекулой кумаранона дает продукт присоединения (II); при гидролизе посредством обработки HCl -кислотой получается оксиндиго и диметил-*p*-фенилендиамин. Указанные превращения протекают по следующей схеме:





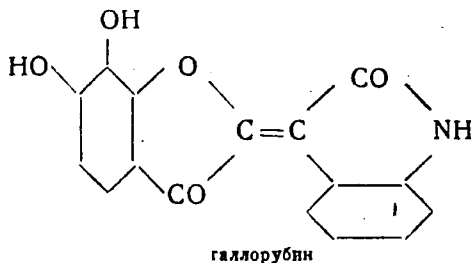
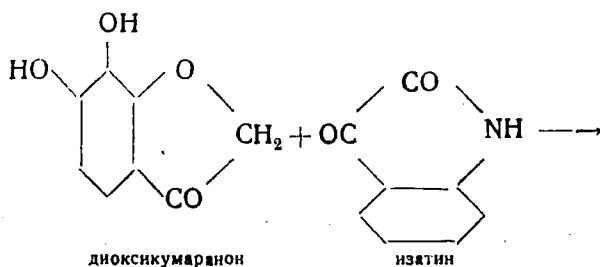
Оксиндиго кристаллизуется из ксилола в яркожелтых кристаллах, плавящихся при 272° и возгоняющихся в виде желтых паров. Оксиндиго неустойчиво по отношению к щелочам.

Несимметричное оксиндиго (2,3'-бис-кумаранониндиго) описано только в виде его диметилзамещенных (176)



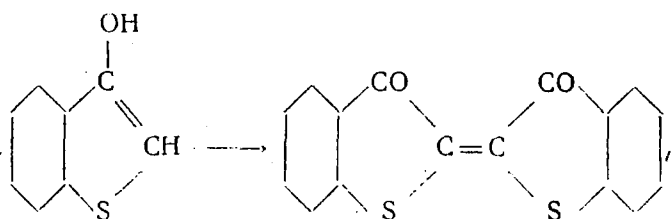
Получены также 5,6'- и 5',6-диметилоксиндиго из соответствующих кумаранонов и оксизатинов.

В этот же ряд для иллюстрации возможного разнообразия в конденсациях индигоидов можно поставить несимметричный и неоднородный *галлобин* (177), конденсирующийся из изатина и диоксикумаранона:



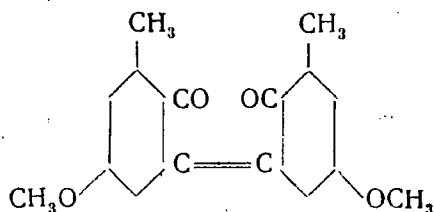
В 1906 г. Фридлендер, побуждаемый большим и неизменно возрастающим в то время значением сернистых красителей, выработал способ

получения серусодержащего аналога кумарона — 3-окси-(1)-тионафтена



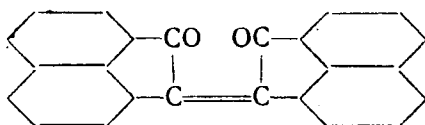
который при окислении дает так называемое *тиоиндиго*; это один из замечательнейших индигоидов, аналог индиго синего, о синтезе которого у нас будет речь впереди (см. § 30).

Самым простым типом индигоида нужно признать *бис-бензоиндиго*, некое производное которого было получено Нейцким (Neitzki) еще в 1882 г. (178) окислением метилового эфира толугидрохинона; это будет 3, 3'-диметил-5, 5'-диметокси-1,1'-*бис-бензоиндиго*



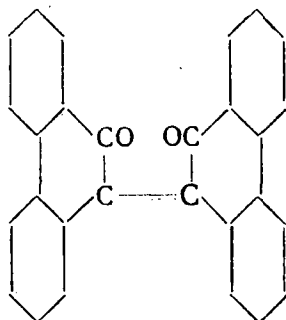
желтовато-красного цвета вещество, внешне сходное с ализарином.

Интересным примером индигоида является *бис-аценафтилиденхинон* или 1, 1'-*бис-аценафтениндиго*



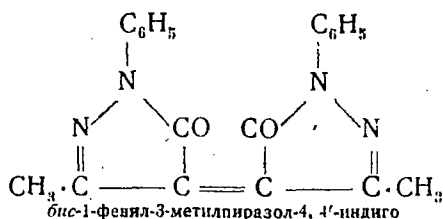
Оно было получено Греббе и Гфеллером (Gräbe и. Gfeller) окислением аценафтена хромпиком а также восстановлением аценафтенхинона НЖ-слотой и красным фосфором. Кристаллизуется из высококипящих растворителей в виде оранжево-красных игл, способных возгоняться.

Наконец симметричным индигоидом, составленным из сложных ядер, является 1, 1'-*бис-фенантрениндиго*



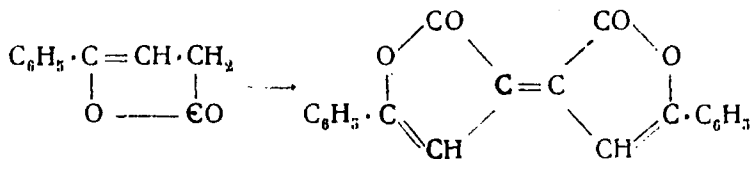
Оно было получено Вернёром (Werner) (179) при окислении фенантрола; его можно также рассматривать, как *бис*-фенантрилиденхинон.

Индиговый сложный хромофор может быть свойственен и другим соединениям, так например, как указал Кнорр (Knorr), он присущ *голубому пиразоловому* (180)

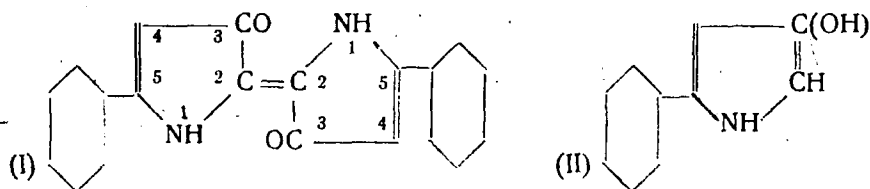


относящемуся к другому типу гетероциклических индигоидов. Получается при окислении фенилметилпиразолона при помощи хлорного железа. Несмотря на свою неустойчивость голубой пиразоловый во многих отношениях сходен с индиго, давая при восстановлении амальгамой натрия и спиртом фенольное соединение, подобное индиго белому, из которого при обратном окислении может быть получен снова этот оригинальный краситель.

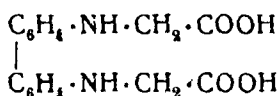
В такую группу простейших гетероциклических индигоидов еще можно отнести полученное Кугелем (Kugel) при окислении лактона бензоилпропионовой кислоты 4,4'-дифенил-*бис*-2, 2'-фураниндиго (181)



Из новейших оригинальных работ в области соединений с индигоидным хромофором нужно указать на синтез *бис*-(5-фенил-2-пиррол)-индиго, произведенный Маделунгом и Оберманом (182)



В оригинальной конфигурации этого индигоида пирроловое кольцо не смыкается с бензольным ядром в единое индоловое образование или индоксил; по аналогии с последним соединение (II) названо авторами фенилпирроксидом (или фенил-3-оксипиррол). Герм. пат. 300094 защищает получение зелено-синего индигоидного красителя из дифенилдиглицина

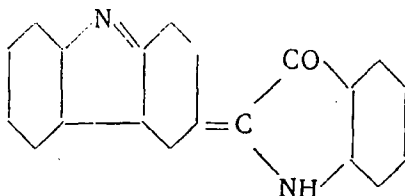


конституцию которого с большей или меньшей вероятностью легко можно себе представить.

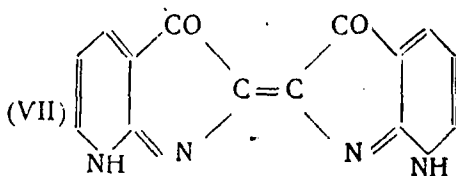
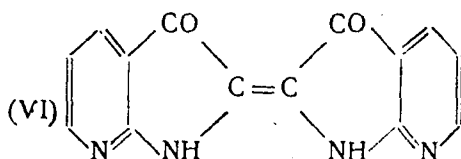
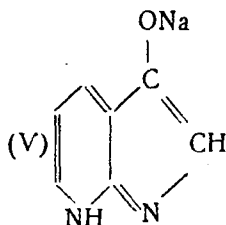
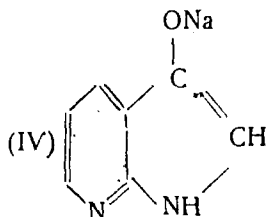
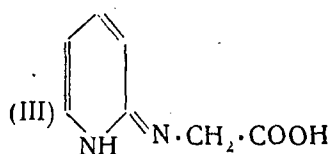
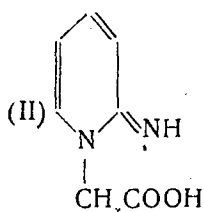
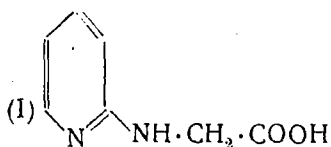
Интересное расширение получила область индигоидных красителей благодаря наблюдению, что не только фенолы, но также и ароматические NH-соединения с более или менее выраженным кислым характером имидного водорода реагируют с хлористым изатином с образованием кубовых красителей.

Например сюда могут быть отнесены продукты взаимодействия карбазола с хлористым изатином, описанные в пат. 247321.

Хлористый изатин или его замещенные, очевидно, реагируют аналогичным образом также с пиримидином, пиримидоном, тиодифениламином, дифенил-индолом (герм. пат. 254363); к этой же группе может быть отнесен и красный индоксилловый (см. § 18). Благодаря чувствительности к щелочам эти красители не имеют технической ценности. Они образуются только из соединений с незамещенной NH-группой и с незамещенным *p*-водородным атомом; например красители из карбазола и хлористого изатина:



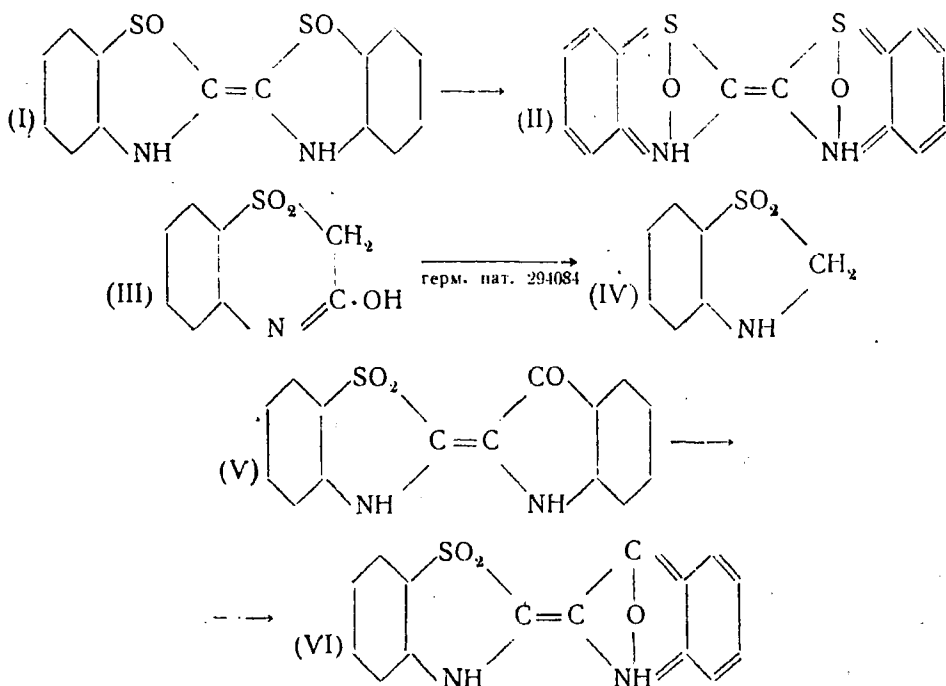
Рейндель (183) синтезировал интересный новый индигоид с пиридиновым кольцом вместо бензольного. Из легко доступного α -аминопиридина конденсацией с монохлоруксусной кислотой получается аналог фенилглицина (I) или (II) и (III) соединения; затем возникает пириндоксил (IV) или (V), являющийся производным до сих пор неизвестного пириндола. Красящему веществу автор приписывает структуру (VI) или (VII).



с.и.и. (2,2'-бис-пириндолиндиго)

Полученное пиридиновое индиго аморфно, коричнево-красного цвета, растворимо в щелочах и минеральных кислотах с красно-фиолетовым цветом; слабо растворимо в органических растворителях. Легко дает куб с гидросульфитом или Zп-пылью и NaOH. Окраски малиново-красного цвета светопрочны, но мало прочны к мыловкам. Окисление красителя производится при помощи FeCl₃, Br, KMnO₄, но не воздухом.

М. Клас (184) описал *тиониндиго* (I), которому приписывает *о*-хиноидную структуру (II). Кроме того тот же автор получил из сульфазона (III) нагреванием с аммиаком до 160° (при отщеплении муравьиной кислоты) соединение (IV), которое назвал «*сульфурилиндоксолом*». Красящему веществу (V) М. Клас приписывает структуру (VI):



28

Номенклатура и классификация индигоидов

«Man kann h'ernach den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwertigen Gruppe

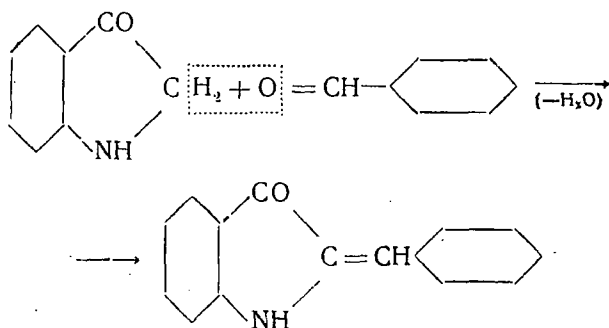


betrachten, die ich deshalb *Indogen* nennen will, während der Name «Indogenide» solche Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweiwertige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgendeinem Molekül enthalten».

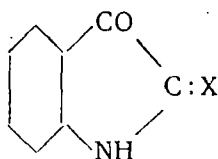
Ad. v. Baeyer, Ber. 16, 2188 (1883).

А. Байер нашел, что индоксил при конденсации с альдегидами и кетонами дает замечательную серию продуктов; такого рода соединения окра-

шены и как хромогены могут дать начало красящим веществам; они образуются с выделением воды и являются производными *псевдоиндоксила*. Так например при конденсации ϕ -индоксила с бензальдегидом образуется следующее соединение:

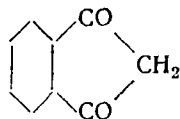


Соединения, имеющие конституцию общего вида

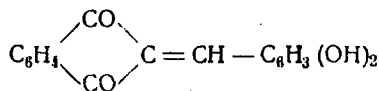


А. Байер называет *индогендами*. Таким образом вышенаписанное соединение должно быть названо (α) -индогенидом бензальдегида ¹.

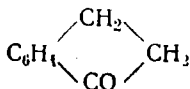
¹ Костанецкий назвал *индогендами* соединения, образующиеся при конденсации индандиона



с альдегидами. Например индандион с протокатеховым альдегидом дает протравный краситель

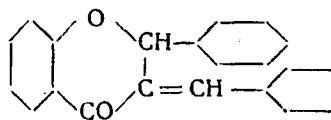


глиноземный лак которого желто-красного цвета. Подобные же соединения образуются из инданона



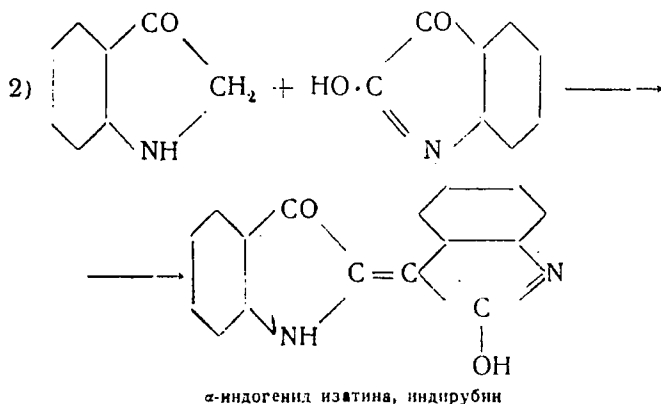
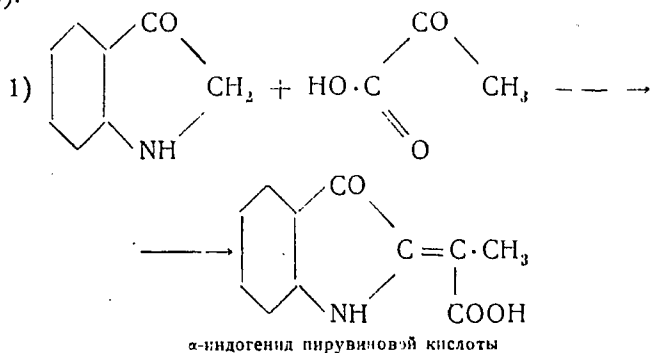
красящие свойства их выражены слабо.

Сюда же близко подходят полученные Костанецким флавиногениды:

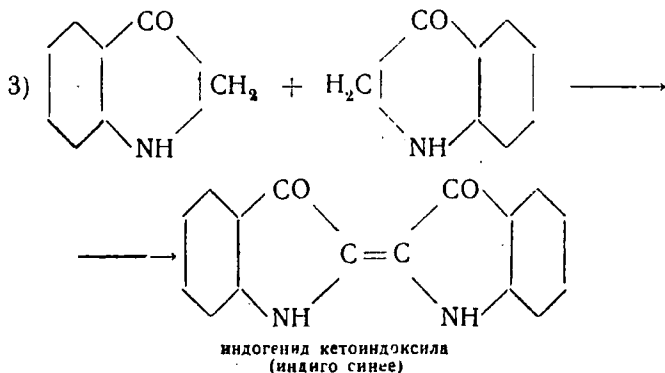


и т. д.

Кетоны ведут себя таким же образом. Б а й е р рассматривает в интересном сопоставлении конденсацию с индоксилом пировиноградной кислоты (1) и изатина (2):

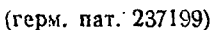


Индогениды могут рассматриваться как производные кетоиндоксила. На месте X может стоять, вообще говоря, какая угодно двухвалентная группа, но в индигоидных (несмешанных) красителях такой группой будет для симметричных по построению соединений индоксил, а для несимметричных — изатин (2):

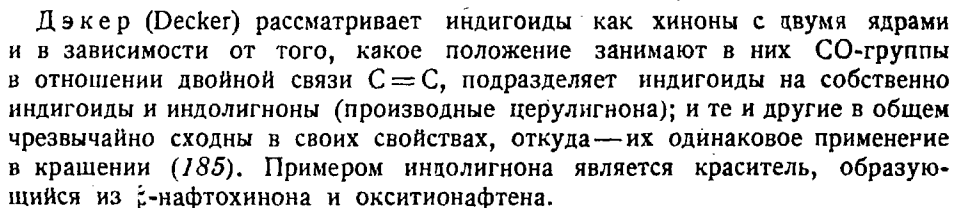
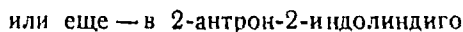


Выше, в § 27, был указан краситель, образующийся из хлористого изатина и карбазола; он по своей конституции может быть назван α -индогенидом карбазола.

о-нафтохинона (4):



но и во многих других, например в 2-окси-(3)-бензол-2-индолиндинге



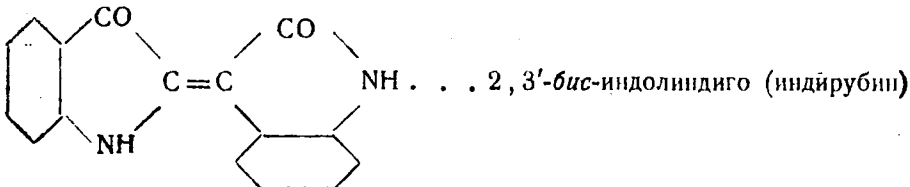
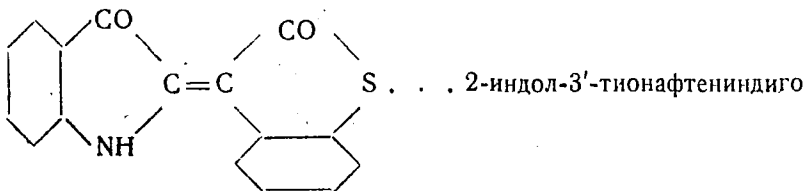
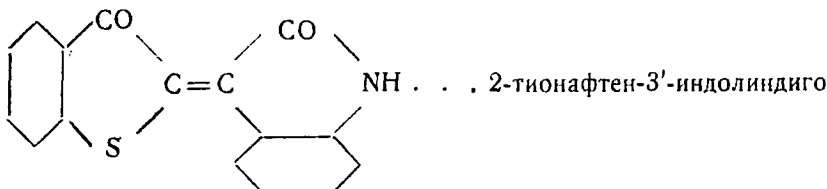
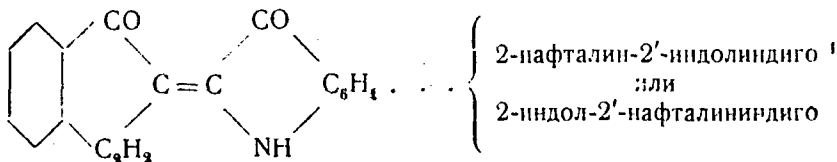
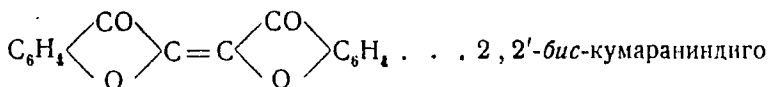
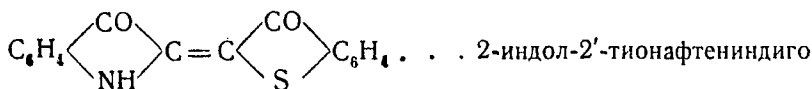
Большое число красителей класса индигоидов и их структурное разнообразие вызывает необходимость в единой общей и рациональной номенклатуре. Тем более это необходимо, что такое общераспространенное название, как «тиоиндиго», строго говоря, неправильно (ненаучно) и удерживается лишь ради краткости ¹.

¹ На самом деле название «тиоиндиго» скорее заставляет предположить об аналоге индиго, в котором сохранена NH-группа, но вместо СО-групп находятся CS-группы, что однако в данном случае не имеет места.

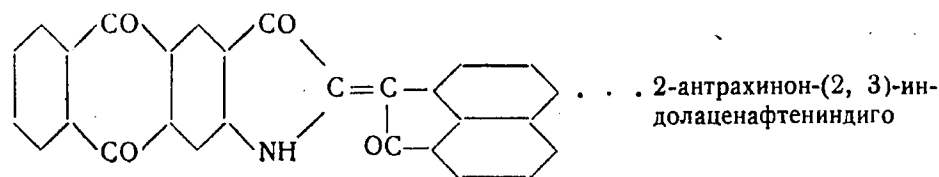
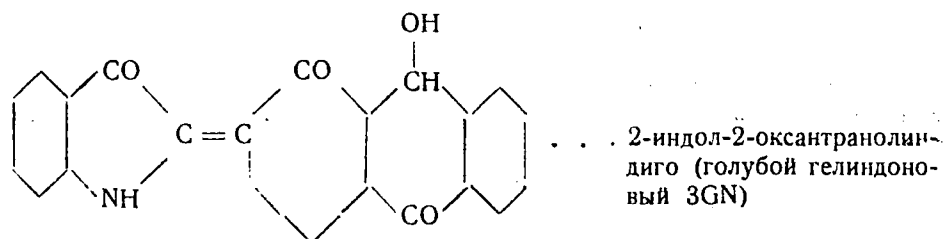
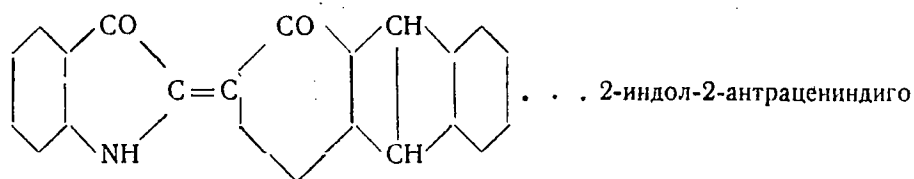
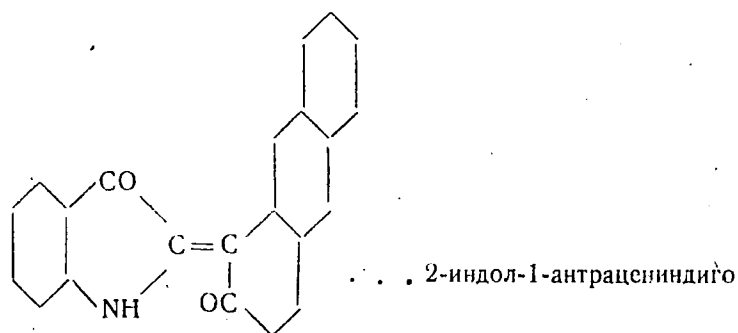
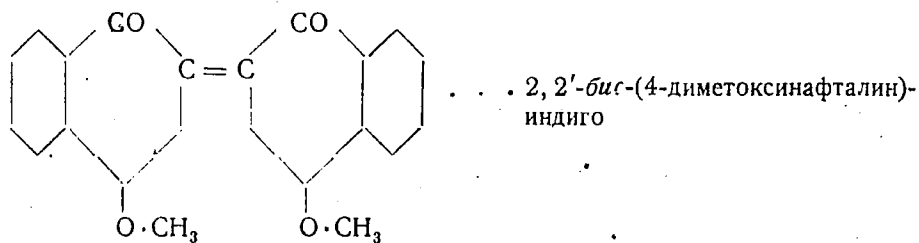
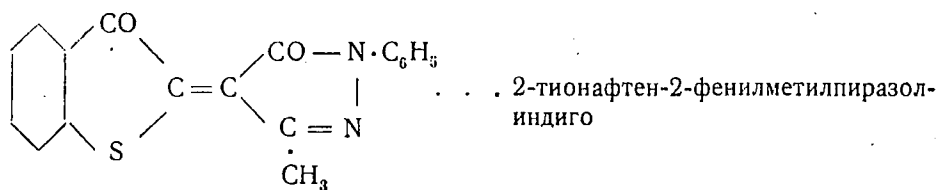
Якобсон (P. Jacobson) предложил называть тиоиндиго более правильным названием — тионафтениндиго, равно как кислородсодержащий его аналог — кумараниндиго. Полное название должно включать в себя цифровое обозначение мест двойной связи. Как видно из приведенных примеров, в название входит основная субстанция (индол, тионафтен, нафталин и т. п.), образующая тот или иной индигоид; красители, в которых обе основные субстанции идентичны, получают название с прибавкой слова «*бис*», так например обычным (тривиальным) названиям будут отвечать правильные (научные) названия:

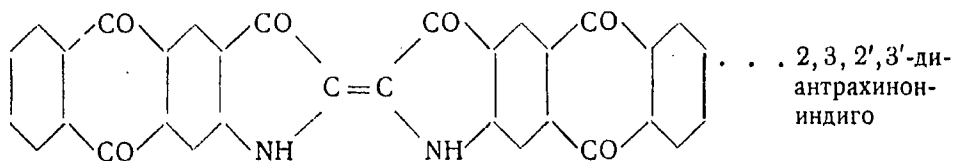
Индиго синее 2, 2'-бис-индолиндиго

Тиоиндиго 2, 2'-бис-тионафтениндиго
или по формулам:



¹ Выше встречавшееся название «нафталининдиго» Вихельгауза (см. § 24) тоже нужно признать неправильным; подобно тому как для индиго синего название производится от индола (основная субстанция), а не от бензола, так и для «нафталининдиго» правильное название должно производиться от 2, 1-(или 1, 2)-нафтиндола.

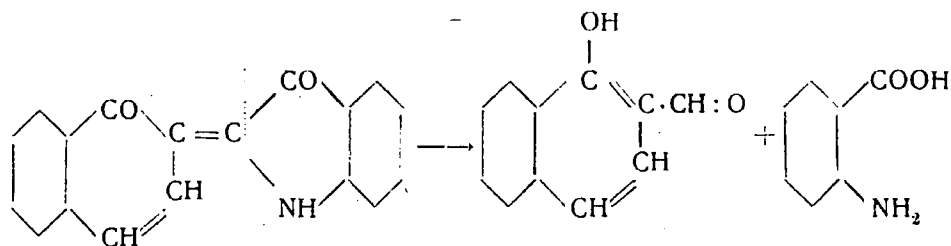




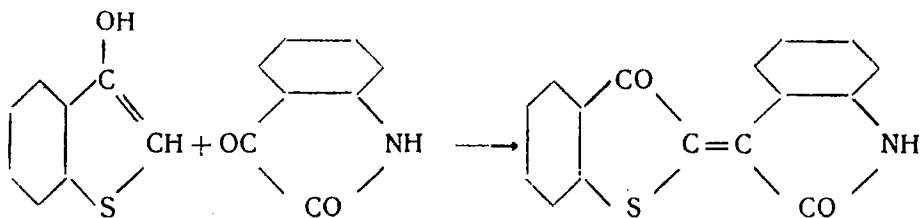
и т. д.

Индигоиды обычно почти нерастворимы; часто при своем образовании выделяются в кристаллическом состоянии и могут возгоняться. Их цвета и нюансы прежде всего зависят от тех атомов или групп, что стоят на месте NH-групп индиго синего. Наиболее слабое батохромное влияние оказывает O, сильнее — S и потом — C_2H_5 -группа в нафталиновых дериватах. Цвет индигоидов углубляется также с увеличением молекулы от хлорирования, бромирования и т. п. замещений, а также от введения в боковые системы ядер нафталина, антрацена и др. В конечном счете среди индигоидов имеются красители почти всех цветов: желтые, оранжевые, красные, фиолетовые, синие, зеленые, черные и др.

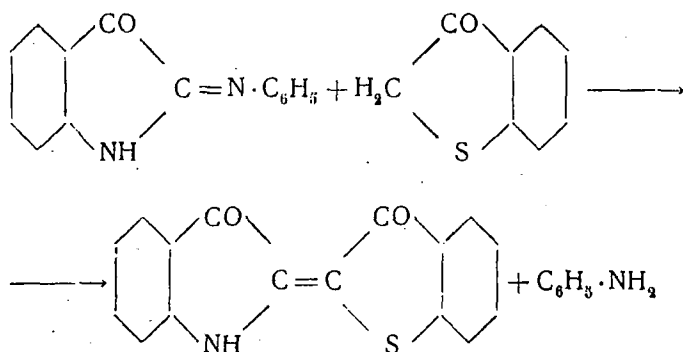
При энергичном воздействии щелочами при высокой температуре молекула индигоидов претерпевает разрыв, чем объясняется понижение их выхода во время щелочных плавок (см. § 18). С другой стороны, этим свойством можно воспользоваться, чтобы получить, например 1-оксинафталин-2-альдегид из 2-нафталин-2-индолиндиго:



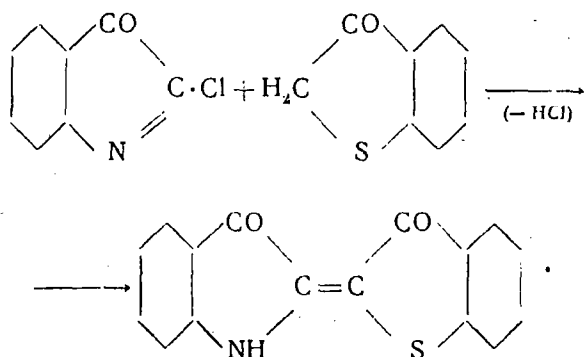
Образование симметричных или несимметричных индигоидов происходит при подборе для синтеза подходящих компонентов, как-то: индоксила, нафтиндоксила, изатина, тиюизатина, α -изатинанилида, хлористого изатина, окситионафена и соответственно их замещенных. Так например изатин всегда реагирует β -местом и потому ведет к несимметричным индигоидам, например



Наоборот, α -изатинанилид ведет к симметрично построенным индигоидам, например

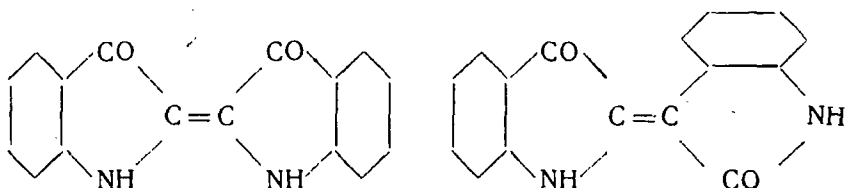


или также



В зависимости от подбора компонентов для синтеза в образовании индигоидов имеют место или реакции окислительного характера или конденсации с выделением H_2O или HCl -кислоты.

Все индигоиды в общем построены или по схеме индиго синего или его аналога индирубина (индиго красное)



Таким образом первые будут построены симметрично, вторые — несимметрично.

Каждая группа в свою очередь распадается на три семейства, которые характеризуются содержанием NH - или S -группы или той и другой вместе; последние занимают среднее положение между первыми и вторыми и являются смешанными, так как содержат в своей молекуле и азот и серу.

Производные с O -атомом и всякие иные, что были упомянуты выше

(см. § 27 — карбиндиги, изохинолониндиги), технической ценности не получили.

Кроме того разработана большая группа кубовых красителей антрахиноно-индигоидных.

Классификация индигоидов по Бону (Bönn) может быть представлена следующей таблицей.

Класс — индигоидные красящие вещества

Хромофор: $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$

Группа 1. Тип индиго синего (симметричные)		
Сем. 1. Содержащие NH-группу	Сем. 2. Содержащие NH- и S-группу	Сем. 3. Содержащие S-группу
$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \quad \text{NH} \end{array}$ <p>Индиго синее и его дериваты .</p>	$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \quad \text{S} \end{array}$ <p>[Циба]-фиолетовый А и производные</p>	$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \end{array}$ <p>Тиюиндиго В. Красный кубовый и мн. др.</p>
Группа 2. Тип индиго красного (несимметричные)		
Сем. 4. Содержащие NH-группу	Сем. 5. Содержащие NH- и S-группу	Сем. 6. Содержащие S-группу
$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \quad \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{CO} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array}$ <p>Индирубин [Циба] геллотроповый .</p>	$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \quad \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \end{array}$ <p>Тию-индиго алое К и др.</p>	$\begin{array}{c} \text{OC} \quad \quad \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \end{array}$ <p>[Циба] алый G</p>

Г. Шульц (G. Schultz) в своих «Farbstofftabellen» (186) подразделяет известные и практически ценные индигоиды на следующие 8 групп:

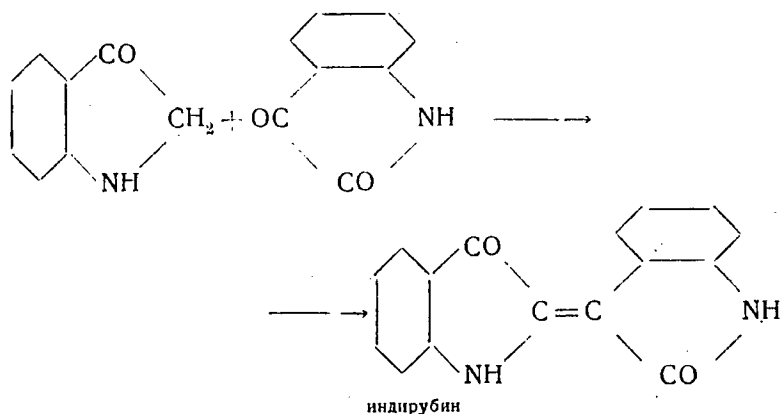
1. Бис-индолиндиго; в эту группу входят как индиго синее с производными (сем. 1), так и индирубин с производными (сем. 4).
2. Индолнафталининдиго, трибромо-замещенное в «Tabellen» под № 1330.
3. Индолантрацениндиго (см. «Tabellen» № 1331 и 1332).
4. Индолаценафцениндиго, дибром-дериват в «Tabellen» № 1333.

5. Индолтионафтениндиго, симм. и несимм. (по табл. Бона из сем. 2 и 5).
 6. Бис-тионафтениндиго симм. (из сем. 3).
 7. Тионафтенаценафтениндиго (сем. 6).
 8. Бис-нафтиндиго, симм., сходные по построению с индиго синим, бромированные дериваты (могут быть отнесены в классификации Бона к сем. 1).

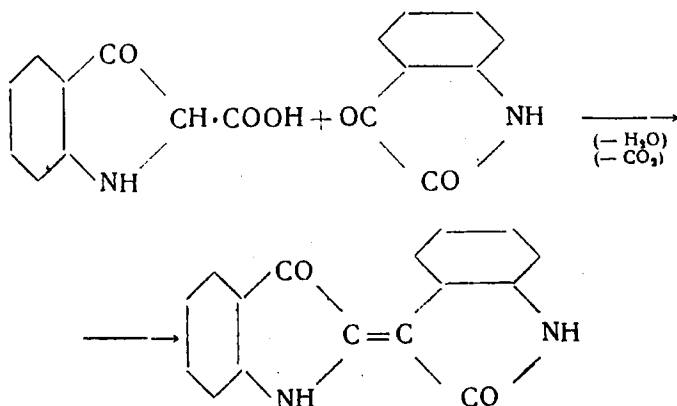
29

Индирубин и его производные

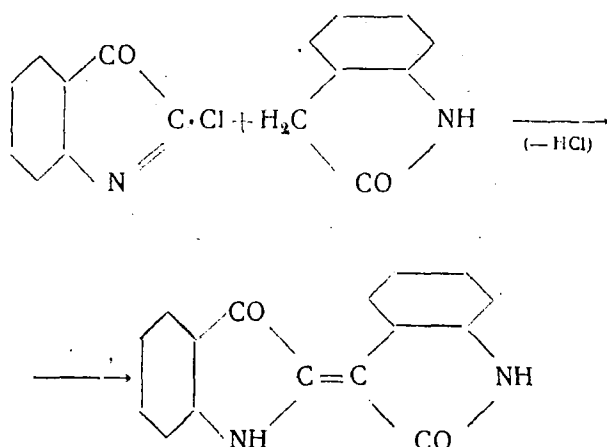
Индирубин, 2,3'-бис-индолиндиго, или индиго красное, был выделен Шунком из индигоноски, так как он является спутником естественного индиго синего (187). Его конституция была установлена и доказана синтезом Ад. Байдера, состоящим в конденсации индоксила с изатином в щелочной среде (188).



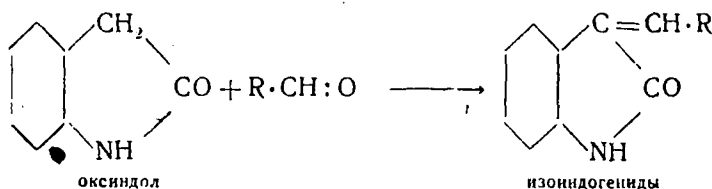
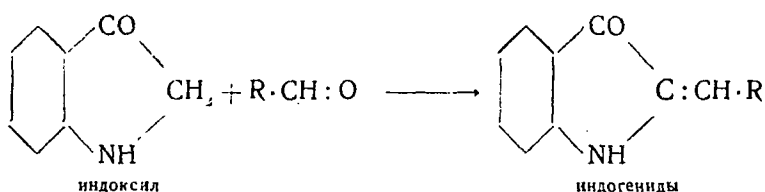
Выход индирубина значительно повышается (до 78%), если вместо индоксила взять индоксильную кислоту (189).



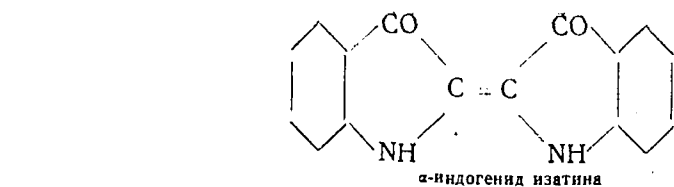
Валь и Багар (Wahl и. Bagard) синтезировали индирубин из оксиндола и хлористого изатина (190)



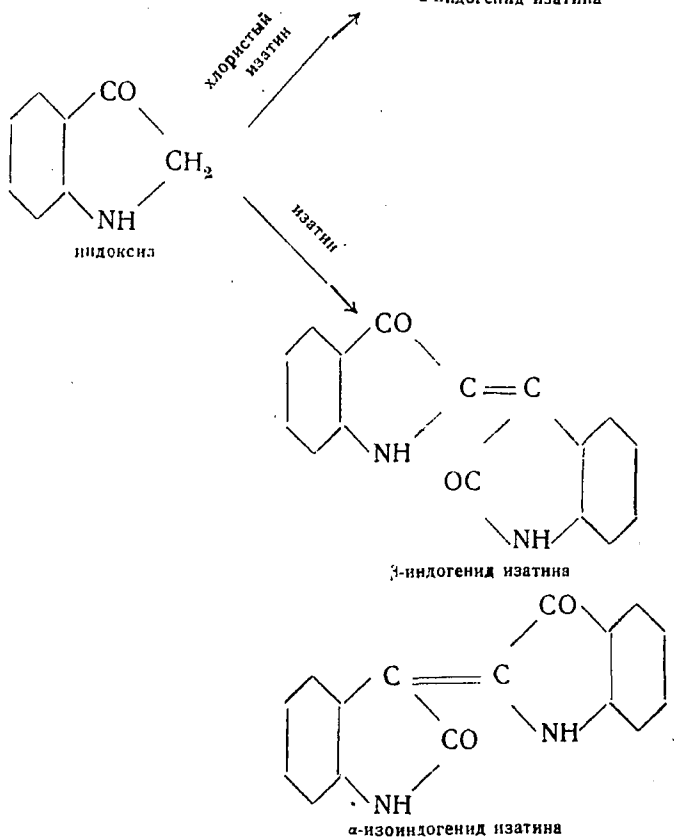
Подобно тому как А. Байер назвал *индогенидами* продукты конденсации ароматических альдегидов с индоксилом, Валь и Багар называют *изоиндогенидами* полученные ими изомерные соединения из оксиндола и ароматических альдегидов



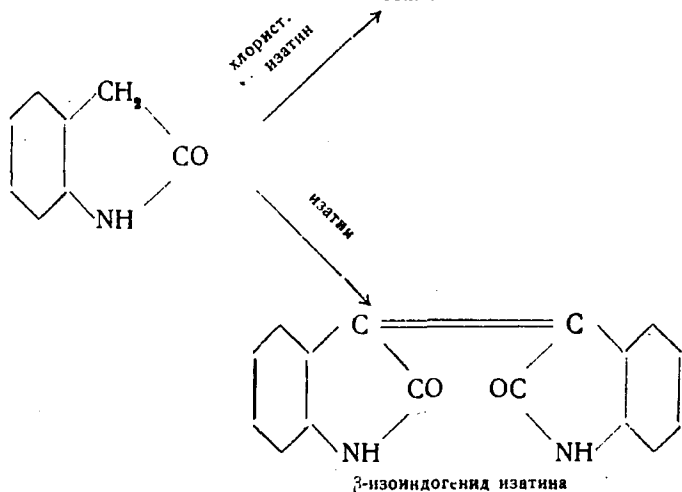
Из нижеприводимой схемы ясно, что изатин при конденсации с индоксилом дает β -индогенид изатина (т. е. индирубин), а с оксиндолом образуется β -изоиндогенид (т. е. 3, 3'-*бис*-индолиндиго или индин, изоиндиго). Таким же образом хлористый изатин в конденсации с индоксилом ведет к α -индогениду изатина (т. е. образуется индиго синее), а с оксиндолом дает α -изоиндогенид изатина (или, что то же, β -индогенид, индирубин)



Индиготин
(2, 2'-бис-индол-
индиго)

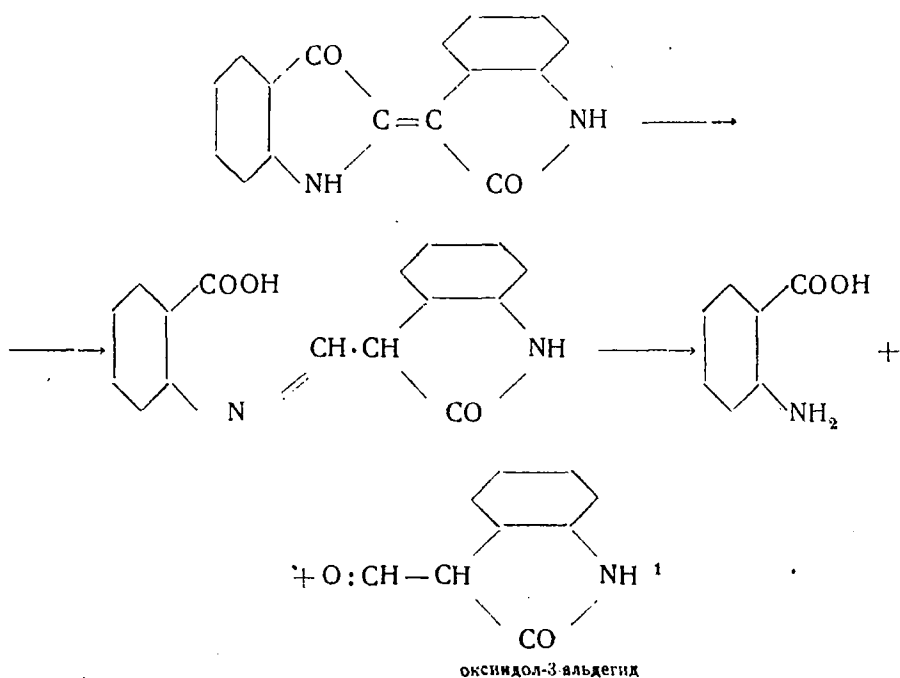


Индирубин
(2, 3'-
или
3, 2'-бис индол-
индиго)

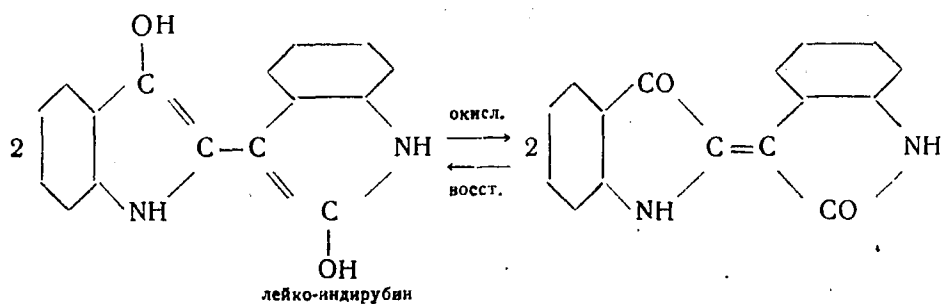


Псевдоиндиго
(3, 3'-бис-индол-
индиго)

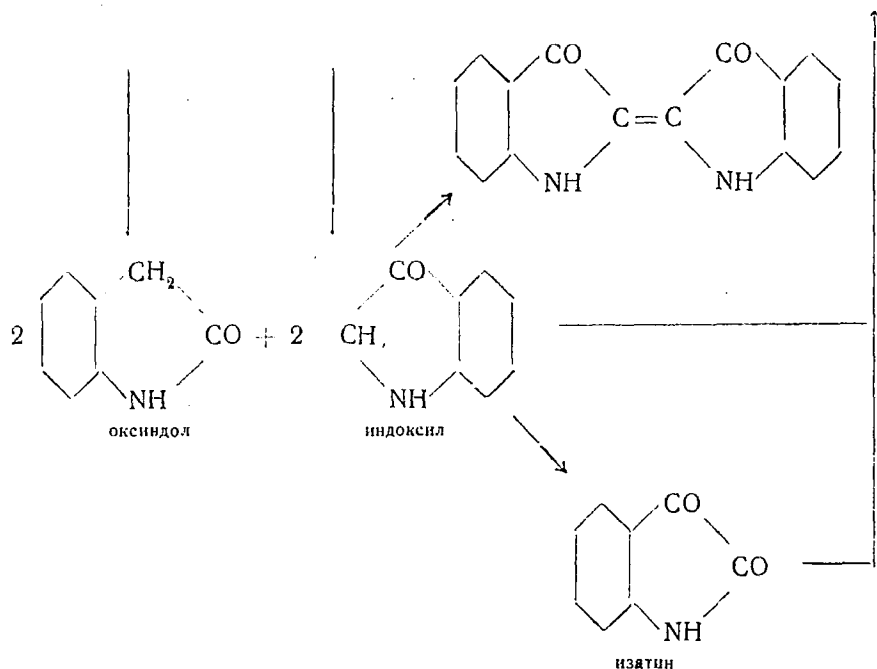
Индирубин — кристаллический порошок темнокрасного цвета, возгорается при 340° без разложения. Его гидролиз щелочами был изучен Фридлендером и Швенком (191), которые нашли, что реакция распада идет по схеме:



Индирубин при щелочном восстановлении также образует лейко-продукт, способный окисляться атмосферным воздухом снова в индиго красное, однако его лейко-соединение в присутствии избытка восстановителя нестойко и легко распадается на индоксил и изомерный ему оксиндол. Индоксил от окисления кислородом воздуха может образовать индиго синее или же, конденсируясь с изатином, дать снова индирубин. Эти превращения могут быть изображены следующей схемой:



¹ В подобных условиях распада индиго синего получается вместе с антраниловой кислотой оксиндол-2-альдегид.

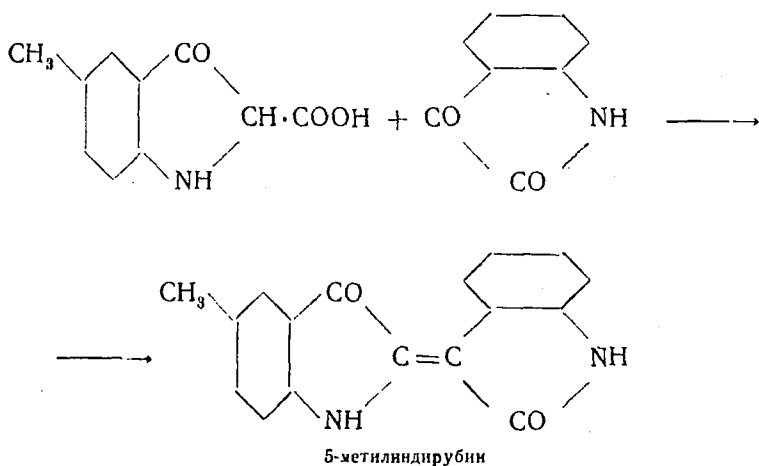


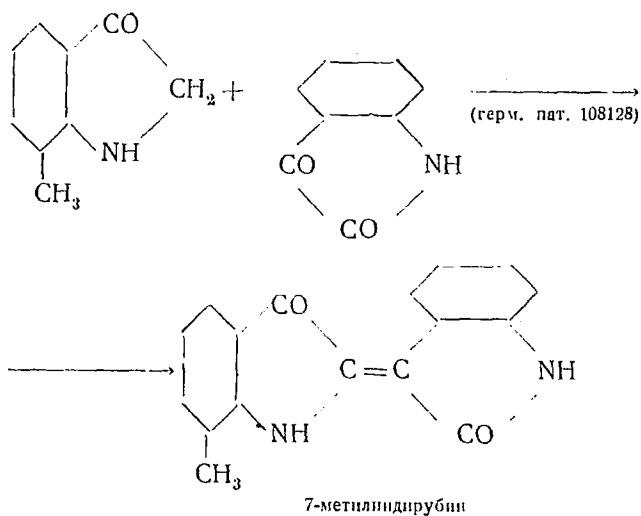
Поэтому индирубин имеет малую техническую ценность в кубовом крашении.

Техническую ценность получили некоторые бромированные продукты индирубина и его гомологи.

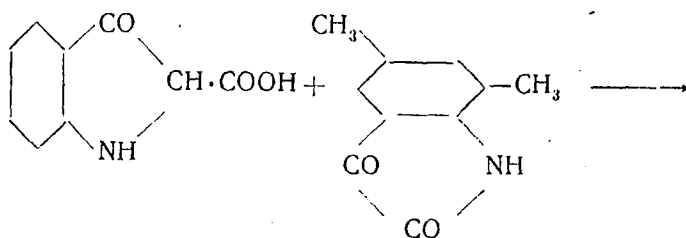
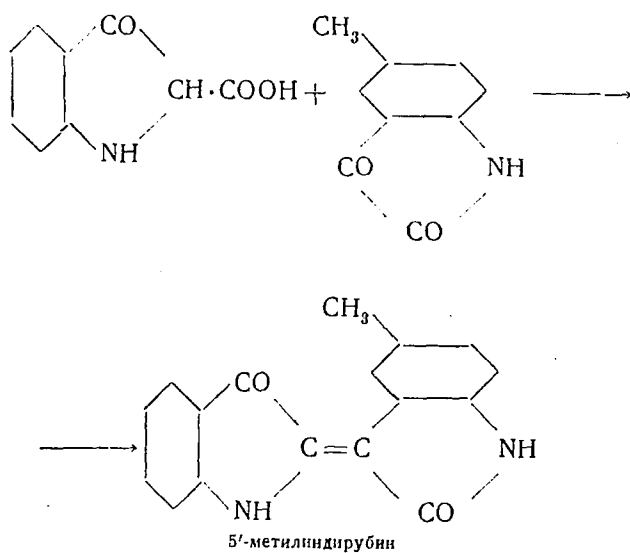
Таковые могут быть получены синтетически по любому из вышеуказанных методов, если брать соответственно замещенные индоксил или индоксильную кислоту, с одной стороны, а также замещенные изатина и других компонентов, с другой стороны.

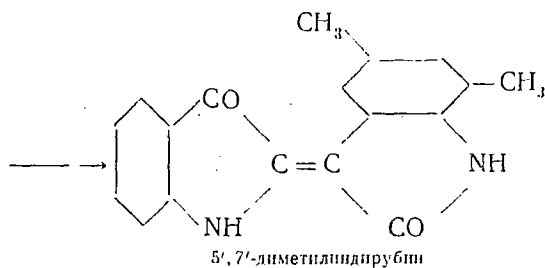
Например:



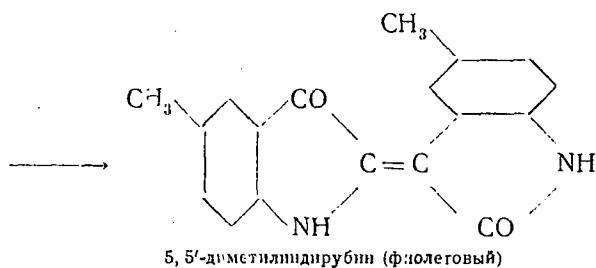
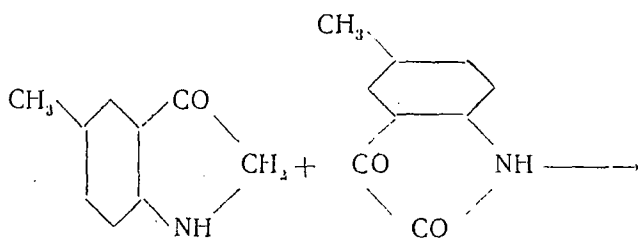
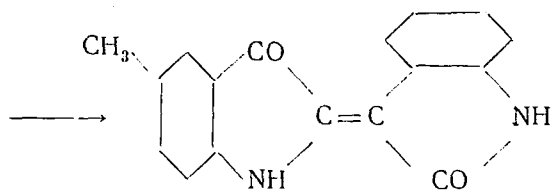
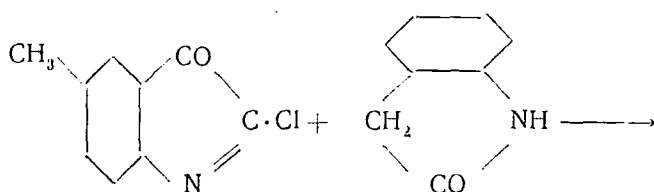


Конденсацией индоксила или индоксильной кислоты с замещенными производными изатина получают производные индирубина, соответственно замещенные в другой половине его молекулы:





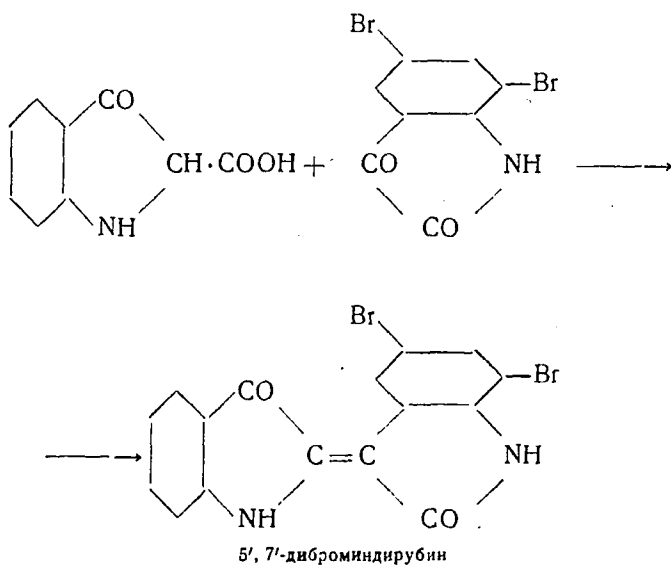
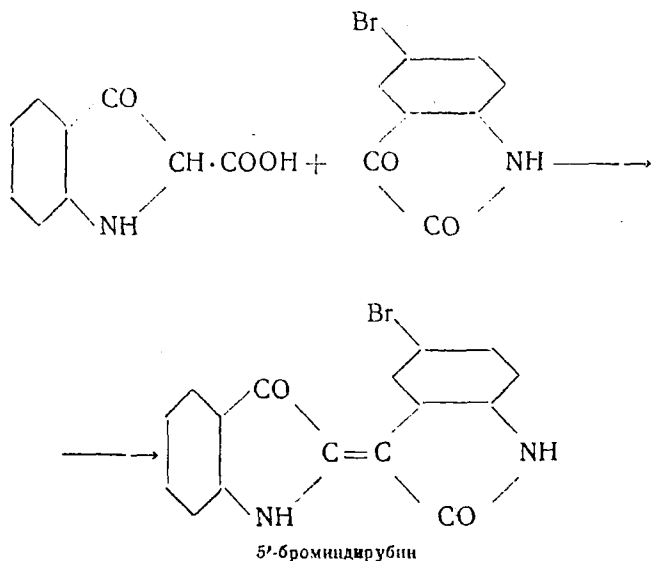
Применяя способ Валя и Багара, можно получить также 5-метилиндирубин или двусторонне-замещенный гомолог индирубина:



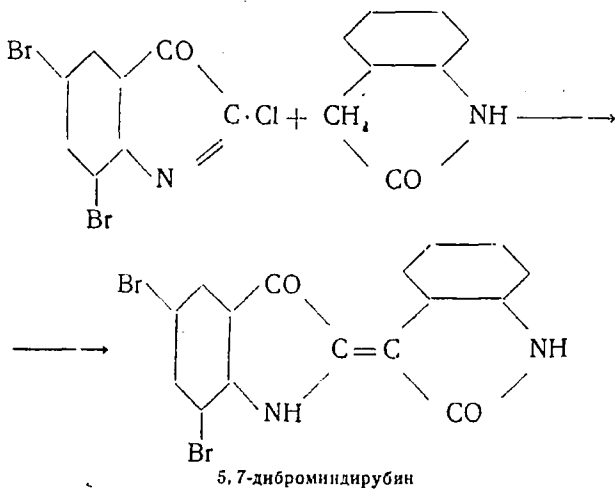
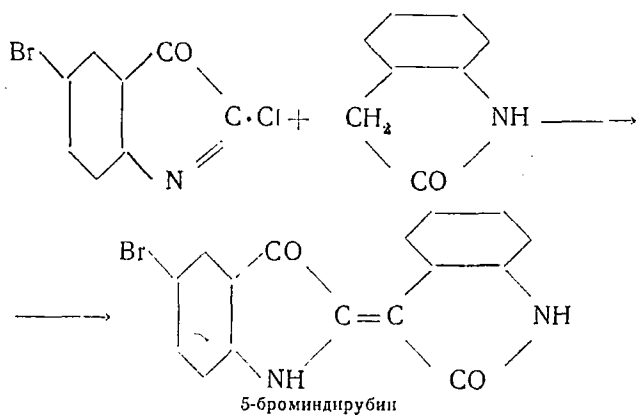
Техническое применение получил бромированный 7-метилиндирубин, получающийся конденсацией 7-метилиндоксила с изатином и последующим бро-

мированием; выпущен в продажу под названием фиолетовый гелиндионовый Д [М] и пригодный для крашения всех видов волокон и для печати хлопчатобумажных тканей.

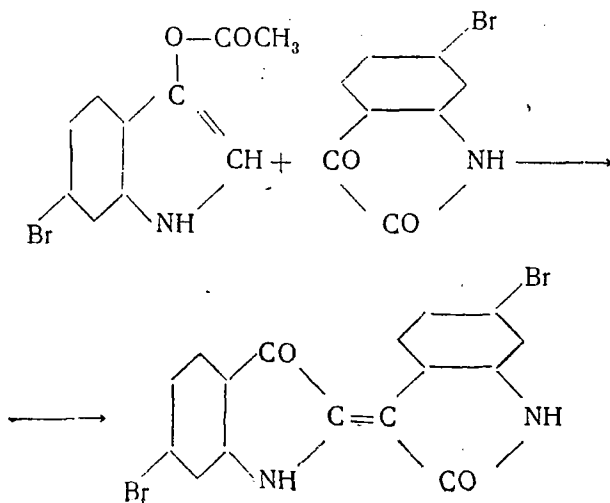
Ценными, вообще говоря, являются бромированные производные индирубина. Они могут быть получены синтетическим путем методами, аналогичными предыдущим. Например по герм. пат. 203437 из 5-бромизатина и 5,7-дибромизатина получены:



По новому способу Валя и Багара получают также бромзамещенные продукты, изомерные только что рассмотренным, а именно:

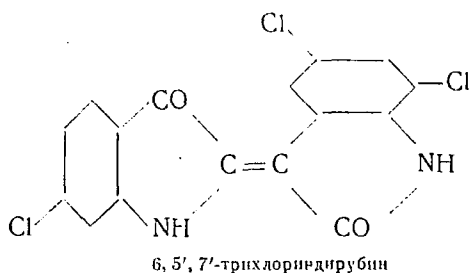


Интересно отметить, что Фридлиндер получил из 6-бромацетилиндоксила и 6-бромизатина 6, 6'-диброминдирубин

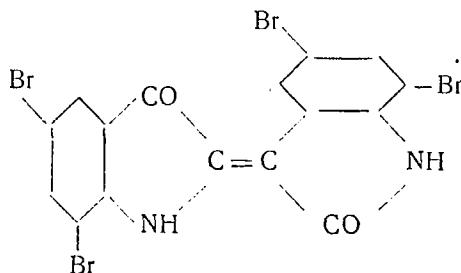


Этот продукт фиолетово-коричневого цвета во многих отношениях сходен с 6,6'-диброминдиго, что был выделен из багрянки (*Murex brandaris*). Он дает гидросульфитный куб, из которого хлопок окрашивается в вишнево-красный цвет.

Другой яркокрасный краситель из производных группы индирубина получается из 6-хлориндоксила и 5,7-дихлоризатина:



Практическое значение имеет 5,7,5',7'-тетраброминдирубин, известный в практике под названием Циба-гелиотроповый В [J]

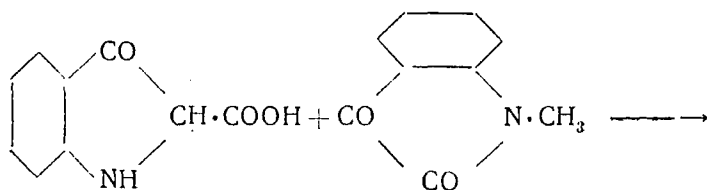


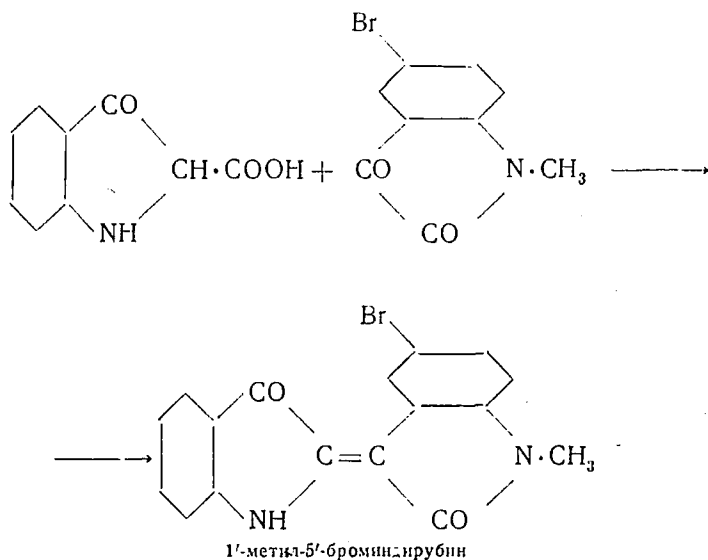
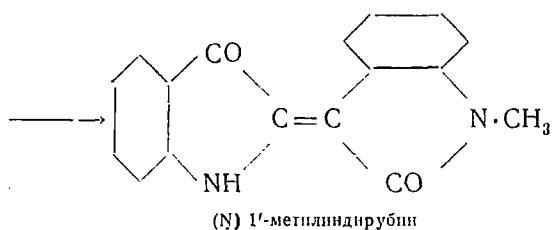
По герм. пат. 192682 Циба-гелиотроповый В получается прямым бромированием индирубина в присутствии нитробензола, причем по видимому бромирование сначала идет до дибром-производного. 3 части индирубина в 30 частях нитробензола обрабатывают $5\frac{1}{2}$ — $7\frac{1}{2}$ частями брома в течение 24 час. при обыкновенной температуре, а затем 3—4 часа нагревают с обратным холодильником до 130—140°. По охлаждении отфильтровывают кристаллический коричневато-фиолетовый продукт и промывают спиртом.

Этот же краситель может быть также получен синтетически по герм. пат. 203437 конденсацией 5,7-дибромизатина с 5,7-диброминдоксилом.

Применяется в крашении из гидросульфитного куба для всех волокон, а также в ситцепечатании как прочный краситель.

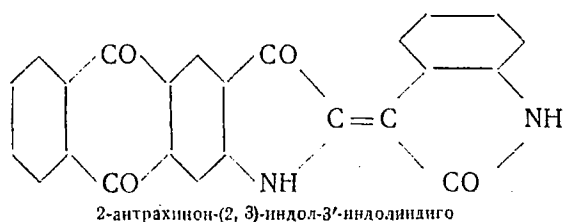
Наконец нужно упомянуть, что получены еще алкилированные при N производные индирубина. Например 1-метилизатин или 1-метил-5-бромизатин дают соответственно:





Однако эти продукты, как и многие из описанных здесь производных индирубина, практического применения не получили, хотя замещение CH_3 -группой и бромирование улучшают свойства индирубина как красителя.

Из индигоидов, построенных несимметрично, подобно индирубину, и являющихся его гомологами, можно указать на



который является серым кубовым красителем. Описаны также и 1,2- и 2,1-дериваты. Все они обладают выдающимися свойствами прочности к хлору, свету и бучению. Еще лучшие свойства приобретают красители такого рода, если в них ядро антрахинона будет восстановлено до антрацена. Некоторые из красителей этой группы вошли в число так называемых цибаноновых [Циба].

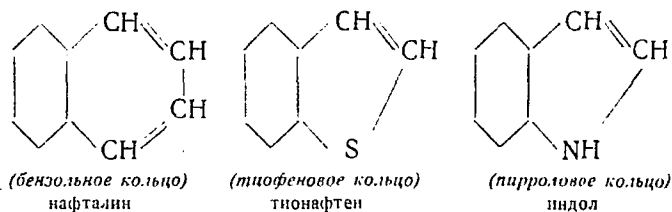
Тиоиндиго (2,2'-бис-тионафтениндиго)

Тиосалициловая кислота. Тиогликолевая кислота

Наиболее важным в теоретическом и практическом отношении из всех известных аналогов индиго синего является *тиоиндиго красное*, впервые полученное в 1906 г. Фридлиндером по способу, построенному аналогично синтезу Гоймана, применявшемуся в то время на Баденской анилиновой и содовой фабрике (192).

Новый индигоид возбудил к себе чрезвычайно большой интерес, на что указывает обширная литература и громадное число патентов, относящихся к получению тиоиндиго красного или его исходных материалов. Все это дает картину настоящего состояния успехов в области тиоиндиго и во всяком случае показывает, что в течение короткого промежутка времени здесь имела место чрезвычайно интенсивная разработка этой области. Найдены новые методы и открыты разнообразные новые пути для получения этих соединений. Химия органических серосодержащих соединений обогатилась до сих пор неизвестными соединениями, методы получения которых, возможно, будут применены и в других областях¹.

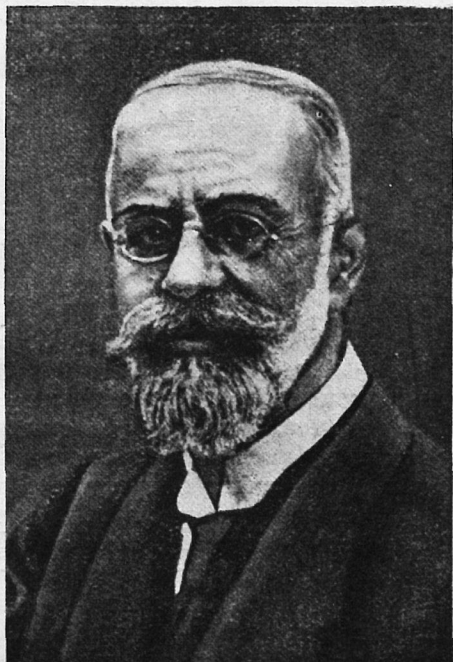
В основе тиоиндиго красного и всех других тионафтенных красящих веществ лежит уже ранее описанное вещество — *тионафтен*, обладающий чрезвычайным сходством с нафталином:



α -Окситионафтен (или 3-окси- (1)-тионафтен) является аналогом α -нафтола и, подобно последнему, с диазо-соединениями дает азокрасящие вещества, а с окислительными средствами переходит в двухмолекулярное соединение, соответствующее динафтолу:

¹ Известно, что класс тиоиндигоидов появился в результате изучения сернистых красящих веществ П. Фридлиндером, пришедшим к счастливой мысли заменить в индиго двувалентную NH-группу на серу. Развитие химии серосодержащих красящих веществ, в том числе и тиоиндигоидов, существенным образом связано с разработкой новых методов введения S в молекулу красящего вещества. Со времени открытия Кекуле фенолмеркаптана или с тех пор, как Лаут, Каро и Бернтсен разработали синтез тионина, число новых методов введения S увеличилось; сюда относятся прямое сплавление или нагревание с серой и с полисульфидами, обмен галонда на SH-группу, замена NH₂-группы на группу —S—S—, ксантогенатный метод Лейкгардта, родановый метод Гаттермана, восстановление хлоридов сульфокислот Zn-пылью в меркаптаны; новейшим и чрезвычайно интересным является метод д-ра Р. Герца, основанный на обработке ароматических аминов с свободным o-местом хлористой серой в подходящих средах и при надлежаще подобранных температурных условиях. Об этом новом методе будет сказано ниже (см. § 34).

ПАУЛЬ ФРИДЛЕНДЕР
(P. Friedländer)
(1857—1923)



Выдающийся исследователь в области индигоидов. Ученик знаменитого Ад. фон-Байера и быв. его ассистент и сотрудник. В 1883 г. — приват-доцент, Мюнхен. В 1884—88 гг. — руководитель лаборатории на фабрике К. Оehler в Оффенбахе. В 1888 г. — доцент в Карлсруэ. В 1895—1911 — профессор в Вене; с 1911 г. — в Дармштадте.

Совместно с Ад. Байером (1879—81) разрабатывал синтезы изатина, индоксила, оксиндола и др.

Фридлиндер получил кетокумаран (β -кумаранон) и открыл тионафтен и окситионафтен.

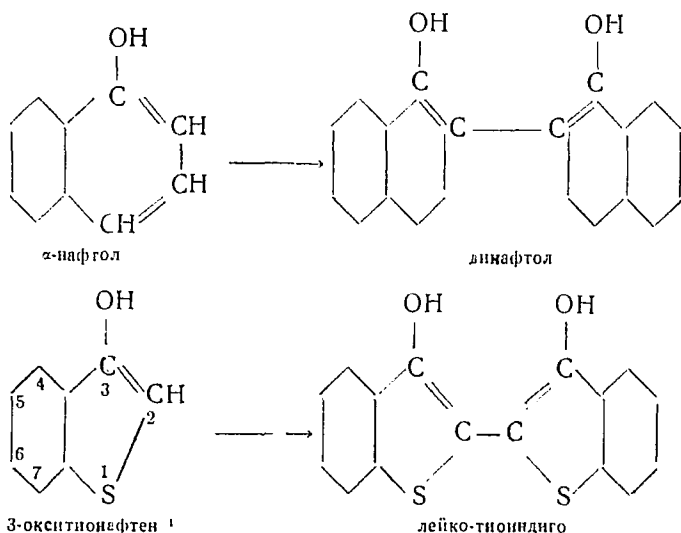
Синтезировал «оксиндиго» и «тиоиндиго». Разработал разнообразные новые группы индигоидов, — тионафтениндолиндиго, нафталининдолиндиго, антрацениндолиндиго, аценафтениндолиндиго, аценафтентионафтениндиго и много других.

Изучил распад индиго и других индигоидов на оксиальдегиды и карбоновые кислоты (антраниловая кислота), синтезировал хризаниловую кислоту.

Установил конституцию античного пурпура из *Murex brandaris* и синтезировал его и его несимметричный изомер: 6, 6'-диброминдиго и 6, 6'-диброминдирубин.

Синтезировал новые группы индигоидов с несколькими ($—C \equiv C—$) группами и т. д.

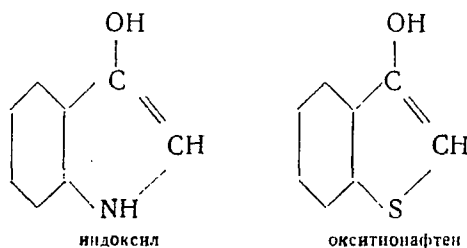
Основал знаменитый ныне сборник патентов «Die Fortschritte der Teerfarbenfabrikation u. verwandter Industriezweige».



Между последними соединениями однако существует та большая разница, что продукт окисления окситионафтена отличается гораздо большим постоянством, более чистым красным нюансом и сродством его щелочного раствора к растительным и животным волокнам, — свойство, которым обладают далеко не все лейко-соединения нерастворимых красящих веществ.

Последнее отношение в связи с большой стойкостью этого и ему аналогичных соединений к свету и по отношению к окислителям обуславливает их техническую ценность; к тому же эти красящие вещества, окрашивающие из куба и из сернистощелочных ванн, в красильном смысле явились первыми представителями красного цвета среди сернистых красителей.

Но прежде всего здесь конечно интересна аналогия с индиго синим. Окситионафтен построен аналогично индоксилу и может быть назван тиоиндоксил



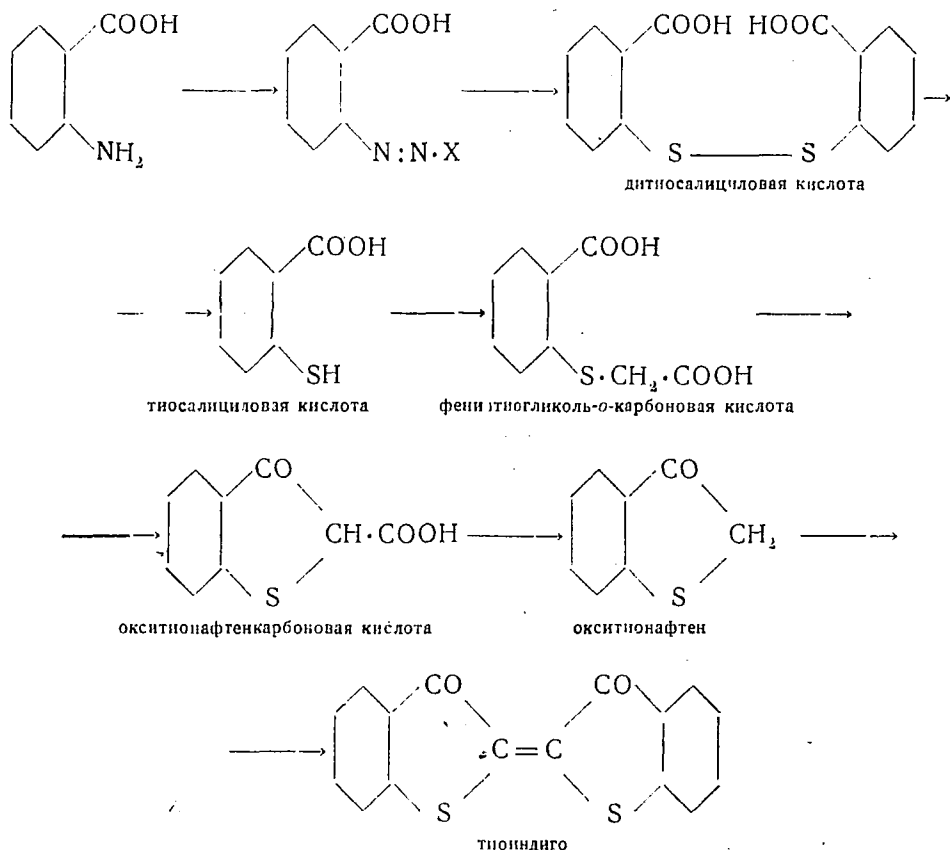
¹ Окситионафтен может быть превращен в тиониндиг не только окислением, но и другими путями, которые впрочем не имеют технического значения, однако интересны в том смысле, что показывают замечательное сходство, которое существует между соответствующими промежуточными продуктами и различными производными тиониндиг и индиго.

Например на первом месте здесь нужно поставить тионафтен, получающийся из 3-окситионафтена восстановлением при помощи цинка и уксусной кислоты.

Тионафтен — прочное вещество, аналог индола, $t^{\circ}_{пл.} 32^{\circ}$, имеющее по своим физическим и химическим свойствам необычайное сходство с нафталином (температура кипения, запах, летучесть и пр.).

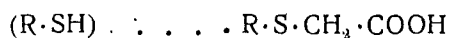
У них общею является способность к конденсации с альдегидами и кетонами, а также и способность окисляться в красящее вещество, а поэтому тиониндго может быть рассматриваемо как индиго синее, в котором NH-группа замещена S.

Тиониндго красное В [K] получается аналогично синтезу Гоймана по следующей схеме:



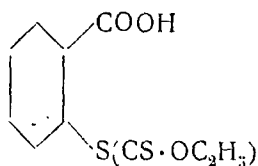
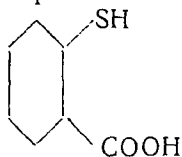
Исходными материалами для получения тиониндго, таким образом, являются:

Тиофенол $C_6H_5 \cdot SH$ или тиосалициловая кислота $C_6H_4 \cdot SH \cdot COOH$; тиогликолевая кислота $CH_2 \cdot SH \cdot COOH$ или фенилтиогликоль-о-карбоновая кислота, а также те или иные замещенные соединения их. Вообще — арилтиогликолевые кислоты



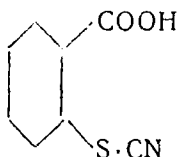
где R — ароматический остаток (арил).

Тиосалициловая кислота ($\text{SH}:\text{COOH}=1:2$), или фенилмеркаптан- α -карбоновая кислота (герм. пат. 69073, пат. заяв. К 32070, герм. пат. 189200 и др.), однажды уже сыграла роль в промышленности, так как нашла применение при изготовлении сахарина. По истекшему уже патенту [М] тиосалициловая кислота получается из антраниловой переводением ее в диазобензойную и обработкой последней сероводородом или, лучше, ксантогеновокислым калием $\text{CS} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SK}$. В последнем случае образуется соединение



которое от омыления щелочами превращается в тиосалициловую кислоту.

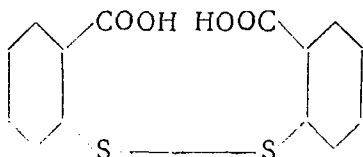
Удобный лабораторный способ для получения тиосалициловой кислоты основывается по Фридлендеру на легком восстановлении *o*-роданобензойной кислоты



сернистым натрием. Для превращения ее в тиосалициловую кислоту здесь достаточно щелочной раствор роданобензойной кислоты с сернистым натрием выпарить досуха.

В очень гладкой реакции удается технически получить тиосалициловую кислоту под влиянием сернистых щелочей или полисульфидов на диазотированную антраниловую кислоту (пат. заявка К 32070) и обработкой полученного продукта тяжелыми металлами. Антраниловая кислота известным образом диазотируется в солянокислом растворе крепким водным раствором нитрита при температуре не выше $+5^\circ$. Таким образом полученный диазораствор вливают при постоянном помешивании в раствор серы или сернистого натрия в натронном щелоке. При сильном вспенивании улетает азот и температура быстро доходит до $15-25^\circ$. Спустя несколько часов, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (по конго-красной бумажке), фильтруют и промывают водой. Остаток на фильтре переводят в раствор кипячением с содовым раствором, отфильтровывают от серы и нагревают при помешивании в течение нескольких часов до кипения в присутствии измельченного железа или соответствующего количества цинковой пыли. Такое нагревание и кипячение продолжается до тех пор, пока проба с натронным щелоком (после фильтрования) не будет давать от подкисления никакого запаха сероводорода и к тому же даст легко и нацело растворимый в холодном спирте осадок. Тогда вся масса разбавляется некоторым количеством натронного щелока, снова кипятится и фильтруется. Осаждением фильтрата минеральными кислотами получают тиосалициловую кислоту в виде бесцветного (слабожелтоватого) кристаллического осадка, который по охлаждении фильтруется и промывается.

[В]-фабрика применяет в качестве серусодержащих соединений растворимые соли сульфостаннатов, сульфоантимониатов или сульфоарсениатов [например сульфостаннат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$]. При этом почти с количественным выходом получается главным образом дитиосалициловая кислота в очень чистом виде



из которой восстановлением получается уже тиосалициловая кислота. Освобождающиеся во время реакции сульфиды олова, сурьмы или мышьяка могут быть вновь превращены в сульфо-соли.

Во всех этих соединениях сера применяется в комплексной форме; простые сернистые соединения — сульфиды и сульфиды, каковые применяют на [М]-фабрике, менее пригодны, так как выходы получаются значительно ниже.

Способ Касселла и К^о для получения тиосалициловой кислоты (герм. пат. 189200, 193200) основан на известной подвижности хлорного атома в *о*-хлорбензойной кислоте в присутствии медных катализаторов. Образование тиосалициловой кислоты происходит очень просто и гладко при нагревании до высоких температур *о*-хлорбензойной кислоты с щелочными сульфид-ратами или сернистыми щелочами (пат. заявка С 14831) в присутствии медного порошка или медных солей.

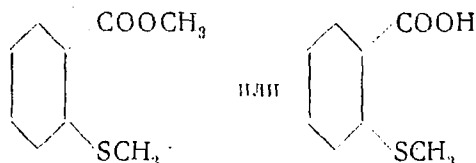
о-Хлорбензойная кислота замещиванием с малым количеством воды и теоретическим количеством NaOH в 40° Вё переводится в натриевую соль; потом задается соответствующее количество KHS и медных катализаторов (медный купорос, медная бронза) и все нагревается при постоянном помешивании и очень постепенно до 150—200°. Когда выпарится почти вся вода, желтовато-белая вначале масса скоро окрашивается в темнокрасный цвет и расплавляется в равномерную массу. Температура поднимается до 250°, плав становится полужидким, и температура поднимается сама собою. Затем масса постепенно затвердевает.

Для изолирования тиосалициловой кислоты ее растворяют в большом количестве воды, раствор фильтруют и из фильтрата подкислением минеральной кислотой осаждают свободную кислоту в виде желтовато-белого кристаллического осадка. При применении щелочных сульфидов получается вместе с тиосалициловой кислотой еще и упомянутая дитиосалициловая кислота.

Этот способ не применяется в широком масштабе по причине относительно трудного получения исходной *о*-хлорбензойной кислоты.

Во всяком случае, пока самым удобным исходным материалом для получения тиосалициловой кислоты является антралиловая кислота; соединения диазотированной антралиловой кислоты, т. е. *о*-карбоновой кислоты диазобензола, с ксантогенатами в эфиры арил-ксантогеновых кислот (по Лейкгардту) не требуется, — проще прямо полученное диазо-соединение разлагать сернистыми щелочами; промежуточно получающиеся диазо-сернистые соединения растворяются в сернистых щелочах и разлагаются без опасности взрыва.

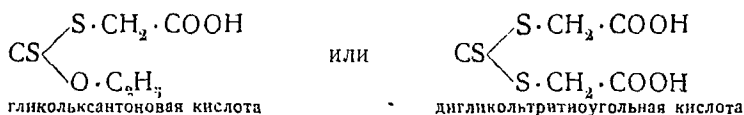
Получены также и некоторые продукты замещения тиосалициловой кислоты. Например метилтиосалициловая кислота получается при обработке дитиосалициловой кислоты диметилсульфатом, хлористым метилом и т. п. в щелочном растворе или при действии на *o*-роданобензойную кислоту при нагревании теми же метилирующими средствами, причем происходит обмен CN-группы на CH₃-группу. В зависимости от условий получаются



Тиогликолевая кислота CH₂(SH)·COOH (герм. пат. 194039, 180875), которая в синтезе тиониндиги играет такую же роль, как амидоуксусная кислота (гликоколь) в синтезах индиги, получается по Бланксма (Blankma) из хлоруксусной кислоты и Na₂S₂ или полисульфидов натрия (193). Получаемая при этом почти количественно дитиогликолевая кислота при восстановлении с цинковой пылью дает тиогликолевую кислоту. При нагревании компонентов в этой реакции нужно избегать температуры кипения, чтобы не вызвать выпадения серы.

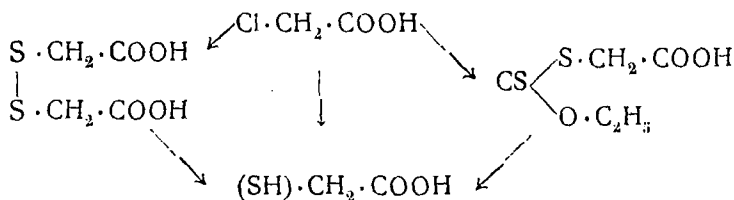
Класон и Карлсон получили тиогликолевую кислоту из монохлоруксусной с KHS, реакция тоже протекает почти количественно при достаточном разведении (194).

Наконец Хольмберг (Holmberg) получил тиогликолевую кислоту из монохлоруксусной, переходя через ксантогенат гликолевой кислоты, или три-тиокарбондигликолевую кислоту (195)



Эти соединения распадаются при нагревании со щелочами легко и количественно в тиогликолевую кислоту.

Различные пути, которыми может быть получена тиогликолевая кислота из хлоруксусной, сведены в следующую схему:



Тиогликолевая кислота при взаимодействии с тиофенолом дает фенилтиогликолевую кислоту



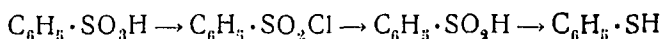
Тиюиндиго (Продолжение)

Фенилтиогликолевая и фенилтиогликоль-*о*-карбоновая кислота. Окситионафтен

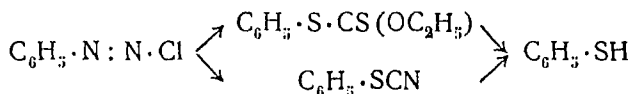
Фенилтиогликолевая кислота $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ или продукты ее замещения получают из фенилмеркаптанов, конденсируя их в щелочном растворе с хлоруксусной кислотой.

Фенилмеркаптаны (тиофенолы) технически могут быть получены по двум методам:

а) из сульфокислот или хлоридов сульфокислот восстановлением в сульфоновые кислоты и далее в меркаптаны:

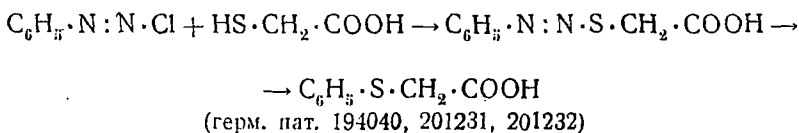


б) из диазониевых соединений по Лейкгардту через эфиры арил-ксантогеновых кислот или по Зандмейеру через арил-роданиды:



Для получения фенилтиогликолевых кислот из тиофенолов при последнем способе не требуется их изолировать; омыление ксантогеновых или роданистых соединений и действие хлоруксусной кислоты могут быть объединены в одной операции (герм. пат. 193800, 197520).

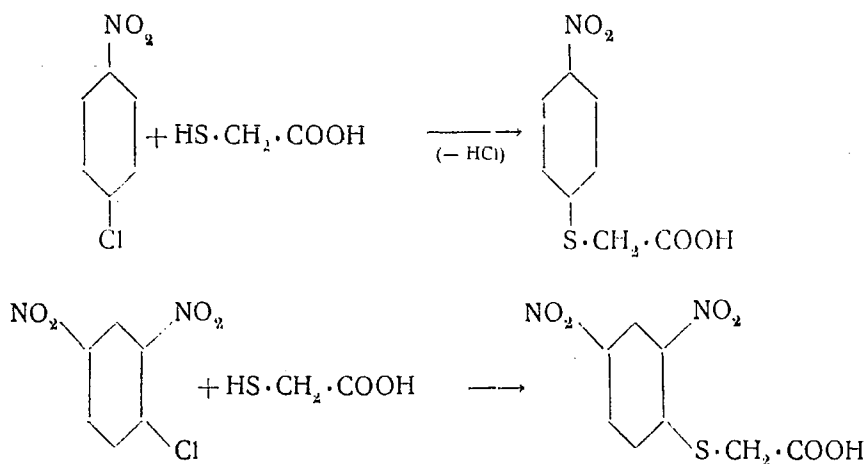
Еще удобнее диазониевые соединения прямо соединять с тиогликолевой кислотой и соответствующие диазотиогликолаты, что осаждаются большей частью в виде нерастворимых в воде соединений (они растворимы в щелочах), разлагать при высоких температурах в арил-тиогликолевые кислоты:



Промежуточный азотсодержащий продукт этой реакции, теряя азот, гладко переходит в указанный конечный продукт; распад происходит преимущественно в щелочной среде и в присутствии медного порошка.

Наконец нужно еще упомянуть способ получения арил-тиогликолевой кислоты, основанный на реакционной способности галоида или NO_2 -группы ароматических соединений. Галоид—или нитро-группа легко замещаются в щелочной среде радикалом $-S \cdot CH_2 \cdot COOH$, причем образуются арил-

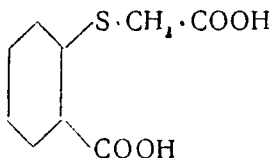
тиогликолевые кислоты. Например *o*- или *p*-нитрохлорбензолы и их замещенные продукты в присутствии щелочей или ацетатов и т. п. соединяются с тиогликолевой кислотой в *o*- или *p*-нитрофенилтиогликолевые кислоты:



Восстановление нитро-групп при этом почти не происходит или происходит лишь в весьма ограниченном масштабе (герм. пат. 199619). Этот способ оказывает в тех случаях хорошие услуги, когда исходный амино-продукт трудно получается или вообще недоступен; в противном случае нужно отдать предпочтение способу, ведущему через диазо-соединение, так как такой путь в большинстве случаев легче и дает лучшие выходы. Во всяком случае рассмотренный способ дал возможность технике получить для переработки в больших количествах целый ряд арил-тиогликолевых кислот, считавшихся дотоле трудно доступными. Здесь техника, как и в получении ароматических меркаптанов (тиофенолы, тиосалициловая кислота), показала, что она легко овладевает теми продуктами, что нужны для ее целей.

Из производных фенилтиогликолевой кислоты укажем на *o*-аминофенилтиогликолевую кислоту, получающуюся из *o*-аминофенилмеркаптана и хлоруксусной кислоты (герм. пат. 184496), и на фенилтиогликоль-*o*-карбоновую кислоту.

*Фенилтиогликоль-*o*-карбоновая кислота*



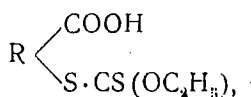
может быть рассматриваема как дериват тиосалициловой кислоты. Она проще всего получается действием монохлоруксусной кислоты на тиосалициловую (пат. заяв. К 34994); достаточно воднощелочные растворы их нагреть до 80—90°, чтобы достичь количественных выходов.

Реакция идет чрезвычайно гладко сама собою, гораздо глаже, чем ана-

логичная реакция перевода антрапиловой кислоты в фенил-*o*-карбоновую и глаже, чем между салициловой и хлоруксусной кислотами.

Изолирование тиосалициловой кислоты не необходимо; — гораздо чаще поступают таким образом, что продукт реакции, получающийся при действии диазоантрапиловой кислоты на полисульфид натрия, обрабатывают прямо хлоруксусной кислотой (герм. пат. 181658). Совершенно аналогично протекает реакция образования фенилтиогликоль-*o*-карбоновой кислоты, если хлоруксусной кислотой действовать на продукт реакции диазоантрапиловой кислоты с ксантогенатами.

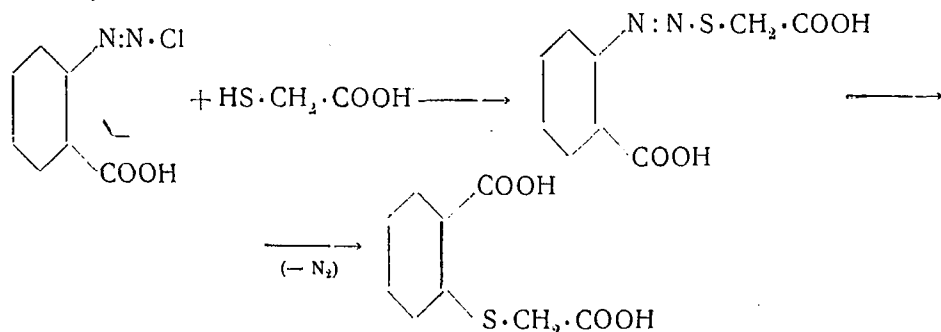
Этот способ основан на замене полисульфида натрия другим комплексным сернистым соединением — ксантогеновой кислотой; принцип способа остается все тем же; получается не только тиосалициловая кислота, как сказано выше, восстановлением *s*-ксантогеналкилового эфира фенилкарбоновой кислоты



но на нее прямо действуют хлоруксусной кислотой, преимущественно в присутствии щелочи, причем одновременно с расщеплением ксантогенового эфира происходит замещение в меркаптановой группе.

Интересно отметить, что фенилтиогликолевая кислота $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCH}_2 \cdot \text{COOH}$ (герм. пат. 181658) под влиянием хлоруксусной кислоты (натриевая соль) в щелочной среде при нагревании до 80° гладко превращается в фенилтиогликоль-*o*-карбоновую кислоту, выпадающую от подкисления реакционной массы в кристаллическом виде.

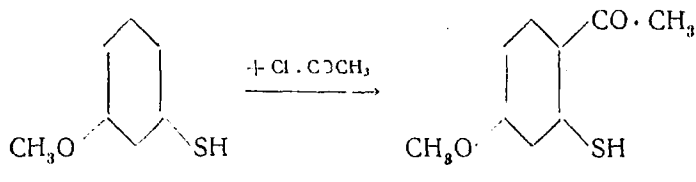
Подобно одному из рассмотренных выше способов получения фенилтиогликолевой кислоты получается и фенилтиогликоль-*o*-карбоновая кислота, а именно: из антрапиловой кислоты через *o*-диазобензойную кислоту под влиянием тиогликолевой кислоты (герм. пат. 180875, 181658, пат. заявки К 29850, 30153, 30451) возникает тиогликольдиазофенил-*o*-карбоновая кислота (нерастворимый кристаллический осадок), разлагающаяся при высокой температуре очень легко с отделением азота в фенилтиогликоль-*o*-карбоновую кислоту



Указанное разложение легко происходит при кипячении свободной промежуточной диазо-кислоты или нейтральных солей с водой, а также при нагревании с индифферентными безводными растворителями, как уксусная кислота, ацетон, нитробензол. Особенно благоприятное влияние на разло-

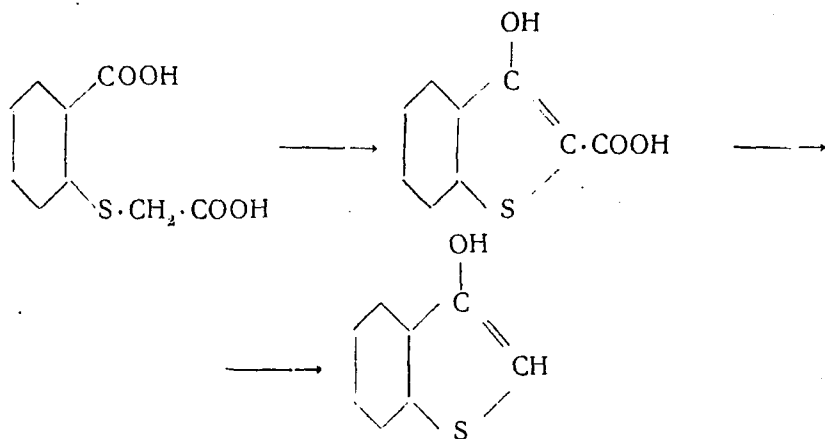
жение оказывает прибавка медного порошка, причем совершенно устраняется образование фенолов. Для достижения высоких выходов должно работать в щелочной среде.

В качестве исходного материала для получения тиониндиго — по одному интересному способу, не получившему пока практического применения, — называется наконец еще *o*-меркаптанацетофеноны. Их получают (по герм. пат. 202632) под влиянием AlCl_3 на хлористый ацетил и *m*-алкилокси-тио-фенолы



Для синтеза тиониндиго требуется все вышерассмотренные исходные продукты прежде всего конденсировать в дериваты тионафтена.

Легче всего происходит (как и при синтезе индиготина) замыкание кольца при образовании тионафтенного комплекса у *o*-карбоксилированных арил-тиогликолевых кислот. Так, фенилтиогликоль-*o*-карбоновая кислота теряет воду уже при нагревании (в растворе или без растворителя) до более высоких температур; та же реакция начинается при нагревании кислоты с щелочами уже немного выше 100° . Продуктом реакции здесь прежде всего является окситионафтенкарбоновая кислота, которая, легко теряет угольную кислоту и переходит в окситионафтен:



Технически получение окситионафтенов сводится к плавлению арил-тиогликоль-*o*-карбоновых кислот с водными щелочами, причем главным образом получается 3-окси-(1)-тионафтен-*o*-карбоновая кислота и только в том случае, если при подкислении щелочного плава с целью изолирования продукта реакции наступает сильное нагревание, происходит также с отщеплением угольной кислоты одновременное образование окситионафтена, так что получается смесь окситионафтенкарбоновой кислоты с окситионафтенем (герм. пат. 192075).

Еще лучше ведет к цели (герм. пат. 196016, 198713) нагревание порош-

кообразной смеси арил-тиогликоль-*о*-карбоновой кислоты с едким натром до температур выше 200°. Достаточно даже смешать фенилтиогликоль-*с*-карбоновую кислоту с тремя эквивалентами NaOH и эту смесь нагревать в течение короткого времени до 150°. Выходы получаются при этом почти теоретические.

Интересно, что фенилтиогликоль-*с*-карбоновая кислота и ее замещенные продукты переходят уже при простом нагревании в окситионафтен или его дериваты (герм. пат. 188702). Если вести этот способ в подходящих условиях, касающихся главным образом среды, то получаются очень хорошие выходы. Этот способ, совершенно неприменимый в индиговом ряду для аналогичного получения индоксила, допускает здесь несколько форм выполнения, причем можно, не изолируя окситионафтена, перевести его прямо в красящее вещество. Превращение фенилтиогликоль-*о*-карбоновой кислоты в окситионафтенкарбоновую кислоту происходит настолько легко, что достаточно в сухую порошкообразную смесь исходной кислоты и едких щелочей пропускать водяной пар в течение самого короткого времени (меньше одной минуты); смесь сначала разогревается местно, затем температура поднимается сама собою и распространяется на всю массу, так что конденсация окситионафтен-*о*-карбоновой кислоты идет до конца. Продукт реакции сохраняет при этом свое сухое порошкообразное состояние.

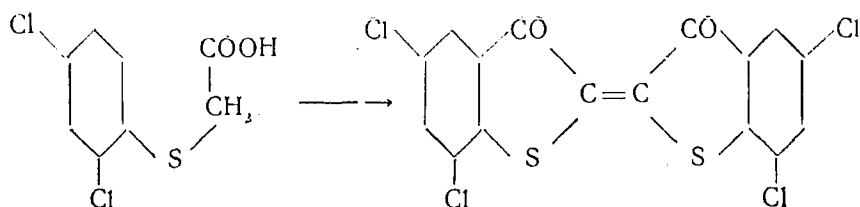
Вместо щелочных конденсационных средств могут быть применены также и кислые с отличным успехом. Так, при применении уксусного ангидрида достаточно фенилтиогликоль-*о*-карбоновую кислоту короткое время нагревать в присутствии уксуснокислого натрия. Замыкание кольца происходит быстро и гладко. Если нагревать до более высокой температуры, то достигают одновременного отщепления угольной кислоты при образовании окситионафтена.

Замыкание кольца в фенилтиогликоль-*о*-карбоновой кислоте с отщеплением воды и CO₂ происходит при нагревании в среде таких индифферентных средств, как парафин или глицерин.

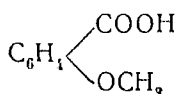
Если же применять в качестве такой среды ароматические амины, например анилин, то прежде всего возникают анилидо-производные 3-окситионафтена, из которых обработкой кислотами получается окситионафтен.

Что касается фенилтиогликолевой кислоты, то она в противоположность фенилтиогликоль-*о*-карбоновой кислоте с щелочами не конденсируется в окситионафтен; эта реакция удается здесь при применении кислых конденсирующих средств, как например слабо дымящая серная кислота, хлорсульфоновая кислота Cl·HSO₃, пятиокись фосфора P₂O₅ и др.

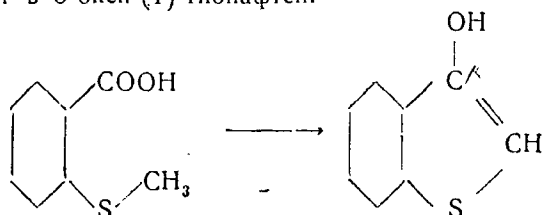
Применение серной кислоты однако допустимо лишь в немногих случаях. Возникающий окситионафтен большею частью одновременно сульфuriруется и окисляется, так что прямо получаются технически менее ценные сульфокислоты тиноиндигго. Пригодные результаты получаются только при некоторых замещенных арил-тиогликолевых кислотах, при которых присутствующие субституенты предохраняют или по крайней мере затрудняют сульфирование. В этих случаях, как например при различных хлор-дериватах фенилтиогликолевой кислоты, образуются сразу соответственно замещенные тиноиндиггоидные красители (герм. пат. 198864, 177345, 177346, 177347; пат. заявка К 31163). Серная кислота здесь явным образом помимо сульфирования влияет водуотнимающим образом и окисляет, причем сама раскисляется до SO₃, так что реакция здесь, например для 2,4-дихлорфенил-(1)-тиогликолевой кислоты, может быть формулирована следующим образом:



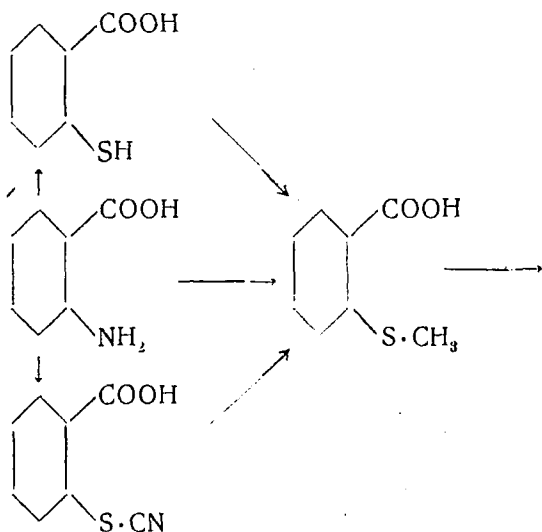
Для получения окситионафтен совсем необязательно исходить из арил-тиогликолевых кислот. Как было уже выше сказано, исходным материалом может служить метилтиосалициловая кислота. В то время как метилсалициловая кислота

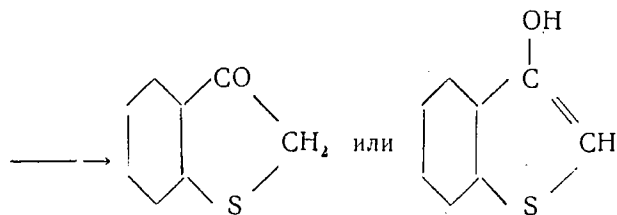


при действии щелочных средств не дает кетокумарана, а лишь анизол и угольную кислоту, метилтиосалициловая кислота под влиянием щелочных конденсационных средств, в особенности едких щелочей и алкоголятов щелочей, переходит в 3-окси-(1)-тионафтен:



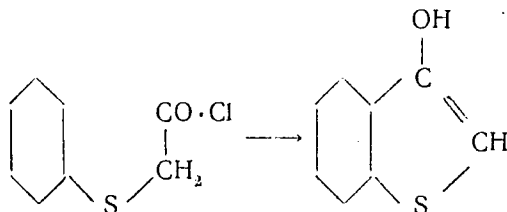
Метилвый тиоэфир тиосалициловой кислоты может быть получен или прямым метилированием тиосалициловой кислоты посредством метилсульфата натрия или из антралиновой кислоты, диазотируя ее и обрабатывая диазосоединение Na_2S и метилсульфатом натрия; или наконец из *o*-карбоновой кислоты фенилизотиоцианата, обрабатывая его также метилсульфатом или CH_3J :





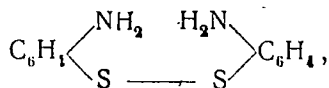
Ввиду того однако, что интермолекулярное отделение воды из метилтиосалициловой кислоты происходит сравнительно трудно, для облегчения этой реакции целесообразно прибавлять к щелочному плаву еще динатрийцианамид, а кроме того ввиду высокой точки плавления последнего — индифферентные вещества (плавни), как цианистые щелочи, уксусонатриевая соль или щелочные металлы в форме их сплавов, как то: амальгамы, натрий-свинец (герм. пат. 200200, 200593, 200428).

В качестве конденсирующего средства может служить AlCl_3 (германск. пат. 197162); здесь требуется сначала фенилтиогликолевую кислоту перевести помощью хлористых соединений фосфора в соответствующий хлорид

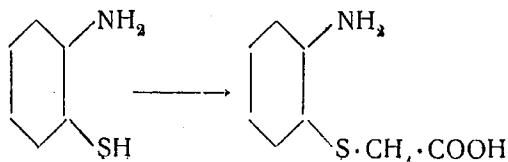


Реакция идет хотя и оживленно, так что требуется охлаждение реакционной массы, но все же менее гладко, чем в других случаях.

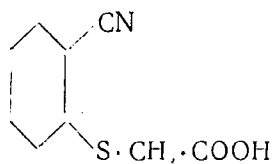
При вышерассмотренных способах получения окситионафенов исходным материалом являются в большинстве случаев арил-тиогликоль-*о*-карбоновые кислоты. Фирмой Калле и К^о предложен очень интересный способ, имеющий целью получение окситионафена из анилина. По данным К. А. Гофмана (К. Hoffmann) нагреванием анилина с серой легко получают *о*- и *п*-дитиоанилины



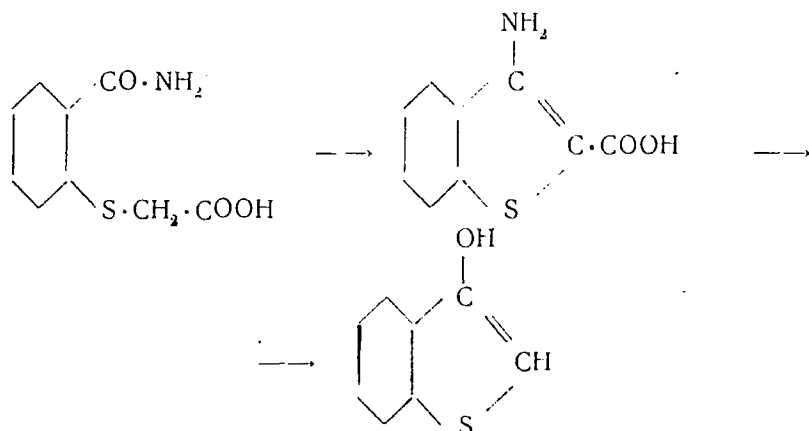
легко разделяющиеся друг от друга на основании различной растворимости их солянокислых солей. Главную массу продукта реакции составляет *о*-дитиоанилин, солянокислая соль которого трудно растворима. Этот *о*-дитиоанилин переводится восстановлением под влиянием цинковой пыли в *о*-амидотиофенол (*о*-амидофенилмеркаптан), из которого с хлоруксусной кислотой получают *о*-амидофенилтиогликолевую кислоту



Последняя дназотируется и помощью реакции Зандмейера кипячением с цианистой медью переводится в нитрил (о-цианфенилтиогликолевая кислота):



Этот нитрил при простом нагревании с щелочами при одновременном гидролизе CN-группы в CONH_2 и отщеплении воды переходит в амидотионафтен-карбоновую кислоту, а затем в амидотионафтен и наконец в окситионафтен:



Промежуточный амид может быть изолирован. При кипячении аминотионафтена с разбавленными неорганическими кислотами получается с отделением NH_3 и CO_2 окситионафтен. Даже уже превращение нитрила в 3-амино-(1)-тионафтен-(2)-карбоновую кислоту легко и гладко удается при перенесении его в 10-кратное количество H_2SO_4 в $60-66^\circ \text{C}$. Этот способ годен для большого применения, так как по нему могут быть получены и все возможные замещенные продукты тионафтен-derivатов (герм. пат. 184496; 190291; 190674)¹.

32

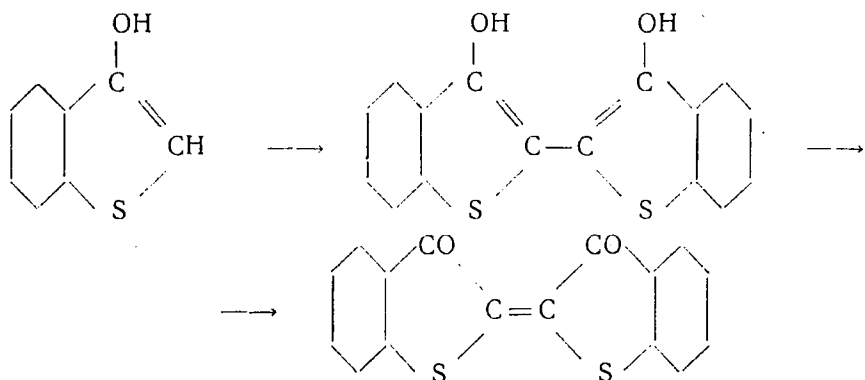
Тиоиндиго (продолжение)

Получение тиоиндиго из окситионафтена. Другие способы получения тиоиндиго

Переведение окситионафтена или окситионафтенкарбоновой кислоты в тиоиндиго происходит уже под влиянием кислорода воздуха в присутствии щелочей; моментально и количественно это превращение имеет место под влиянием разнообразнейших неорганических и органических окислителей, как

¹ Техническая проработка синтезов, относящихся к области тиоиндиго, принадлежит главным образом германской фирм. Калле и Ко [К], хотя скоро ввиду громадной технической ценности этого красителя и его производных появились патенты и других фирм.

хлорное железо, хроматы, красная кровяная соль; замечательным образом здесь окислителем является и сера, полисульфиды, ароматические нитро-соединения и пр. Реакция состоит из двух фаз: сначала образуется из окситионафтена соответствующее $\alpha\alpha$ -динафтолу «тиоиндиго белое» (лейко-продукт), которое затем окисляется в красящее вещество



При применении серы в качестве окислителя реакция ведется в присутствии щелочей; по данным красочной фабрики [М] можно применять также соли тиосернистой кислоты, например $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при температурах выше 100° (герм. пат. 194237, 194254), причем от кислотно-реагирующей окситионафтенкарбоновой кислоты из тиосульфата выпадает сера, которая затем при дальнейшем нагревании реакционной смеси и обуславливает окисление.

Этот способ вряд ли может быть применен к окситионафтену, так как кислая реакция последнего недостаточна, чтобы требующуюся для окисления серу выделить из натриевого тиосульфата.

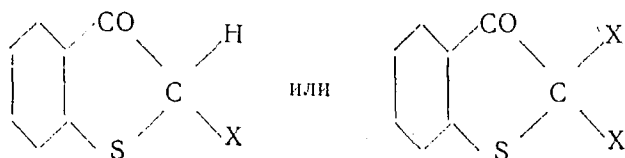
Предложены способы получения тиюиндиго прямо из фенилтиогликоль-с-карбоновой кислоты, — способы, в которых конденсация и окисление соединены в одну операцию. [СІВ] достигает этой цели нагреванием фенилтиогликоль-о-карбоновой кислоты в присутствии ароматических нитроуглеводородов, как нитробензол, динитробензол. Например 10 ч. кислоты кипятят с 50 ч. нитробензола с обратным холодильником, причем раствор постепенно становится сине-красным. При охлаждении красящее вещество выкристаллизовывается в виде блестящих коричневатокрасных кристаллов (герм. пат. 187586, 188702, 194237).

В этом способе нитробензол является в первой фазе растворителем, во второй — окислителем. Для технического получения красящего вещества этот способ все же мало пригоден, так как редуцирующийся из нитробензола анилин реагирует с тионафтенем, отчего получаются, таким образом, побочные продукты и понижаются выходы.

В качестве конденсационных средств для превращения 3-окситионафтена в тиюиндиго применяются обычно щелочи; в замену им предложены различные средства; из них главнейшими являются натрий-амид NH_2Na , цианамид натрия Na_2CN_2 и металлический натрий.

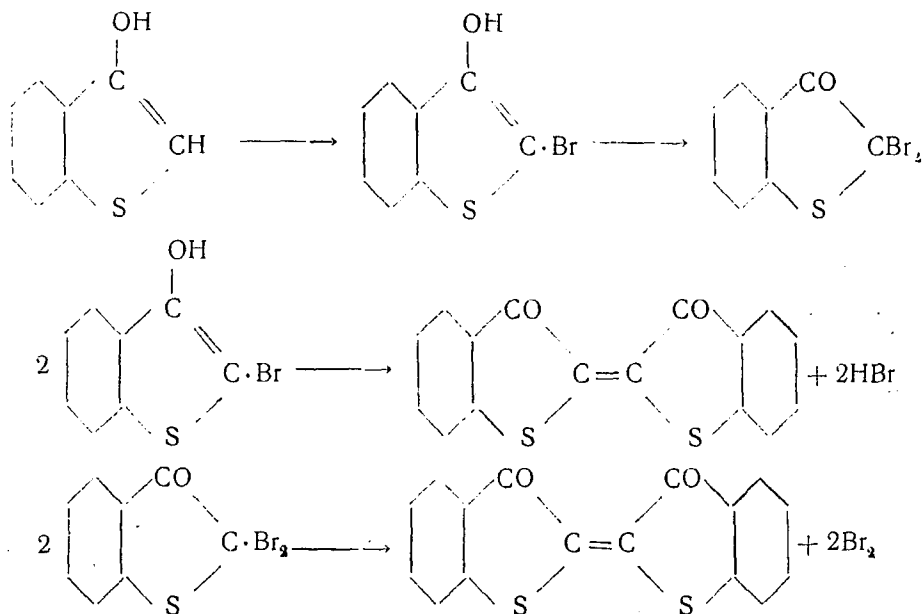
Кислые конденсационные средства, как P_2O_5 , хлорсульфоновая кислота, безводная щавелевая кислота, ZnCl_2 и AlCl_3 , предложены [BASF].

Той же фирмой предложен еще один совершенно новый способ. Под влиянием галоидов на окситионафтен удастся получить моно- и дигалоидные соединения, в которых галоид [X] находится в тиофеновом ядре

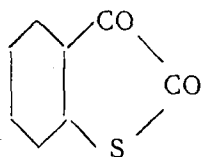


Эти галоидные соединения β -кетодигидротиафена при нагревании со спиртом, нафталином, кислотами или щелочными конденсационными средствами превращаются в тиониндиго¹.

Так, при бромировании окситиафена могут быть получены моно- и дипродукты, которые в известных условиях легко и количественно превращаются в тиониндиго.



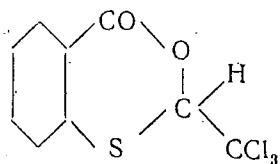
В связи с этим способом находится получение 2, 3-дикето-(дегидро) тиафена или тиафатенхинона



являющегося аналогом изатина (см. ниже в схеме).

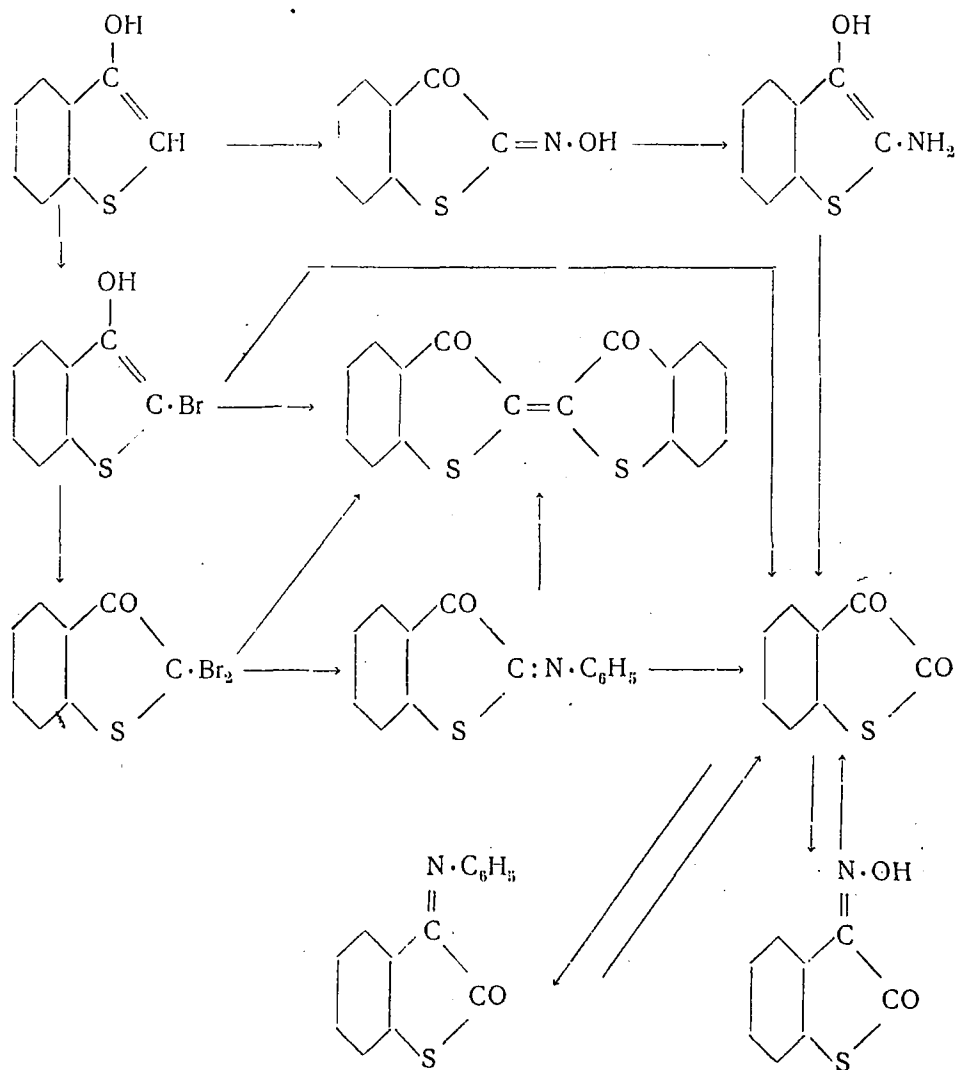
Предложен еще интересный способ, не нашедший однако себе технического применения. Тиосалициловая кислота при нагревании с формальдегидом или хлоралем дает продукт следующего строения:

¹ Особенно важно однако применение этих соединений для получения других смешанных красящих веществ тиониндигового ряда (конденсация их с β -окситиафеном, с индоксилем и т. п.); напротив, для получения тиониндигового красного этот способ не представляет никаких преимуществ.



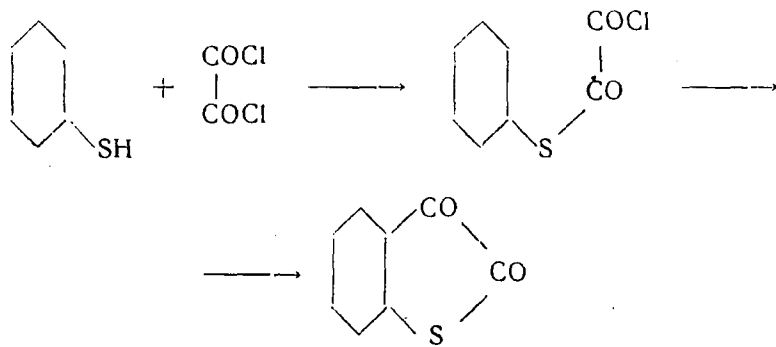
Последний при плавлении со щелочами (180°) превращается в лейко-соединение тиюиндиго. Реакция не разъяснена, протекает сложно и сопровождается незначительными выходами (герм. пат. 190477).

3-Окситионафтен не единственный дериват тионафтена, пригодный для перевода в тиюиндиго. [BASF] и одновременно Фридлендер описали еще некоторое число дериватов, из которых можно также получать тиюиндиго, а равно и другие индигоидные красящие вещества. Правда, все они получают пока только из 3-окситионафтена. Их генезис и реакции превращения в тиюиндиго представлены в следующей схеме:

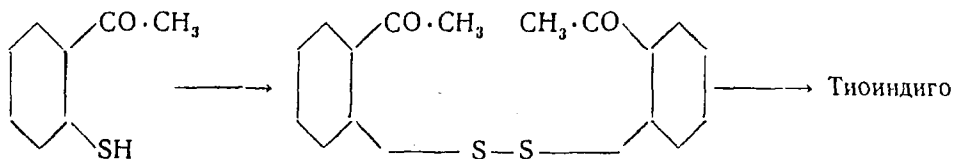


Аналог изатина — тионафтенхинон¹ может быть получен различными путями, например или из дибромокситионафтена, переходя через α -анилид, от которого остаток анилина легко удаляется путем кислотного гидролиза; или из α -изонитрозосоединения, которое получается прямо из окси-тионафтена при обработке азотистой кислотой; при восстановлении последнего можно получить сначала 3-окси-2-аминотионафтен, который окислением переводится в тионафтенхинон. Подобно изатину тионафтенхинон дает с анилином β -анилид, а с гидроксиламином — β -изонитро-продукт, изомерные вышеуказанным α -продуктам (см. вышеприведенную схему).

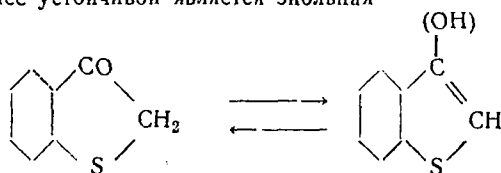
Сравнительно очень просто получается тионафтенхинон (герм. пат. 281046, 291759) конденсацией тиофенола с хлоридом шавелевой кислоты в присутствии $AlCl_3$;



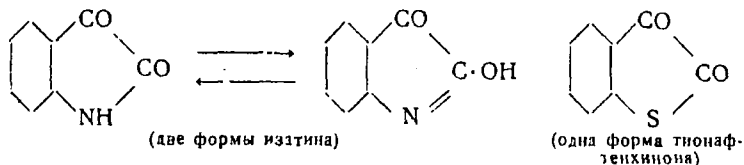
Наконец нужно еще упомянуть три синтеза тиоиндиго, принципиально отличных от до сих пор рассмотренных. Гомолка (В. Homolka) (герм. пат. 198509 [M]) нашел, что *o*-меркаптанацетофенон (*o*-ацетотиофенол)



¹ Подобно индоксилу окситионафтен существует в двух таугомерных формах, из которых наиболее устойчивой является энольная

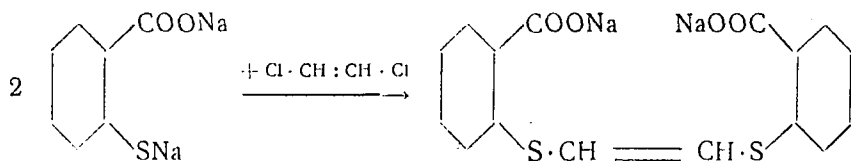


Что касается тионафтенхинона, то при всем его сходстве с изатином он не может выявить, подобно изатину, таугомерных форм и существует в форме устойчивого дикетона



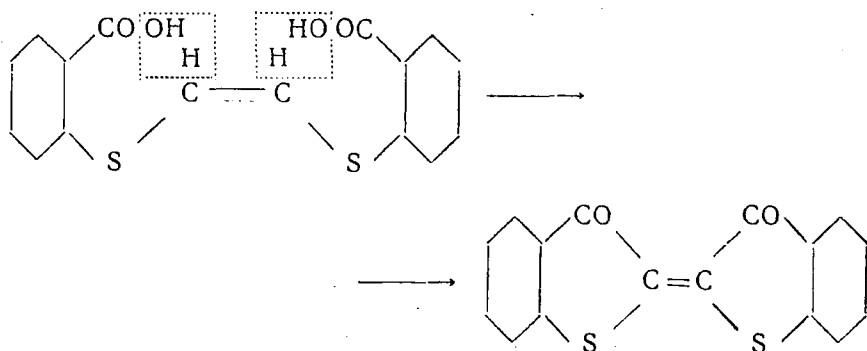
уже при окислении воздухом в щелочном растворе переходит в тиониндиг (см. выше герм. пат. 202632 [M]).

В то время как до сих пор описанные способы имеют в качестве промежуточного продукта окситионафтен, Мюнх (E. Münch) (герм. пат. 205324 [B]) (196) нашел оригинальный и простой синтез, протекающий совершенно иначе. Этот способ состоит в том, что хлористый ацетилен ($\text{Cl} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{Cl}$) с 2 молекулами щелочной соли тиосалициловой кислоты приводится в реакцию, причем получается ацетилен-бис-тиосалициловая кислота



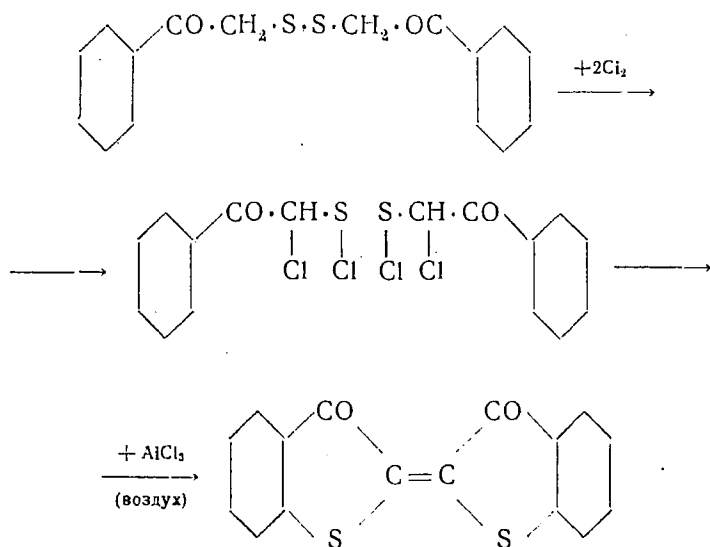
Эта реакция с научной точки зрения была совершенно неожиданной и не имела себе аналогии; известно было, что галоидный атом в ненасыщенных соединениях, подобных хлористому ацетилену, не способен к реакциям обмена, а потому получение ацетилен-бис-тиосалициловой кислоты почти с количественным выходом было прямо поразительно. Получить соответственно этому из 2 мол. антраниловой кислоты и 1 мол. хлористого ацетилена ацетилен-бис-антраниловую кислоту не удалось.

Ацетилен-бис-тиосалициловая кислота содержит в себе уже все нужные для построения тиониндиго красного углеродные и серные атомы в правильном числе и в правильной группировке. С кислотными конденсационными средствами, элегантнее всего под влиянием хлорсульфоновой кислоты прямо из этого соединения без всяких промежуточных веществ с прекрасным выходом получается тиониндиго:



Получаемый таким путем продукт выпущен [BASF] в продажу под названием *красн. 22 кубового В* (196).

Германской фирмой [AGFA] запатентован весьма изящный синтез тиониндиго (герм. пат. 386889), основанный на конденсации продукта хлорирования ди-(бензоилметил)-дисульфида с хлористым алюминием в присутствии воздуха:



Способ пока не получил повидимому практического значения; данных о выходе не имеется.

Наконец вероятно для синтеза тиюиндиго, как и некоторых его замещенных, будет вполне пригоден чрезвычайно интересный способ, разработанный Герцем (Herz), разбор которого мы приведем ниже на примере хлорированного диметилтиоиндиго (см. § 34, розовый яркий индантреновый R).

Тиюиндиго представляет собою темнокрасного цвета (бордо) порошок, возгоняющийся при нагревании в виде сине-красных паров; растворяется в ксилоле, тетралине, частично — в спирте; кристаллизуется из большого объема ксилола в виде красновато-коричневых игл с бронзовым отливом.

В конц. H_2SO_4 тиюиндиго растворяется с зеленым цветом, от разбавления водой снова осаждается неизменным в виде синева-красного осадка.

В щелочной среде тиюиндиго восстанавливается гидросульфитом в дигидропроизводное лейкотиоиндиго, щелочной раствор которого (куб) окрашен в желтый цвет. Лейкопродукт тиюиндиго во всех отношениях подобен и сходен с индиговым лейкопродуктом; при окислении от действия кислорода воздуха снова превращается в окрашенный продукт.

Применяется для крашения всех видов волокон. Хлопок окрашивает из щелочного гидросульфитного куба, а также, что особенно интересно отметить, — и из ванны с сернистым натрием, так что в этом смысле ведет себя аналогично сернистым красителям. Для крашения шерсти применяют аммиачно-гидросульфитный куб. В ситцепечатании применяется с гидросульфитом NF, от которого легко вытравляется.

Прочность окрасок тиюиндиго к свету, хлору, мерсеризации — наивысшая, к-смылкам на щелочных растворах — средняя.

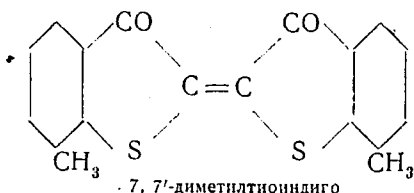
Тиюиндиго отличается от индиго на волокне тем, что при нагревании с разбавленными растворами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ первое не изменяется, тогда как второе разрушается.

Гомологи и замещенные производные тиюиндиго

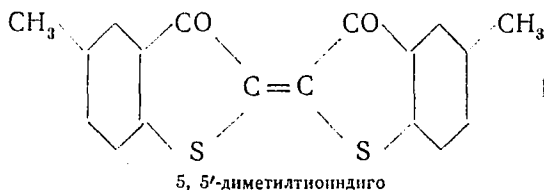
В ряду тиюиндиго известен целый ряд замещенных продуктов. Для получения гомологов и замещенных продуктов тиюиндиго красного естественными представляются два пути: 1) построение красящих веществ из гомологов или замещенных тиосалициловых кислот и т. п. по вышеописанным методам и 2) замещение в готовом тиюиндиго.

Здесь прежде всего нужно указать на влияние положения субституента в молекуле тиюиндиго на оттенок. Так, субституенты в местах 4 и 7 сдвигают нюанс к синему, в положении 6—к красному и в положении 5—к сине-фиолетовому до черного. Что касается субституентов, то метил-дериваты в среднем желтоватее, чем галоидные продукты; оксалкил-группы обладают тем же свойством, что и метильные группы, тиюалкильные группы против оксалкильных сдвигают оттенок к синему, амидо-группы—к коричневому до фиолетового. Получены красящие вещества синего, сине-фиолетового, сине-красного, оранжево-красного, алокресного, коричневого и зелено-черного цветов.

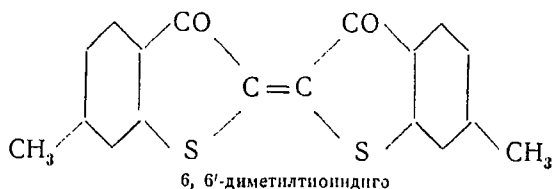
При получении целого ряда гомологов тиюиндиго из соответственно-замещенных производных арил-тиогликолевых кислот, у которых *о*-место свободно, вполне пригодным конденсационным средством является, как было сказано выше, хлорсульфоновая кислота. Так например по герм. пат. 241910 из *о*-толуидина, переходя через *о*-толилтиогликолевую кислоту, при обработке последней хлорсульфоновой кислотой получается 7-метил-3-окситио-нафтен, самопроизвольно окисляющийся далее при избытке реагента в:



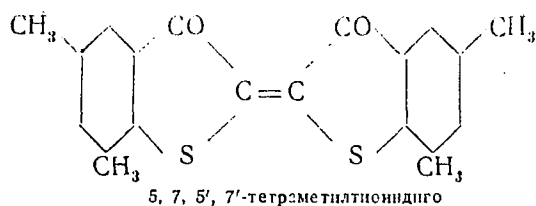
Из метилированных продуктов известны:



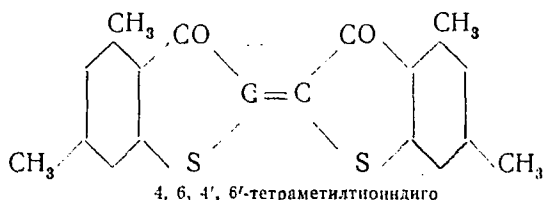
Красно-фиолетового цвета



Ализариново-красного цвета

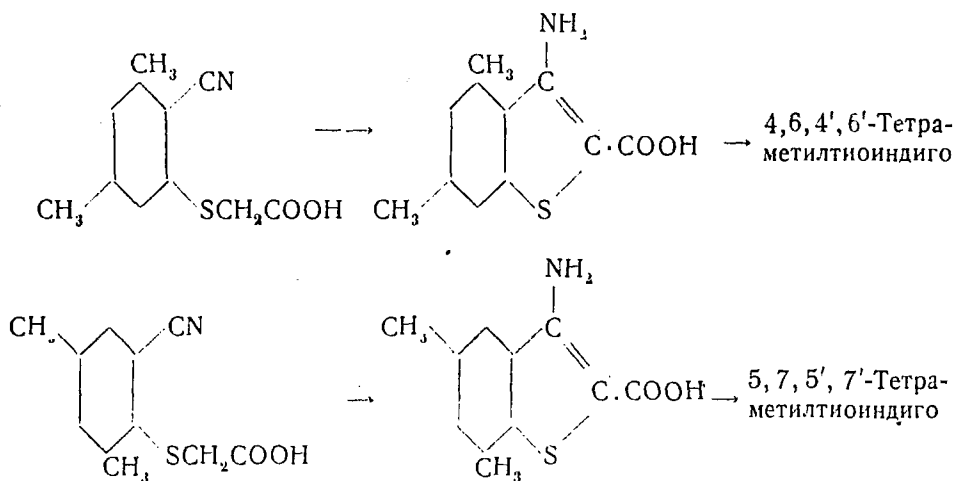


Сине-фиолетового цвета

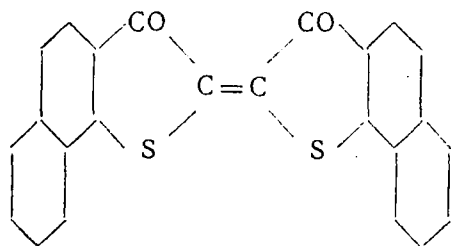


Оттенки ализариновой розы

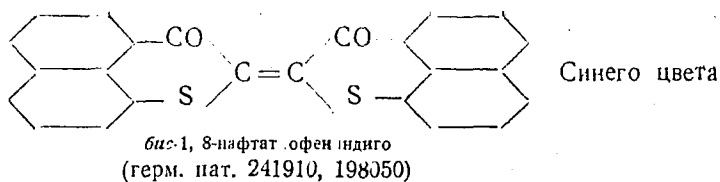
Последние два гомолога тиоиндиго получают по тому синтетическому методу, когда промежуточным продуктом являются *о*-циано-арил-тиогликолевые кислоты, изомеризующиеся в 3-аминотнорифтен-2-карбоновые кислоты. А именно:



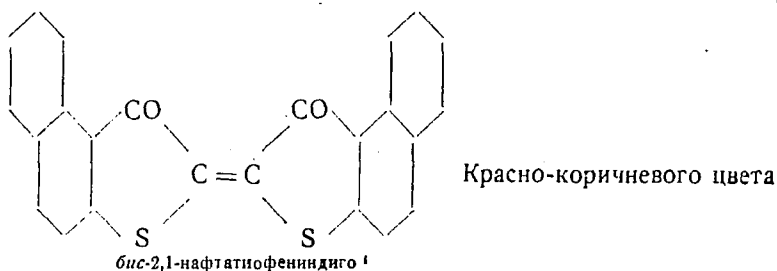
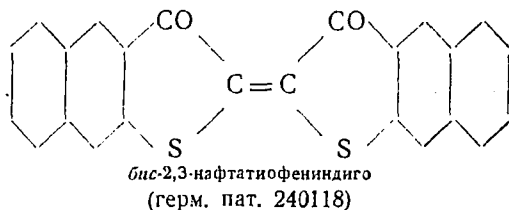
Описаны гомологи тиоиндиго, полученные из α -и β -нафтиламинов Фрилендером и Ворожцовым (197). Из α -нафтиламина получены:



Коричневого цвета



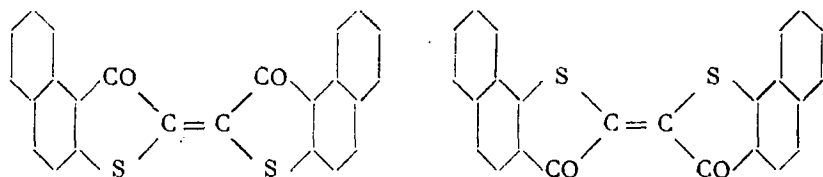
Из β -нафтиламина получены:



Метод конденсации с помощью хлорсульфоновой кислоты широко используется в получении разнообразных замещенных производных тиюиндиго. Так, следующие ароматические основания, разнообразно замещенные хлором, амидо-группой, алкильными или оксалкильными радикалами, были превращены диазо-реакцией в соответствующие арил-тиогликолевые кислоты, которые затем при помощи хлорсульфоновой кислотой или конц. H_2SO_4 были превращены в тиюиндигониды:

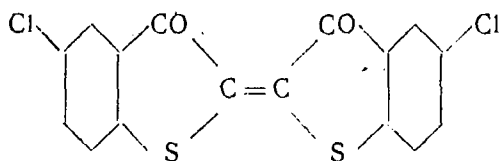
- о-толуидин ($NH_2 : CH_3 = 1, 2$)
- м-толуидин ($NH_2 : CH_3 = 1, 3$)
- п-толуидин ($NH_2 : CH_3 = 1, 4$)
- ас-м-ксилидин ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1, 2, 4$)
- ε-м-ксилидин ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1, 3, 5$)
- п-ксилидин ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1, 2, 5$)
- ф-кумидин ($NH_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1, 2, 4, 5$)
- о-хлоранилин ($NH_2 : Cl = 1, 2$)

¹ Дзевонский, Баранецкий и Штербах получили из ацетилнафталина при сплавлении с серой (при 230 — 240°) 1, 2- и 2, 1-нафталтиоиндиго (198):



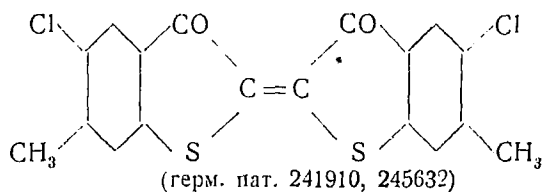
m-хлоранилин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} = 1, 3$)
n-хлоранилин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} = 1, 4$)
o-броманилин ($\text{NH}_2 : \text{Br} = 1, 2$)
m-броманилин ($\text{NH}_2 : \text{Br} = 1, 3$)
n-броманилин ($\text{NH}_2 : \text{Br} = 1, 4$)
o, n-дихлоранилин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 2, 4$)
m, n-дихлоранилин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 3, 4$)
o, m-дихлоранилин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 2, 5$)
s-дихлоранилин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 3, 5$)
n-хлор-*o*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 2, 5$)
m-хлор-*o*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 2, 4$)
n-хлор-*m*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 3, 6$)
m-хлор-*m*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 3, 5$)
o-хлор-*m*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 3, 4$)
m-хлор-*n*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 4, 2$)
o-хлор-*n*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 4, 3$)
m-бром-*o*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1, 2, 4$)
m-бром-*m*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1, 3, 5$)
o, n-дихлор-*m* толуидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 3, 4, 6$)
n-хлор-*n*-ксилидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 2, 5, 4$)
o-хлор-*s*-ксилидин ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1, 3, 5, 6$)
o-нитроанилин ($\text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1, 2$)
n-нитроанилин ($\text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1, 4$)
n-хлор-*o*-нитранилин ($\text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1, 2, 4$)
n-бром-*o*-нитранилин ($\text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{Br} = 1, 2, 4$)
m-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 = 1, 3$)
n-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 = 1, 4$)
m-фенетидин ($\text{NH}_2 : \text{OC}_2\text{H}_5 = 1, 3$)
n-фенетидин ($\text{NH}_2 : \text{OC}_2\text{H}_5 = 1, 4$)
n-хлор-*o*-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{Cl} = 1, 2, 5$)
n-хлор-*m*-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{Cl} = 1, 3, 6$)
o-хлор-*m*-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{Cl} = 1, 3, 4$)
m-хлор-*n*-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{Cl} = 1, 4, 5$)
n-метокси-*m*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{CH}_3 = 1, 2, 5$)
n-метокси-*o*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{CH}_3 = 1, 3, 6$)
o-метокси-*m*-толуидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{CH}_3 = 1, 4, 5$)
o, o-дихлор-*n*-анизидин ($\text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 4, 3, 5$)
 α -нафтиламин ($\text{NH}_2 = 1$)
2, 4-дихлор- α -нафтиламин ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1, 2, 4$)

Многие тиюиндигоиды, полученные из этих ароматических оснований, получили техническое значение. Так например:



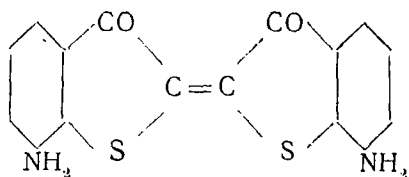
5,5'-Дихлортиоиндиго
Тиюиндиго красное ВГ [K]
Красный гелидоновый В [M]

(герм. пат. 198864, 199492)



Тиюиндиго красное 3В
Красный гелиндоновый 3В

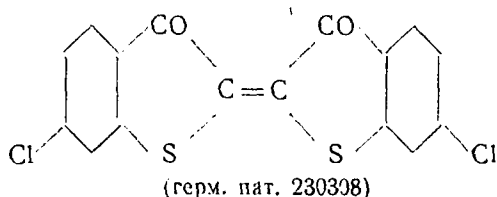
Из *n*- и *o*-нитранилинов получены соответственно 5,5'- и 7,7'-динитро-тиоиндиго; при восстановлении получают диаминотиоиндиго (германск. пат. 252771)¹.



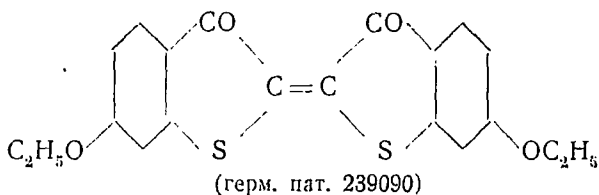
Тиюиндиго серое 2В
Серый гелиндоновый 2В

Различные замещенные тиюиндиго получают из соответственно замещенных производных антралиновой кислоты.

Так например из *n*-хлорантралиновой кислоты и из *n*-этоксидантралиновой кислоты получены



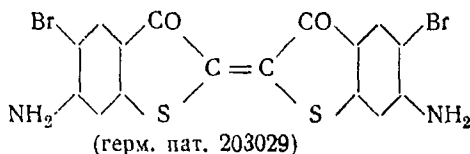
Циба-красный В
Циба-розовый ВG [J]

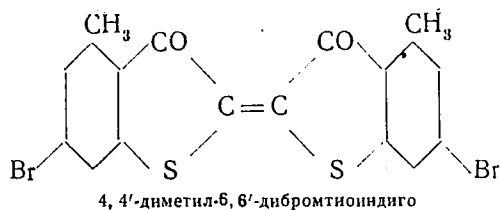


Тиюиндиго оранжевое R
Оранжевый гелиндоновый R

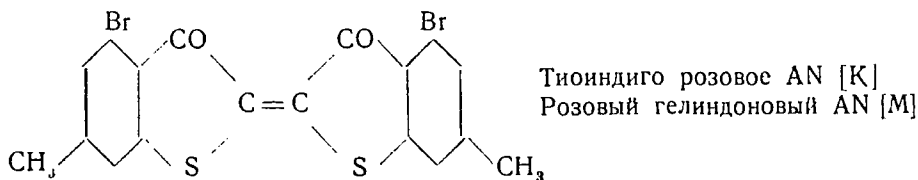
Из 2-амино-4-бром-6-метилбензойной кислоты получен выдающийся по красоте оттенков и прочности окрасок

¹ В литературе были описаны 5,5'- и 6,6'-диамидотиоиндиго, первый зеленовато-черного, второй коричневого цвета; оба малоценны, но при хлорировании или бромировании меняют свои оттенки; из 6,6'-диаминотиоиндиго таким образом был получен *оранжевый гелиндоновый D* [M]

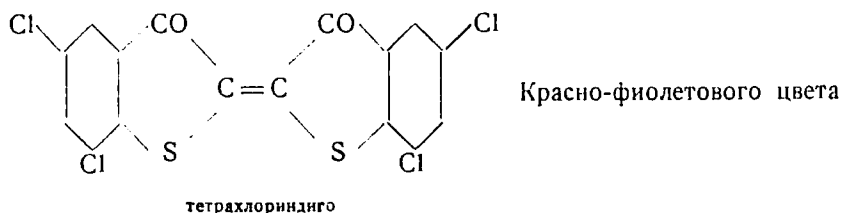




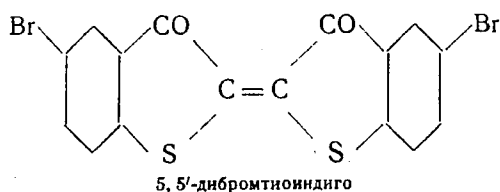
Окислением 4-бром-6-метилокситионафтена (герм. пат. 239094) или бромированием готового 6, 6'-диметил-2, 2'-бис-тионафтениндинго (герм. пат. 233601) получают изомер предыдущего, известный в продаже под названием



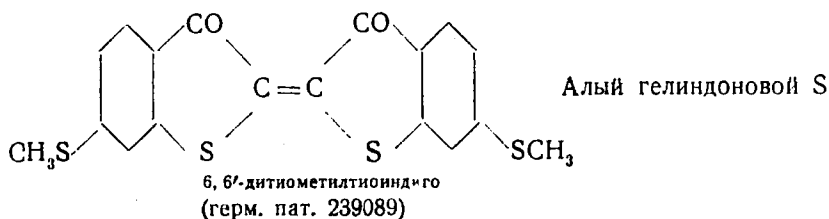
Описано



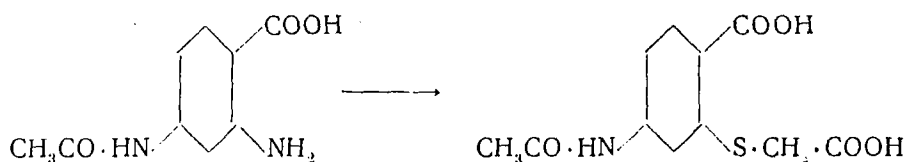
Из бромистых производных выпущен в продажу Циба-бордо В



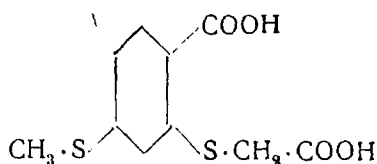
(герм. пат. 225132), получен из *m*-бромантраниловой кислоты. В ряду замещенных производных тиониндиго весьма существенное значение приобрели кроме алкоксилированных также аналогичные тиалкилированные, интенсивно окрашенные в красно-алые цвета, как например тиониндиго алое S или, что то же



Алый гелиндоновый S получается из 4-ацетиламино-2-аминобензойной (антра-ниловой) кислоты, которая, подвергаясь последовательно diaзотированию, обработке ксантогенатом натрия и монохлоруксусной кислотой, превращается в 2-карбоновую кислоту 5-ацетиламинофенилтиогликолевой кислоты

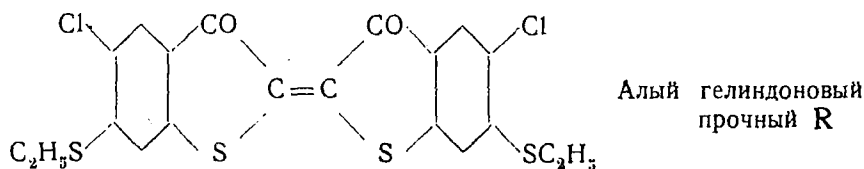


Эта последняя омыляется от ацетильной группы, снова diaзотируется и обрабатывается ксантогенатом натрия и наконец обрабатывается метилсульфатом натрия, после чего превращается в карбокситиометилфенилтиогликолевую кислоту

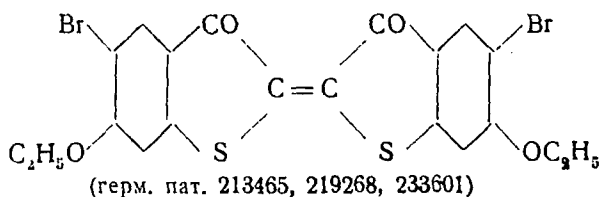


которая затем конденсируется при плавлении с содой и при окислении в вышеописанное 6, 6'-дитиометилтиоиндиго.

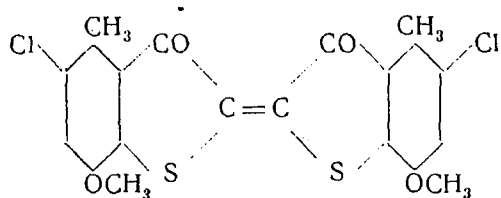
Кроме того многие из таких замещенных тиоиндигоидов подвергаются прямому нитрованию или хлорированию. Например из предыдущего таким способом получен при обработке хлористым сульфуром технически ценный 5, 5'-дихлор-дериват:



При непосредственном действии хлора в подобном случае получается только моно-охлоренное тиоиндиго. Однако при бромировании получен 5, 5'-дибром-дериват

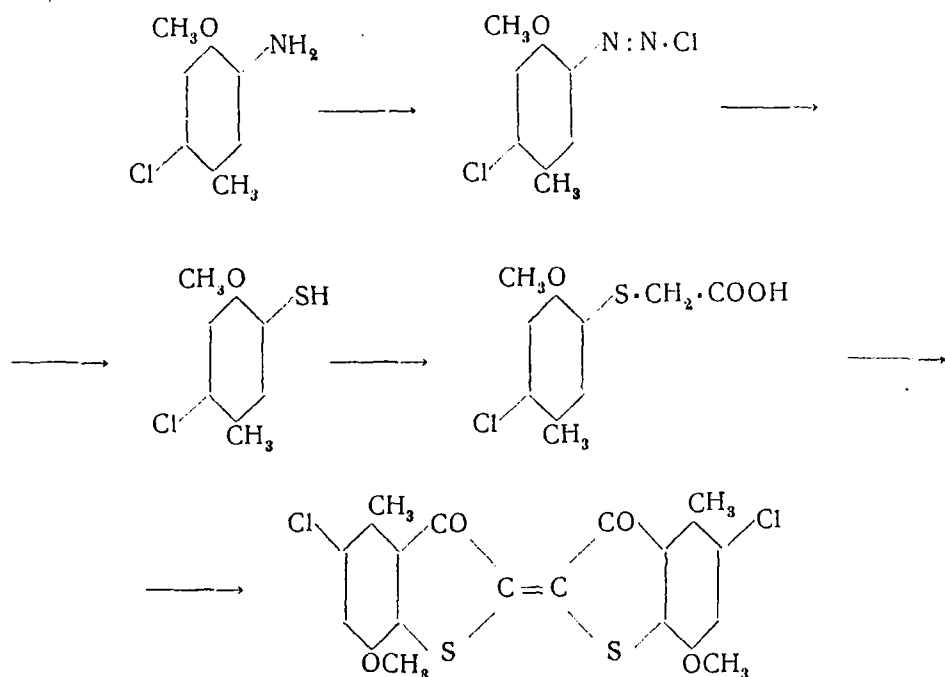


Из 3-метил-4-хлор-3-метоксифенилтиогликолевой кислоты при конденсации хлорсульфоновой кислотой (по герм. пат. 245544) получен фиолетовый тиюиндигоид — 4, 4'-диметил-5, 5'-дихлор-7, 7'-диметокси-бис-тионаф-тениндиго

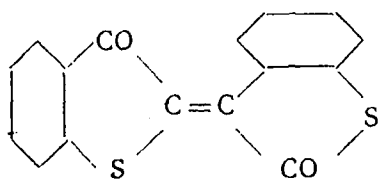


Фиолетовый гелиндоновый В
Тиюиндиго фиолетовое В

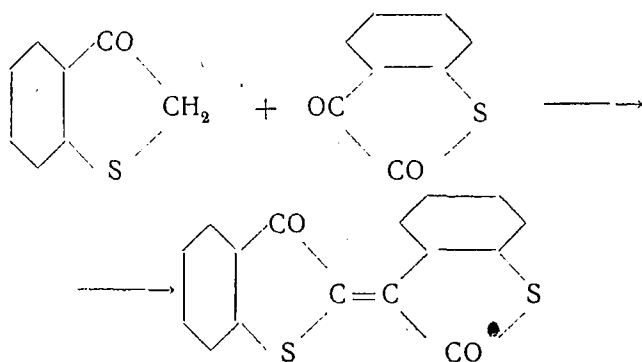
Получение его протекает по следующей схеме:



Наконец нужно отметить, что Фридлендер описал несимметрично построенный 2, 3'-бис-тионафтениндиго

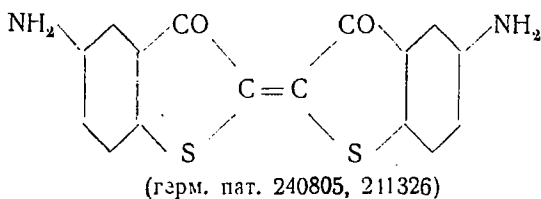


названный, по аналогии с индирубином, тиоиндирубином. Тиоиндирубин получается количественно из окситионафтена и тионафтенхинона при нагревании их вместе в эквимолекулярных количествах в уксуснокислом растворе в присутствии небольшого количества соляной кислоты

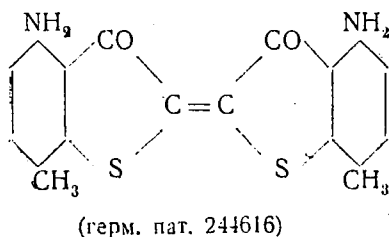


Из ксилола кристаллизуется в виде тонких игл, $t_{\text{пл.}}^{\circ}$ 207°, при более высокой температуре возгоняется в парах оранжево-красного цвета.

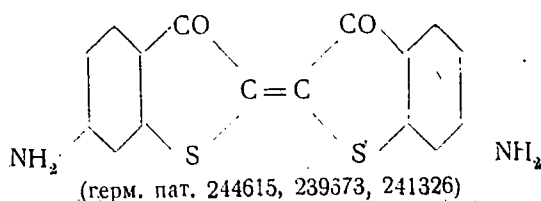
В пояснение к вышеизложенному влиянию характера, числа и положения в молекуле различных субституентов на цвет соответствующих замещенных тиоиндиго приводим нижеследующую таблицу:



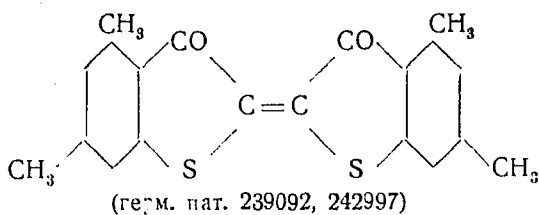
Зеленоватый сине-серый



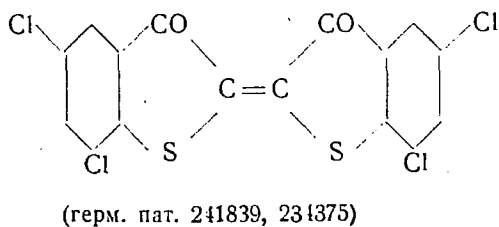
Голубой



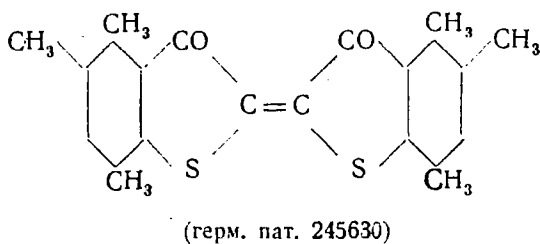
Желтовато-коричневый



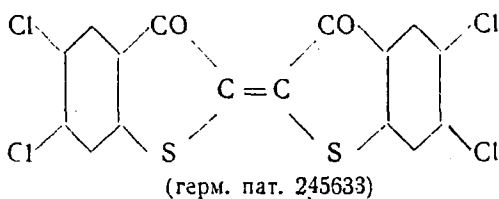
Розовый ализариновый



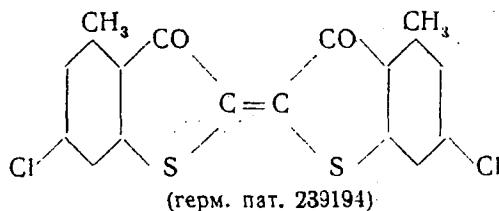
Красно-фиолетовый



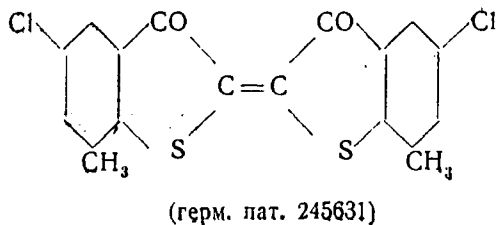
Фиолетово-синий



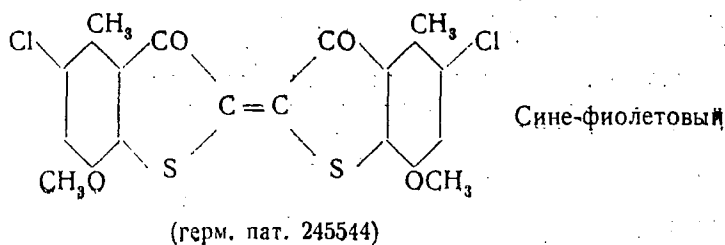
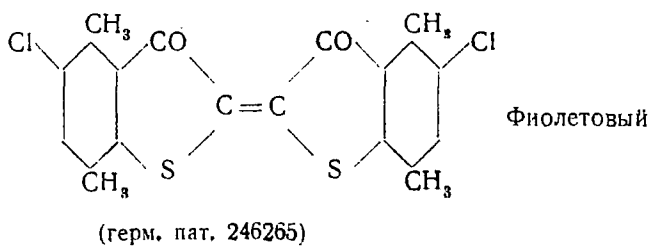
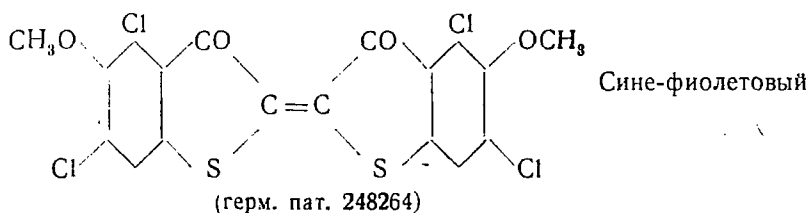
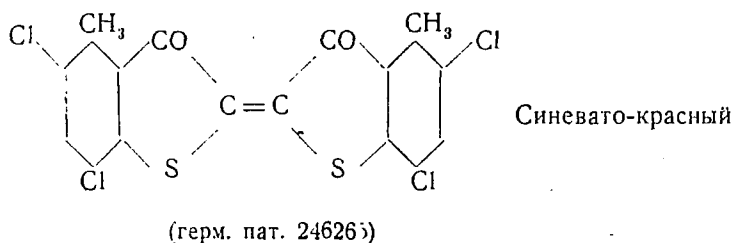
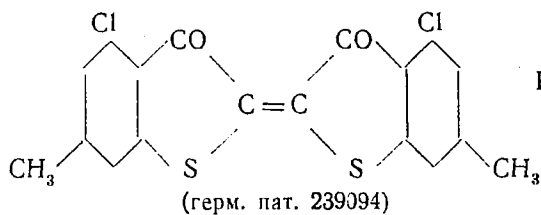
Бордо-красный

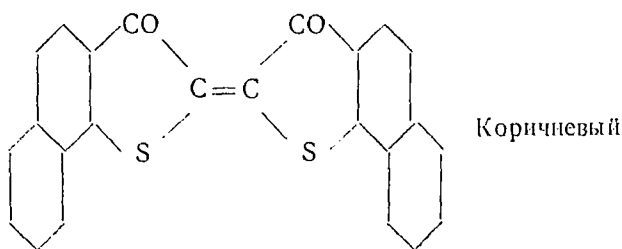


Розовый ализариновый

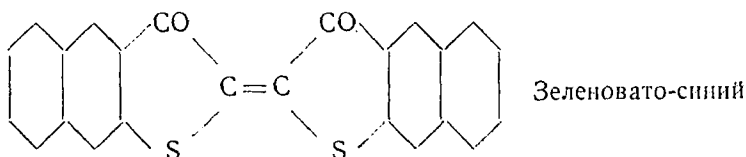


Красно-фиолетовый



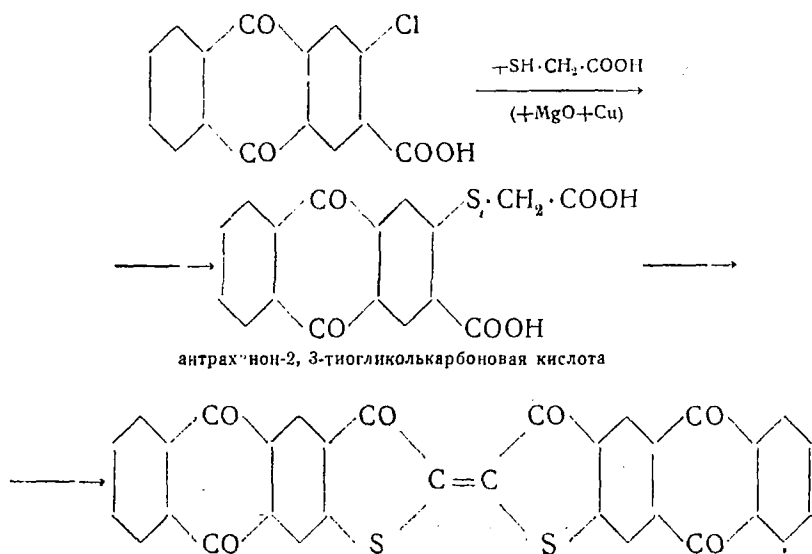


(герм. пат. 239093)

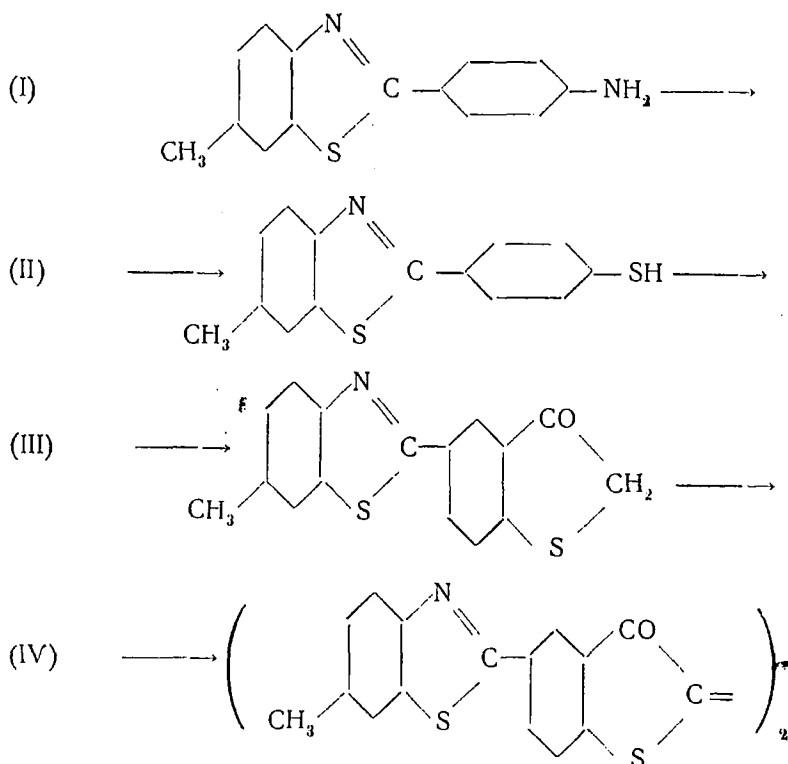


(герм. пат. 240118)

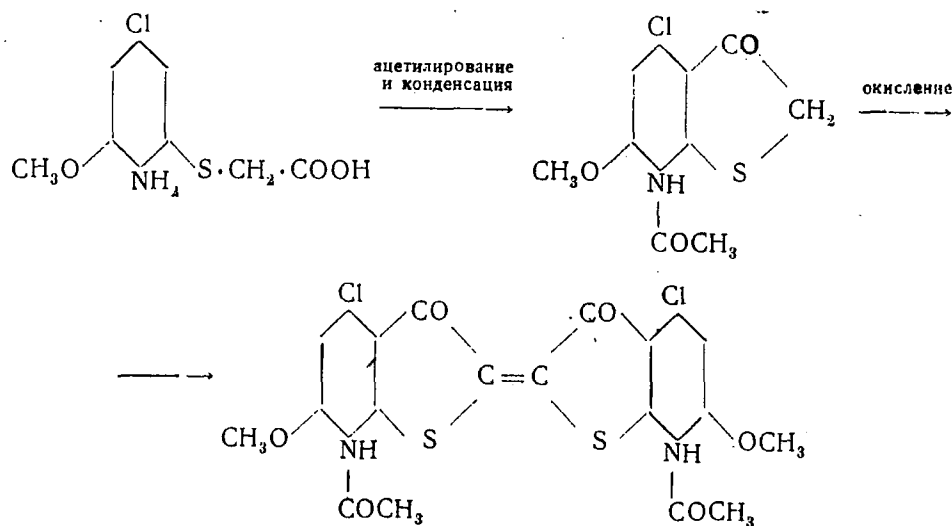
Аналогично тому, как получается 2, 3, 2', 3'-диантрахиониндиг (см. § 24), — из 2, 3-антрахионхлоркарбоновой кислоты и тиогликолевой кислоты было получено 2, 3-антрахионтиоиндиг:



Е. Риш и Р. Гюбш (199), исследуя некоторые новые дериваты с тиазоловым кольцом, синтезировали из дегидротиотолуидина (I) интересное производное тиониндиг (IV); в качестве промежуточных препаратов получают: диазотированием дегидротиотолуидина и обменом с помощью ксантогената калия диазо-группы на SH-группу меркапто-соединение (II); из последнего конденсацией с монохлоруксусной кислотой — дериват тиогликолевой кислоты, который под влиянием хлорсульфоновой кислоты при низкой температуре превращается в (III) или при высокой температуре прямо возникает вышеупомянутый дериват тиониндиг (IV);



Герм. пат. 414084 описывает сложно-замещенное ацетиламинотиониндигто



Сюда же близко относятся герм. пат. 419867 и 410310. Англ. пат. 318595 [IG] описывает конденсацию 6-Gd-3-окситионафтена с 4-CH₃-3-окситионафтенном; получаются розовые тиониндигтоны.

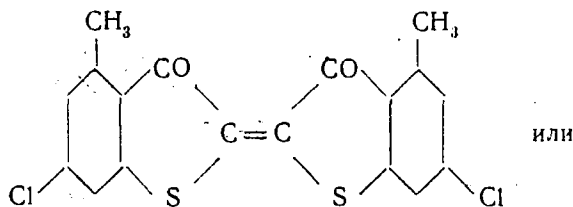
Замещенные производные тиюиндиго (Продолжение)

Метод Герца

Из замещенных производных тиюиндиго в литературе и патентах были названы красители оранжевого, алого, красного, розового и фиолетового цветов; заместителями являются галоиды, этокси-группы, тиоксильные группы и т. п. Так например под названием тиюиндиго красное BG [Калле], или красный гелиндоновый В [М], указывается дихлор-бис-тионафтениндиго и под названием тиюиндиго красное 3В [Калле], или красный гелиндоновый 3В [М], — дихлордиметил-бис-тионафтениндиго. В новейшем издании «Farbstofftabellen» Г. Шульца названы современные красители из замещенных тиюиндиго красного; наиболее интересными из красных являются: № 1353 тиюиндиго розовый BN [Калле], или розовый гелиндоновый BN [М], представляющий собой 4,4'-дибром-6,6'-диметил-2,2'-бис-тионафтениндиго, и № 1345 — тиюиндиго розовый RN [К], или розовый гелиндоновый R [М], являющийся 6,6'-дихлор-замещенным тиюиндиго красного; наибольший практический интерес однако возбуждает тиюиндигоидный краситель, выпущенный в продажу под названием «Indanthrenbrillantrosa R» — розовый яркий индантреновый R, отнесенный во 2-м томе «Tabellen» Г. Шульца к числу красителей «неизвестной конституции и неизвестного способа получения»¹.

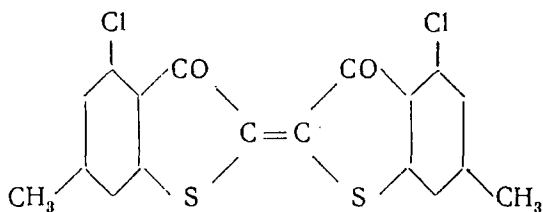
Названный краситель вследствие его высоких свойств прочности к свету, хлору и щелочам (в бучении), а также благодаря выдающейся чистоте и красоте его розовых оттенков представляет большой интерес с колористической точки зрения, — особенно для крашения пряжи, идущей в пестроткань. Кроме того яркорозовый индантреновый R [IG] представляет весьма большой интерес и с точки зрения его синтеза, разработанного д-ром Герцем.

В прежней патентной литературе было отмечено, что из симметричных дихлордиметилтиуюиндигоидов, в которых галоид и CH_3 -группа находятся в *m*-положении к S-атому, отличаются очень ценными, близкими к ализариновой розе нюансами и высокими свойствами прочности красители следующей конфигурации:

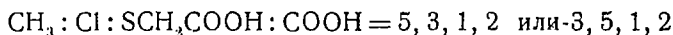


¹ Farbstofftabellen v. G. Schultz, 7. Aufl., B. II, 1931. См. также Formánek, Z. ang. Ch., 41, 1137 (1928).

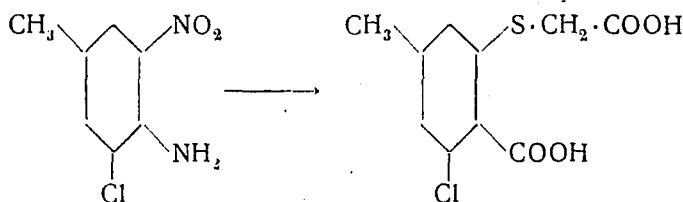
Впервые в журнале «Tiba» 1931, № 4 и 6, стр. 371 и 603 (В. — Les colorantes indigoïdes) интересующему нас красителю приписана структура 4,4'-диметил-6,6'-дихлор-2,2'-бис-тионафтениндиго, что, как нам удалось доказать в нашей работе, нужно признать правильным (200).



По данным герм. пат. 239094 [K] их можно получить, если образующиеся из *m*-CH₃-*m*-Gd-фенилтиогликоль-*o*-карбоновых кислот:

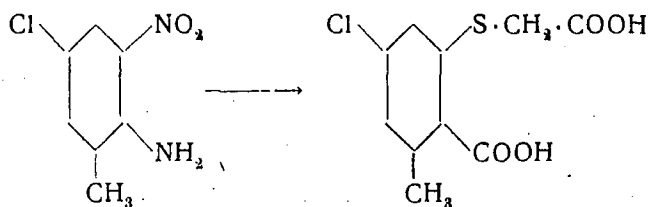


дериваты окситионафтаена обрабатывать подходящими окислителями. Например из 2-NH₂-3-Cl-5-CH₃-1-нитробензола получают 5-CH₃-3-хлорфенил-1-тиогликоль-2-карбоновую кислоту:



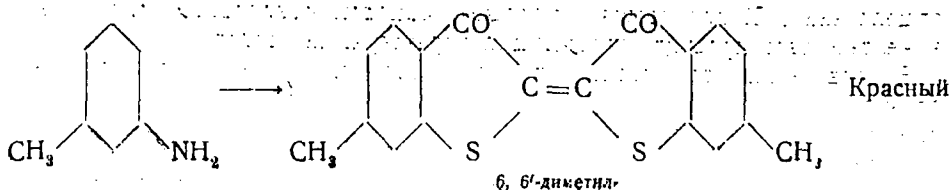
[из *m*-хлор-*p*-ацеттолуила (201)]

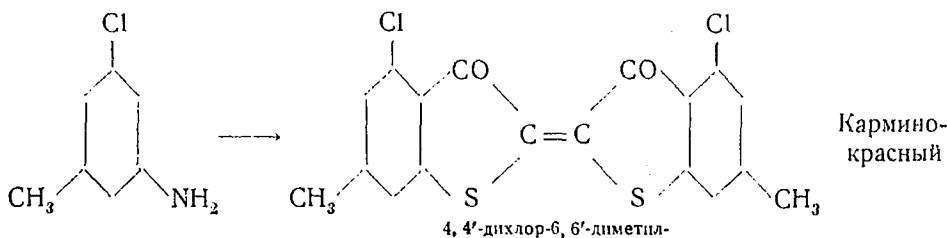
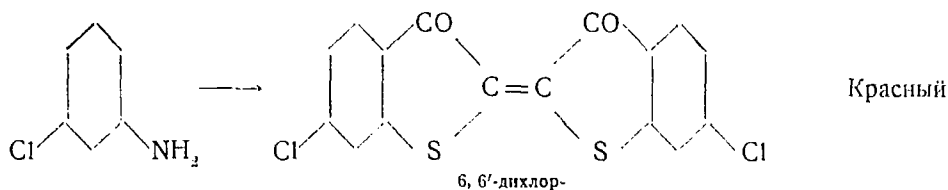
Также из 2-NH₂-3-CH₃-5-Cl-1-нитробензола соответственно получается 3-CH₃-5-хлорфенил-1-тиогликоль-2-карбоновая кислота



[из NO₂-хлортолуниловой кислоты (202)]

Описаны и другие замещенные тиоиндиго красного, в которых заместителями являются Cl- и CH₃-группы; исходными продуктами берутся соответственно замещенные амины, которые диазотируются, обрабатываются ксантогенатом калия и, далее, конденсацией с монохлоруксусной кислотой переводятся в соответствующие производные фенилтиогликолевой кислоты. Герм. пат. 241910 [K] приводит для этого пути несколько примеров, например





и другие из 4-хлор-*с*-толуидина, *симм.*-*м*-ксилидина, *п*-ксилидина и т. п.; все эти тиониндигонды окрашены в красный цвет, но, смотря по месту и роду заместителя, они отличаются друг от друга оттенками: *мета*-заместители сдвигают нюансы в сторону красного, *пара*-заместители — больше в сторону синего; CH₃-группы в общем сильнее, чем галоиды; именно с точки зрения этих наблюдений получают особую ценность по оттенкам и прочности окрасок такие красители, как вышеназванные 4, 4'-дихлор-6, 6'-диметил-*б*-*ис*-тионафтениндиго и 4, 4'-диметил-6, 6'-дихлор-*бис*-тионафтениндиго; последний и называется в продаже яркорозовым индантреновым R [IG].

Чрезвычайно интересными с теоретической точки зрения являются наблюдения Р. Герца над действием хлористой серы (S₂Cl₂) в подходящих условиях на различные ароматические амины или их хлоргидраты, в которых *с*-место не замещено. Получающиеся новые тио-соединения легли далее в основу новых весьма важных с технической точки зрения синтезов симметричных тиониндигондных красителей (герм. пат. 364822, 367493, 367346, 371258, 408021).

Влияние S₂Cl₂ на свободный анилин изучалось многими авторами в различных условиях и с различными результатами; во всех прежних исследованиях имелось в виду получение тиоанилина и литиоанилина, а потому прежде всего на 2—4 мол. основания или соответственно ацетил-соединения брали только 1 мол. S Cl₃.

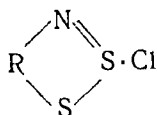
Р. Герц нашел, что реакция протекает в ином направлении, если вместо свободного основания взять его соль, особенно соль минеральной кислоты, а S₂Cl₂ взять в избытке, отвечающем не менее как 3 мол. S₂Cl₂ на 1 мол. основания. Так, если нагревать сухую анилиновую соль с указанным избытком S₂Cl₂ с безводным разбавителем или растворителем, то при отщеплении HCl получается с хорошим выходом однородный, окрашенный в желтый цвет продукт, обладающий характерными свойствами.

В проведении этой реакции в желательном направлении играют весьма большую роль следующие факторы: 1) строение амина, 2) среда (безводный нейтральный растворитель или индифферентный разбавитель, не реагирующий с S₂Cl₂), 3) надлежащий избыток S₂Cl₂, как указано выше, 4) температурные условия и 5) продолжительность нагревания взятых компонентов.

Существенным условием является то, чтобы взятый первичный амин имел по крайней мере одно *о*-место к NH_2 -группе незамещенным; для реакции будут подходящи *о*- и *м*-толуидины, *п*-ксилидин, α - и β -нафтиламины, аминодифенил, а также дериваты этих оснований, как то: хлоранилины, хлортолуидины, нитроанилины, аминофенолы и мн. др. (герм. пат. 360690). Интересно отметить, что кислотный остаток, стоящий в *п*-положении к NH_2 -группе, например SO_3H -группа в сульфаниловой кислоте, во время нагревания с S_2Cl_2 элиминируется.

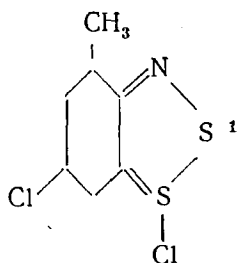
Во многих случаях под влиянием хлористой серы на ароматические амины вместе с образованием новых гетероциклических тио-соединений происходит одновременно и хлорирование оснований в ядро. Хлор встает при этом преимущественно в *п*-положение к NH_2 -группе взятого основания; склонность к образованию такого хлорированного в ядро деривата часто столь сильна, что при замещении этого *п*-места другими легко отщепляемыми группами (как например сульфо-, нитро- и COOH -группы) последние во время течения реакции отщепляются и замещаются хлором.

Наиболее благоприятствующими температурами для рассматриваемой реакции являются температуры от 50 до 75° , редко выше, что также зависит от взятого для обработки первичного амина. Конституция этих новых соединений еще не вполне разъяснена; однако Р. Герц считает вероятным вхождение в амин по *о*-месту к NH_2 -группе остатка хлористой серы— $\text{S}\cdot\text{SCl}$ и образование нового кольца, содержащего лабильный N, S и Cl, так что вероятная конституция нового тио-соединения может быть дана следующей формулой:



где R — ароматический остаток.

А. Вейнберг трактует эти соединения, как тиазтионии с четырехвалентной S и *о*-хинойдной структурой; так например из *о*-толуидина при обработке S_2Cl_2 получается хлорированный в ядро по *п*-месту хлористый тиазтионий следующей формулы (203):

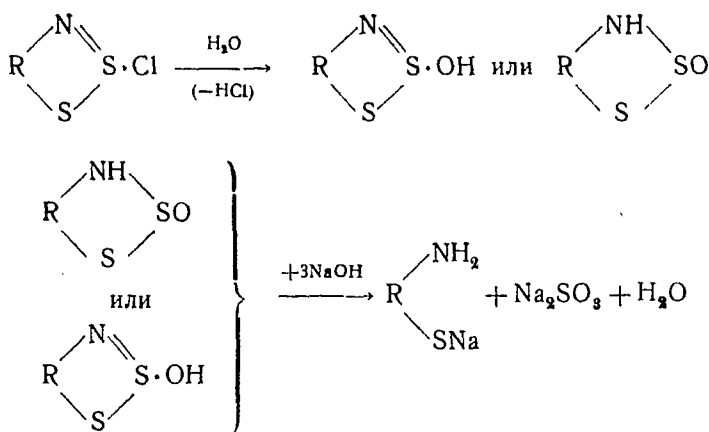


В дополнительных патентах указано, что в реакцию с S_2Cl_2 можно брать не только минеральнокислые соли первичных аминов, но также и свобод-

¹ За тиазтиониевую структуру рассматриваемого соединения говорит ряд его дальнейших превращений, интересных в теоретическом отношении, так как они дают разъяснение структуре некоторых сернистых красителей, получающихся полисульфидным плавлением, а также конституции голубого гидронового.

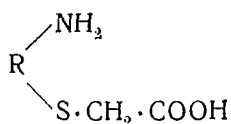
ные N-моно-алкилированные или N-ацилированные основания при избытке S_2Cl_2 и с безводными и индифферентными растворителями; в качестве последних названы углеводороды жирного и ароматического ряда, CCl_4 , ледяная уксусная кислота, муравьиная кислота и т. п. (герм. пат. 367344, 367345). Патент 370854 касается условий обработки *n*-алкиламинов, как например *n*-толуидин, *m*-ксилидин, которые в обычных условиях, данных главным патентом 360690, дают более сложное (многократное) замещение серой и в конечном счете образуют типичные сернистые красящие вещества; здесь решающую роль играет температура и надлежаще подобранная среда; так например в присутствии нитроуглеводородов, ледяной уксусной кислоты или безводной муравьиной кислоты избыток S_2Cl_2 при температуре, не превышающей 50° , действует только в направлении новых гетероциклических тио-соединений без образования сернистых красящих веществ.

Для всех вышеуказанных новых тиазтиониевых соединений общему является их большая реакционная способность. В воде они большей частью растворимы, но при этом реагируют с отщеплением HCl и с образованием новых соединений. Если описанные в герм. пат. 360690 продукты взаимодействия ароматических аминов с S_2Cl_2 обработать водой и разбавленными щелочами в присутствии подходящего восстановителя, то они претерпевают своеобразное превращение в *o*-амиомеркаптаны. Происходящий при этом процесс превращений вероятно может быть по Р. Герцу представлен следующей схемой:



Такое течение реакции чрезвычайно интересно уже потому, что для него в литературе не было аналогии. Практически же это открытие Р. Герца весьма ценно потому, что способ в целом в технически простых формах и разнообразных вариациях позволяет получить с хорошими выходами такие ароматические *o*-амино-арил-меркаптаны, которые за некоторыми исключениями до сих пор технически были почти недоступны. *o*-Амино-арил-меркаптаны могут быть выделены из их щелочных растворов или подкислением минеральными кислотами в свободном состоянии или осаждением растворами солей тяжелых металлов в виде трудно растворимых меркаптидов. Но технически бывает целесообразнее воспользоваться их способностью вступать в конденсацию из щелочных растворов. Так например если продукты взаимодействия ароматических аминов с S_2Cl_2 обработать водой или разбавлен-

ными щелочами и возникающие при этом продукты превращения конденсировать в щелочном растворе с монохлоруксусной кислотой, то возникают новые S-содержащие конденсационные продукты, которые обладают характером аминокислот. В то время как в продуктах взаимодействия первичных ароматических аминов с S_2Cl_2 тщетно было бы искать наличие свободной NH_2 -группы, новые продукты конденсации обладают способностью диазотироваться; их диазо-соединения в конденсации с аминами и фенолами дают новые ценные азо-красители. Соответствующее исследование показало, что полученные таким образом продукты конденсации обладают конституцией *o*-амино-арил-тиогликолевых кислот общего вида

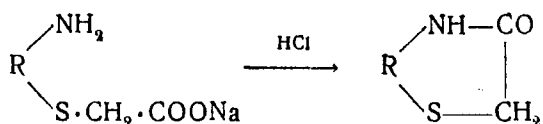


где R — ароматический остаток.

Данный путь дает широкую техническую возможность получать с почти количественным выходом весьма разнообразные *o*-амино-арил-тиогликолевые кислоты, нужные для синтеза тиюиндигоидов, так что за этим методом нужно признать общее значение. На самом деле главный патент 360690 и дополнительные к нему уже описывают реакции взаимодействия с S_2Cl_2 солянокислых солей следующих первичных аминов: анилин, *o*-хлоранилин, *o*-, *m*- и *p*-толуидины, *p*-ксилидин, *p*-нитроанилин, *p*-амидофенол и его эфиры, *o*-анизидин, α - и β -нафтиламины, *p*-фенилендиамины, моноацет-*m*-фенилендиамин, 4'-хлор-4-аминодифенил, амидодифенил, *m*-амидодиметиланилин, *m*- и *p*-ацетанилид, бензидин, моноацетбензидин, бензидиноксаминовая кислота и др.

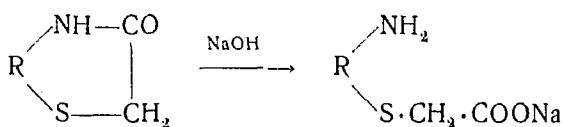
Найдено, что *o*-амино-арил-тиогликолевые кислоты имеют большую склонность к внутреннему ангидрообразованию, для чего бывает совершенно достаточно щелочной раствор полученной тиогликолевой кислоты подкислить и прокипятить. Осаждающийся количественно в виде белого кристаллического нерастворимого в воде, кислотах и щелочах продукта внутренний ангидрид может быть следовательно выделен и подвергнут очистке; он кристаллизуется из бензола и других подходящих растворителей. Полученные ангидро-соединения легко бромруются, так что из них могут быть получены новые дериваты, пригодные в дальнейшем для синтеза тиюиндигоидов. *o*-Амино-арил-тиогликолевые кислоты в водных растворах легко ацетируются и одновременно с тем, ввиду большой склонности к внутреннему ангидрообразованию, последнее происходит даже в уксуснокислом растворе; уже несколько часов стзания в слабокислом растворе достаточно для того, чтобы свободные кислоты почти нацело перешли в ангидро-соединения; ацетилирование в водном растворе с помощью уксусного ангидрида протекает чрезвычайно легко и скоро именно с внутренним кольцевозамыканием.

Предполагается что процесс образования «ангидрида» протекает по следующей схеме:

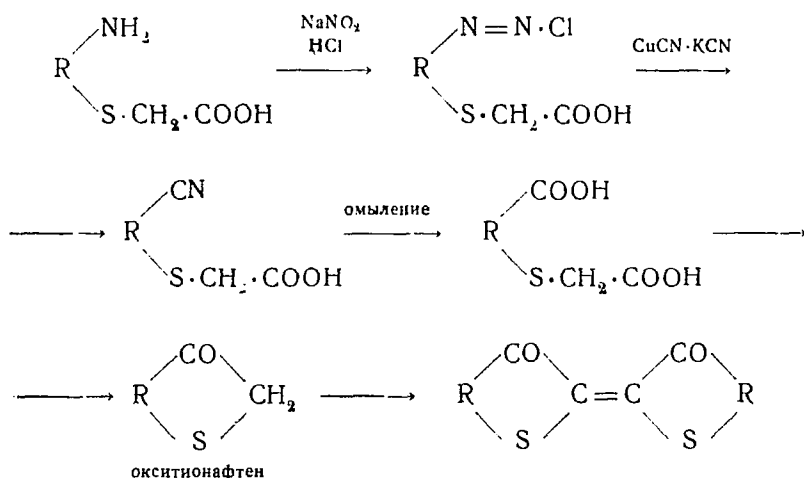


Эти соединения не обладают более способностью диазотироваться; для многих из них найдены точные характеристики в виде температур плавления; например «ангидриды», полученные из соответствующих *о*-аминотиогликолевых кислот, имеют следующие $t_{пл}^{\circ}$: из *с*-толуидина — 183° , из *п*-толуидина — 236° , из *о*-анизидина — 184° , из *п*-анизидина — 179° , из *п*-ксилидина — 212° , из β -нафтиламина — 215° и т. д.

Эти «ангидриды» снова при соответствующей обработке конц. щелочами при нагревании омыляются и переходят в легко растворимые щелочные соли арил-тиогликолевых кислот



о-Амино-арил-тиогликолевые кислоты служат исходным материалом в дальнейшем для получения тиоиндигоидов. Эти превращения могут быть представлены следующей схемой:



где R — арил (простой или сложный).

Как видно из этой схемы, полученные нитрилы подвергаются омылению, что достигается обработкой их щелочами, сернистыми щелочами или кислотами: возникающие производные окситионафтена при окислении переходят в новые очень ценные прочные серусодержащие кубовые красящие вещества тиоиндигоидного ряда.

По аналогичной схеме, исходя из *п*-фенетидина, получают 6,6'-диэтокси-тиоиндиго, известный под названием оранжевого гелиндонового R. Оба названные тиоиндигоида отличаются выдающимися свойствами по чистоте нюансов и прочности.

Симметричные и несимметричные N- и S-содержащие индигоиды. Индигоиды с разнородными ядрами

После того как мы в существенном рассмотрели строение, синтез и свойства индиго синего, его изомера — индирубина и аналогов, наиболее интересным представителем которых является тиюиндиго, мы сделаем теперь краткий обзор нескольких типичных примеров той громадной группы индигоидов, которые построены симметрично или несимметрично с участием индоловых и тионафтенных или других ядер. Число таких индигоидов чрезвычайно велико; синтетические поиски новых представителей многочисленны еще и до сих пор, о чем свидетельствует литература и многочисленные патенты. Класс кубовых индигоидных красителей включает в себя представителей всех цветов радуги с выдающейся прочностью, что полностью обеспечивает колористические требования текстильной промышленности.

Индигоиды, что будут рассмотрены в настоящем параграфе, могут быть разбиты на следующие три группы:

- а) симметричные N- и S-содержащие индигоиды,
- б) несимметричные N- и S-содержащие индигоиды,
- в) индигоиды с разнородными ядрами, из которых одно — или индоловое или тионафтенное, другое — из группы о-хинонов.

а) Симметричные N- и S-содержащие индигоиды

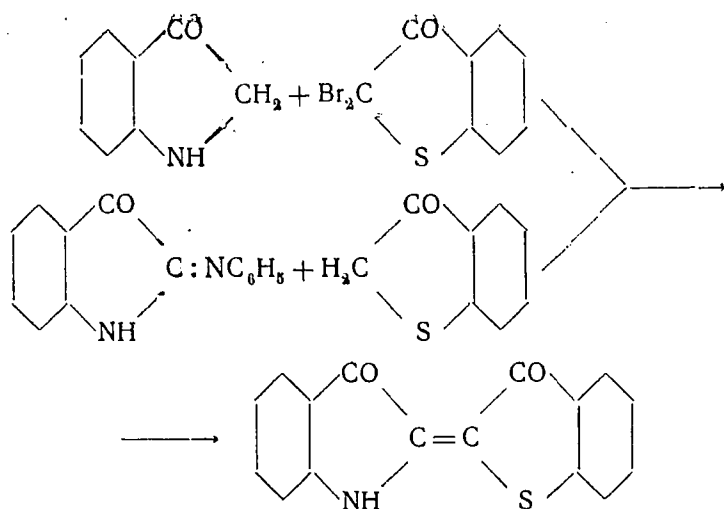
По классификации Р. Бона (см. § 28) индигоиды этой группы составляют семейство второе; представителем их является циба-фиолетовый А [CIBa] 2-индол-2'-тионафтениндиго.

Циба-фиолетовый, как и его производные, занимает промежуточное место между индиго синим и тиюиндиго красным и по конституции, как это показывает формула (I), и по цвету, как это отмечено в его названии. В этом соединении комплекс тионафтена содержится только один раз, и все же ценность циба-фиолетового и его производных зависит от большего постоянства тионафтена.

Циба-фиолетовый А получается из окситионафтена и α -изатинанилида или хлористого изатина, α -тиоизатина (герм. пат. 190292, 193150) и наконец изатин-арил-гидразина:



2-Индол-2'-тионафтениндиго впервые было получено Фридлиндером (204) из индоксила и 2-дибромокситионафтена в уксуснокислом растворе и впоследствии из α -изатинанилида и окситионафтена нагреванием их в керосине или обработкой смеси уксусным ангидридом или наконец из хлористого изатина и окситионафтена конденсацией в растворе бензина:



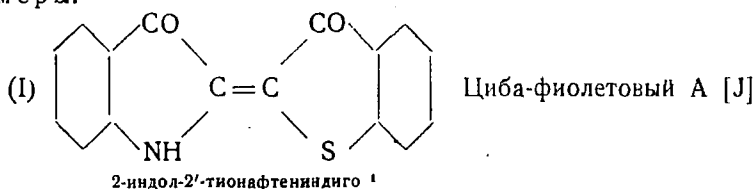
Теоретически возможны четыре индигоидных красителя, содержащих незамещенные индоловые и тионафтенновые ядра, а именно:

- 2-индол-2'-тионафтениндиго,
- 2-индол-3'-тионафтениндиго,
- 3-индол-2'-тионафтениндиго,
- 3-индол-3'-тионафтениндиго.

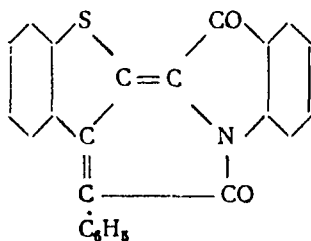
В настоящее время три первые из них получены. Число красящих веществ этого семейства значительно, так как зависит от большого выбора исходных продуктов — замещенных изатина и тиоизатина, с одной стороны, и замещенных индоксила и окситионафтена, с другой стороны.

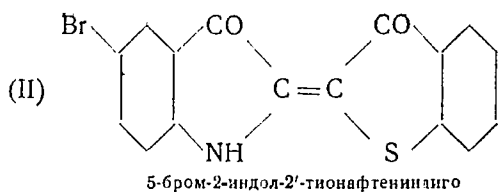
Введение галоида в ядро 2-индол-2'-тионафтениндиго вызывает сдвиг в оттенке в сторону красного или, в зависимости от положения, до сиреневого (гелиотроп). Получение этих индигоидов возможно методом конденсации галоидных производных окситионафтена и изатина или галоидированием соответствующего индигоида в подходящей среде.

Примеры:

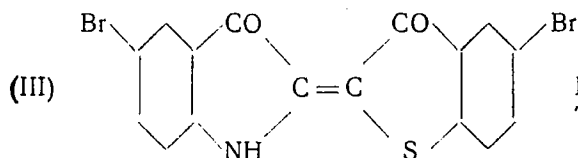


¹ Циба-фиолетовый А реагирует с хлористым фенилацетилом, давая оранжево-красного цвета соединение, которое однако уже не является кубовым (см. § 24).

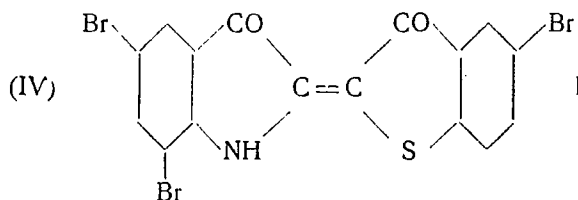




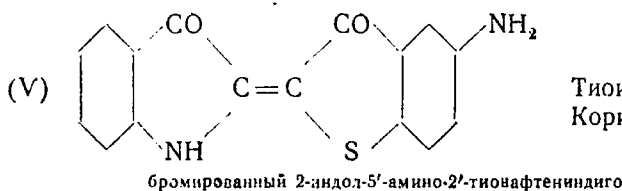
Циба-серый G [J]



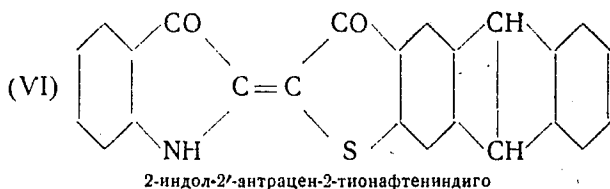
Циба-фиолетовый 3В [J]
Тиониндиг фиолетовое К [K]



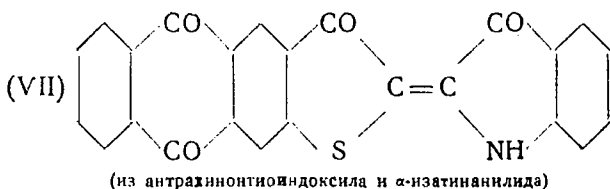
Циба-фиолетовый В [J]



Тиониндиг коричневое R [K]
Коричневый алголевый 3R [IG]



Цибанон-зеленый GC [J]
(герм. пат. 425352, 427905)



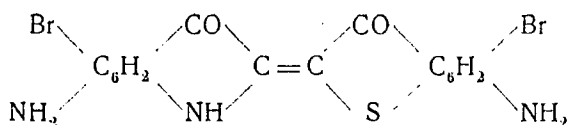
Зелено-синий

Циба-серый G [J] — 5-бром-2-индол-2'-тионафтенинидо (II) получается конденсацией α-изатинанилида с окситионафтенном в присутствии ангидрида уксусной кислоты или нитробензола (герм. пат. 190292) и бромированием получающегося 2-индол-2'-тионафтенинидо (I-циба-фиолетовый А) в кипящем нитробензоле (герм. пат. 191098).

Циба-фиолетовый 3В [J], 5-бром-2-индол-5'-бром-2'-тионафтениндиг (III) получается конденсацией α -изатинанилида с окситионафтенем и бромированием получающегося 2-индол-2'-тионафтениндиг в серной или хлорсульфоновой кислоте. По герм. пат. 277358 12 кг брома приливают постепенно к раствору 10 кг 2-индол-2'-тионафтениндиг в 300 кг H_2SO_4 уд. в 1,84.

Смесь выдерживают при обыкновенной температуре 4 часа при помешивании, затем постепенно поднимают температуру на 80° и некоторое время держат при этой температуре, затем выливают на лед, отфильтровывают краситель и промывают.

Тиониндиг коричневое R в тесте или порошке [K] представляет собой бромированный продукт из 2-индол-5'-амино-2'-тионафтениндиг (V) — герм. пат. 241343 [M]. Было в продаже еще тиониндиг коричневое G [K], или коричневый гелиндоновый G [M], являющийся дибромднамидопроизводным 2-индол-2'-тионафтениндиг



Цибанон-зеленый GC [J] (VI) был открыт в 1924 г. Б. Майером и И. Вюрцлером (B. Mayer u. I. Würzler); получается конденсацией антрацен-2-окси-3-тионафтена с α -изатинанилидом (205).

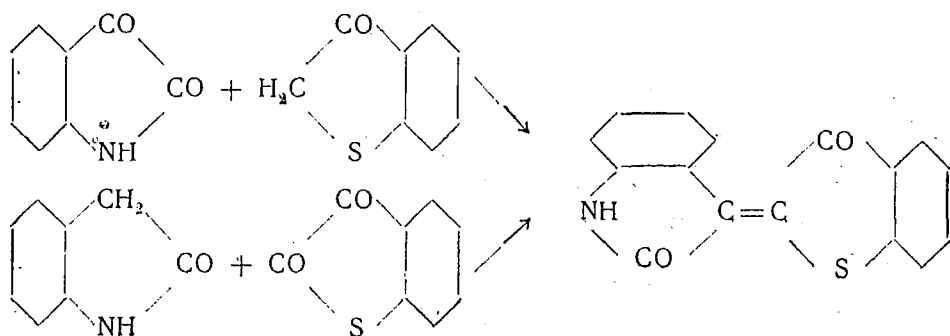
б) Несимметричные N- и S-содержащие индигоиды

Индигоиды этой группы принадлежат по классификации Р. Бона к 5-му семейству. Главным представителем этого семейства является 3-индол-2'-тионафтениндиг, известное в продаже под названием тиониндиг алое R (в тесте или в порошке) [K].

Этот несимметричный смешанный продукт является аналогом индирубина, в котором место одной NH-группы занято серой. Он получается конденсацией окситионафтена с изатином (подобно тому как индирубин конденсируется из индоксила и изатина). В противоположность индирубину этот краситель в кубе постоянен, дает красивые оттенки выдающейся прочности. Если вместо изатина взять изатинуксусную кислоту, то конденсация с окситионафтенем в тиониндиг алое происходит чрезвычайно легко при нагревании их водных растворов с прибавкой небольшого количества соды. Выходы теоретические.

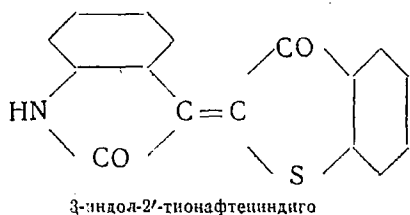
По герм. пат. 182260 тиониндиг алое R получается конденсацией окситионафтена или окситионафтенкарбоновой кислоты с изатином в присутствии воды. К раствору из 15 ч. окситионафтена в 3000 ч. горячей воды прибавляют 2,2 ч. соды, а затем раствор 14,7 ч. изатина в 3000 ч. горячей воды.

Конденсация идет в том же направлении, если вместо изатина и окситионафтена взять оксиндол и тионафтенхинон, — реакция, в которой тионафтенхинон ведет себя не так, как изатин

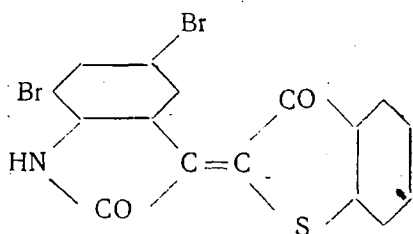


Способ (герм. пат. 241327) конденсации оксиндола с 2, 3-дикетодигидро-тионафтенном не получил технического применения.

5, 7-Дибром-3-индол-2'-тионафтениндиго получается бромированием тиоиндиго-алого R в присутствии нитробензола (герм. пат. 191097) или в присутствии серной или хлорсульфоновой кислоты (герм. пат. 277358). 5 кг тиоиндиго-алого R замешивают со 100 кг серной кислоты уд. в. 1,71 при обыкновенной температуре и задают 7—7,5 кг брома. Температура поднимается до 40—50°; смесь мешают при этой температуре 4—5 час., затем нагревают до 80° для удаления избытка брома и выливают реакционную массу на лед или в ледяную воду. Выпавший краситель отфильтровывают и промывают. Может быть также получен конденсацией окситионафтена с дибромизатином. В продаже известен под названием алого алголевого RT [IG], цибя-красного G [J] или, старое название, тиоиндиго алое G [K]. Структурные формулы обоих вышеназванных индигоидов:

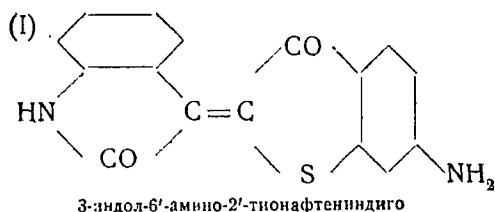


Тиоиндиго-алое R [K]

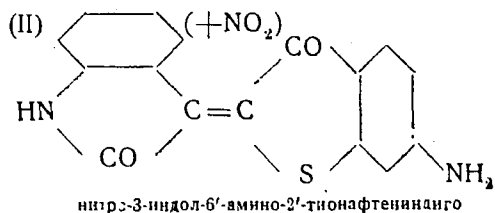


Алый алголевого RT [IG]
Тиоиндиго-алое G [K]

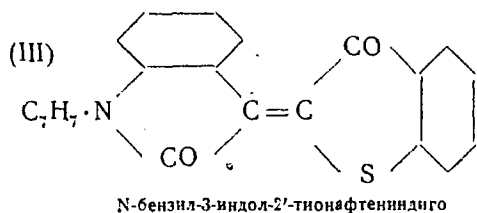
К этому же семейству индигоидов относятся бромированные производные от 3-индол-6'-амино-2'-тионафтениндиго и нитро-3-индол-6'-амино-2'-тионафтениндиго



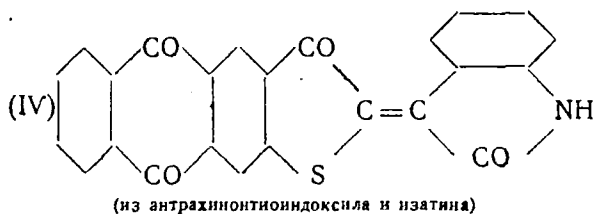
Трибром-дериват его известен в продаже под названием тиониндиго коричневое G [K] и Коричневый гелиндоновый G [M]



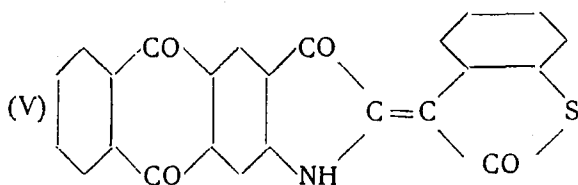
Бромированный дериват его известен под названием тиониндиго коричневое 3R [K]
Коричневый гелиндоновый 5R [M]
Коричневый алголевый 5R [IG]



(Герм. пат. 246581; получен из N-бензилизатина и окситионафтена)



Цвета бордо (ср. его *сим.* изомер сине-зеленого цвета)



Зеленого цвета (представители в ряду цибаиновых) (герм. пат. 425352, 431674)

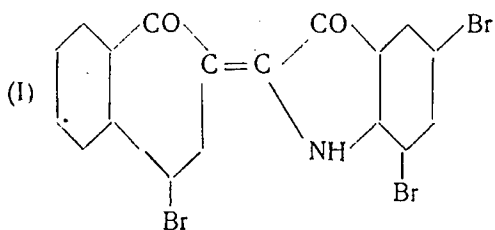
Первый из этих двух получается или 1) конденсацией 6-аминоокситионафтена, или *о*-карбокси-5-ацетиламинофенилтиогликолевой кислоты с изатином, или дибромизатином и бромированием при 160° в нитробензольном растворе (герм. пат. 224205), или 2) конденсацией 6-ацетиламиноокситионафтена с изатином и бромированием в присутствии нитробензола и хлористого сульфурла (герм. пат. 234058).

Второй получается конденсацией нитроизатина (206) или аминоизатина с 6-аминоокситионафтенем (герм. пат. 221529), или с 5-ацетиламинофенилтиогликолевой кислотой (герм. пат. 221530); далее — бромирование и соответственно восстановление нитро-группы при применении в синтезе нитроизатина.

в) Индигоиды с разнородными ядрами, из которых одно — или индоловое или тионафтенное, другое — из группы о-хинонов

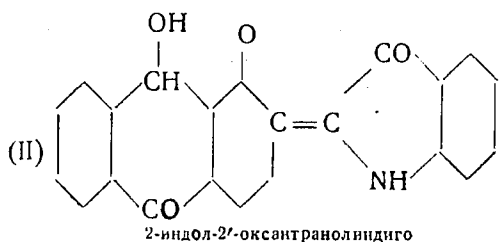
В этой группе ныне известны очень ценные индигоиды, тогда как раньше был отмечен только один, а именно 2-тионафтен-2'-аценафцениндиго (тиоиндиго-алое GG [K] из 6-го семейства по классификации Р. Бона.

Из этой группы отметим нижеследующие:



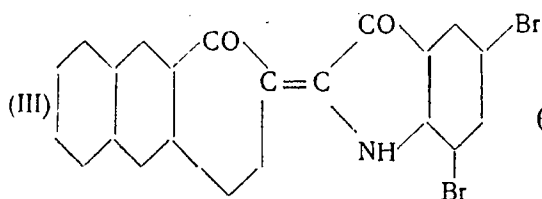
5, 7-дибром-2-индол-4'-бром-2'-нафталининдиго

Голубой алголевый 4R [IG]
(прежнее название: ализарин-индиго 3R [By])



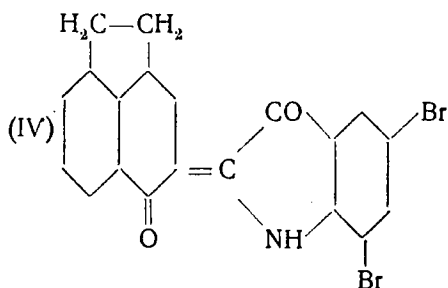
2-индол-2'-оксатранолиндиго

Голубой алголевый 3GN [IG]



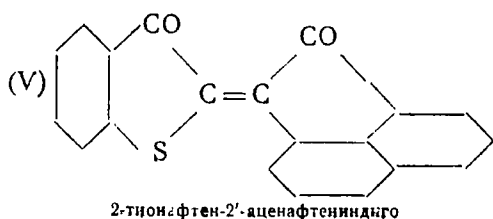
5, 7-дибром-2-индол-2'-антрацениндиго

Голубой алголевый G [IG]
(раньше: ализарин-индиго G [By])



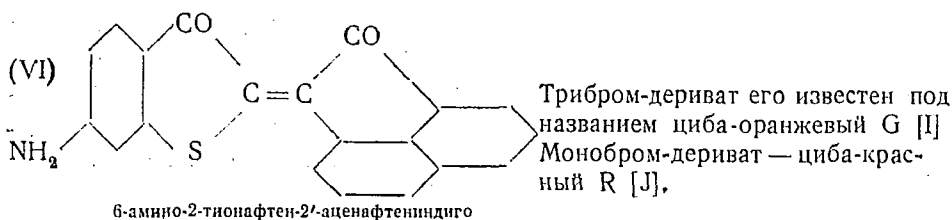
5, 7-диб ом-2-индол-3'-аценафцениндиго

Ализарин-индиго В [By]
(герм. пат. 237266)



2-тионафтен-2'-аценафцениндиго

Алый алголевый GG [IG]
Тиоиндиго алое GG [K]
Циба-алый G [J]



Первый из этого ряда — голубой алголевый 4R [IG] получается конденсацией α -хлорида 5,7-дибромизатина с α -нафтолом и последующим бромированием (герм. пат. 207097) или конденсацией 5,7-дибромизатин- α -хлорида с 4-Br- α -нафтолом (или с 4-Cl- α -нафтолом).

Второй — голубой алголевый 3GN получается конденсацией 1-оксантиранола с изатин- α -анилидом при нагревании компонентов на водяной бане с помешиванием в среде уксусного ангидрида до тех пор, пока краситель не осядет полностью (герм. пат. 242053).

Третий — голубой алголевый G [IG] получается путем конденсации 5,7-дибромизатин- α -хлорида с α -антранолом. По герм. пат. 237199 дибромизатин, взмученный в бензоле, сначала переводится помощью PCl_5 в хлорид; затем вся масса при помешивании выливается в бензольный раствор α -антранола; после короткого взмешивания краситель отфильтровывается и промывается. Из этого индигоида приготовлен индигозоль AZG [IG] — натриевая соль сернокислого эфира лейкоализарин-индиго G (см. индигозоль O [DH] в § 25).

Четвертый — ализарин-индиго В получается конденсацией 4-окситионафтена с α -изатинанилидом или соответственно 5,7-дибром-derivатом хлористого изатина.

Пятый — алый алголевый GG [IG] получается согласно герм. пат. 205377 конденсацией аценафтенхинона с окситионафтенном при нагревании в спиртовой среде и в присутствии соды; краситель осаждается в форме красных хлопьев. Интересный способ его получения предлагается герм. пат. 224158, по которому 20 ч. аценафтенхинона затирают со спиртом и вносят в раствор 60 ч. кристаллического сернистого натрия в небольшом количестве теплой воды; получается темносинего цвета с медным отливом продукт, к которому через полчаса приливают 1000 ч. воды, нагретой до 50°, и мешают до полного растворения. К этому раствору прибавляют затем горячий раствор 15 ч. окситионафтена и 4 ч. NaOH в 500 ч. воды, быстро нагревают до кипения, кипятят полчаса и осаждают краситель продуванием воздуха.

Этот интересный краситель был открыт в 1907 г. Гробом (Grob) (207).

36

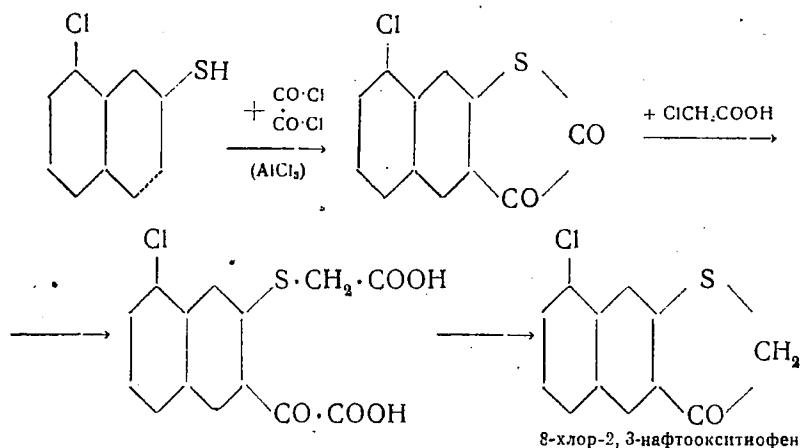
Дополнения к предыдущим группам смешанных индигоидов, содержащих N- и S- и разнородные ядра

В синтезе различных симметричных и несимметричных индигоидов исключительное значение имеет изатин и его α -замещенные, например α -хлоризатин, α -изатинанилид. Естественно, что на синтезы изатинов было обращено весьма большое внимание химиков. Техническое получение изатина

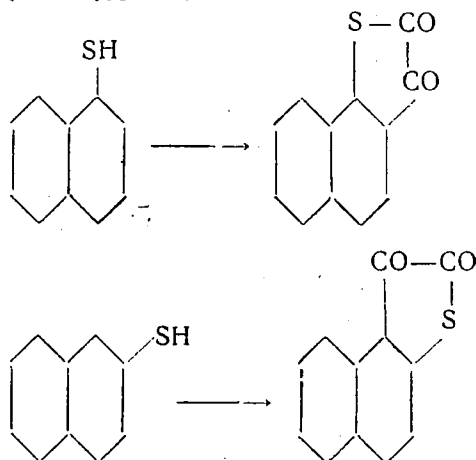
производится с одинаковым успехом по трем различным способам: из индоксила, из *c*-нитробензальдегида через *o*-нитроиндальную кислоту и по Зандмейеру из дифенилтиомочевины через гидроцианкарбодифенилимид и α -изатинанилид. Найдены также новые пути для синтеза изатина и его различных замещенных, как в бензольном ядре, так и в пирроловом до замещения при N включительно. На рассмотрении путей синтеза этих продуктов мы останавливались выше (см. § 9, 21 и др.). Там же описано получение изатинов с нафталиновым ядром — 2,3- и 1,2- или 2,1-нафтизатинов.

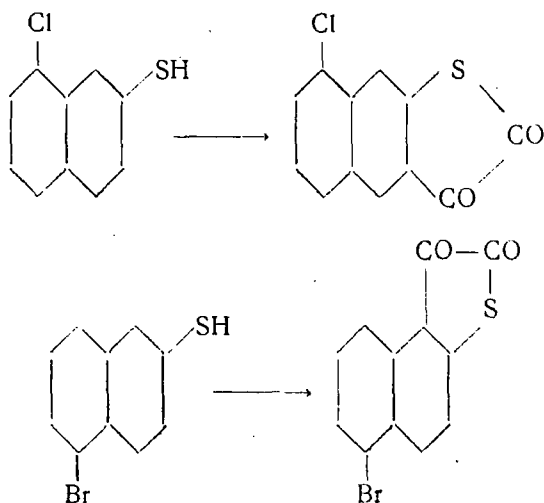
Кроме того описано большое число нафтоотиофурандионов, которые получают конденсацией тионафтолов с дихлоридом щавелевой кислоты при помощи $AlCl_3$.

Фурандионы легко могут быть путем расщепления кольца и конденсации с монохлоруксусной кислотой переведены в нафталинтиогликольглиноксильные кислоты, а эти последние при нагревании с серной кислотой распадаются с образованием нафтоокситиофенов; например



Замещенные галоидом в 8-м месте β -тионафтолы направляют конденсацию с хлоридом щавелевой кислоты в β -места, в то время как обычно γ -тионафтолы дают β -нафтоотиофуран-1,2-дионы

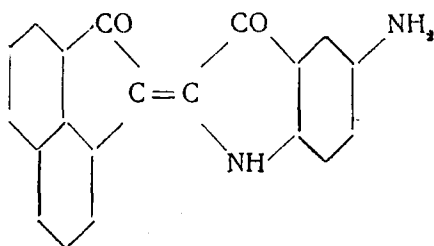




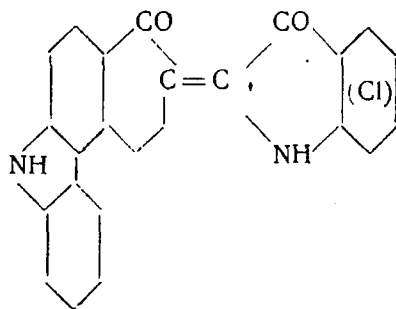
Как нафтодиофурандионы, так и окситионафтенны могут быть конденсированы в соответствующие тиноиндигоиды.

Возрастает интерес к синтезам сложных смешанных азот- и серусодержащих, симметричных и несимметричных индигоидов с боковыми кольцами из нафталина, антрацена, аценафтена, карбазола и т. п. В качестве компонентов для синтеза с α -хлоризатином или α -изатинанилидом, а также производными окситионафтена предложены в многочисленных патентах α -нафтол, α -антрол, α -нафтохинон, ацеантренхинон, n -оксиазо-красители и т. п.

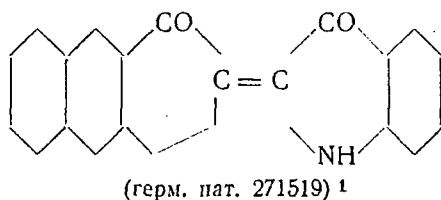
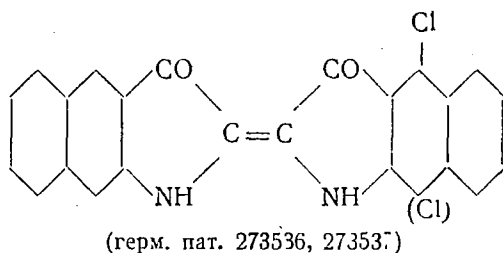
Так например в нижеуказанных патентах описаны следующие симметричные и несимметричные конфигурации сине-фиолетового, синего, сине-зеленого и до черного цветов



(герм. пат. 258099)

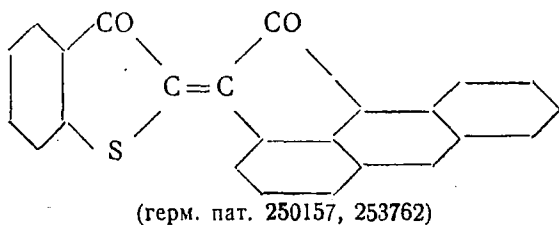
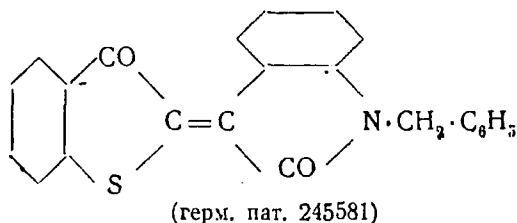


(герм. пат. 269123)



Герм. пат. 261930 описывает производное от бромированного 2-индол-2'-тионафтениндиго, в котором галоид замещен остатком анилина и т. п.

К несимметрично построенным относятся такие, как например получающиеся из окситионафтена (или соответственно индоксила) с асимметрическими α -дикетонами, например изатином или с ацеантренхиноном и его продуктами замещения:

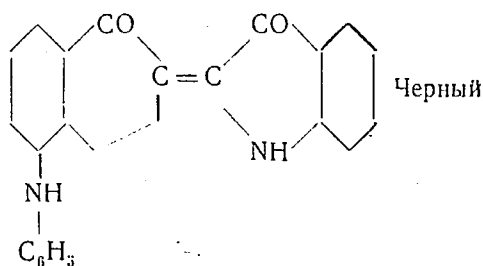


Упомянутый выше новый синтез индиго синего, предложенный Гомолкой (см. § 19), из *o*-аминоацетофенона путем дегидрирования нагреванием с серой в хиолине может быть распространен также и на продукты замещения и аналоги; так из 2-аминоацетонафтена получается β -нафтиндиго и т. п.

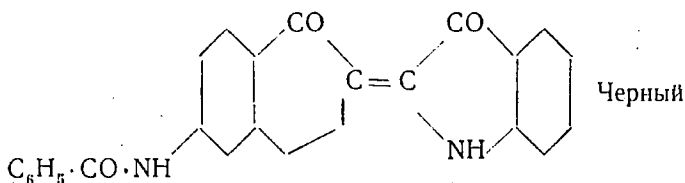
Заслуживают внимания несимметричные индигоиды с нафталиновым ядром,

¹ Герм. пат. 414537 описывает хлорирование помощью S_2Cl_2 красителя, получающегося из α -антрола и хлористого нафтизатина. Дибром-дериват 2-антрацен-2-индол-индиго указан в «Tabellen» Шульца под названием ализарининдиго G[By] (см. выше в § 35 — голубой алгодевый G[IG]).

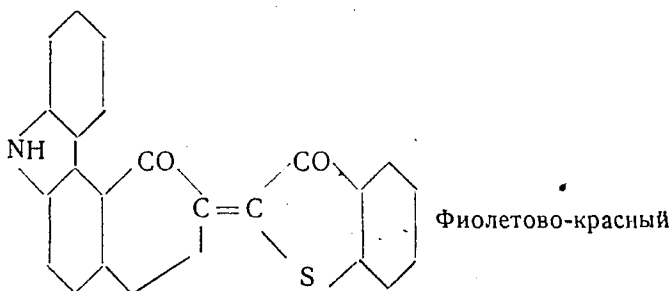
а именно нафтолтионафтениндиго или соответственно нафтолиндолиндиго и их замещенные, а также индигоны с карбазоловым и α -антроловым (антраценовым) ядрами:



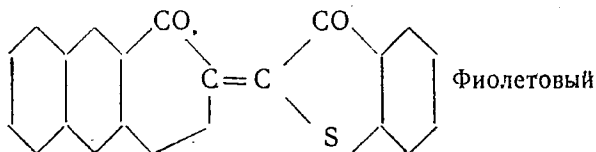
(герм. пат. 292360)



(герм. пат. 292369)

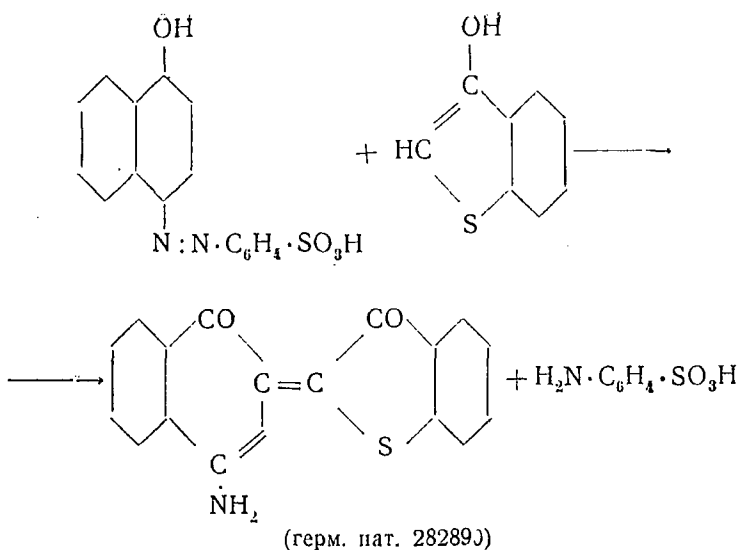


(герм. пат. 277197)

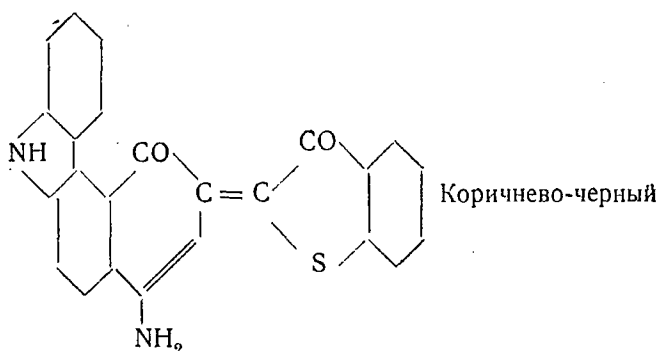
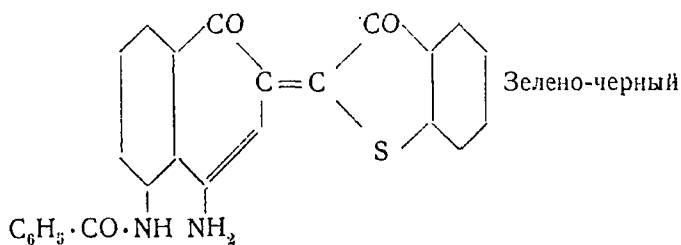


(герм. пат. 274299)

Интересная группа замещенных нафталинтионафтениндиго образуется совершенно отличным от обычных способом, дающим весьма хорошие выходы. Так например при нагревании водного раствора оранжевого I с окситионафеном наступает расщепление азокрасителя с регенерированием сульфаниловой кислоты и образованием сине-черного кубового красителя, которому вероятно можно приписать строение 4-аминонафталин-2-тионафтениндиго;

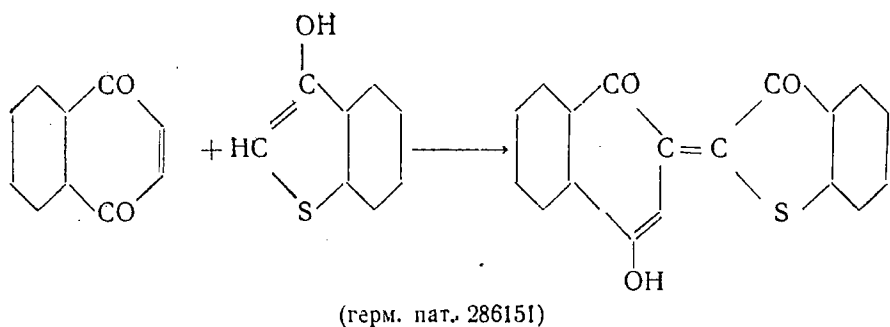


К этой же группе относятся:



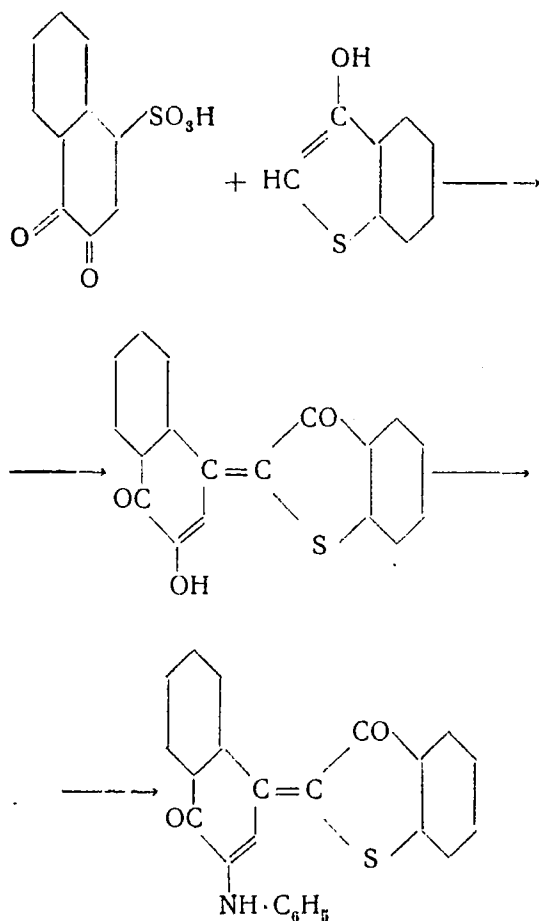
Вместо окситионафтена также можно взять и индоксил.

Аналогичное 4-оксинафталинттионафтениндиго также получено, но иным путем. α -Нафтохинон (-2-сульфокислота) соединяется с окситионафтенном сначала в гидронафтохинон-соединение, которое легко окисляется тем же нафтохиноном в индиго:

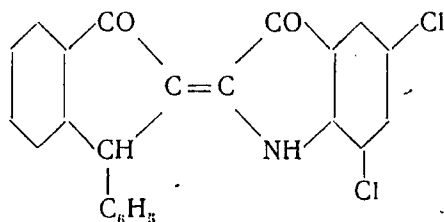


Таким же образом реагирует легко доступная β -нафтохинон-4-сульфокислота с окситионафеном, образуя *индолигنون*.

Как индолигنون, так и изомерный ему индигоидный краситель растворяются благодаря наличию OH-группы в щелочах, изменяя в то же время свой цвет. Эта чувствительность к щелочам легко устраняется при замене OH-группы на остаток анилина:

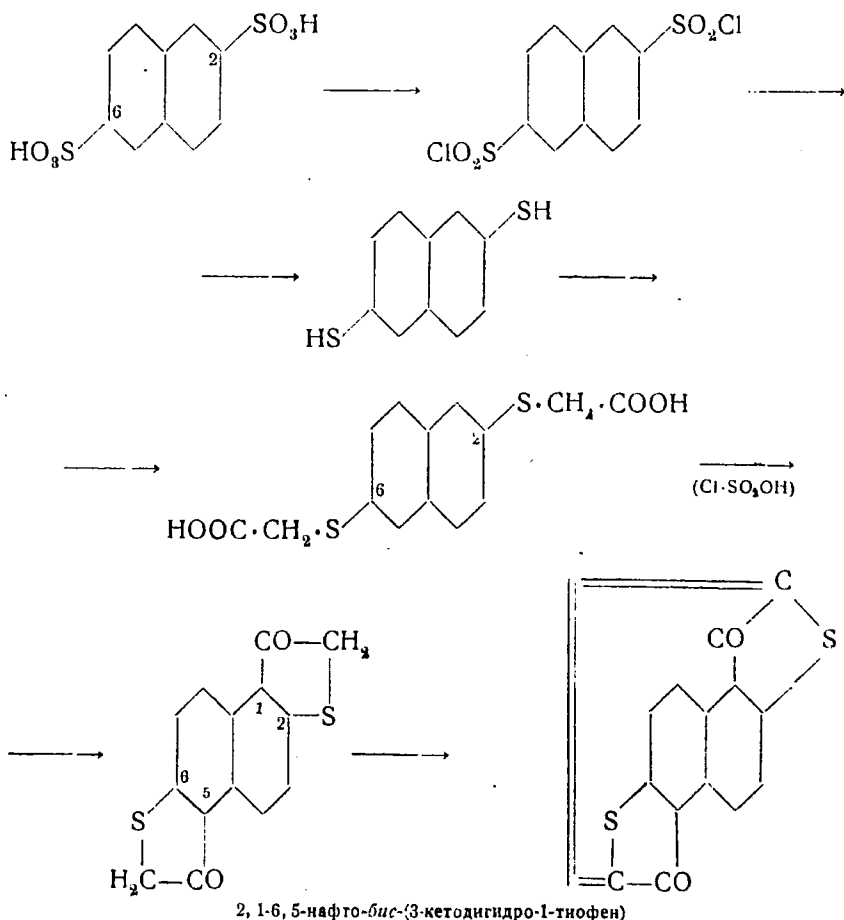


Описаны еще индигоидные красители из 3-фенил-1-инданона и замещенных хлористых изатинов; например краситель



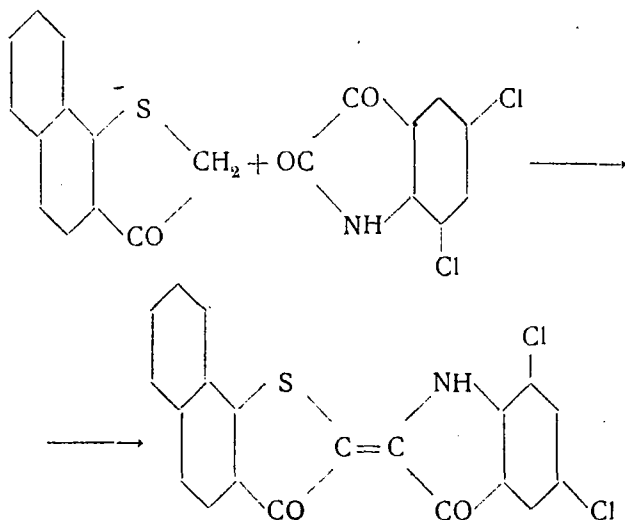
дает из куба на хлопчатобумажных тканях родамино-подобные тона.

Фирма Калле в герм. пат. 380712 описывает чрезвычайно интересный кубовый краситель зеленого цвета не вполне выясненной структуры. Этот краситель получается несколько необычным путем из 2,6-дисульфокислоты нафталина, которая по нижеследующей схеме проводится через 2,6-дитио-нафтол в бис-нафтоиндиго:

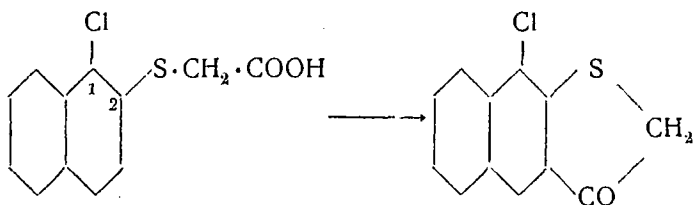


2,6-Нафтиофены могут быть также конденсированы с хлористым изатином при посредстве хлорсульфоновой кислоты при низких температурах; получаются смешанные индигоиды вероятно сине-фиолетового цвета.

Выдающейся прочности смешанные индигоиды получаются при конденсации 2,1-нафтоокситиофена (окситионафтен с нафталиновым ядром) с хлорозамещенными изатинами, например в герм. пат. 400630 описан желтовато-коричневый индигоид

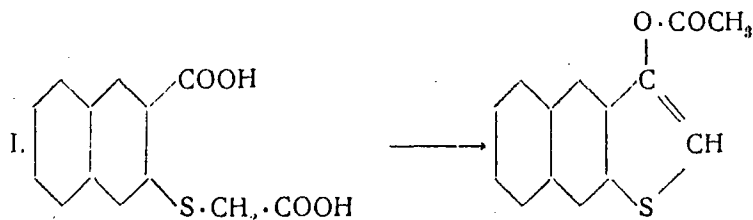


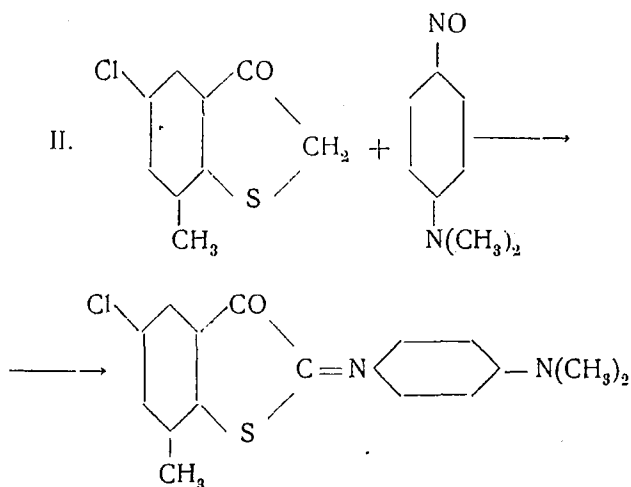
Сюда же относятся сине-черные смешанные индигоиды, являющиеся продуктами конденсации 1-хлор-нафтил-2-тиогликолевой кислоты с различными изатинами (герм. пат. 403053):



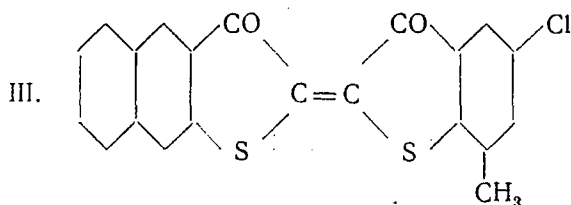
Поразительная прочность смешанных индигоидов вызвала большой интерес к работам по синтезу таких красителей; количество описанных такого рода индигоидов весьма велико, так что даже общий обзор их становится затруднительным.

Фарбверке [MLB] в герм. пат. 450799 описывает прочный тиоиндигоид фиолетового цвета, получающийся по следующей схеме:

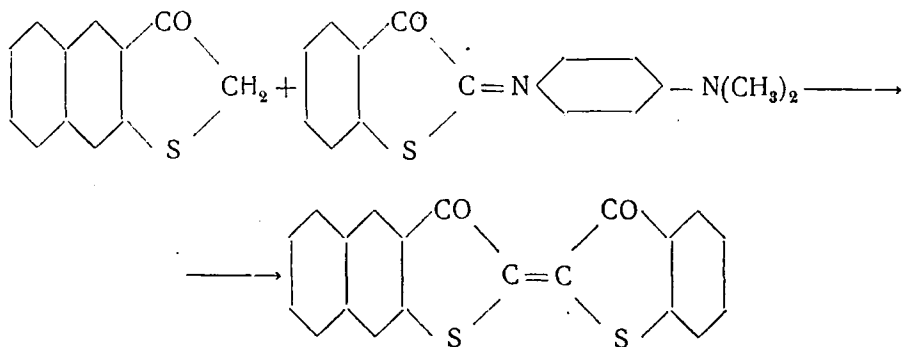




Из соединений (1) и (2) кипячением с уксусным ангидридом получается



Герм. пат. 450852 описывает различные продукты конденсации с нафталин-3, 2-(3'-окси-1'-тиофен)сm и продукты их бромирования

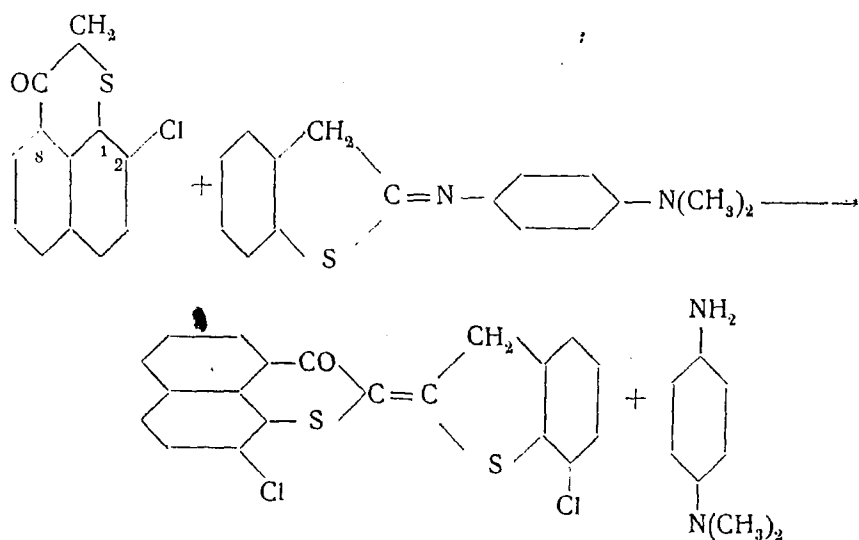


Эти тиоиндигоиды фиолетового цвета отличаются выдающейся прочностью; особенно ценны замещенные галоидами. Сюда же относятся герм. пат. 451411 и 456863.

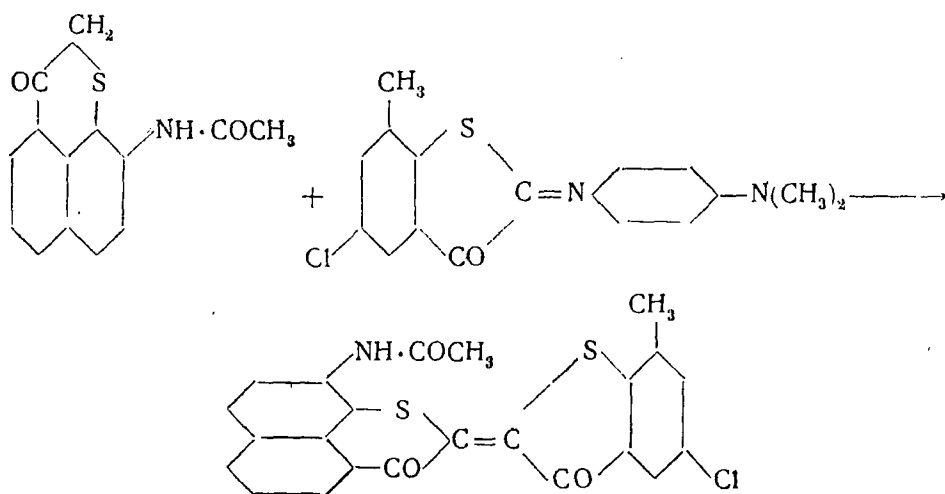
[CIBa] в герм. пат. 448946 и др. описывает большое число нафталин-изатинов и их тио-дериватов, которые находят применение для получения прочных смешанных индигоидов.

Фарбверке [MLB] в герм. пат. 362551 описывает новые синего цвета

кубовые красители из пери-производных нафталиина; так, при кипячении в ледяной уксусной кислоте 1,8-нафтооксипентиофена с 7-хлор-2-(*n*-диметиламино)-анилом получается



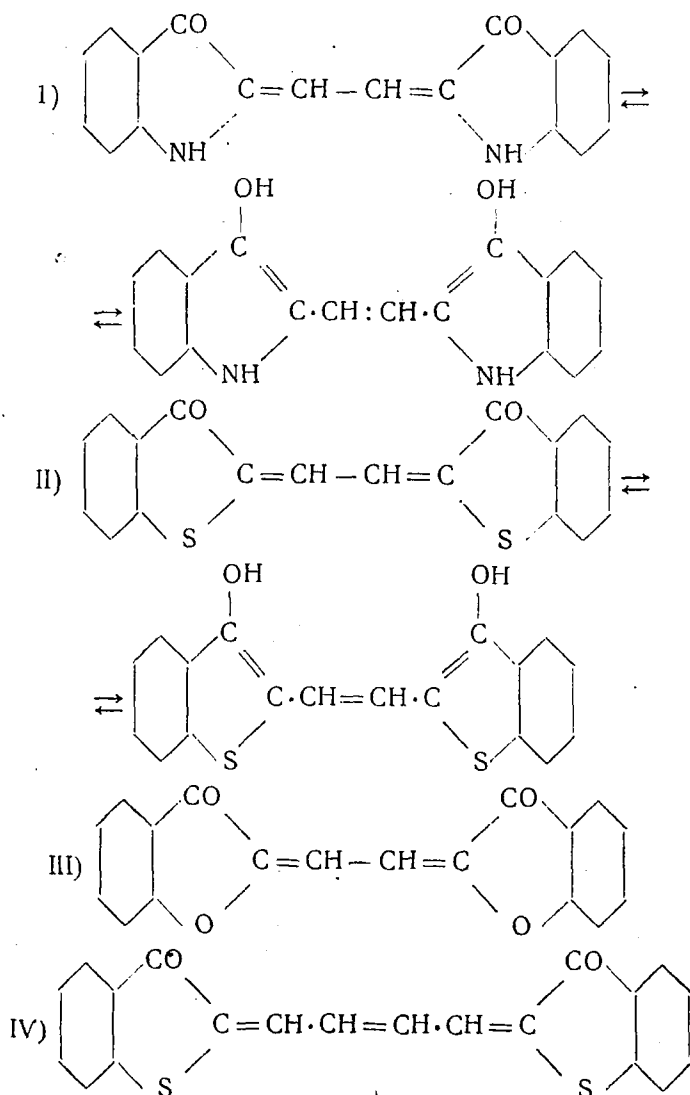
Сюда же относятся новые наблюдения [C], изложенные в герм. пат. 414684, 445218, по которым 2-ацетиламино-пери-нафтооксипентиофены образуют прочные чистые зеленые, желто-зеленые и сине-зеленые кубовые красители с анилами дикетодигидротионафенов, равно как и с дихлоризатинами и т. п.



Этот сине-зеленый краситель отличается замечательной светопрочностью. Сюда же относятся герм. пат. 451549, 452575.

Индигоиды с сопряженными двойными связями между ядрами. Заключение. Классификация смешанных индигоидов. Представители (208)

Вкратце и в основном выше были рассмотрены важнейшие типы и группы индигоидных красящих веществ. Однако для полноты обзора, какой возможен в рамках настоящей монографии, нужно еще указать на интересную группу индигоидов, полученных Фридлендером и Риссе (Friedländer u. Risse) (209), в которых боковые ядра отделены друг от друга не одной двойной связью —C=C— , как обычно, но цепью углеродных атомов, между которыми заключается серия сопряженных двойных связей. Например



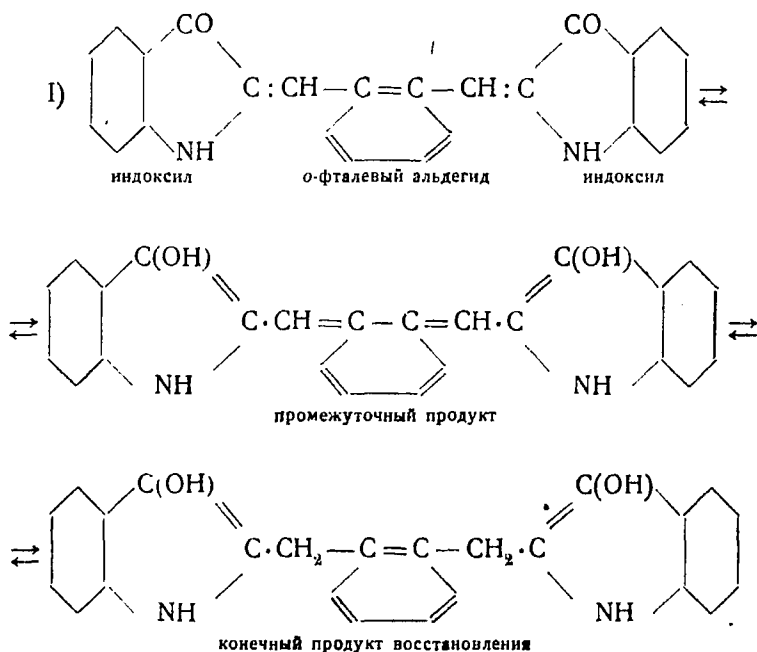
Первый в этом ряду аналог индиго синего получается нагреванием индоксила с бисульфитным соединением глиоксаля в водно-спиртовом растворе, содержащем соляную кислоту. Выделяется из высококипящих растворителей, как например нитробензол, в компактных квадратных кристаллах фиолетового цвета с металлическим блеском; при нагревании возгоняется, образуя пурпурно-красные пары. Подобно индиго синему и этот его аналог растворяется в холодной конц. H_2SO_4 при нагревании — сульфировается. С гидросульфитом в щелочной среде образует куб, который может служить для крашения обычным способом. Лейко-продукт содержит, как видно из вышеприведенной формулы, уже три сопряженных двойных связи и имеет интенсивную оранжево-желтую окраску. Из глиоксаля и окситионафтена получается аналог цвета бордо.

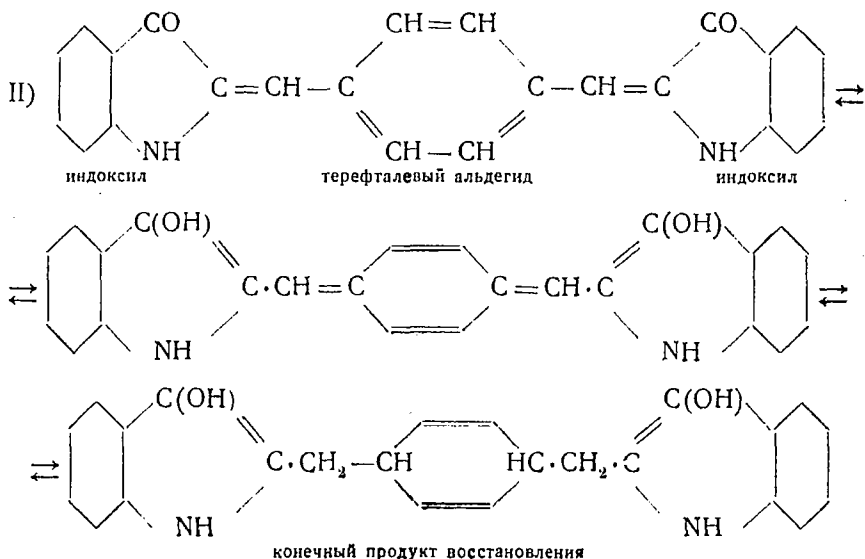
Второй аналог, содержащий серу, получается таким же путем из окситионафтена, образуя красные кристаллы; при восстановлении дает кубовый раствор желтого цвета.

Третий кислородсодержащий аналог получается соответственно из кумаранона и подобно оксиндиго оказался неустойчивым по отношению к щелочам.

Четвертый, содержащий более длинную цепь сопряженных двойных связей, был получен из окситионафтена с малеиновым альдегидом; окрашен в кармино-красный цвет, дает малоустойчивый куб оранжево-желтого цвета.

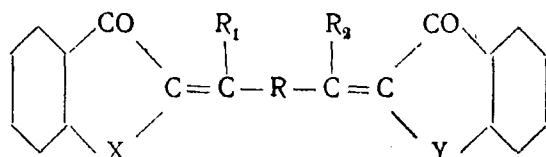
Интересные результаты были получены, когда внутриядерная сопряженная система была заключена в кольцо, например — при конденсации индоксила с *o*- и терефталевым альдегидами. Красящие вещества красновато-коричневого цвета при восстановлении дают бесцветные лейко-соединения, появляющиеся очевидно в результате превращений хиноидной структуры в обычную бензольную, содержащую на 2 водорода больше:



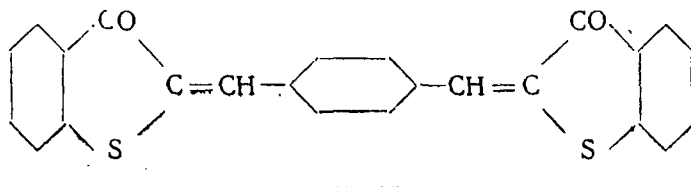


При атмосферном окислении снова появляется окрашенное соединение оригинального красящего вещества.

При конденсации диальдегидов, дикетонов и т. п. с окситионафтенном, кетониндоксидом и т. п. образуется новый класс индигоидных красящих веществ. При этом получают соединения (герм. пат. 239916) (210), соответствующие общему виду:

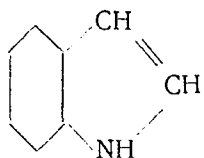


где X и Y могут быть NH, S, O. Число подобных соединений может быть очень велико. Так, из терефталевых альдегидов и двух частиц окситионафтена получается кубовый краситель желтого цвета, аналогичный вышеприведенному

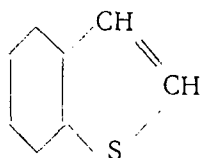


В заключение в виде общего обзора и дополнения к § 35 и 36 приведем здесь по схеме, данной для аналогов индиго, происходящих из двух разнородных ядер, в книге «Vat colours» Thorpe a. Ingold (211) классификацию и представителей из отдельных групп.

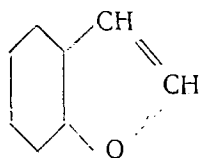
Главные системы ядер и колец, из которых образуются смешанные индигоиды, будут:



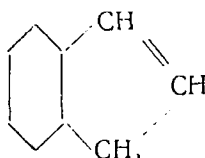
индол, а равно и его гомологи и производные, например нафтиндолы и пр.



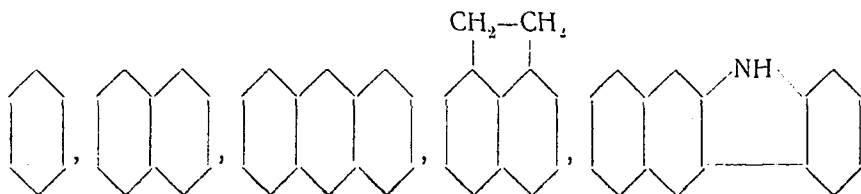
тионафтен и его производные



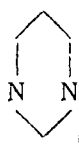
кумарон;



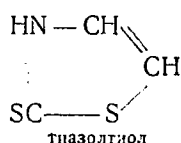
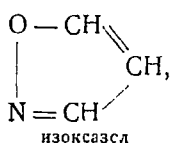
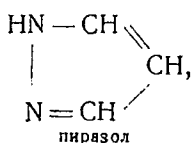
инден



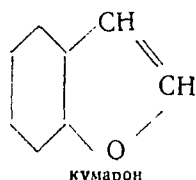
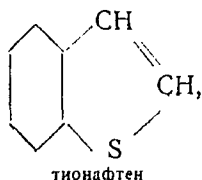
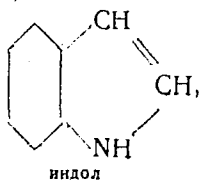
пиридин, хинолин, изохинолин и акридин;



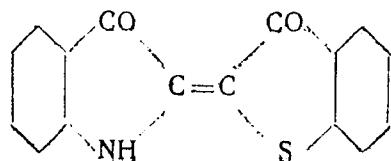
пиримидин;



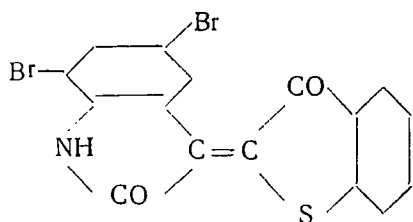
Класс А. Красители, образованные соединением двух ядер из нижеследующих трех



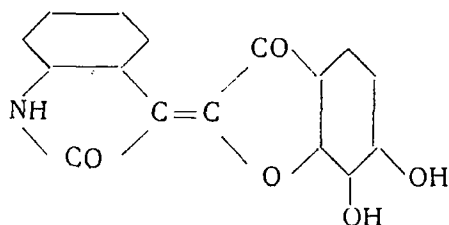
Примером будут служить:



циба-фиолетовый А (см. в § 35)

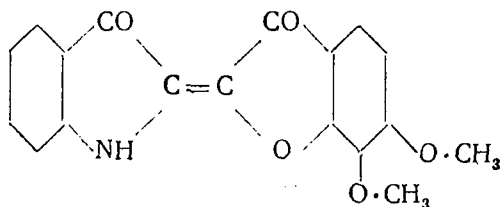


циба-красный G; алый алголевый RT
(см. § 35)

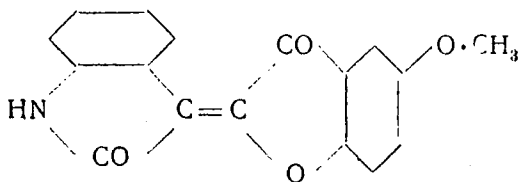


галлорубин (см. § 27)

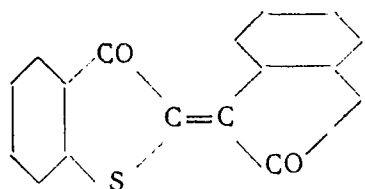
диокси-замещенное производное 3-индол-2'-кумарониндиг (212)



диметокси-производное 2-индол-2'-кумарониндиг (213)



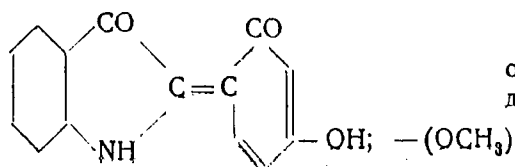
5'-метил-3-индол-2'-кумарониндиг (214)



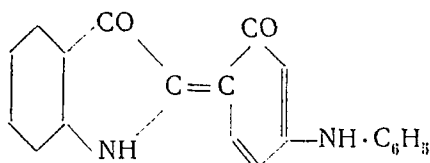
2-тионафтен-3-кумарониндиг

(Описано также его 5'-метил-производное)

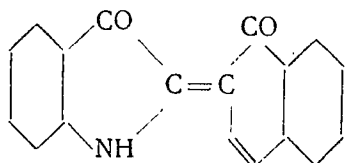
Класс В. Красители, образующиеся из соединения индола или тионаф-
тена и шестичленных гомоциклических ядер бензольного типа.



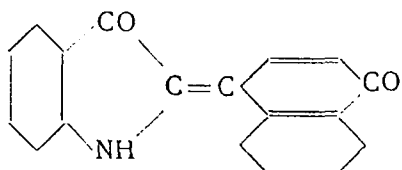
окси- и метокси-производное 2-ин-
долбензолиндиг (215)



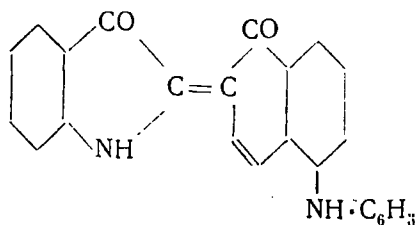
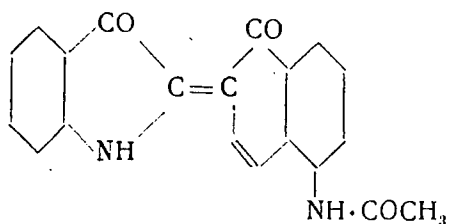
амино- и анилидо-производное 2-индол-бензолиндиго



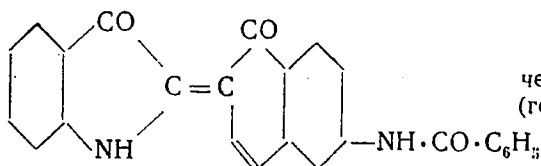
2-индол-2-нафталининдиго (216)
(герм. пат. 167458)



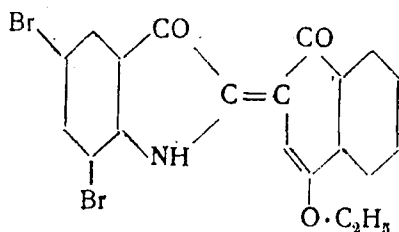
образуется вместе с предыдущим



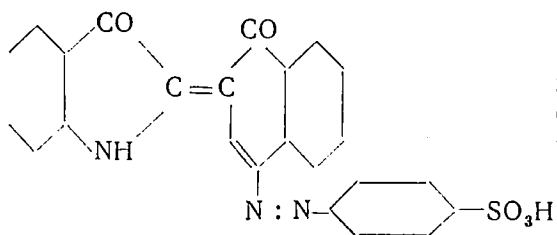
черного цвета (см. § 36)
(герм. пат. 292360)



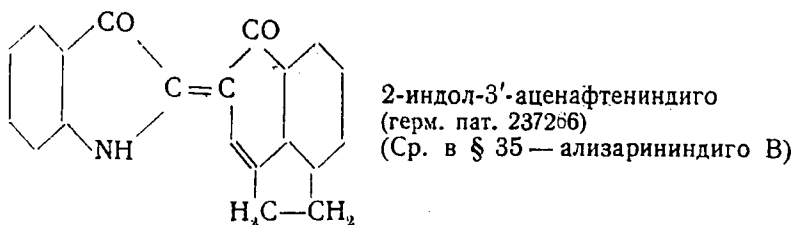
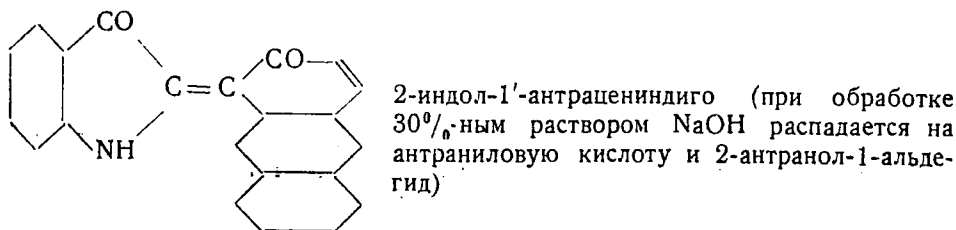
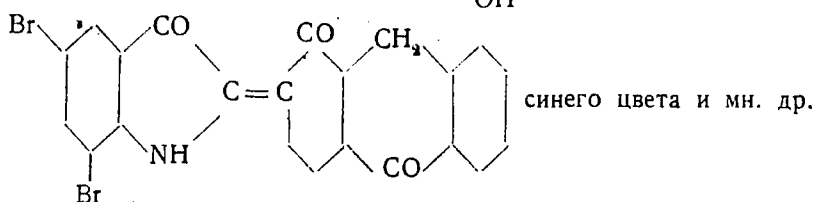
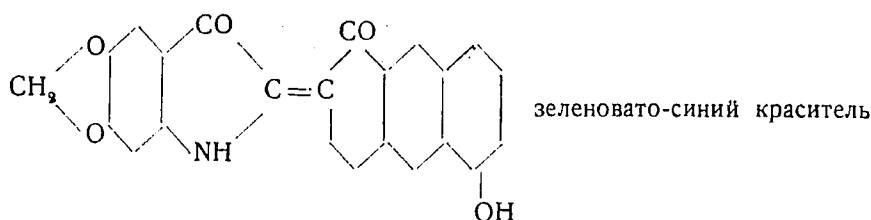
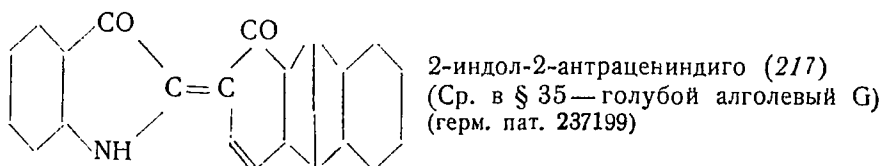
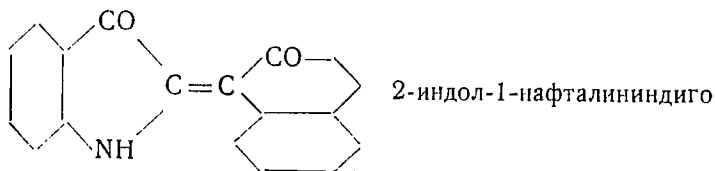
черного цвета (см. § 36)
(герм. пат. 292569)

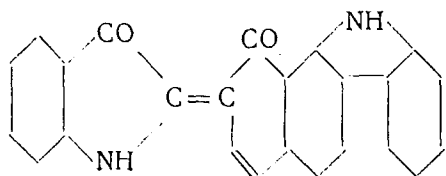


и др., например хлорированные в 4-м месте α -нафтола.

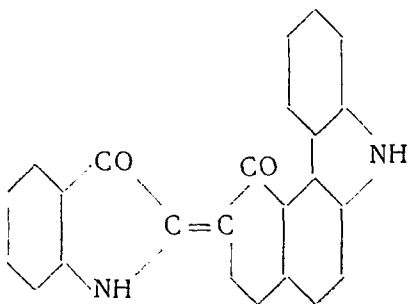


Голубой индигоид, получаемый
конденсацией α -изатинанилида
с азо-красителем оранжевым I
(герм. пат. 245281)

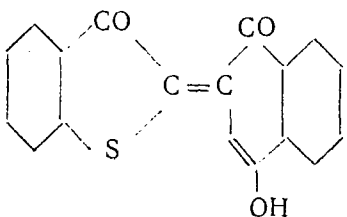




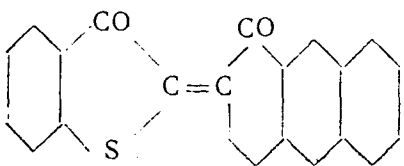
2-индол - 2- α -нафтафенокарбазолиндиго
(См. также в § 36). Галоидиров. дериваты. Герм. пат. 241997



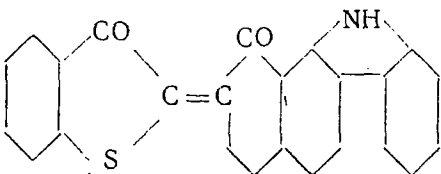
2-индол-2- β -нафтафенокарбазолиндиго (фиолетовые цвета)



окси-замещенное или также NH_2 -замещенное
от 2-тионафтен-2-нафталининдиго
(герм. пат. 285251)

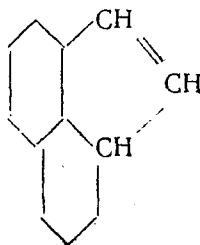
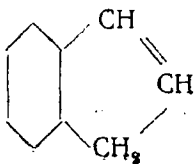


2-тионафтен-2-антрацениндиго. (Ср. герм. пат 274299) (см. § 36)

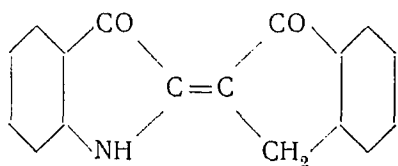


2-тионафтен-2- α -нафтафенокарбазолиндиго (см. в § 36 — β -изомер) и др.

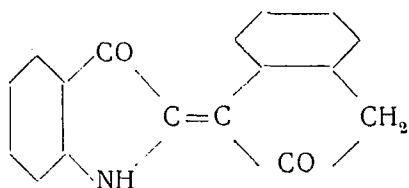
Класс С. Красители, образующиеся, с одной стороны, из индола, тионафтена или кумарона и, с другой, — из пятичленных гомоциклических ядер, главным образом из индена и аценафтилена:



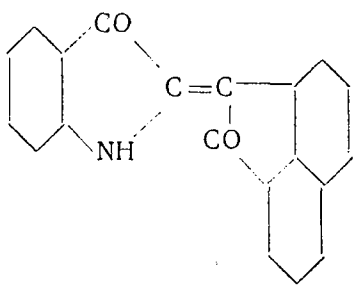
Примеры:



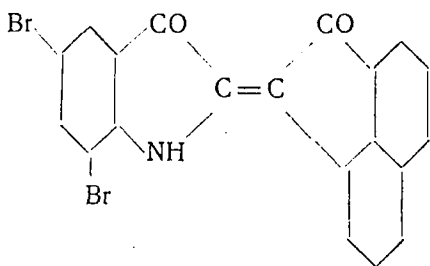
2-индол-2'-индениндиго (218) (его производные — герм. пат. 285864)



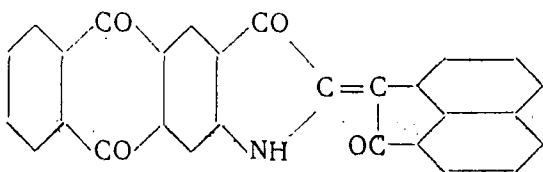
2-индол-1'-индениндиго фиолетового цвета (Герм. пат. 227862; галоид-замещенные — герм. пат. 232369)



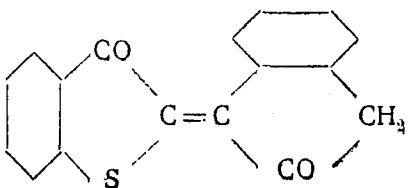
2-индол-1-аценафтениндиго (219)
(герм. пат. 206647)
(см. § 36 — его амино-derivat)



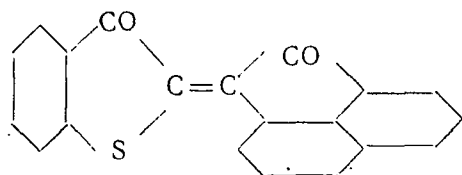
5,7-дибром-2-индол-1-аценафтилениндиго



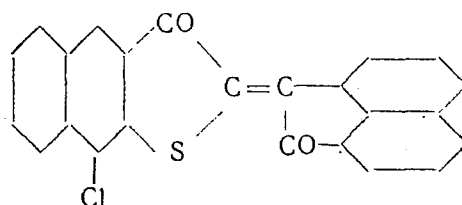
синего цвета; из антрахинон-индоксила и аценафтенхинона



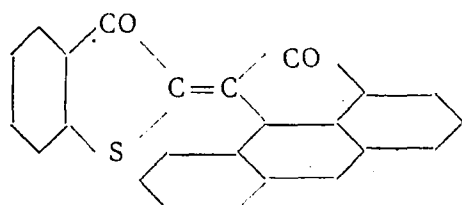
2-тионафтен-1'-индениндиго
(герм. пат. 242220)



2-тионафтен-2'-аценафтениндиго (см. § 35 — алый алголевый GG)
(герм. пат. 233473, 236536, 243536, 248083, 218992, 226244). (Его галоидные производные — см. патенты: 196349, 198510, 212870, 213504) и другие производные

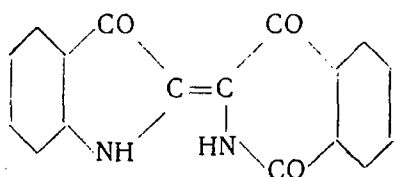


синие-красного цвета



2-тионафтен-1-ацеантрилениндиго
(см. § 36)

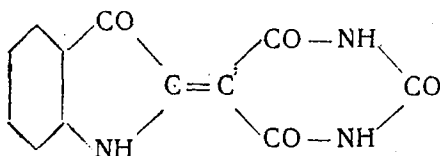
Класс D. Красители, образуемые индолом (или его аналогами) с шестичленными гетероциклическими ядрами



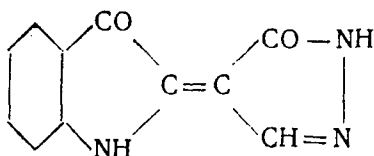
2-индол-3'-изокарбостириндиго

Класс E. Красители, образуемые индолом и тионафтенном с пятичленными гетероциклическими ядрами

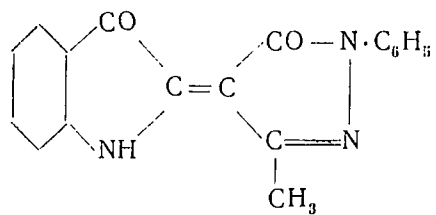
Примеры:



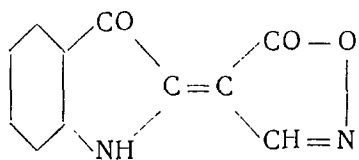
2-индол-дигидроксиимидининдиго



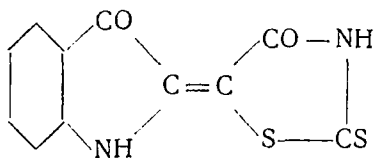
2-индол-4-пиразолиндиго



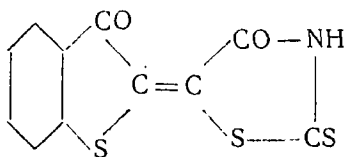
фенилметил-замещенное предыдущего



2-индол-2'-изоксазолиндиго (220)



2-индол-5-тиазолтиолиндиго



2-тионафген-5-тиазолтиолиндиго

- [B] или [BASF] — Баденская анилиновая и содовая фабрика
 [M] или [MLB] — Завод бывш. Майстер, Люциус и Брюннинг в Хехстена-Майне
 [J] или [Ciba] — Общество химической промышленности в Базеле
 [SCUR] — Общество химических заводов на Роне
 [C] — Фабрики Л. Касселла в Франкфурте-на-Майне
 [K] — Фабрика Калле и Ко в Бибрихе-на-Майне
 [IG] — Объединение германских анилинокрасочных заводов
 Герм. пат. — Германский патент
 A. (или Ann.) — Annalen der Chemie
 B. (или Ber.) — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 C. — Chemisches Zentralblatt
 Am. Soc. — Journal of the American Chemical Society
 Ann. Chim. Phys. — Annales de Chimie et de Physique
 Ch. Ztg. — Chemiker-Zeitung
 C. r. (или Comptes rend.) — Comptes rendus hebdomadaires des Seances de l'Academie de Sciences
 J. pr. Ch. — Journal für praktische Chemie
 Monatsh. — Monatshefte für Chemie und verwandte Zweige anderer Wissenschaften
 Sitz.-Ber. — Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften
 Z. Farb. I. — Zeitschrift für Farben-Industrie
 Z. ang. Ch. — Zeitschrift für angewandte Chemie
 Helv. ch. Acta — Helvetica chimica Acta
 Frdl. — Friedländer, — Fortschritte der Teerfarbenindustrie
 Ch. Ind. — Chemische Industrie
 Rev. gén. — Rev. général des matieres colorantes
-

- (1) Sachs u. Sichel, Ber., 37, 1868 (1904)
Sachs u. Kempf Ber., 36, 3303 (1903)
- (2) I. F. Thorpe a. C. K. Ingold (Synthetic colouring matters) Val colours, 1923, гл. III, стр. 20
Георгиевич и Гранмужен, Химия красящих веществ, 3-е русск. изд., под ред. проф. В. В. Шарвина, М. 1922, стр. 549
- (3) Н. И. Семенов, Манчжурская красильная гречиха, «Изв. Общ. для сод. улучш. и разв. мануф. пром.», 7, 243 (1903)
- (4) Chevreul, I. Ann., 66, 8 (1808); 68, 284 (1810)
- (5) В. Г. Шапошников, Общая технология волокнистых и красящих веществ, 2-е изд., Киев 1926, стр. 353
- (6) Bernasconi, Helv. ch. Acta, XV, № 2, 287 (1932)
- (7) R. Bohn, Ber., 43, 987 (1910)
- (8) В. И. Минаев и П. В. Морыганов, «Изв. текст. пром. и торг.», IX, № 8/9, стр. 93 (1930); «Изв. хл.-бум. пром.», 1932 г., № 12, стр. 58
- (9) В. И. Минаев, Особенности кубовой окраски искусственных и естественных целлюлозных волокон, «Изв. Общ. сод. улучш. и разв. мануф. пром.», 1910
- (10) Речь Ад. Байера и Г. Брунка о синтезах и организации производства индиго синего, Ber. (1900) Sonderheft
- (11) По Фирц-Давиду, Мартинэ и Ульману (Энциклопедия)
- (12) Phil, Ann., 5, 81; Ann., 195, 312; Z. Farben, I, 1, 39 (1902); C., 1902, I, 759, 936; 1903, II, 628; B. 39, 3587 (1906)
- (13) P. Friedländer u. Roschdestwensky, B., 48, 1841 (1915)
- (14) A. Binz u. Kufferath, A., 325, 196 (1902)
- (15) Fritzsche, A., 39, 79 (1841)
- (16) Friedländer u. Schwenk, B., 43, 1971 (1910)
- (17) Kunz, B., 55, 3688 (1922)
Binz, J. pr. Ch., (1901) (2), 63, 497
K. Kunz, B., 56, 2027 (1923)
- (18) A. Binz, B., 45, 586 (1912); Z. ang. Ch. (1904), 1740, (1906), 1415
- (19) E. Grandmougin, J. pr. Ch., (2) 76, 142 (1907)
- (20) L. Kalb, B., 42, 3642 (1909)
- (21) Madelung, B., 46, 2259 (1913)
- (22) Friedländer (и Рождественский) B., 48, 1841 (1915)
- (23) Fierz-David, Künstl. org. Farbstoffe, стр. 431
- (24) Ad. v. Baeyer, B., 1, 1 (1868)
- (25) В. Г. Шапошников, Общ. технология, 1926, стр. 434—435
- (26) Ad. Baeyer u. Knor, A., 140, 4 (1866); ibid., 296
- (27) M. Nencki, B., 8, 725 (1875)
- (28) Weissgerber, B., 43, 3520 (1910)
- (29) D. Vorländer u. O. Apelt, B., 37, 1134 (1904)
H. Pauly u. K. Gundermann, B., 41, 4005 (1908)
- (30) B., 22, 1976 (1889)
- (31) Ad. Baeyer u. A. Emmerling, B., 2, 680 (1869)
Ad. Baeyer u. N. Caro, B., 10, 1264 (1877)
- (32) J. Thiele u. O. Dimroth, B., 28, 1411 (1895)
- (33) A. Lipp, B., 17, 1067 (1884)
- (34) A. Reissert, B., 30, 1036 (1897)
- (35) B., 22, 1916 (1889)

- (36) Герм. пат. 213713; R., 29, 20 (1909); A., 401, 1, 12, 14 (1913)
W. Glund, B., 48, 420 (1915)
- (37) А. Е. Чижибабин, Опр. химия, 1-е изд., стр. 479 Frdl XI, 314 — 322, Герм. пат. 262327
- (38) Frdl., 12, герм пат. 286761, 286762, 287282
- (39) W. Glund, C., 1913, II, 1142; B., 48, 420 (1915)
- (40) Ladenburg, B., 10, 1131 (1877)
- (41) B., 16, 1704 (1883)
- (42) A. Baeyer u. S. Ökononides, B., 12, 2094 (1879); 11, 1228 (1878)
- (43) B., 23, 3, 253 (1890)
- (44) A. Baeyer, B., 12, 456 (1879)
- (45) Engler u. Zielke, B., 22, 208 (1889)
- (46) G. Heller, B., 39, 2341 (1906)
- (47) Frdl., 13, 443; R. Stolle, герм. пат. 335763, 341112
- (48) A. Baeyer, B., 14, 1741 (1881); герм. пат. 85071
- (49) Baeyer, B., 14, 1744 (1881); 15, 56 (1882); 16, 2189 (1883)
- (50) K. Heumann, B., 23, 3043, 3431 (1890); герм. пат. 54626
- (51) Engler u. Emmerling, B., 3, 885 (1870)
- (52) Bamberger u. Elgar, B., 36, 1611 (1903)
- (53) B., 13, 2254 (1880)
- (54) B., 15, 50, 775 (1882)
- (55) Георгиевич и Гранмужен, Химия крас. вещ., 3-е русск., изд. М 1922, стр. 448
- (56) A. Baeyer u. V. Drewsen, B., 15, 2856 (1882; 16, 2205 (1883)
- (57) Heumann, B., 23, 3043 (1890)
- (58) Bredt u. Hof, B., 33, 24 (1900)
- (59) Löb, Z. f. Elektroch., 8, 775
- (60) В. И. Минаев и Б. П. Федоров, Ж. х. пром., VI (1929), 87
- (61) C. (1925) II, 1804
- (62) Dimroth, B., 35, 2853 (1902)
- (63) Miller u. Plöchl, B., 25, 2020 (1892)
- (64) B., 31, 2714 (1898)
- (65) Vorländer u. Schilling, B., 33, 563 (1900)
- (66) Vorländer u. Mumme, B., 35, 1700 (1902)
- (67) Bischoff u. Hausdörfer, B., 22, 1795 (1889); 25, 2290 (1892)
- (68) P. Meyer, B., 8, 1156 (1875)
- P. Schwebel, B., 10, 2045 (1877)
- G. Staats, B., 13, 137 (1880)
- I. Cosack, B., 13, 1088 (1880)
- O. Jolles, B., 22, 2371 (1889)
- (69) Bischoff u. Nastvogel, B., 22, 1804 (1889)
- W. Borsche, B., 40, 5008 (1907)
- Houben, B., 46, 3984 (1913)
- Halberkann, B., 54, 1152 (1921)
- E. Deutsch, J. pr. Ch. (1915) (2), 91, 285
- (70) Plöchl, B., 19, 6 (1886)
- (71) Frdl. XIV (1921—1925), 898
- (72) Сабанеев, А., 178, 109 (1875)
- (73) Eberhardt u. Walter, B., 27, 1805 (1894)
- (74) H. Bucherer, C., 1902, I, 911; Z. f. F. u. T.-Ind., 1, 70 (1902)
- (75) Е. Knoewenagel, B., 37, 4059 (1904); C., 1904, II, 1647, 1722
- (76) Thorp a. Ingold, Vat colours, 1923
- (77) Fierz-David, Künstl. organ. Farbstoffe, 1926, стр. 445
- (78) Г. Либерман, Химия и технол. ОБ, стр. 170 (1932)
- (79) То же, стр. 138
- (80) H. Feuchter, Ch. Ztg., 1914, № 25 стр. 273
- (81) Ellinger, B., 39, 2518 (1906)
- (82) W. Klages, C., 1922, IV, 889
- (83) Friedländer u. Schwenk B., 43, 1971 (1910)
- (84) Pumerer, B., 42, 4270, (1909)
- (85) Nencki, B., 8, 722 (1875)
- Engler u. Jancke, B., 9, 1414 (1876)
- (86) R. Weissgerber, B., 46, 651 (1913)
- (87) Hesse, B., 32, 2611 (1899)

- (88) В., 33, 1569, 2480 (1900)
 (89) В., 41, 4007 (1908)
 (90) W. Madelung, A., 405, 5*; В., 45, 1128; С., 1912, I, 1835
 (91) R. Camps, C., 1902, II, 939
 (92) Engler u. Emmerling, B. 3, 885
 (93) Frdl., XII, герм. пат. 273340 (Homolka)
 (94) G. C. Bailey a. R. S. Potter, J. Am. Ch. Soc., 44, 215 (1922)
 (95) A. Salmony u. H. Simonis, B., 38, 2580 (1905)
 (96) Bauer, B., 40, 2650 (1907)
 (97) H. Fierz-David, стр. 440—444; Frdl. XI, 15—36, герм. пат. 267205, 254858
 (98) Материалы к Всесоюзной конференции по химизации народного хозяйства во 2-м пятилетии, 1932, — «Анилино-красочная промышленность СССР в перспективе пятилетнего плана», стр. 24—25
 (99) В. В. Некрасов, Химия отравляющих веществ, 1926, стр. 73
 Г. Б. Либерман, Химия и технол. отравл. веществ, 1932, стр. 187
 (100) E. Demole, C. (1873) 44, 663; (В., 6, 1024)
 (101) Knorr, B., 22, 2092 (1889)
 Otto, J. pr. Ch. (2) 44, 17
 (102) И. С. Иоффе, Отчет о работе для Укр. хим. треста
 (103) Fierz-David, стр. 443
 (104) Sandmeyer, Z. f. Farben-Ch. 2, 129
 (105) Weith, B., 7, 10, 1306 (1874)
 Laubenheimer, B., 13, 2155 (1880)
 (106) Nencki, B., 8, 722 (1875)
 (107) Ladenburg, B., 10, 1131 (1877)
 (108) Engler u. Janescke, B., 9, 1414 (1876)
 (109) Engler u. Wild, B., 30, 1669 (1897)
 Engler, B., 33, 1097 (1900)
 (110) Wicke, Z. f. Ch. (1865), 86, 305
 Jorissen, Z. phys. Ch., 23, 667
 (111) Hesse, B., 32, 2611 (1899)
 (112) R. Weissgerber, B., 46, 651 (1913)
 (113) В., 33, 1569, 2480 (1900)
 (114) Pauli u. Gundermann, B., 41, 4002 (1908)
 (115) F. Ullmann, Ch. Ind., 1908, 405
 (116) Grandmougin, B., 42, 4408 (1909); 43, 937 (1910)
 (117) Sachs u. Kempf, B., 36, 3303 (1903)
 Sachs u. Sichel, B., 37, 1868 (1904)
 (118) Friedländer, Bruckner u. Deutsch, A., 338, 23 (1912)
 (119) Kalb, B., 42, 3642, 3685 (1909)
 (120) Majima u. Kotake, B., 63, 2237—2245 (1930)
 (121) Ad. v. Baeyer, B., 12, 1315 (1879)
 (122) Baeyer u. Wirth, A., 284, 154 (1894)
 (123) В., 17, 752 (1884)
 (124) Orndorff u. Nichols, Am. Soc., 48, 473 (1912)
 (125) Grandmougin, B., 47, 384, 2369 (1914)
 (126) Grandmougin u. Seyder, B., 47, 2370 (1914)
 (127) A. Baeyer, B., 12, 1309 (1879)
 (128) Friedländer, Monatsh., 24, 1 (1903)
 (129) Friedländer, Monatsh., 23, 1003 (1902)
 (130) Schwarz, Monatsh., 26, 1253 (1905)
 (131) С., 1899, II, 1052
 (132) Vorländer u. Schubart, B., 34, 1860 (1901)
 (133) Hayduck, B., 36, 2930 (1903)
 (134) Thorp a. Ingold, стр. 100—101
 (135) Friedländer, A., 388, 40 (1912)
 (136) Wichelhaus, B., 26, 2547 (1893); 32, 1236 (1899)
 (137) Tobler, Helv. Ch. Acta, 1922
 (138) Reissert B., 47, 672 (1914)
 (139) Engi, Ch. Ztg., 33, 199 (1914)
 (140) Engi, Z. ang. Ch., 27, 145 (1914)
 (141) Engi, Ch. Ztg., 1911, 567
 (142) Posner u. Hofmeister, B., 59, 1827 (1926)

- Posner, Zimmermann u. Kautz, B., 62, 2150 (1929)
- (143) *Früdl.*, 15, 583, 592—595
- (144) F. Farington, *Ch. Age*, 1932, 9 янв.; *Rev. gén des mat. color.*, 1932, стр. 126
- (145) *Handb. des Zeugdrucks*, 1929, стр. 539
- (146) М. М. Чиликин, «*Изв. текст. пром.*», 1924, № 4
- (147) R. Haller, *Z. f. Farb. Ch.*, 1906; *Textilber.*, 1922
- (148) В. И. Миннаев и П. В. Морыганов, «*Изв. текст. пром. и торг.*», 1930, № 8—9, сообщ. 1, «*Изв. хл.-бум. пром.*» 1932, № 12, сообщ. 2.
- (149) G. Schultz, *Farbstofftabellen*, 7 изд. (1930), стр. 583, № 1284 — *Helindon-gelb CG*
- (150) A. Baeyer, B., 1, 17 (1868)
- (151) Strecker, *Jahrb.* 789, Ann. (1868)
- (152) Emmerling u. Engler, B. 3, 885 (1870)
- (153) E. v. Sommaruga, A., 194, 107 (1878)
- (154) Ljubawin, B., 15, 248, 728 (1882).
- (155) A. Baeyer, B., 15, 54 (1882)
- (156) Baeyer, B., 16, 204 (1883)
- (157) M. Claass, B., 49, 2079 (1916); 45, 1015—1032 (1912); C., 1912, I, 1836
- (158) Friedländer u. Neudörfer, B., 30, 1077 (1897); 32, 1837 (1899); 44, 124, 315 (1911); C., 1911, I, 655, 889
- (159) Gabriel u. Collman, B., 33, 996 (1900); C., 1900, I, 1021
- (160) Wahl u. Bagard, C., 1909, I, 1575—76; *Comptes rend.*, 1909, 148, 716
- (161) V. Kaufmann, B., 30, 382 (1897)
- (162) I. Lifschiz u. H. Lourie, B., 50, 897 (1917)
- (163) W. Herzog, B., 51, 516 (1918); C., 1918, I, 1165
- (164) W. Madelung, *Z. ang. Ch.*, 34, 481 (1921)
- (165) Paal u. Schulze, B., 33 375 (1900)
- (166) T. M. Lowry, *Ch. a. Ind.*, 44, 230; C., 1925, I, 172 ; H. King, *Ch. a. Ind.*, 44, 285
- (167) T. Posner, C., 1926, II, 2300; B., 59, 1799 (1927)
- (168) Laurent, *Ann. Chim.-Phys.* (III) 3, III, 471 (1841)
- (169) Knop, *Bull. Soc. Chim.*, II, 6, II, 650 (1866)
- (170) Lefevre, *Bull. Soc. Chim.*, 1916 IV, 19, 111
- (171) S. Gabriel u. I. Colman, B., 33, 996 (1900)
- (172) V. Kaufmann, B., 30, 382 (1897)
- (173) Gabriel, B., 31, 1272 (1898)
- (174) Friedländer u. Neudörfer, B., 30, 1077 (1897); 32, 1837 (1899)
- (175) Fries u. Hasselbach, B., 44, 124 (1911)
- (176) Fries u. Frink, B., 41, 484 (1908)
- (177) B., 29, 1751 (1896); 37, 817—827 (1904)
- (178) Nietzki, A., 215, 161 (1882)
- (179) Werner, A., 322, 135 (1902)
- (180) Knorr, A., 238, 171 (1887); B., 20, 261 (1890); 17, 2046 (1887)
- (181) Kugel, A., 299, 56 (1897); cp. Thiele u. Salzberger, A., 319, 196 (1901)
- (182) W. Madelung u. L. Obermann, B., 63, 2870 (1930); C., 1930, II, 3767
- (183) F. Reindel, B., 57, 1381—86 (1924); C., 1924, II, 2158—59
- (184) M. Claass, B., 49, 2079 (1916); 45, 1015—1032 (1912); C., 1912, I, 1836
- (185) Decker, A., 362, 320
- (186) G. Schultz, *Farbstofftabellen*, изд. 7-е (1930), 583
- (187) Schunk, B., 12, 1098 (1879)
- (188) A. Baeyer, B., 14, 1741 (1881)
- (189) Forrer, B., 17, 975 (1884)
- (190) Wahl u. Bagard, *C. rend.*, 148, 718 (1909)
- (191) Friedländer u. Schwenk, B., 43, 1971 (1910)
- (192) Friedländer, B., 39, 1060 (1906)
- (193) Blanksma, C., 1901, II, 1365
- (194) Klason u. Carlson, B., 39, 732 (1906)
- (195) Holmberg, *J. pr. Ch.* (2) 71, 264 (1905)
- (196) Münch, *Z. ang. Ch.*, 21, 2059 (1908)
- (197) Friedländer u. Woroschow, A., 388, 1 (1912)
- (198) Mayer, *Ch. Ztg.*, 1931, № 82 (обзор)

- (199) E. Riesz u. R. Hübsch, Monatsh., 53—54, 111 (1929)
(200) В. И. Минаев и А. Н. Николаева, «Анилино-крас. пром.» (1933),
№ 6, стр. 257, яркорозовый из класса тиониндигидов
(201) A., 192, 202
(202) A., 260, 213
(203) A. Weinberg, Ch. Ztg., 1930, № 42, 404
(204) Friedländer, B., 41, 776 (1908)
(205) Frdl., XV, 641
(206) A. Baeyer, B., 12, 1312 (1879)
(207) Grob, B., 41, 3331 (1908)
Bezdzik u. Friedländer, Monatsh., 29, 386 (1908)
Reissert, B., 44, 1749 (1911)
(208) По J. F. Thorpe a. Ch. K. Ingold, Vat colours (1923), стр. 141—143
(209) Friedländer u. Risse, B., 47, 1919 (1914)
(210) Friedländer, Ch. Ztg., 1911, 640
(211) Thorpe a. Ingold, стр. 143—169
(212) Feuerstein u. Brass, B., 37, 827 (1904)
(213) Felix u. Friedländer, Sitz-Ber., 118 (II) 735 (1909)
(214) Fries u. Finck, B., 41, 4234 (1908)
(215) Friedländer u. Schuloff, Sitz-Ber., 117 (II), 179 (1908)
(216) Friedländer, B., 41, 772 (1908)
Bezdzik u. Friedländer, Sitz-Ber., 117 (II), 138 (1908)
(217) Bezdzik u. Friedländer, Sitz-Ber., 118 (II), 666 (1909)
(218) Felix u. Friedländer, Sitz-Ber., 118 (II), 732 (1909)
(219) Bezdzik u. Friedländer, Sitz-Ber., 117 (II), 146 (1908)
(220) Wahl, Comptes rend., 148, 352 (1909)
-

- Ализарин голубой 21
 — индиго В 247
 — — G 247, 251
 — — 3R 247
 Алый альголевый RT 245, 263
 — — GG 247, 267
 — геллиноновый R 227
 — — S 226
 о-Альдегидофенилглицин 42
 о-Альдегидофенилглициннамид 41
 Алфиламидоуксусной кислоты нитрилы 75
 β-Амидоантрахинон 156
 Амидоарилтиогликолевая кислота 239, 240
 о-Амидобензальдоксим 41
 о-Амидомеркаптаны 238
 о-Амидоминдальная кислота 43
 Амидооксиндол 37, 45
 Амидотиоанфен 214
 Амидотиоанфенкарбоновая кислота 214, 222
 о-Амидотиофенол 213
 о-Амидофенилмеркаптан 213, 238
 о-Амидофенилтиогликолевая кислота 213
 о-Амидофенилуксусная кислота 44
 о-Амидохлорстирол 39
 о-Аминоацетофенон 53, 116
 о-Аминоацетофенон-ω-бром 53
 Аминодиоксифенол 48
 Аминозамещенные индиго 143
 β-Аминоиндол 114
 о-Аминофенилацетилден 53
 о-Аминофенилгликоксилорной кислоты лактам 45
 о-Аминофенилтиогликолевая кислота 208
 Аналоги индиго 172
 Ангидроантрахинонлизатин 31
 Ангидроформальдегиданилин 103, 104
 Ангидроформальдегидфенилглициннамид-о-альдоксим 42
 Anil 8, 34
 Анилид гликолевой кислоты 100
 Анилидомалоновой кислоты эфир 64, 119
 Анилин 34, 37
 Анилиновая вода 90
 Анилиновая соль фенилглицина 85
 Анилы 75
 Античный пурпур 9, 7, 41, 134
 А-Транилкарбонорной кислоты ангидрид 70
 — — эфиры 70
 Антрахиноновая кислота 34, 37, 52, 68, 70, 73, 109, 112, 113, 126
 Антрахинонуксусная кислота 72, 147
 Антрахиноноиндиго 157
 α(N)-Антрахинонлизатин 50
 2-Антрахинон-(2.3)-индолацетифен-индиго 185
 2-Антрахинон-(2.3)-индол-3'-индол-индиго 199
 Антрахиноновые кубовые 20
 Антрахинон-2-3-тиогликоль-карбоновая кислота 232
 2.3-Антрахинонтиндиго 234
 2-Антрон-2-индол-индиго 183
 Арилглицины 83, 84
 Арилксантогеновые кислоты, эфиры 207
 Арилроданиды 207
 Арилтиогликолевые кислоты 203, 207, 210
 Ароматические основания 223, 224
 Аурипигмент 8
 бис-Ацетифен индиго 177
 бис-Ацетифенилденхинон 177
 5-Ацетиламинофенилтиогликолевая кислота-2-карбоновая кислота 237
 Ацетилтетрабромид 101
 Ацетилден-бис-тиосалициловая кислота 219
 Ацетиллизатин 47
 Ацетилиндол 39
 Ацетил-о-толуенид 115
 Ацетилнафталин 223
 о-Ацетотиофенол 218
 Багрянки 10
 бис-Бензолиндиго 177
 Бензол-2-индол-индиго 183
 α, β-Бензолпиррол (см. индол) 38
 Бромцетанилид 64
 4-Бром-1.3-диацетилиндоксил 139
 5-Бром-1.3-диацетилиндоксил 140
 Бромизатин 130, 134, 141
 Броминдиго, три-и тетра-, 136.
 4-Броминдоксил 139
 5-Броминдоксил 140
 Вайда, см. Isatis 13, 16
 Вайдовы кубы 13
 Галлорубин 176, 183, 263
 Галохромиа 169
 Гага 13
 О-Гидроксиламиноминдальная кислота 47
 — — ангидрид 47
 Гидроцианкарбондифенилнамид 50
 Гидроцианкарбондифенилнамид 127, 128
 Гликолевой кислоты антрахинон 74
 — — калиевая соль 107
 Гликолид 100
 Гликольксантоновая кислота 206

Глюксалевой кислоты анид 119, 120
 Глицины ароматические 74, 83
 Голубой алголевый G, 247, 265
 — — 3GN 247
 — — 4R 247
 — гелиндоновый 3GN 185
 — (синий) гидроновый 20, 21, 28
 — пирозоловый 178, 183
 Гомологи индиго синего 151
 — тиониндиг 221

Дегидроиндиг 32, 33, 137, 161
 — динин 34
 о-Диамидостильбен 39
 Диамининдиг 143, 144, 145
 6, 6'-Диамино-5, 7, 5', 7'-тетраброминдиг 146
 Ди-п-аминофенилиндиг 157
 о-Дианилидобензохинон 165
 Дианилидомаленная кислота 117
 Дианилидоантарная кислота 117
 Диантрахинониндиг 156, 186
 Диациетиламининдиг 144
 Диацетил-2, 3-антрахинониндоксил 156
 Диацетилиндиг 34
 Диацетиллиндоксил 80
 о, о'-Диацетогидразобензол 116
 Дибромизатин 142
 Диброминдиг 12, 41, 134, 137—143
 Диброминдирубин 142
 Диброммаленная кислота 117
 Дибромнитрогидрокориновая кислота 57
 5, 5'-Дибромтиониндиг 226
 Дигидрониндол (индолин) 55, 120, 121, 125
 Дигликоль-триниоугольная кислота 206
 Дизатоген 58, 166
 Динининдиг 33, 115
 Дининдиг 43, 115, 116
 Диониндиг 143
 4, 4'-Дикарбоновая кислота индиго 146
 Дикето-2, 3-(дегидро)-тионафтен 216
 4, 4'-Диметил-6,6'-дибромтиониндиг 226
 Диметилиндиг (5, 5'-) (7, 7'-) 62, 151, 152
 Диметилтиониндиг (5, 5'-) (6, 6'-) 7, 7'-) 221
 Диметоксининдиг синие 149, 150, 151
 2, 2'-бис-4-Диметоксинафталининдиг 185
 Динафтилглюкозамин (γ, Cl) 50
 Динафтол 201
 Динитробензальдегид (о-, п-) 62
 о-Динитродифенилдиацетилен 54, 57, 58
 Динитроиндиг 143—145
 Динитрофениллактометилкетон 144
 Диоксиндиг (5, 5'-) (7, 7'-) 148, 149
 Диоксинафталинхинон 174
 Диоксиндол 35, 37, 43, 55
 Диоксидинолин 48
 5, 5'-Дисульфокислота индиго 146
 Дитиоанилины (о-) (п-) 213
 Дитиогликолевая кислота 206
 Дитиометилтиониндиг 226
 Дитиосалициловая кислота 203, 205
 Ди-п-фенилацетил-индиго 160
 Дифенилглицин 178
 Дифенилдикетопиперазин 85

Дифенилпиперазин 124
 Дифенилтиомочевина 127
 4, 4'-Дифенил-бис-2, 2'-фураниндиг 178
 Дихлорбензальдегид 141
 Дихлорвиниловый эфир 101
 4, 4'-Дихлордиоксиндиг 147
 Дихлордиэтилсульфид 123
 β-Дихлоризатин 48
 4, 5'-Дихлор-2-нитробензальдегид 137, 142
 Дихлорфенилглицин-о-карбоновая кислота 136
 6, 6'-Диэтокситиониндиг 240
 Драконова кровь 7
 Зеленый гелиндоновый G 155
 Изатаза 17
 Изатам 173
 Изатан 17
 Изатид 173
 Изатин 18, 32, 34, 37, 44, 45, 47, 48, 52, 55, 57, 118, 127, 131, 41
 α-Изатинанид 47, 49, 51, 127—130
 β-Изатинанид 52, 119
 Изатингалоидные производные 32, 34, 51
 Изатин N-замещенные 50
 Изатин хлористый 33, 46, 51
 Изатиновая кислота 34
 — — лактам 45
 Isatis 13, 16
 Изатовой кислоты ангидрид 70
 Изатогеновая кислота 63
 — — этиловый эфир 53, 63
 Изатоксим (изонитрозооксиндол) 37, 44
 Изониндиг 166, 172, 173, 190
 Изониндогениды 168, 190
 Изомеры индиго 172
 Изонитрозоацетанид 49, 131
 β-Изонитрозоиндол 114
 Изонитрозооксиндол (изатоксим) 37, 44
 Изонитрозоэтилдифениламин 48, 127, 129
 β-Иминизатин 59, 131
 Инданон 181
 Индантрен синий 20, 21, 28, 156
 Индигени 168, 173, 174
 Инденон-индиго (2, 2'-бис-) 174
 Индиглюцин 17
 Индиго ализариновое 3R 183
 — антрахиноновые красители 21
 — белое 17, 22, 32, 161
 — бенгальское 16
 — бурое (коричневое) 15, 18, 24
 — гваделупское 16
 — гватемальское 16
 — динин 114, 115
 — дикусная кислота 147
 — желтое 3G 158
 — коллоидальное 161
 — коричневое 15, 18, 24
 — красное (см. индирубин)
 — кристаллическое 79, 129
 — пирогеновое 21
 — растительное 7, 13
 Indigo rein BASF 23

— — MLB 23, 83
 Индиго S 161
 — сенегальское 16
 — синего галондозамещенные 133 и сл.
 — синтетическое 23 (см. Сингезы индиго)
 — чистое BASF 80, 81
 — яванское 16
 — ямайское 16
 — яркое В, ВВ, 4В 136, 137
 Индиговая соль Т 60, 63, 161
 Индигозоли 20, 161, 162
 Индигонды 19, 20, 168, 172, 183, 188, 259
 Индиготин 15, 16, 30, 191
 Indigofera 13
 Индикан 14, 17, 52
 Indicum 8
 Индимульсин 14
 Индин 172, 173, 190
 Индирубин 15, 18, 24, 46, 52, 110, 111, 113, 132, 184, 189, 191
 — бромированные продукты 193, 196—189
 — метилированные — 193—195, 199
 — хлорированные — 198
 Индоген 54
 Индогениды 181, 182
 Индогенкарбоновая кислота 54, 55
 Индоксил 14, 17, 18, 24, 33, 35, 38, 45, 46, 52, 53, 56, 63, 66, 67, 77, 81, 106, 110, 120, 121, 125, 126, 192
 Индоксил-2-альдегид 31, 112
 Индоксилкарбоновая кислота (индоксильная) 38, 53—59, 66, 67, 77, 80, 81, 118
 — — эфиры 53, 64, 78—80
 Индоксильный красный 109, 132
 Индоксилсерная кислота 52
 Индол 29, 35, 37, 38, 40, 52, 55, 114, 115, 127
 β -Индол-альдегид 109
 2-Индол-1-антрацен-индиго 185, 265
 2-Индол-2-антрацен-индиго 185, 265
 2-Индол-3'-аценафтен-индиго 265
 2-Индол-1-аценафтен-индиго 267
 Индол бисульфитный комплекс 131
 — гомологи α -замещенные 41
 Индол-N-гидроксид-2-карбоновая кислота 118
 2-Индолдигидроксиимидин индиго 268
 Индоллигоны 183, 254
 Индолин 55, 120, 121, 126
 2-Индол-3'-изокарбостирин-индиго 268
 2-Индол-2'-изоксазол-индиго 269
 2-Индол-2'-инден-индиго 267
 2-Индол-1'-инден-индиго 267
 бис-Индол-индиго (2, 2'-) 2, 3'-) 3, 3'-) 184, 189—191
 Индол- α -карбоновая кислота 40
 Индол- β -карбоновая кислота 20, 40, 113, 134
 — — дериваты 41, 131
 2-Индол-2'-кумарон-индиго 263
 3-Индол-2'-кумарон-индиго 263
 Индол натрий 38
 2-Индол-2'-нафталин-индиго 181
 2-Индол-1-нафталин-индиго 265
 2-Индол-2- α -нафтафенокарбазол-индиго 266

2-Индол-2- β -нафтафенокарбазол-индиго 266
 2-Индол-2-аксантранол-индиго 185
 2-Индол-4-пиразол-индиго 268
 2-Индол-5-тиазол-индиго 269
 2-Индол-3'-тионафениндиго 184
 Индофенин 46
 Индофенол 20
 Индофор 55, 81, 161
 β -Иодиндол 113, 132
 Иприт 123
 Истинные кубовые красители 20
 Карб-индиго 168, 173
 Карбодифенилиминд 127
 бис-(-о-Карбокси-анилино-) этан 118
 Кемферол 18
 Кермес (см. кошениль)
 β -Кетодигидротинафтен 216
 Кетокумаран 174
 Кислота Каро 113
 Классификация индигонов 180, 188
 Клей индиговый 15, 18, 24
 Коричневый алголевый 3R 243
 — — 5R 246
 — гелиндоновый G 244, 246
 — — 5R 246
 Кошениль 7
 Красильная гречиха 14, 16
 Красный гелиндоновый В 224, 234
 — — 3В 225, 234
 — индоксильный 109, 132
 — кубовый В 219
 — лаковый В 160
 Куб, кубовый раствор 8, 20, 32
 Кубовое крашение 8, 11
 Кубовые антрахиноновые 20
 — красители 20
 Кумараниндиго (2, 2'-бис-) 184
 Кумарон 40
 Лейкотропы 19, 22, 164, 192, 201
 Лейкотропы 162
 Ло-као 7
 Маленовая кислота 117
 о-Меркаптанацетифеноны 210, 218
 Метилантранил 56
 Метилантранильная кислота 76
 Метилендианилин 104
 Метилиндиго R 152
 Метил (N-) индиго 167
 α -Метиллиндол 41, 115
 Метильный тиоэфир тиосашициловой кислоты 212
 7-Метил-3-окситинафтен 221
 5-Метил-3-хлорфенил-1-тиогликоль-2-карбоновая кислота 235
 Метод Герца 234
 Метоксинитробензальдегид 147
 Миндальной кислоты гидроксиминдо-риват 47
 Мономин-индиго 33
 Моноксим-индиго 33
 Монохлоруксусная кислота 84

Мочевой индикан 52
Murex brandaris 10
— haemastoma 10, 11
— trunculus 10

Натрий-амид 82, 106, 111
Натрий-анилид 111
Натрий-ариламинды 111
Натрий-цианамид 106
Нафталин-индиго (α и β) 155
2-Нафталин-2'-индол-индиго 184
Нафталин-тиогликоль-глиоксильные кислоты 249
Нафталин-тионафтениндиго 252
Нафталиониндиго (1, 2-) 2, 1-) 223
Нафталиофениндиго (бис-1, 8-) 223
Нафтизатин (2, 1-) (2, 3-) 50, 51, 130, 155
— тиодериваты 51
— хлористый 155
β-Нафтилоксиминовой кислоты хлорид 51
β-Нафтиндиго 116, 155, 251
Нафтиофены (2, 6-) 256
Нафтолиндо-т-индиго 252
Нафтолтионафтен-индиго 252
Нафтолтиофурандионы 249
Neel (см. Anil)
Нитрил фенилглицина 103
Нитроацетфензи (o-) 55, 116
Нитробензальдегид (o-) 46, 58, 60, 131
— метилдериваты 62
— N-хлордериваты 62
Нитробензиланилин (o-) 60
Нитробензилденанилин (o-) 60
Нитробензонуксусная кислота 61
Нитробензонитрил 77
Нитрозамещенные индиго 143
Нитроизатин 143
Нитрожоричная кислота (o-) 39, 55—57, 63
6-Нитро-о-мегоксибензонитрил 149
Нитроминдальная кислота 44, 47, 58, 131
— — нитрил 131
Нитросалициловая кислота 34
Нитростиризмethylкетон (o-) 61
2-Нитро-5-толуналальдегид 154
Нитрофенилацетальдегид (o-) 42
Нитрофенилацетилен 53, 58
Нитрофенилгликолевая кислота (o-) 47
Нитрофениллактометилкетон (o-) 49, 59, 60
— бисульфитное соединение 60
Нитрофенилоксиакриловая кислота (o-) 57
Нитрофенилоксиуксусная — 47
Нитрофенилпировиноградная — 57
Нитрофенилпропиоловая кислота (o-) 45, 56, 57, 161
— этиловый эфир 53, 55, 63, 64
Нитрофенилтиогликолевые кислоты 208
Нитрофенил-γ-хлор-β-молочная кислота 57
Нитроцианнамилмуравьиная кислота 61
Нитрозоиндол 39
Номенклатура индигоидов 180

ОВ (отравляющие вещества) 105, 106
Окисление индоксила 111
Оксалил-о-толуидид 116

3-Окси-2-аминотионафтен 218
Оксиндиго 168, 173, 175
— замещенные дериваты 176
Оксиндол 24, 35—38, 44, 48, 55, 64, 192
1-Оксинафталин-2-альдегид 186
4-Оксинафталинтионафтен-индиго 253
Оксиметиленсульфокислота 104
3-Окситионафтен 177, 200—203, 207, 211, 214, 217
3-Окситионафтенкарбоновая кислота 203, 210, 211
Оксэтиланилин 120, 124—126
Октохлор (бром)-индиго 142
Оранжевый гелиндоновый R 225, 240
— — DM 225
Основные Ш и ф а 75

Pastel (см. Isatis)
Пери-1, 8, 1', 8'-нафтиндиго 155
Пигмент 23
Пикриновая кислота 37
Пириндоксил 179
Пириндолиндиго (2, 2'-бис-) *симм.* 179
Polygonum tinctorium 14, 16
Протравное крашение 8
Псевдоиндиготин 166, 168, 173, 191
Пурпур венецианский 10
— древних 7, 134
Пурпур тирский 10
Purpura lapillus 10, 11

Растительное индиго 7, 13
Роданобензойная кислота (o-) 204
Розовый гелиндоновый AN 226
— — BN 234
— — R 234

Серый гелиндоновый 2 B 225
Синий вариаминный 20, 28
— гидроновый R 21, 28
— α-нафтоловый 20
Синильник (см. Isatis)
Синтезы индиго 55, 66, 74, 81, 86, 92, 106, 113, 123, 127
Скатол 39
Сульфоантракиловая кислота 71
Сульфокислоты (ω-) монометиламинилна 104
Сульфометил-(ω)-анилин 104 105
Сульфурилиндоксил 180
Схема плавления фенилглицила и натрия 108

Тетраброминдиго 136, 137
Тетрабромфлуоресценин 133
Тетраметилтионаиндиго (4, 6, 4', 6') (5, 7, 5', 7') 222
Тетраоксифлаван 18
Тетрахлор-7, 7'-диоксиндиго 147
Тетрахлориндиго 136, 137, 141, 142, 226
Тетрахлорэтан 83, 102
Тиогликолевая кислота 200, 206
Тиодериваты нафталинизатинов 51
Тионизатин (α-) 129
Тиониндиго 177, 200, 203, 207, 213

- алое G 130, 245
- — GG 247
- — R 244, 245
- — S 226
- белое 215
- коричневое G 244, 246
- красное BG и 3G 224, 225, 234
- оранжевое R 225
- розовое AN 226
- — BN и RN 234
- серое 2B 225
- фиолетовое B и K 228, 243
- Тионидирубин 229
- Тионидоксил 201
- Тиокарбанилид 127, 128
- Тионафтен 40, 200, 201
- 2-Тионафтен-2-антрацен-индиг 266
- 2-Тионафтен-1-ацеантрилен-индиг 268
- 2-Тионафтен-2'-ацеантрилен-индиг 267
- 2-Тионафтен-1'-инден-индиг 267
- Тионафтен-индиг 184, 200, 228
- 2-Тионафтен-3'-индол-индиг 184
- 2-Тионафтен-2-нафталин-индиг 266
- 2-Тионафтен-2- α -нафтафенокарбазол-индиг 266
- 2-Тионафтен-5-тиазолтиол-индиг 239
- 2-Тионафтен-2-фенилметилпразол-индиг 185
- Тионафтенхинон и его производные 216, 218
- 2-Тионафтен-3-кумарон-индиг 263
- Тионил-индиг 180
- Тиосалициловая кислота 200, 203, 204—206
- Тиофенол 203, 207
- Толилглицин (о-) 74, 86
- Трихлорэтилен 84, 101, 102
- Фенантрениндиндо (1, 1'-*бис*-) 177
- Фенантрилиденхинон (*бис*-) 178
- Фениламиноацетонитрил 105
- Фениламино-(N) ацетилфенилглицин 85
- Фениламиноэтанол 28, 113, 120—125
- Фенилгликолевой кислоты гидроксиламинодериват 47
- Фенилглицин 28, 46, 54, 55, 64, 66, 75, 81, 83, 85, 86, 98, 100, 120
- Фенилглицинанилид 85, 87
- Фенилглицин анилиновая соль 85, 87
- анилидный способ получения 86, 87
- калиевая соль 88, 90, 94
- кальциевая соль 89, 93, 94
- натриевая — 90, 94, 105, 108
- железная — 98
- Фенилглицинфенилглицид 82, 85
- Фенилглицин-*о*-карбоновая кислота 38, 41, 46, 54, 64, 66, 67, 71—74, 76, 83, 81, 150
- — кислая соль 72
- — моноэфиры 78
- — диэфиры 78, 81
- — нитрил 75
- — ацилированные дериваты 78—81
- Фенилимидодиуксусная кислота 85
- α -Фенилindoл 41
- Фенилмеркаптан-*о*-карбоновая кислота 204
- Фенилмеркаптан 237
- Фенил-3-окспиррол 178
- Фенилпироксия 178
- 5-(Фенил 2-пиррол)-*бис*-индиг 178
- Фенилтиогликолевая кислота 206, 207, 211
- Фенилгликоль-*о*-карбоновая кислота 203, 207—211
- Финикийский пурпур 41
- Фиолетовый гелиндоновый В 228
- — D 196
- Флавииндин 112
- Флавиногениды 184
- Флуоресценн 133
- Формил-*о*-толунид 43, 115
- Формулы индиг синего 165
- Фталевой кислоты гидроксиламинодериваты 70
- — ангидрид 68
- Фталимид 68
- Фталонимид 174
- Фталхлоримид 70
- Хиндолин 112
- Хиндолинкарбоновая кислота 112
- Хлорацетофенон 105
- Хлоризатин (-) 47
- Хлормалоновой кислоты эфир 119
- 8-Хлор-2, 3-нафтоокситофен 249
- Хризаниловая кислота 31, 112
- Хромофор индиг 19
- Церулен 21
- ω -Цианфениланилин 103
- ω -Цианметилантрахиноновая кислота 75, 76, 78
- дериваты 79
- о*-Цианфенилтиогликолевая кислота 214
- Циба алый G 247
- бордо В 226
- желтый G, 3G 158
- зеленый G 155
- коричневый R 146
- красный В 225
- — G 245, 263
- — R 248
- оранжевый G 248
- розовый BG 225
- серый G 243
- фиолетовый 130
- — А, В, 3 В 242, 243
- Цибаноновые 199
- Цибанон-зеленый GG 243
- Щавелевой кислоты анид 131
- — *о*-толунид 152
- — этиловый эфир 118
- Эозин 133
- Этил-*о*-нитрофениллактат 61
- Этил-*о*-нитрофенилпировиноградная кислота 118
- Этилен-дианилин 124
- Этиленхлоргидрин 120, 121, 123

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ И АВТОРСКИЕ ИСПРАВЛЕНИЯ

к книге В. И. МИНАЕВА «Химия индия и индигоидных красителей»

<i>Страница</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
53	5 св.	кислоты вследствие	кислоты; вследствие
81	4 св.	искать	видеть
101	9 св. (над стрелкой)	+ $\text{ClCH}_2 : \text{CCl}_2$	+ $\text{ClCH} : \text{CCl}_2$
128	11 св. (под стрелкой)	— SO	— SO_2
156	2 св. (в формуле)	$\text{O} \cdot \text{COCH}_3$	$\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$

Всего 5 исправлений, из них: авторских исправлений 2, издательских опечаток 2, типографских опечаток 1.