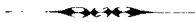


О нѣкоторыхъ производныхъ 1,4-хлор-метил-антрахинона и 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты.

Исслѣдованія въ ряду кубовыхъ красящихъ веществъ:
метил-антрахинон-акридонъ, пиридазон-антроны, α -метил-
антрахинонъ и ди-антрахинонылы.



W. I. Minajeff.

Über einige Abkömmlinge des 1,4-Chlor- methyl-anthrachinons und der 1,4-Chlor- anthrachinon-carbonsäure.

(Untersuchungen in der Küpenfarbstoffreihe: 4-Methyl-
-anthrachinon-2,1-acridon, Pyridazon-anthrone, α -Methyl-
-anthrachinon und Diantrachinonyle).



КІЕВЪ.

Тип. Т-ва И. Н. Кушнеревъ и К^о. Караваевская, 5.

1912.

Памяти

моего незабвенного отца

Ивана Дмитриевича

Минаева

посвящаю свой скромный
трудъ.

Авторъ.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	СТР.
Предисловіе	9
Введеніе. Глава I. Ализаринъ, окси- и сульфопроизводныя антрахинона. Открытіе R. Vohn'a	11
Часть литературная.	
Глава II. Современное состояніе химіи кубовыхъ красящихъ веществъ антрахиноноваго ряда. Обзоръ главнѣйшихъ типовъ соединеній. Схема классификаціи .	16
Часть теоретическая.	
Глава III. Краткій обзоръ темы и результатовъ изслѣдованія	63
Часть экспериментальная.	
Глава IV. Полученіе исходныхъ матеріаловъ. 1,4-Хлор-метил-антрахинонъ. 1,4-Хлор-антрахинон-карбоновая кислота	75
Глава V. 1,4-Амидо-метил-антрахинонъ. 1,4-Анилидо-метил-антрахинонъ. 1,4-Метил-антрахинон-антраниловая кислота. 4-Метил-антрахинон-2,1-акридонъ	87
Глава VI. Производныя пиридазон-антрона. Пиридазон-антроны и фенил-пиридазон-антроны	101
Глава VII. α -Метил-антрахинонъ, ди-антрахинонилы и геліантроны	112
Выводы	123

М

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. F. Ullmann im technisch-chemischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin in dem Zeitraum November 1910 bis Juni 1911 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Prof. Dr. Ullmann auch an dieser Stelle für die Ueberlassung des Themas und für seine stetige Unterstützung mit wertvollen Ratschlägen bei der Ausführung desselben meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

W. Minajeff,

Dipl.-Ing.

Экспериментальная часть настоящей работы была выполнена въ лабораторіи проф. Dr. O. N. Witt'a (Technische Hochschule, Berlin) по порученію и подъ руководствомъ проф. Dr. F. Ullmann'a въ теченіе зимняго семестра 1910—1911 г. и лѣтняго семестра 1911 года.

Считаю моей пріятной обязанностью выразить еще разъ здѣсь проф. Dr. F. Ullmann'у мою искреннюю признательность за предоставленную мнѣ интересную тему, а также за живѣйшее участіе и цѣнные совѣты, которыми непрестанно сопровождалась моя работа.

В. Минаевъ,

инж.-технологъ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Свѣдѣнія о кубовыхъ красящихъ веществахъ болѣе чѣмъ на двѣ трети разбросаны въ патентахъ; поэтому въ періодической иностранной химической прессѣ время отъ времени появляются обзоры патентной литературы. Наша русская литература по данному вопросу совершенно отсутствуетъ, а тѣмъ не менѣе весьма большой кругъ химиковъ-практиковъ имѣетъ дѣло съ кубовыми красящими веществами и нуждается въ такого рода обзорахъ. Это обстоятельство даетъ мнѣ право думать, что предпосылаемая здѣсь литературная глава далеко не будетъ лишней,— она придастъ моему работѣ болѣе общее значеніе и, можетъ быть, болѣе широкой интересъ.

Для литературнаго обзора я воспользовался матеріалами статей цитируемыхъ ниже Staebble и R. Vohn'a, но совершенно измѣнилъ канву обѣихъ. Кромѣ того значительно расширилъ обзоръ открытыхъ нынѣ типовъ соединений въ кубовомъ ряду на основаніи матеріала, собраннаго мною лично за границей. Съ другой стороны я также полагаю, что предпосланіе обзора литературы точнѣе указываетъ то мѣсто, куда относятся мои изслѣдованія.

Экспериментальнымъ главамъ я предпосылаю общій обзоръ своей работы, какъ это теперь принято въ нѣмецкихъ диссертацияхъ; здѣсь отмѣчены всѣ отдѣльные факты и наблюденія. Подраздѣленіе экспериментальнаго матеріала на главы сдѣлано мною соотвѣтственно большей или меньшей однородности внутри трехъ типовъ изученныхъ соединений, а поэтому оно не вполне отвѣчаетъ хронологическому порядку изученія, а слѣдовательно, и степени отвѣтственности моего личнаго участія въ изслѣдованіи, порученномъ мнѣ проф. Шмалп'омъ. Въ то время какъ получение исходнаго 1,4-хлор-метил-антрахинона и продуктовъ его усложненія до метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты включительно является результатомъ чисто препаративной работы, получение исходной

1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты (въ главѣ IV) и способъ получения метил-антрахинон-акридола съ чистой конц. сѣрной кислотой (въ главѣ V), а также вся глава VI о пиридазон-антрахинонахъ и, наконецъ, работа съ диантрахинонилами (глава VII), возникшая, какъ это въ своемъ мѣстѣ отмѣчено, случайно, являются для меня вполне ответственными.

Считаю для себя пріятнымъ долгомъ выразить здѣсь мою глубокую благодарность Химическому Отдѣленію Кіевскаго Политехническаго Института за предоставленную мнѣ ради научныхъ цѣлей заграничную командировку.

В. Минаевъ.

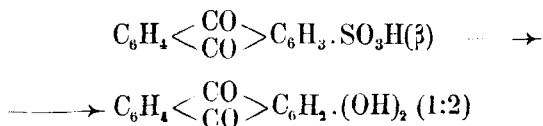
ВВЕДЕНИЕ.

ГЛАВА I.

Ализаринъ, окси- и сульфопроизводныя антрахинона. Открытие В. Вонн'а.

Въ послѣднее десятилѣтїе химія соединений антрахиноноваго ряда получила чрезвычайно интенсивное развитіе. Въ многочисленныхъ патентахъ и отчасти въ научной литературѣ описанъ цѣлый рядъ болѣе или менѣе сложныхъ окрашенныхъ и красящихъ соединений, имѣющихъ громадный практическій и теоретическій интересъ.

Съ 1869 года, когда Graebe и Liebermann ¹⁾ опубликовали свою классическую работу надъ синтезомъ ализарина изъ антрацена, въ теченіе двухъ десятилѣтїй химія антрахинона была почти исключительно химіей ализарина, какъ типичнаго и весьма цѣннаго представителя протравныхъ красящихъ веществъ. Работа Грэбе и Либермана имѣла чрезвычайно важное значеніе для развитія индустріи красящихъ веществъ изъ каменно-угольной смолы уже по одному тому, что она ясно указала на антраценъ (или соотв. антрахинонъ), какъ на продуктъ, могущій лечь въ основу многихъ красящихъ веществъ. Предложенный Грэбе и Либерманомъ для синтеза ализарина ди-бром-дериватъ антрахинона по его дороговизнѣ не могъ быть доступенъ техникѣ; лишь Н. Саго удалось выработать новый способъ полученія ализарина изъ β -моно-сульфо-кислоты антрахинона сплавленіемъ съ K_2CO_3 кали подъ давленіемъ и въ присутствіи окислителей:



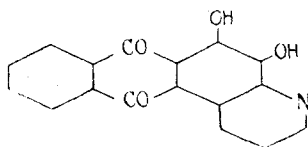
Вмѣстѣ съ этимъ представилась возможность получать ализаринъ въ большихъ количествахъ. Впослѣдствіи ализаринъ былъ полученъ и

¹⁾ Graebe u. Liebermann, Ann. Spl. 7. 300.

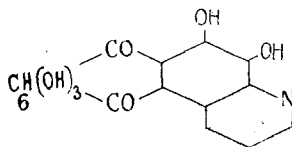
другими способами, напр., конденсаціей фталевой кислоты съ пирокатехиномъ ²⁾ и пр., но всё эти способы не нашли технического примѣненія. То обстоятельство, что по установленному Kostanecki'мъ и Liebermann'омъ ³⁾ правилу цѣнными протравными красящими веществами должны были быть лишь тѣ, что имѣли два гидроксила въ о-положеніи другъ къ другу и въ сосѣдствѣ къ хромофорной СО—группѣ, дѣлало почти всё красящія вещества этого ряда производными ализарина и невольно приводало вниманіе химиковъ на гидроксильныхъ производныхъ антрахинона.

Съ 1888 года ⁴⁾ появились красящія вещества антрахинонового ряда болѣе сложной конституціи,—это были три- и пента-оксиантрахинонхинолины ⁵⁾, происходящія отъ ализарина голубого—(I)

Къ числу этихъ послѣднихъ относятся: ализаринъ зеленый и его сульфокислота, а также ализаринъ индигово-синій—(II).

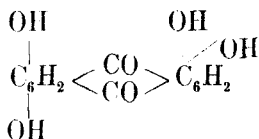


(I)



(II)

Въ этихъ синтезахъ и работахъ было указано на реакцію введенія гидроксильныхъ группъ въ производныя антрахинона помощью дымящейся сѣрной кислоты (олеумъ), имѣющую чрезвычайно важное и общее значеніе, какъ это впервые было изучено R. E. Schmidt'омъ. Такъ, напр., R. Schmidt изъ ализарина этимъ способомъ получилъ хинализаринъ или ализаринъ бордо ⁶⁾—(1, 2, 5, 8—тетра-окси-антрахинонъ):



Если обработкѣ дымящейся H₂SO₄ подвергаются окси-антрахиноны, то реакція ведется съ прибавленіемъ борной кислоты ⁷⁾. Такимъ путемъ удается ввести до 6 гидроксильныхъ въ ядро антрахинона.

Вмѣстѣ съ тѣмъ были открыты цѣлый рядъ красящихъ сульфокислотъ amino-, арил-amino- и окси-производныхъ антрахинона, являющихся цѣнными красящими веществами для шерсти. Здѣсь самъ ализаринъ не

²⁾ Baeyer u. Caro, B. 7. 972.

³⁾ Ann. 240, 245.

⁴⁾ D. R. P. 46654 и 47252. R. Bohn. [BASF].

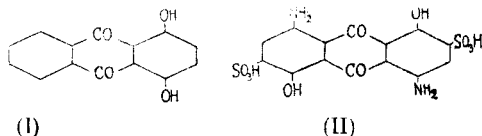
⁵⁾ Graebe u. Philips, Ann. 276, 21.

⁶⁾ D. R. P. 60855.

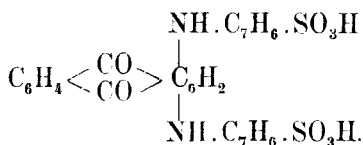
⁷⁾ D. R. P. 81481.

играет уже такой роли, какъ въ ряду протравныхъ, такъ какъ при ближайшемъ изученіи этого ряда оказалось, что 1,2-диокси-антрахинонъ отнюдь не является лучшимъ исходнымъ матеріаломъ для только что названныхъ кислотныхъ красящихъ веществъ. Такъ, напримѣръ, ализаринъ-ціанинъ зеленый ⁸⁾, ализаринъ-иризолъ и ализаринъ-астролъ, соединяющіе въ себѣ чистоту оттѣнковъ трифенил-метановыхъ красящихъ веществъ и прочность ализариновыхъ ⁹⁾, получаются изъ хинизарина (1,4-диокси-антрахинонъ)—(I).

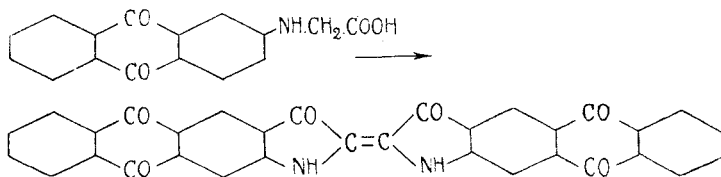
Ализаринъ-сафиролъ В [Ву]¹⁰⁾ (II) представляетъ собою,



какъ показываетъ приводимая структурная формула, диамино-антраруфин-дисульфокислоту. Изъ сульфокислотъ арил-амино-антрахиноновъ можно указать на хинизаринъ зеленый.



Съ 1900 года началась новая эра въ химіи антрахиноновыхъ красящихъ веществъ. René Bohn въ патентѣ Баденской анилиновой и содовой фабрики за № 129845 описалъ новыя красящія вещества—индантрень и флавантрень, явившіяся представителями новаго класса выдающихся по прочности красителей, носящихъ нынѣ названіе индантреновыхъ или „кубовыхъ антрахиноновыхъ“. R. Bohn хотѣлъ, исходя изъ антрахинон-2-глицина калиплавленіемъ получить антрахинон-индиго—

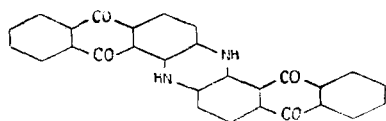


Полученный имъ продуктъ, дѣйствительно, напоминаетъ, какъ по внѣшнему виду, такъ и по своему отношенію къ возстановленію индиго,—почему

⁸⁾ R. Nietzki, Ch. d. org. Farbstoffe. 5 Afl., S. 119. Anm.

⁹⁾ D. R. P. 96364.

и получил название индантрена. По исследованиям проф. R. Scholl'a ¹⁰⁾ индантрень является N-дигидро-1.2.2'.1'-антрахинон-азинномъ слѣдующей конфигураціи—



Индантрень получается въ настоящее время изъ β-амидо-антрахинона калиплавленіемъ; вмѣстѣ съ индантреномъ получается еще въ качествѣ побочнаго продукта и флавантрень.

Открытие индантрена, превосходящаго по своимъ техническимъ достоинствамъ „короля красящихъ веществъ“—индиго и являющагося новымъ производнымъ антрахиноноваго ряда, дало импульсъ для развитія въ высшей степени интересной и важной новой группы антрахиноновыхъ красящихъ веществъ. R. Vohn ¹¹⁾ насчитываетъ уже свыше 80 представителей изъ наиболѣе цѣнныхъ, существующихъ въ продажѣ кубовыхъ красителей; это число, конечно, ничтожно въ отношеніи къ тому числу кубовыхъ красящихъ веществъ, кои дѣйствительно открыты; исканія не устанно продолжаютъ, но и этихъ 80 уже достаточно, чтобы произвести цѣлый переворотъ въ красильной техникѣ: всѣ кубовыя красящія вещества требуютъ самыхъ простѣйшихъ операцій въ ихъ примѣненіи для крашенія, не требуютъ особыхъ подготовительныхъ операцій для волокнистыхъ матеріаловъ, поступающихъ въ крашеніе и къ тому же выкраски отличаются замѣчательной прочностью во всѣхъ отношеніяхъ.

При научныхъ и техническихъ изысканіяхъ въ этой области открытъ цѣлый рядъ новыхъ соединеній, являющихся прямо кубовыми красящими веществами или же исходными матеріалами для таковыхъ, а также и для красящихъ сульфокислотъ. Такимъ образомъ въ настоящее время большое число антрахиноновыхъ красителей будетъ цѣлесообразно подраздѣлять на три категоріи:

- 1) протравныя,
- 2) кубовыя и
- 3) кислотныя (для шерсти) красящія вещества.

Для протравныхъ красящихъ веществъ и ихъ сульфокислотъ, помимо первенствующаго значенія гидроксильныхъ и сульфо-группъ, изучено въ достаточной мѣрѣ вліяніе различныхъ вводныхъ замѣщающихъ группъ, какъ, напр., амидо-, алкил-амидо- и арил-амидо-группъ и подмѣченъ рядъ закономерностей въ отношеніи вліянія ихъ на пигментный

¹⁰⁾ В. 36, 3410; *ibid.* 3427 (R. Scholl u. H. Berblinger).

¹¹⁾ В. 43 (1910), 987.

характеръ. Что же касается категоріи кубовыхъ красящихъ веществъ изъ антрахиноноваго ряда, то здѣсь, несмотря на сравнительно обильный матеріалъ, все еще во многихъ отношеніяхъ царитъ большая неясность. Въ этомъ направленіи—для выясненія законностей или правильностей въ отношеніи вліянія конституціи или различныхъ субституентовъ на цвѣтность и прочія свойства этихъ красящихъ веществъ—въ настоящее время ведутся крупныя изслѣдованія Ullmann'омъ, Scholl'емъ и Gattermann'омъ съ ихъ учениками.

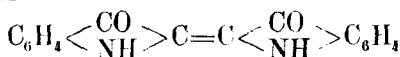
ЧАСТЬ ЛИТЕРАТУРНАЯ.

ГЛАВА II.

Современное состояніе химіи кубовыхъ красящихъ веществъ антрахиноноваго ряда. Обзоръ главнѣйшихъ типовъ соединеній. Схема классификаціи.

О кубовыхъ красящихъ веществахъ вообще.

Первымъ и долгое время единственнымъ кубовымъ красящимъ веществомъ было индиго—



Въ настоящее время не только этотъ рядъ истинныхъ кубовыхъ красителей умноженъ производными индиго синяго и его аналогами, но стали извѣстны и сдѣлались достояніемъ широкой техники многочисленныя соединенія антрахиноноваго ряда съ аналогичными свойствами, опредѣляющими ихъ примѣненіе въ красильной technikѣ изъ кубовъ. Friedländer предлагаетъ раздѣлить извѣстныя кубовыя красящія вещества на двѣ большія группы:

- 1) индигоидныя и
- 2) антрахиноновыя.

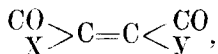
Комбинированіемъ нѣкоторыхъ представителей обѣихъ группъ возможно полученіе смѣшанныхъ индигоидо-антрахиноновыхъ красящихъ веществъ. На существованіе такихъ соединеній указывали еще Friedländer и Bezdzik ¹²⁾, а въ настоящее время уже извѣстны нѣкоторые представители таковыхъ. Между прочимъ, какъ это мы уже указали во введеніи, такова была и первоначальная идея R. Vohn'a, когда онъ хотѣлъ получить антрахинон-индиго.

Всѣ эти красящія вещества обладаютъ однимъ общимъ свойствомъ—переходить подъ вліяніемъ щелочныхъ восстановителей, главнымъ образомъ отъ натріеваго гидросульфита или цинковой пыли въ щелочной

¹²⁾ Chem. Ztg. 1909. 1304.

средѣ, въ растворимыя, большею частію окрашенныя соединенія; растворъ этихъ такъ называемыхъ лейко-соединеній носить названіе „куба“. Эти продукты возстановленія обнаруживаютъ сродство къ растительнымъ, а въ опредѣленныхъ группахъ также и къ животнымъ волокнамъ, фиксируются ими и переходятъ отъ послѣдующаго окисленія, которое имѣетъ мѣсто уже на воздухѣ, снова въ первоначальный краситель. Возникающія такимъ образомъ окраски обнаруживаютъ большею частію чрезвычайно высокую прочность по отношенію ко всѣмъ возможнымъ влияніямъ, поскольку, конечно, не идетъ въ разсмотрѣніе вопросъ о щелочномъ возстановленіи.

Способность образовать кубъ обусловливается присутствіемъ въ молекулѣ этихъ соединеній карбонильныхъ группъ; такъ, для индигоидныхъ красящихъ веществъ характернымъ комплексомъ является весь хромофоръ въ цѣломъ:



гдѣ X и Y могутъ быть N, S, C, O, а также и группы: C₆H₅ и др.

Въ производныхъ антрахинона таковымъ комплексомъ является или самъ хромофоръ—



или такого рода комплексы могутъ оказаться въ боковыхъ цѣпяхъ, въ приращенныхъ новыхъ кольцахъ или въ группахъ, соединяющихъ антрахиноновые ядра.

Различія въ отношеніяхъ обѣихъ указанныхъ группъ лежатъ въ томъ, что индигоидныя красящія вещества даютъ почти всегда слабо окрашенные куба преимущественно желтоватаго цвѣта, куба же антрахиноновыхъ, напротивъ, всегда болѣе или менѣе окрашены и преимущественно въ совершенно иной цвѣтъ, чѣмъ цвѣтъ самого красящаго вещества, на примѣръ, кубъ желтаго флавантрена окрашенъ въ интенсивный фіолетово-синій цвѣтъ, кубъ желтаго гелиантрона интенсивно зеленаго цвѣта и т. д.

Между прочимъ, кубовыя красящія вещества обѣихъ группъ существенно различно относятся и къ волокнамъ, а именно, индигоидныя красящія вещества окрашиваютъ какъ растительныя, такъ и животного происхожденія волокна, въ то время какъ большая часть кубовыхъ красящихъ веществъ группы антрахинона вслѣдствіе высокой щелочности кубовыхъ растворовъ примѣнима только для растительныхъ волоконъ. Нѣкоторыя красящія вещества этого класса между прочимъ пригодны для обѣихъ волокнистыхъ группъ, примѣры чему укажемъ ниже.

Р. Bohn далъ въ своемъ докладѣ Нѣмецкому Химическому Обществу¹³⁾ слѣдующее опредѣленіе кубовымъ красящимъ веществамъ:

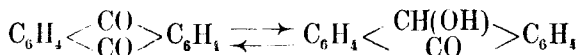
¹³⁾ В. 43, 987. R. Bohn: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe.

„Подъ кубовыми красящими веществами мы разумѣемъ нерастворимые въ водѣ пигменты, которые при щелочномъ возстановленіи превращаются въ растворимыя гидро-соединенія, обладающія тѣмъ свойствомъ, что они извлекаются изъ ихъ растворовъ растительными и животными волокнами. При послѣдующемъ окисленіи нерастворимый пигментъ осаждается въ волокнѣ, отчего послѣднее прочно окрашивается“.

„Кубовыя красящія вещества антрахиноноваго ряда характеризуются спеціально тѣмъ, что ихъ щелочные куба болѣе или менѣе окрашены“.

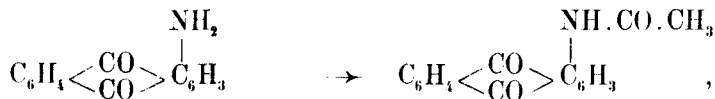
R. Staebble ¹⁴⁾ въ своемъ пространномъ обзорѣ кубовыхъ красящихъ веществъ антраценаоваго ряда сдѣлалъ первую болѣе или менѣе удачную попытку классифицировать эти нынѣ уже многочисленныя красящія вещества и ихъ промежуточные продукты.

Staebble отмѣчаетъ прежде всего то, что кубовый характеръ веществъ въ антрахиноновомъ ряду появляется лишь у высоко-молекулярныхъ продуктовъ конденсаціи, напримѣръ, при сдѣлленіи двухъ антрахиноновыхъ ядеръ и по меньшей мѣрѣ при удержаніи въ продуктахъ конденсаціи двухъ карбонильныхъ группъ. Самъ антрахинонь, какъ извѣстно, обладаетъ способностью давать кубъ,—а именно, продуктъ его щелочного возстановленія—оксантраноль—растворяется въ щелочной возстановляющей средѣ



съ кроваво-краснымъ цвѣтомъ и уже на воздухѣ снова легко окисляется въ хинонь. Однако, характеръ пигмента этимъ однимъ для антрахинона не опредѣляется, для куба антрахинона не достаетъ важнаго свойства-средства къ волокну.

По мнѣнію проф. Шманн'а простѣйшимъ кубовымъ красящимъ веществомъ долженъ былъ бы уже быть α -ацетиамидо-антрахинонь



однако воспроизведенныя съ его помощью выкраски слабы и мало прочны.

Ниже, послѣ обзорѣнія типичныхъ кубовыхъ антрахиноновыхъ производныхъ и ихъ промежуточныхъ продуктовъ, мы подробнѣе остановимся на разсмотрѣніи факторовъ, обусловливающихъ пигментный характеръ этихъ соединеній.

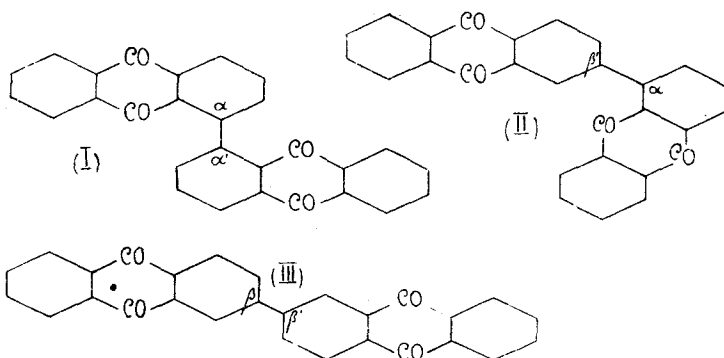
¹⁴⁾ Chem. Ztg. 1910. Die Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe.

О т д ѣ л ъ 1.

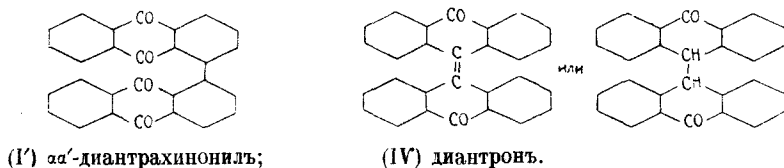
Диантрахинонилы, гелиантроны, пирантроны.

По характеру построения или по роду сдѣлания конденсирующихся молекулъ и молекулярныхъ комплексовъ здѣсь можно прежде всего выдѣлить большую группу антрахиноновыхъ производныхъ типа „двойниковъ“, т. е. соединений, состоящихъ изъ двухъ ядеръ антрахинона, связанныхъ линейно и непосредственно другъ съ другомъ или же посредствомъ группъ и цѣпей, состоящихъ изъ С, N, S, O и Н.

Первыми изъ числа этихъ двойниковъ будутъ диантрахинонилы ($\alpha\alpha'$ —, $\alpha\beta'$ —и $\beta\beta'$ —):



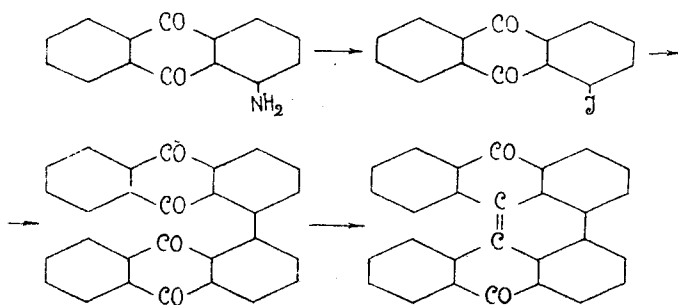
Здѣсь возможна также и пространственная изомерія (ср. I и I'), а кромѣ того—возникновеніе новой связи съ замыканіемъ кольца между карбонильными углеродами,—какъ, напр., при диантронѣ (IV) и его производныхъ—(см. ниже—гелиантроны).



Диантрахинонилы являются промежуточными продуктами для получения цѣнныхъ красящихъ веществъ кубоваго ряда. Только что указанный простѣйшій α -диантрахинониль синтетически полученъ Scholl'емъ изъ α -амидоантрахинона сложнымъ и технически недоступнымъ путемъ (DRP. 131538 [B]; 180157 [B]).

Scholl и Mansfeld¹⁵⁾ далѣе получили изъ этого α -диантрахинонила возстановленіемъ очень цѣнный желтый кубовый пигментъ—гелиантронъ (формула V).

¹⁵⁾ Diss. v. I. Mansfeld, Zürich, 1907.

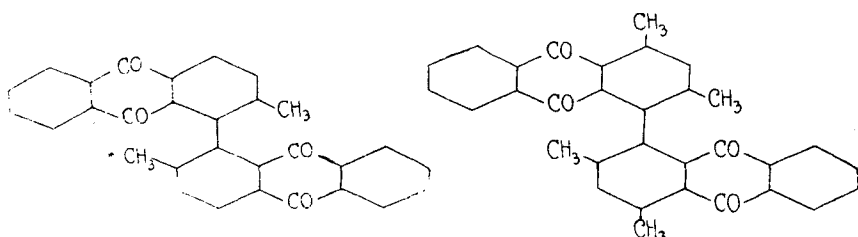


(V) Гелиантронъ.

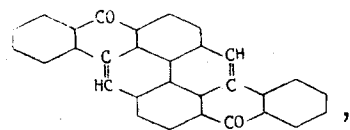
На Баденской анилиновой и содовой фабриках разработаны болѣе простые способы получения диантрахинониловъ, способы, въ которыхъ избѣгается образование дорогого iod-антрахинона ¹⁶⁾.

Цвѣтъ диантрахинониловъ—чисто желтый; они легко сублимируются, но при высокиихъ температурахъ; точки ихъ плавленія лежать около 400° и часто выше; они образуютъ прекрасно выраженные кристаллы ромбической системы.

Изъ до сихъ поръ полученныхъ диантрахинониловъ интересны 2,2'-диметил-1,1'-диантрахинониль и 2,2',4,4'-тетраметил-1,1'-диантрахинониль



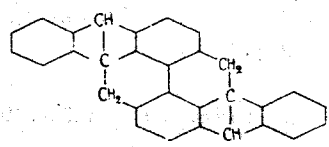
Первый изъ нихъ былъ описанъ Scholl'емъ и Holdermann'омъ; онъ при сплавленіи со спиртовымъ кали при 160° даетъ новый весьма цѣнный краситель, дающій интенсивныя выкраски цвѣта краснаго вина изъ куба того же цвѣта, переходящія на воздухѣ въ глубокій красно-оранжевый. Краситель носитъ названіе пирантрона и представляетъ собою, какъ показываетъ слѣдующая формула



несодержащій азота метиновый аналогъ флавантрена ¹⁷⁾. Пирантронъ въ

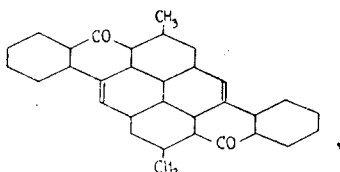
¹⁶⁾ D. P. R. 184495 и 215006 [B].

¹⁷⁾ В. 43 (1910), 346.—Прим. R. Bohn и Staebler это красящее вещество именуютъ пирантреномъ, что, повидимому неправильно, т. к. Scholl отличаетъ пирантронъ отъ флавантрена. Последний представляетъ собою углеводородъ слѣд. вида (DRP. 175067 [B]):



продажъ носить названіе индантрена золотисто-оранжеваго. При введеніи галоида въ молекулу пирантрона цвѣтъ красящаго вещества на выкраскахъ сдвигается въ сторону краснаго; напр., дибромдериватъ является самымъ краснымъ изъ всѣхъ производныхъ пирантрона.

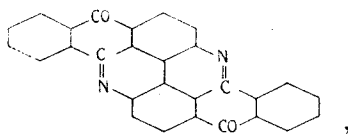
Изъ тетраметилдиантрахинонила Scholl'емъ и Mansfeld'омъ полученъ 4,4'-диметил-пирантронъ, являющій примѣръ того, что двѣ метильныя



группы въ столь благоприятныхъ мѣстахъ, какъ 4, 4', сверхъ всякихъ ожиданій не только не усиливаютъ окраски этого производнаго, но, наоборотъ, выкраски послѣдняго имѣютъ золотисто-желтый цвѣтъ.

Пирантронъ былъ первымъ кубовымъ красящимъ веществомъ изъ окрашивающихъ въ красный цвѣтъ, но не содержащихъ въ своей структурѣ ни азота, ни сѣры. По сравненію съ флавантронемъ пирантронъ представляетъ собою новый примѣръ, подтверждающій установленный Willstätter'омъ ¹⁸⁾ фактъ, что двойная связь между углеродными атомами влияетъ сильнѣе на хромофорныя свойства, чѣмъ такая связь между углеродомъ и азотомъ.

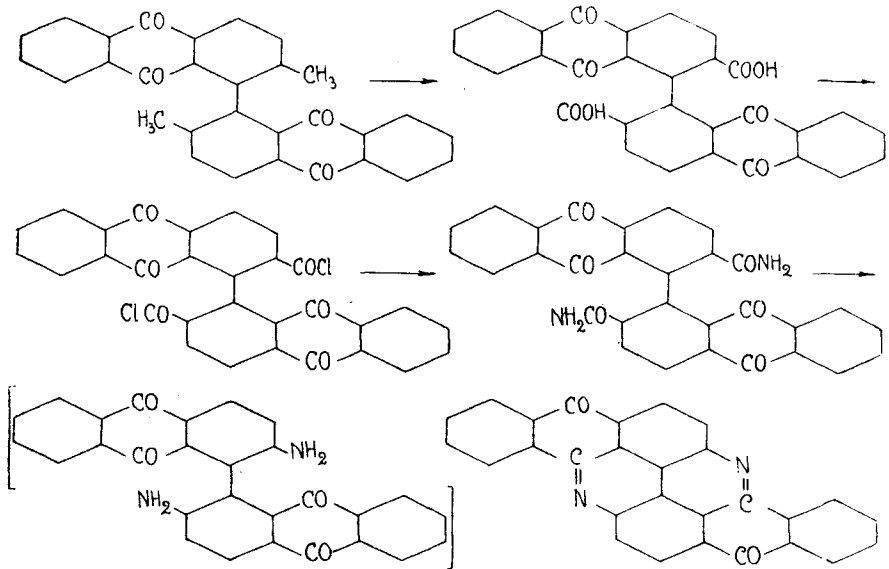
Кромѣ того, 2,2'-диметил-диантрахинониль легъ въ основу имѣющаго только научный теоретическій интересъ синтеза флавантрена, произведеннаго Scholl'емъ и Mansfeld'омъ ¹⁹⁾. Этотъ синтезъ подтвердилъ конституцію флавантрена



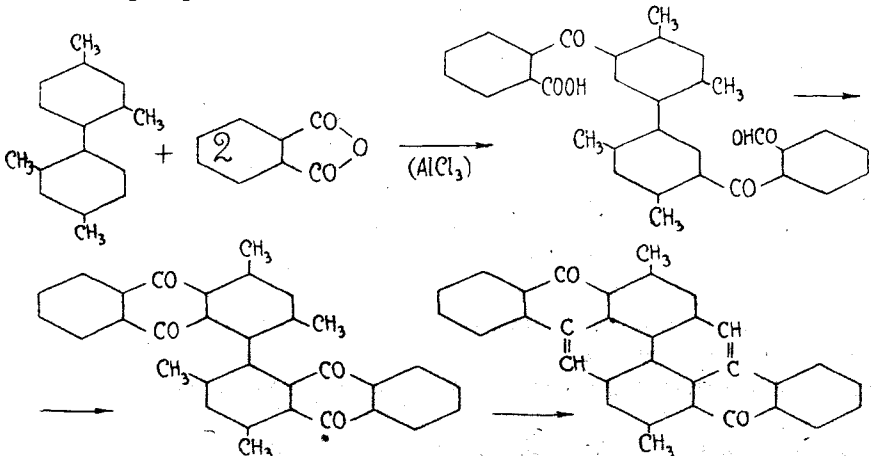
предуказанную проф. Scholl'емъ на основаніи изслѣдованій, произведенныхъ совместно съ Holdermann'омъ. Синтезъ флавантрена состоялъ въ окисленіи 2,2'-диметил-1,1'-диантрахинонила въ соответствующую дикарбоновую кислоту, хлоридъ которой подъ влияніемъ спиртоваго амміака переводился въ амидъ кислоты. Далѣе, при переводѣ послѣдняго по реакціи А. В. Hoffmann'a обработкой бромомъ и ѣдкимъ кали въ соответствующій первичный амидъ, оказалось, что сразу реакція самопроизвольно при отщепленіи двухъ молекулъ воды ведетъ къ флавантрону:

¹⁸⁾ В. 37, 4606.

¹⁹⁾ В. 40, 1691.

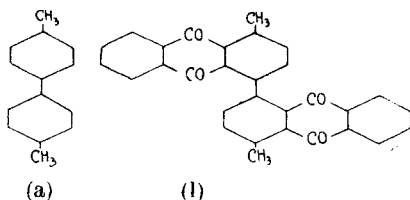


Scholl, Liese и Michelson²⁰⁾ выработали еще способ получения производных диантрахинонила. Такъ, изъ несимметричнаго ди-*m*-ксилила и ангидрида фталевой кислоты по реакціи Friedel'a и Crafts'a съ AlCl₃ въ сѣро-углеродномъ растворѣ или въ высококипящемъ лигроинѣ получается диксилл-дифталоилловая кислота (2,4,2',4'-тетраметил-1,1'-дифенил-5,5'-дифталоилловая кислота), конденсирующаяся съ конц. H₂SO₄ въ 2,2',4,4'-тетраметил-диантрахинониль, который даетъ при дальнѣйшемъ сплавленіи со спиртовымъ кали при потерѣ двухъ молекулъ воды уже извѣстный намъ диметил-пирантронъ:

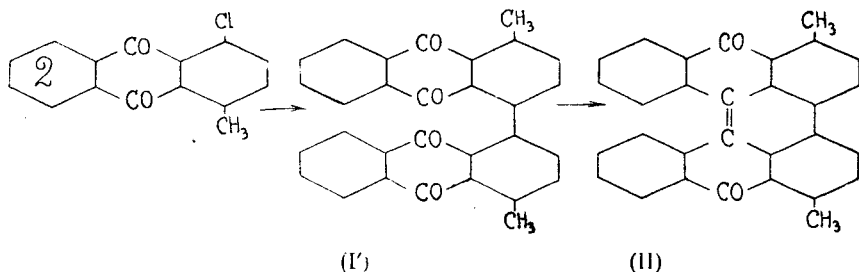


²⁰⁾ В. 43, 512.

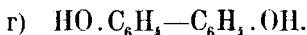
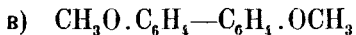
Этот синтез замѣщенныхъ диантрахинониловъ, какъ казалось, далъ путь для полученія дальнѣйшихъ производныхъ этого класса. Однако, далѣе оказалось, что въ р-замѣщенные производныя дифенила, равно какъ и въ простой дифениль при указанныхъ условіяхъ удается ввести лишь по одному остатку фталевой кислоты. Такимъ образомъ, напр., не удалось получить изъ р-дитолила (а) 4,4'-диметил-диантрахинонила (I).



4,4'- Диметил-1,1'-диантрахинониль (I—I') и соответствующій диметил-гелантронъ (II) былъ полученъ мною съ проф. Ullmann'омъ изъ 1-хлор-4-метил-антрахинона при нагреваніи въ концентрированномъ нитробензольномъ растворѣ съ мѣднымъ порошокомъ (выходъ до 70%):



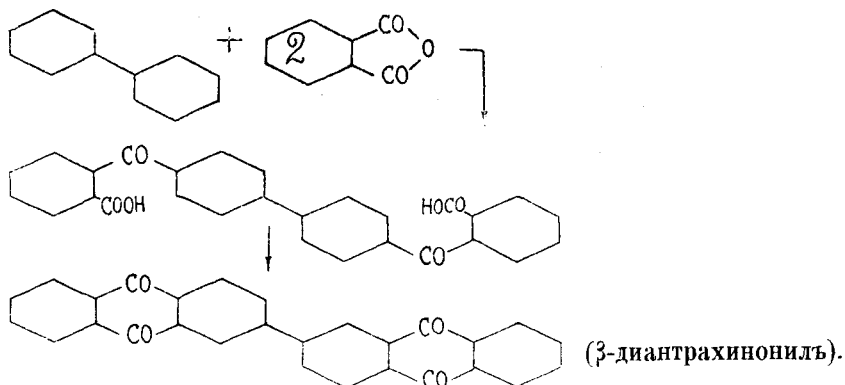
Пока Scholl и Seer ²¹⁾ примѣняли для реакціи Friedel'a и Crafts'a растворители (сѣроуглеродъ, высококипящій лигроинъ и нитробензолъ) реакція съ р-замѣщенными дифенила шла лишь до предѣла вступленія одной молекулы фталевой кислоты, какъ это, кромѣ упомянутаго уже р-дитолила, было продѣлано съ тетраметил-бензидиномъ (б), 4,4'-диметокси-дифениломъ (в) и 4,4'-диокси-дифениломъ (г)



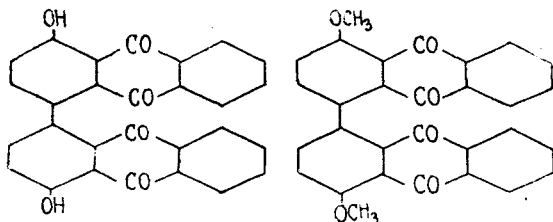
Наконецъ, Scholl'у и Neovius'у ²²⁾ удалось провести реакцію образованія производныхъ диантрахинонила введеніемъ двухъ остатковъ фталевой кислоты въ дифениль безъ примѣненія растворителей:

²¹⁾ Diss. v. Ch. Seer, 1908, Karlsruhe.

²²⁾ Diss. v. W. Neovius, 1908, Karlsruhe.



Scholl и Serr получили этимъ же способомъ 4, 4'-диокси-1, 1'-диантрахинониль и 4,4'-диметокси-1,1'-диантрахинониль



Соотвѣтствующіе имъ 4, 4'-диокси-(диметокси)-геліантроны оказались непрочными въ своихъ выкраскахъ къ щелочамъ.

Въ дополненіе ко всему сказанному о диантрахинонилахъ интересно отмѣтить, что 2, 2'-диметил-1, 1'-диантрахинониль, являющійся промежуточнымъ продуктомъ на пути къ полученію пирантрона, не даетъ соотвѣтствующаго ему геліантрона.

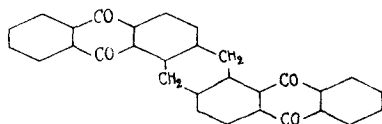
О т д ѣ л ь 2.

Аурантрень. Индантрень, его свойства. Флавантрень. Антрахинон-акридоны. Производныя окс-азина, тїодифенил-амина, тїантрена, ксантона и тїоксантона, карбазола.

Разсмотрѣнные выше геліантроны и пирантроны представляютъ собою соединенія изъ двухъ ядеръ антрахинона посредствомъ замыканія между ними новаго кольца. Между ними есть одна принципиальная разница: въ геліантронахъ мы видимъ единственный въ своемъ родѣ типъ замыканія кольца безъ посредства какого-либо атома или группы; въ пирантронахъ кольца замыкаются при посредствѣ двухъ метиновыхъ группъ. Этотъ второй типъ кольцевыхъ соединеній богатъ весьма разно-

образными представителями, смотря по тому, какие атомы или группы участвуют въ замыканіи связующихъ колець между конденсируемыми антрахиноновыми ядрами.

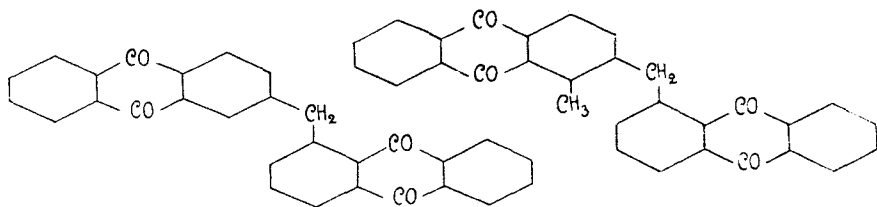
Если замыканіе кольца происходитъ при участіи углеродсодержащей группы, то получаются производныя, представляющія собою высокомолекулярныя соединенія, состоящія изъ С, Н и О. Сюда, кромѣ пирантроновъ, примыкаетъ еще полученный Isler'омъ ауратренъ (антрафлавонъ):



Между пирантрономъ и ауратреномъ должна быть прежде всего указана та существенная разница, что первый конденсируется съ участіемъ СО-группъ антрахиноновыхъ ядеръ, второй же—безъ участія ихъ. Такимъ образомъ, въ пирантронѣ сохраняются лишь двѣ СО-группы, въ антрафлавонѣ—всѣ четыре. Такое же различіе можно видѣть и между индантреномъ и флавантреномъ. Ауратренъ, какъ показываетъ выше стоящая формула, имѣетъ, такъ называемую ангулярную структуру и конструктивно сходенъ съ индантреномъ.

Ауратренъ получается изъ двухъ молекулъ 2-метил-антрахинона при окислительномъ плавленіи съ окисью свинца (PbO)²³⁾. Онъ окрашиваетъ хлопчатобумажное волокно въ лимонно-желтый цвѣтъ; выкраски очень прочны къ вліянію хлора, кислотъ и мыла, но скоро блѣднѣютъ отъ дѣйствія свѣта; въ смѣси съ индантреномъ даетъ великолѣпныя зеленныя окраски, являющіяся очень прочными и къ свѣту. Сульфопроизводныя ауратрена употребляются какъ кислотныя красящія вещества для шерсти.

На пути къ образованію ауратрена стоятъ соединенія типа диантрахинонил-метана:

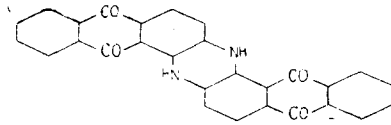


Эти соединенія стоятъ въ такомъ же отношеніи къ ауратрену, въ какомъ диантрахинонилы—къ геліантронамъ.

Гораздо большее значеніе въ рассматриваемомъ ряду имѣютъ со-

²³⁾ DRF. 179893 и 199756, M. H. Isler, [B].

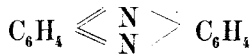
единения, въ которыхъ посредствующимъ атомомъ при образованіи новыхъ колець между ядрами антрахинона является азотъ. Здѣсь представителемъ соединенийъ съ четырьмя СО-группами будетъ родоначальникъ кубовыхъ антрахиноновыхъ красящихъ веществъ—индантрень.



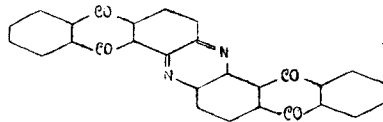
Конституція индантрена была предугадана еще самимъ R. Vohn'омъ; окончательное же установленіе структурной формулы индантрена и изученіе формъ его возстановленія было поручено Баденской анилиновой и содовой фабрикой проф. R. Scholl'у²⁴⁾. Индантрень (=1, 2, 2', 1'-N-дигидро-антрахиноназинъ) по вышеприведенной формулѣ можно разсматривать какъ производное дигидрофеназина



Такъ какъ дигидрофеназинъ представляетъ собою соединеніе неустойчивое, то можно было предполагать согласно всѣмъ до сихъ поръ извѣстнымъ фактамъ, что и индантрень долженъ быть соединеніемъ мало стойкимъ противъ нагрѣванія, а также противъ окисленія кислородомъ воздуха и, слѣдовательно, очень легко долженъ былъ бы переходить съ потерей двухъ Н-атомовъ въ феназиновый комплексъ, какъ гидрофеназинъ—въ феназинъ:



На самомъ же дѣлѣ, однако, индантрень обнаруживаетъ безпримѣрную постоянность противъ всѣхъ химическихъ и физическихъ воздействій. Такъ, напр., онъ выдерживаетъ безъ разложенія нагрѣваніе на воздухѣ до 470°, съ крѣпкой соляной кислотой подъ давленіемъ до 400°, со сплавленнымъ кали до 300°, въ то время какъ, наоборотъ, стремленіе продукта его окисленія—антрахиноназина



превращаться вновь въ индантрень (съ присоединеніемъ водорода) такъ велико, что для этого достаточно уже простого кипяченія съ высококипящими содержащими водородъ растворителями, какъ кумоль и хинолинъ или даже—съ нитробензоломъ, влияющимъ обычно окисляющимъ

24) В. 36, 3410 (и 3710) и слѣд. (R. Scholl съ учениками).

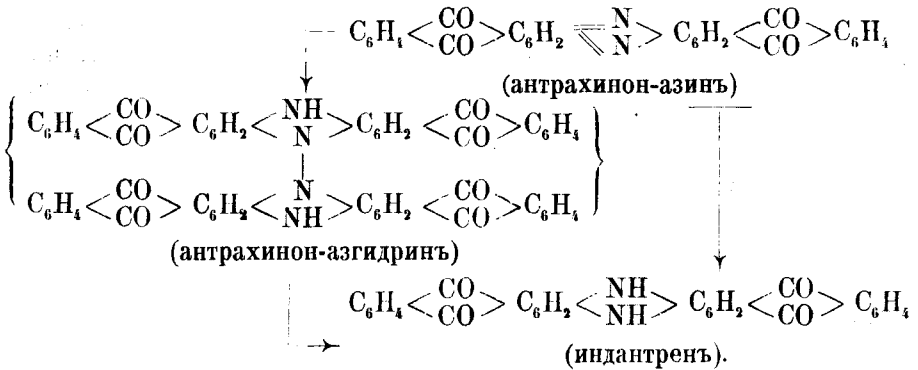
образомъ; также достаточно одного освѣщенія солнечными лучами на волокнѣ, чтобы зеленовато-желтый азинъ превратился въ индантрень. Здѣсь особенно замѣчательно то, что при этомъ процессѣ, который въ химическомъ смыслѣ аналогиченъ образованію лейко-соединенія, не только не имѣетъ мѣста пониженіе цвѣтности, какъ того слѣдовало бы ожидать, но, наоборотъ, наступаетъ углубленіе окраски: зеленовато-желтый антрахиноназинъ превращается въ интенсивно-синее гидро-соединеніе, индантрень. Этотъ фактъ столь явно противорѣчилъ всѣмъ до сихъ поръ извѣстнымъ реакціямъ азиновъ и гидроазиновъ, что далъ поводъ сначала считать за индантрень антрахиноназинъ ²⁵⁾.

Индантрень былъ первымъ представителемъ новой группы азиновыхъ красящихъ веществъ, характеризующихся двумя азиообразно связанными антрахиноновыми ядрами. Какъ первый представитель кубовыхъ красителей антрахинонового ряда, онъ не только занялъ мѣсто рядомъ съ индиго синимъ въ смыслѣ его примѣненія изъ щелочного гидросульфитнаго куба, но и сразу обнаружилъ свои преимущества: окисленіе кубоваго продукта кислородомъ воздуха на волокнѣ протекаетъ гораздо легче и скорѣе, чѣмъ при индиго. Совокупность послѣднихъ свойствъ кубоваго продукта индантрена въ связи съ отмѣченными выше свойствами антрахиноназина обуславливаетъ то замѣчательное постоянство индантреновыхъ окрасокъ, которое парализуетъ всякое возстановительное или окислительное вліяніе.

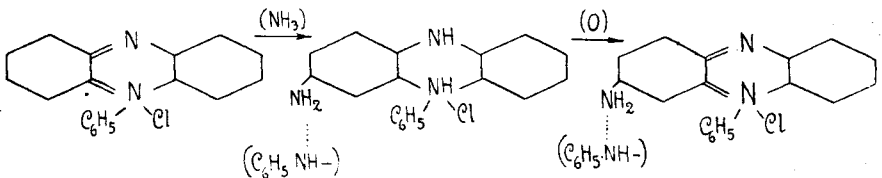
Индантрень является слабымъ основаніемъ, соли его даже съ сильными кислотами очень легко гидролизуются. Это объясняется содержащимися въ немъ двумя имидными водородными атомами, которые до сихъ поръ не могли быть замѣщены кислотными радикалами, — опыты бензоилированія, напр., ведутъ къ продукту, бензоилированному при антрахиноновомъ кислородѣ, — и, наоборотъ, эти имидные водороды очень легко удаляются при окисленіи, причѣмъ получается зеленовато-желтое основаніе—1, 2, 2', 1'-антрахиноназинъ. Это новое основаніе обладаетъ болѣе сильными основными свойствами, чѣмъ индантрень, и обнаруживаетъ всѣ типичныя реакціи азиновъ и азоніевыхъ основаній, лежащихъ въ основѣ сафраниновыхъ красящихъ веществъ. А именно: какъ феназинъ ($C_{12}H_8N_2$) даетъ при возстановленіи въ нейтральной средѣ дигидрофеназинъ ($C_{12}H_{10}N_2$), въ кислой же средѣ хингидроноподобный промежуточный продуктъ—фен азгидринъ ($C_{21}H_{18}N_4$), такъ же точно и основаніе $C_{28}H_{12}O_4N_2$ (антрахинон-азинъ) при нейтральномъ возстановленіи переходитъ въ дигидроазинъ $C_{28}H_{14}O_4N_2$ (индантрень), при кисломъ же возстановленіи—сѣрнистой кислотой — возникаетъ промежуточный продуктъ — азгидринъ состава $C_{36}H_{26}O_8N_4$ ²⁶⁾.

²⁵⁾ В. 36, 930. Kaufler.

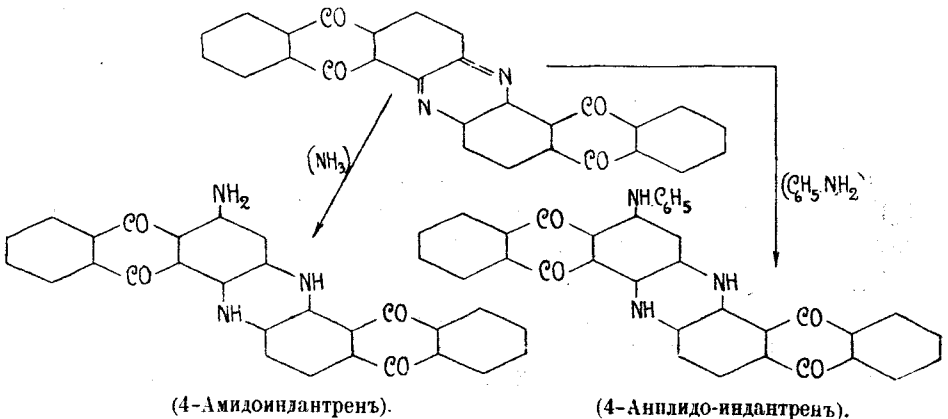
²⁶⁾ Diss. v. H. Berblinger, 1904, Karlsruhe.



Далѣ, аналогія съ азоніевыми основами сафраниновыхъ красящихъ веществъ проявляется въ отношеніяхъ индантрена къ обработкѣ амміакомъ и аниномъ. Если хлористый фенил-феназоній обработать амміакомъ при соотвѣтствующихъ условіяхъ, то онъ сначала присоединяетъ амидную группу и въ тоже время возстановливается—въ дигидроапосафранинъ (съ аниномъ аналогично въ дигидро-фенил-апосафранинъ), который легко обратно окисляется кислородомъ воздуха въ соотвѣтствующій азоній ²⁷⁾:



Точно также и антрахион-азинъ при обработкѣ съ амміакомъ въ запаянной трубкѣ (12 час. нагрѣванія до 200° въ печи Ullmann'a) или при продолжительномъ кипяченіи (24 часа съ обратнымъ холодильникомъ) со свѣже-дистиллированнымъ безводнымъ аниномъ переходить въ amino- или соотв. анилидо-индантрень:

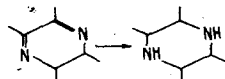


²⁷⁾ Kehrman u. Scharoschnikoff, В. 30, 2620; Kehrman, В. 31, 977.

Что касается окисленія индантрена въ антрахинон-азинъ, то оно протекаетъ по схемѣ, приведенной выше (на предыдущей стран.) для восстановления, но лишь въ порядкѣ обратномъ указанному стрѣлками. Здѣсь также промежуточнымъ продуктомъ является антрахинон-аз-гидринъ $C_{26}H_{26}O_8N_4$. Особенно легко окисленіе протекаетъ въ конц. сѣрно-кисломъ растворѣ отъ сильныхъ окислителей, какъ, наприм., азотная или хромовая кислоты. Окисленіе, однако, можетъ повести и далѣе—до продуктовъ болѣе богатыхъ кислородомъ.

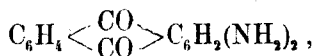
Подобно тому, какъ хинонъ отъ хлористаго водорода превращается въ хлор-гидрохинонъ, такъ и антрахинон-азинъ при обработкѣ въ кипящей конц. соляной кислотѣ количественно переходитъ въ моно-4-хлор-индантрень, причѣмъ сначала происходитъ солеобразование и лишь вслѣдъ затѣмъ хлоръ переходитъ на ядро.

Что касается взаимоотношеній между конституціей индантрена, какъ ди-гидро-азина и его пигментными свойствами, то здѣсь важно отмѣтить слѣдующее обстоятельство. При восстановленіи антрахинон-азина въ индантрень происходитъ измѣненіе въ томъ смыслѣ, что азиновое кольцо перваго, рассматриваемое, какъ хромофоръ, переходитъ въ гидроазиновое кольцо втораго; это гидроазиновое кольцо не обладаетъ болѣе хромофорными свойствами: азиновый хромофоръ превратился въ двѣ сильныя ауксохромныя NH-группы (вторичныя амидогруппы), участвующія въ образованіи кольца ²⁸⁾. А такъ какъ при этомъ восстановленіи оба хинонные хромофора удержались безъ измѣненія, то, слѣдовательно, съ переходомъ антрахинон-азина въ индантрень впервые въ молекулѣ послѣдняго одновременно присутствуютъ и хромофоры, и ауксохромы. Съ этой точки зрѣнія (индантрень) ди-гидро-антрахинон-азинъ является красящимъ веществомъ, а антрахинон-азинъ лишь хромогеномъ.



Извѣстно нѣсколько формъ восстановления и самого индантрена ²⁹⁾; изъ нихъ важны тѣ, что лежатъ въ основѣ способа примѣненія его въ крашеніи изъ куба.

Для поясненія интенсивной окрашенности индантрена Berblinger рассматриваетъ его какъ производное 1, 2-диамидо-антрахинона (Pergera),



окрашеннаго въ темносиній цвѣтъ и подобнаго по внѣшнему виду индиго.

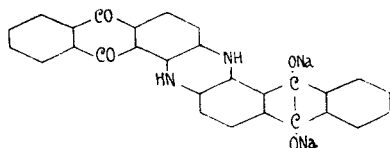
Какъ основной выводъ изъ такого рода фактовъ Scholl и Berblinger дѣлаютъ слѣдующее положеніе: „Если хромогены, содержащіе болѣе

²⁸⁾ Что имидная группа, участвующая въ кольце-образованіи, особенно сильно вліяетъ въ ауксохромномъ смыслѣ, доказываетъ индиго (Scholl).

²⁹⁾ Scholl и Berblinger.

чѣмъ одинъ хромофоръ, такимъ образомъ возстановивать, чтобы часть хромофоровъ удерживалась (безъ измѣненія), другая же превращалась бы въ ауксохромныя группы, то этимъ самымъ можетъ быть вызвано углубленіе окраски" (въ получаемыхъ красящихъ веществахъ).

Индантрень X былъ полученъ сначала калиплавленіемъ β -амидо-антрахинона ³⁰⁾, а потомъ и другими способами. Щелочное возстановленіе индантрена, которое имѣетъ мѣсто уже въ плавлѣ, обусловливается по Scholl'у односторонней редукией хиновныхъ группъ (соединеніе голубого цвѣта); изолированная отсюда натріевая соль извѣстна подъ названіемъ индантрена S:



Это же соединеніе обычно составляетъ главную часть индантреноваго куба (кубъ голубого цвѣта). Болѣе энергичное возстановленіе, напр., посредствомъ цинковой пыли, ведетъ къ двухстороннему возстановленію хиновныхъ группъ (кубъ коричневаго цвѣта).

По условіямъ патента № 129845 [B], который открылъ этотъ рядъ кубовыхъ красящихъ веществъ, образуются оба только что указанные продукта, дающіе куба различныхъ цвѣтовъ, но окрашивающіе одинаково въ голубой цвѣтъ; первое, впрочемъ, получается въ преобладающемъ количествѣ.

Въ слѣдующихъ затѣмъ патентахъ подобраны были условія, ближе подходящія къ способамъ возникновенія этихъ продуктовъ,—такъ, при плавлѣ съ окислительными средствами происходитъ образованіе почти исключительно перваго (индантрень A), при плавленіи при низкихъ температурахъ съ возстановительными средствами, особенно при примѣненіи спиртоваго кали,—преимущественно образуется второй (индантрень B) ³¹⁾. Кромѣ всего того, вмѣстѣ съ индантrenomъ въ качествѣ побочнаго продукта получался флавантрень, окрашивающій изъ голубого куба въ желтый цвѣтъ. Для его образованія было найдено, что съ наилучшими выходами онъ получается при очень высокихъ температурахъ плавленія (300—350° C.) ³²⁾.

Такъ какъ образованіе индантрена основывается прежде всего на окислительномъ процессѣ, то понятно, что былъ найденъ способъ прямого молекулярнаго окисленія, напр., при окисленіи посредствомъ хромовой кислоты въ кислотъ растворѣ изъ β -амидо-антрахинона получается смѣсь индантрена и флавантрена, окрашивающая хлопокъ въ прочный зе-

³⁰⁾ DRP. 129845 [B].

³¹⁾ DRP. 135408, 1901 г.

³²⁾ DRP. 133686.

ленный цвѣтъ ³³⁾. Впрочемъ и здѣсь, смотря по выбору кислаго окислителя, возникаетъ или преимущественно индантрень (свинцовый ангидридъ, двуокись свинца PbO_2) или—флавантрень (перекись марганца, царская водка).

По R. Bohn'у, лучшимъ методомъ для полученія индантрена и до сихъ поръ является калиплавленіе β -амидо-антрахинона. Тѣмъ не менѣе красочной фабрикой бывш. Fg. Вауег'а запатентованы способы полученія индантрена и его производныхъ иными способами. Напримѣръ, подъ влияніемъ металлическихъ солей и т. д. на аминокантрахиноны, содержащія хлоръ въ о-положеніи къ NH_2 -группѣ, получаютъ голубыя и зеленныя азиноподобныя красящія вещества. Изъ 1-амино-2-бромантрахинона подъ влияніемъ мѣднаго порошка въ нафталиновомъ растворѣ образуется самъ индантрень ³⁴⁾.

Цѣлый рядъ патентовъ описываетъ полученіе хлорированныхъ продуктовъ индантрена, являющихся болѣе прочными къ влиянію хлора, чѣмъ самъ индантрень. Многія марки индантрена голубого и голубыхъ алголевыхъ ³⁵⁾, выпущенныхъ въ продажу, относятся къ этой группѣ хлорированныхъ индантреновъ. Сюда относятся: индантрень голубой GC (=дибром-индантрень); индантрень GCD, получающійся продолжительнымъ кипяченіемъ индантрена съ царской водкой (=дихлор-индантрень).

Также нашли широкое примѣненіе и сульфокислоты производныхъ индантрена. Здѣсь интересно отмѣтить разницу между отношеніями индиго и индантрена къ сульфированію: въ то время какъ индиго въ сульфированномъ видѣ (индигокарминъ) не имѣетъ никакой технической цѣнности, сулфо-дериваты индантрена, наоборотъ, даютъ цѣнныя красящія вещества для шерсти, отличающіяся особенной прочностью къ свѣту ³⁶⁾.

При возстановленіи нитрованного $\alpha\beta'$ -диантрахинон-имида получаютъ сине-зеленаго цвѣта кубовыя красящія вещества, причемъ также весьма вѣроятнo замыканіе азиноваго кольца ³⁷⁾. Конденсаціей о-диаминоантрахиноновъ съ ализариномъ или его производными получаютъ голубыя, сине-зеленыя и коричневыя кубовыя красящія вещества ³⁸⁾. Конденсація протекаетъ по слѣдующей схемѣ:

³³⁾ DRP. 139633 и дополн. пат. 141355 [B].

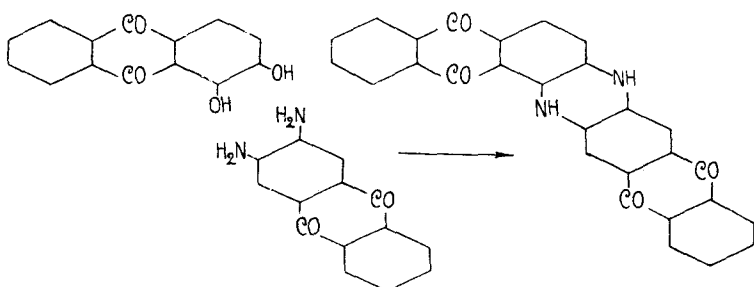
³⁴⁾ DRP. 193121 [By, 1906].

³⁵⁾ Фирма vomg. Fg. Вауег кубовыя красящія вещества антрахиноноваго ряда своей фабрикаціи именуешь „алголевыми“. Въ химическомъ смыслѣ они не представляютъ какой-либо однородной группы; среди нихъ есть производныя индантрена, его аналоги и продукты совершенно иной конституціи, напримѣръ, производныя антрапиридона и др.

³⁶⁾ DRP. 216891, R. Bohn [B].

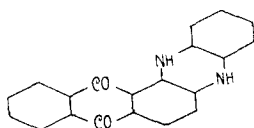
³⁷⁾ DRP. 178129 [By].

³⁸⁾ DRP. 178130 [By].



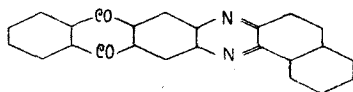
Указанное соединеніе изомерно индантрону. Сюда, повидимому, относятся продажныя марки: алголь-синій 3G и K, алголь-зеленый B [By].

Проф. Ullmann и O. Fodor ³⁹⁾ описали N-дигидро-антрахинон-1, 2-феназинъ слѣдующаго вида:



Это соединеніе можетъ быть также разсматриваемо, какъ производное 1, 2-диамидо-антрахинона Perger'a; оно, однако, не обладаетъ столь интенсивною цвѣтностью, какъ 1, 2-диамидо-антрахинонъ и индантрень. Указанное производное дигидро-феназина даетъ сине-зеленаго цвѣта кубъ, изъ котораго хлопокъ окрашивается только въ желтый (слабый) цвѣтъ.—N-дигидро-антрахинон-1, 2, 4'-хлорфеназинъ даетъ уже зеленовато-синяго цвѣта выкраски съ замѣчательной прочностью въ противоположность выкраскамъ отъ всѣхъ прочихъ дигидро-антрахинон-феназиновъ.

Изъ о-диамино-антрахиноновъ при конденсациі съ о-дикетонами, каковы — β -нафтохинонъ, β -антрахинонъ, фенантренхинонъ, получаютъ также аналогичныя азиновыя производныя антрахиноноваго ряда ⁴⁰⁾. При нагрѣваніи компонентовъ, напр., въ ледяной уксусной кислотѣ образуются желтыя, зеленыя и голубыя кубовыя красящія вещества. Такъ, изъ 2, 3-диамино-антрахинона и β -нафто-хинона получается азинъ, вѣроятная конституція котораго будетъ такова:



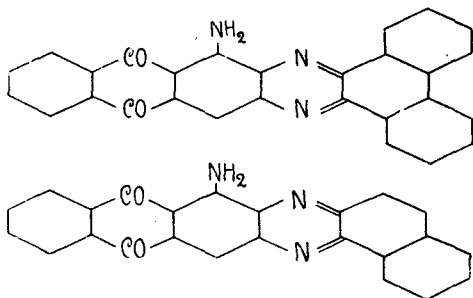
Scholl и Eberle ⁴¹⁾, изучая продукты конденсациі 1, 2, 3—триамидо-

³⁹⁾ Diss. v. O. Fodor, 1911, Berlin.

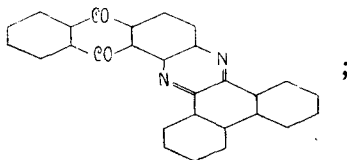
⁴⁰⁾ DRP. 170562 [By].

⁴¹⁾ Diss. v. F. Eberle, 1906, Karlsruhe.

антрахинона, получили съ 9,10-фенантренхинономъ-(9',10'-фенантро-1-амидо-2, 3-антрахиноназинъ) и съ β -нафтохинономъ-(1', 2'-нафто-1-амидо-2, 3-антрахиноназинъ) соединения, не дающія куба:



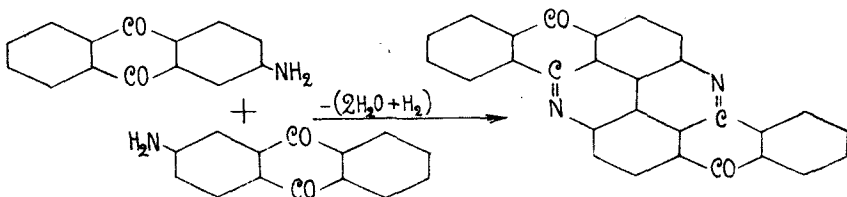
Scholl и Terres ⁴²⁾ получили конденсаціей 1, 2-диамидо-антрахинона съ фенантренхинономъ соединеніе (9', 10'-фенантро-1, 2-антрахиноназинъ) аналогичное первому изъ только что указанныхъ:



это соединеніе также не обнаружило свойствъ красящаго вещества, такъ какъ даже при энергичномъ возстановленіи съ натріевымъ гидросульфитомъ и цинковой пылью не даетъ кубоваго раствора.

Такимъ образомъ, мы видимъ, что семейство красящихъ веществъ типа индантрена пока не умножилось.

Третьимъ представителемъ данной группы кольцеобразныхъ антрахиноновыхъ производныхъ—послѣ зурантрена и индантрена—является флавантрень. Родъ конденсаціи флавантрена отвѣчаетъ таковому при пирантронѣ, а потому въ флавантренѣ остаются на лицо лишь двѣ СО-группы:



Какъ видно изъ приведенныхъ формулъ двѣ СО-группы изъ четы-

⁴²⁾ Diss. v. E. Terres, 1910, Karlsruhe.

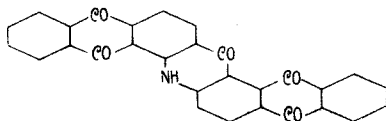
режь реагируютъ съ противостоящими амидными группами. По аналогіи съ образованіемъ пирантрона, здѣсь можно было бы представить образование промежуточнаго продукта—диамидо-диантрахинонила; послѣднее однако оспариваетъ Scholl, по мнѣнію котораго въ этомъ случаѣ происходитъ сначала конденсація на счетъ выдѣленія двухъ молекулъ воды и вслѣдъ за тѣмъ только происходитъ окисленіе—съ образованіемъ внутренней (диантрахинонильной) связи ⁴³).

Флавантрень возникаетъ вмѣстѣ съ индантреномъ при калиплавленія β -амидо-антрахинона въ малыхъ количествахъ, если плавленіе ведется при низкихъ температурахъ (200—250°) и въ значительныхъ количествахъ, если плавленіе ведется при высокихъ температурахъ (300—350°). Первоначальныя изслѣдованія конституціи флавантрена показали, что онъ содержитъ двумя кислородными атомами меньше, чѣмъ индантрень. Строеніе флавантрена въ настоящее время окончательно доказано синтезомъ изъ 2,2'-диметил-1,1'-диантрахинонила, произведеннымъ Scholl'емъ и Mansfeld'омъ, о чемъ мы говорили выше.

Болѣе рационально былъ полученъ флавантрень изъ β -амидо-антрахинона съ безводнымъ хлористымъ алюминіемъ при 250—280° С.; продуктъ однако былъ не вполне чистъ. Чистый и съ хорошими выходами получается флавантрень окисленіемъ β -амидо-антрахинона съ пятихлористой сурьмой въ кипящемъ нитробензолѣ ⁴⁴). Этотъ способъ выработанъ R. Vohn'омъ и въ настоящее время является технически наилучшимъ. Примѣняются и другіе окислители, напр., перекись марганца въ азотнокисломъ растворѣ ⁴⁵).

Флавантрень окрашиваетъ хл.-бум. волокно изъ гидросульфитнаго куба интенсивно-голубого цвѣта въ чистый и чрезвычайно прочный оранжево-желтый цвѣтъ, развивающійся отъ окисленія на воздухѣ. За мѣщеніе галогидомъ дѣлаетъ оттѣнки красіе; а дихлор-флавантрень окрашиваетъ уже въ красный цвѣтъ.

По конституціи близко къ индантрону можетъ быть поставлено оранжево-краснаго цвѣта красящее вещество, получающееся изъ метилированнаго диантрахинонил-амина, вѣроятная формула котораго будетъ ⁴⁶):



Здѣсь сохранились четыре карбонильныхъ группы отъ двухъ ядеръ антрахинона, а связь между послѣдними, состоящая изъ NH и CO-группъ,

⁴³) В. 40, 1691, R. Scholl (Holdermann u. Mansfeld).

⁴⁴) DRP. 138119 [В].

⁴⁵) DRP. 141355 [В].

⁴⁶) DRP. 192436 [В].

дает основание причислить это соединение къ антрахинон-акридоновому ряду.

Классъ антрахинон-акридоновъ, являющихся производными акридона



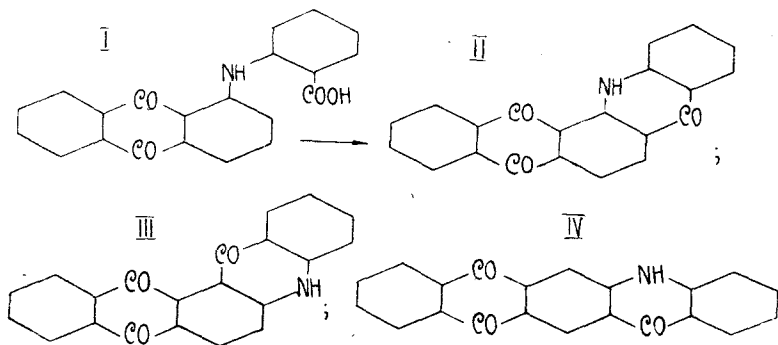
разработаны проф. Ullmann'омъ съ учениками. Проф. Ullmann нашелъ, что о-анилидо-антрахинон-карбоновыя кислоты общей формулы



(гдѣ А—антрахиноновый остатокъ) въ видѣ хлоридовъ легко конденсируются при посредствѣ $AlCl_3$ въ акридонообразныя соединенія, обладающія хорошо выраженными кубовыми свойствами и съ большимъ сродствомъ къ хл.-бум. волокну. Конденсація этихъ о-анилидо-антрахинон-карбоновыхъ кислотъ въ антрахинон-акридоны протекаетъ хорошо также и при посредствѣ конц. сѣрной кислоты.

Такимъ образомъ, напр., α -анилидо-антрахинон-карбоновая кислота, полученная изъ α -хлор-антрахинона и антралиловой кислоты—(I) даетъ антрахинон-2,1-акридонъ (II) ⁴⁷⁾.

Этотъ 2,1-акридонъ даетъ голубой кубъ, изъ котораго хлопокъ окрашивается въ красно-фіолетовый цвѣтъ. Аналогичный же ему (III) антрахинон-1, 2-акридонъ ⁴⁸⁾ (изъ антрахинон-2-анилидо-о-карбоновой кислоты) даетъ кроваво-краснаго цвѣта кубъ и оранжево-желтаго цвѣта выкраски, получающіяся изъ краснаго при постепенномъ переходѣ на воздухъ черезъ синій. Изъ β -амидо-антрахинона и о-хлор-бензойной кислоты былъ полученъ антрахинон-2,3-акридонъ (IV):



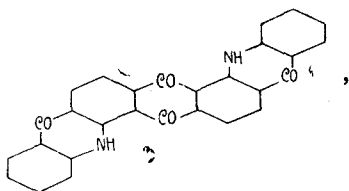
Изъ болѣе сложныхъ представителей этого класса можно указать на антрахинон-2,1-6,5-диакридонъ ⁴⁹⁾, описанный Ullmann'омъ и Ochsner'омъ; это красящее вещество даетъ съ гидросульфитомъ и

⁴⁷⁾ Diss. v. P. Ochsner, 1911, Zürich; B. 43, 536, F. Ullmann (1910).

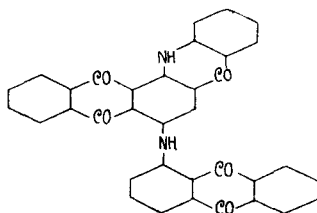
⁴⁸⁾ B. 43, 536, F. Ullmann (u. M. Soné).

⁴⁹⁾ Diss. v. P. Ochsner, 1911, Zürich.

натроннымъ щелокомъ синефіолетоваго цвѣта кубъ, изъ котораго хлопъ окрашивается въ тотъ же цвѣтъ.

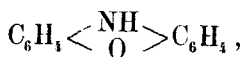


Ullmann и Billig⁵⁰⁾ описали 4-г-амино-антрахинонил-2, 1-акридон-антрахинонъ слѣдующаго вида:

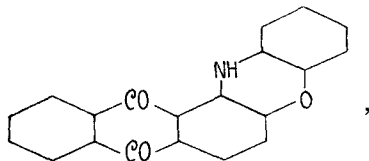


Это соединеніе даетъ гидросульфитный кроваво-краснаго цвѣта кубъ, изъ котораго хл.-бум. волокно окрашивается въ тѣхъ же тонахъ, но при вызрѣваніи на воздухѣ цвѣтъ мѣняется въ красивый голубино-сѣрый, переходя предварительно чрезъ коричневый и фіолетовый.

Производныя оксазина



обладающія кислород-содержащимъ кольцомъ, напримѣръ,



примѣняются лишь въ видѣ сульфокислотъ для крашенія шерсти⁵¹⁾.

Аналогично оксазину въ основу подобныхъ красящихъ соединеній можетъ лечь тио-дифенил-аминъ или его замѣщенные продукты (аналоги

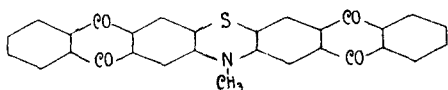


и гомологи, напр., N-метил-тиодифенил-аминъ, 3, 7-тиодитолил-аминъ

⁵⁰⁾ Diss. v. G. Billig, 1911, Berlin.

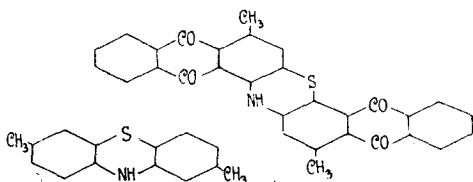
⁵¹⁾ Ch.-Ztg. 1910, R. Stäble; DRP. 141575, 153517, 153770 [By], 156477 [M].

и пр.). Такъ, Scholl и Seer описали сложное производное отъ N-метил-тиодифенил-амина—линейный N-метил-тиодиаантрахинонил-аминъ слѣдующаго вида ⁵²⁾:

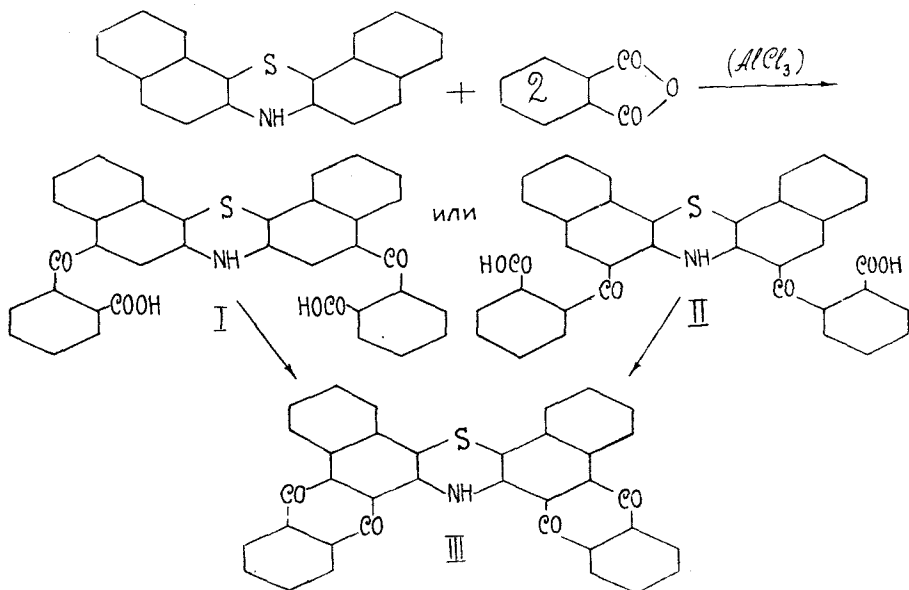


Этотъ тио-аминъ получается изъ N-метил-тио-дифенил-амин-дифталоиловой кислоты, которая въ свою очередь конденсируется изъ N-метил-тио-дифениламина и фталеваго ангидрида съ $AlCl_3$. Кубъ этого соединения интенсивно темно-красный, окраски по хлопку серебристо-сѣраго цвѣта.

Изъ несимметричнаго 3, 7-тиодитолил-амина тѣ же авторы полагаютъ возможнымъ получить ангулярное соединеніе аналогичное по конструктивному виду индантрону:



Въ этомъ ряду стали извѣстны еще болѣе сложные производныя.



⁵²⁾ Diss v. Chr. Seer, 1908, Karlsruhe.

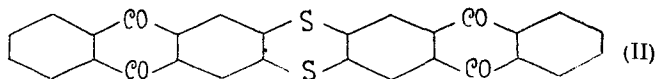
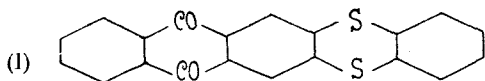
Scholl и Seer произвели конденсацію тіо-β-динафтил-амина (1 мол.) съ фталевымъ ангидридомъ (2 мол.) въ присутствіи хлористаго алюминія при нагрѣваніи безъ растворителя въ соответствующую дифталоиловую кислоту (I или II).

Эта кислота переводится далѣ конденсаціей съ конц. сѣрной кислотой въ красящее вещество (III), не обнаруживающее однако цѣнныхъ техническихъ достоинствъ, несмотря на обладаніе всѣми свойствами кубовыхъ красящихъ веществъ; оно даетъ окраски съ некрасивыми тонами.

Изъ производныхъ тіантрена и его дериватовъ

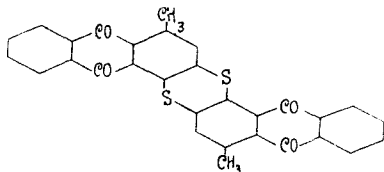


пока нѣтъ цѣнныхъ кубовыхъ красящихъ веществъ. Попытка конденсировать сложныя антрахиноновыя производныя отъ тіантрена принадлежатъ также Scholl'у и Seer'у. Описанные ими фталоил-тіантрень (I) и дифталоил-тіантрень (II)



даютъ куба интенсивной окраски — красно-коричневаго цвѣта (I) или темно-краснаго цвѣта (II), но не обладаютъ свойствомъ переходить изъ раствора на волокно.

Диметил-дифталоил-тіантрень слѣдующаго вида



полученъ тѣми же авторами съ хорошимъ выходомъ; соединеніе даетъ прозрачный темно-краснаго цвѣта кубъ, изъ котораго хлопокъ окрашивается лишь въ слабо-желтый цвѣтъ.

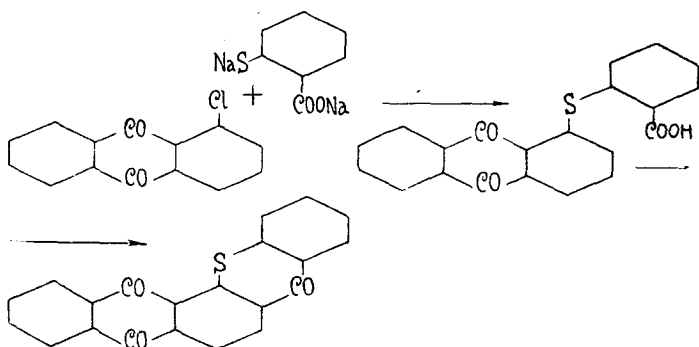
Разсматриваемый рядъ соединеній можетъ быть пополненъ еще представителями производныхъ отъ ксантона и тіоксантона—



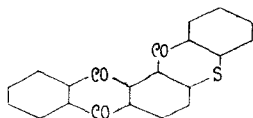
производныя перваго въ настоящее время только еще разрабатываются⁵³⁾, хотя въ патентахъ уже названы; производныя втораго получаютъ отъ

⁵³⁾ Личное сообщеніе проф. Ullmann'a (Ullmann u. Ürmey).

конденсаци галоиднаго антрахинона съ тиосалициловой кислотой и послѣдующимъ отщепленіемъ воды, напр., съ помощью хлористаго цинка ⁵⁴⁾; такъ полученъ антрахинон-2,1-тиоксантонъ:



Проф. Ullmann и Кнечт описали другой способъ полученія аналогичнаго антрахинон-1,2-тиоксантона изъ β-хлор-антрахинона и тиосалициловой кислоты въ растворѣ амиловаго спирта и послѣдующей обработкой сѣрной кислотой ⁵⁵⁾:



Этотъ тиоксантонъ даетъ зеленаго цвѣта кубъ, изъ котораго хл.-бум. волокно окрашивается въ сине-зеленые тона, переходящіе на воздухѣ въ желтый цвѣтъ. Въ этомъ ряду мы не видимъ пока соединеній болѣе сложной структуры, подобно, напр., индантрону, хотя существованіе такихъ соединеній, повидимому, возможно ⁵⁶⁾. Соединенія болѣе сложнаго вида могутъ получаться изъ галоидныхъ антрахиноновъ и нѣсколькихъ молекулъ антрахиноновой, салициловой, тиосалициловой кислотъ или ихъ производныхъ; общій видъ этихъ соединеній будетъ таковъ:



гдѣ

A—остатокъ антрахинона,

R и R₁—ароматическіе радикалы или ихъ производныя,

X и X₁—одна изъ группъ: NH—, O или S.

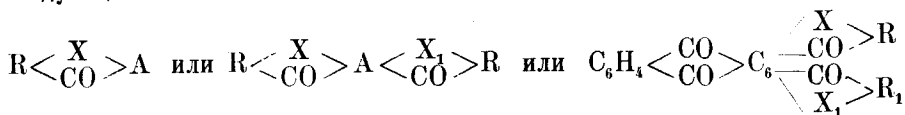
При дальнѣйшихъ конденсацияхъ въ кислыхъ средахъ изъ указанныхъ карбоновыхъ кислотъ возникаютъ красныя, желто-зеленыя, зеле-

⁵⁴⁾ DRP. 216480 [By].

⁵⁵⁾ В. 43, 536, F. Ullmann.

⁵⁶⁾ DRP. 221853, F. Ullmann.

ныя и голубыя красящія вещества. Замыканіе колець происходит по слѣдующей схемѣ:



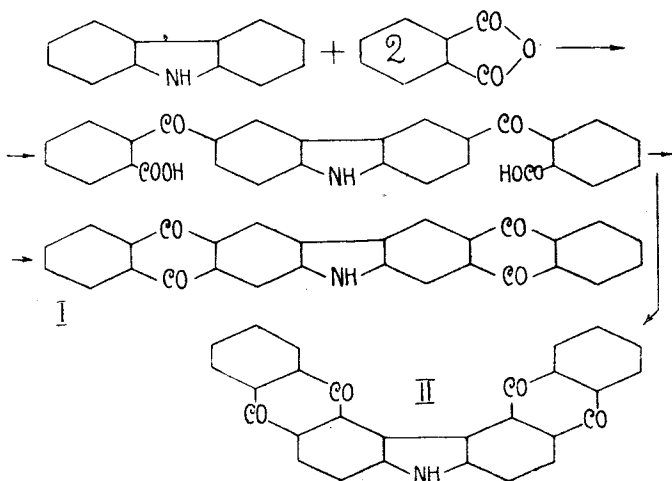
и т. под.

Тѣла средней схемы по ихъ структурѣ напоминаютъ соединенія индигоиднаго типа. Сульфированіемъ получаютъ кислотныя красящія вещества для шерсти.

Наконецъ, Scholl и Neovius⁵⁷⁾ получили сложныя производныя карбазола



кои также могутъ быть поставлены сюда въ рядъ. Исходя изъ карбазола и фталеваго ангидрида, авторы получили 3,6-карбазол-дифталоилловую кислоту, которая легко конденсируется съ конц. сѣрной кислотой въ линейный 2, 3, 6, 7-дифталоил-карбазоль (I) по слѣдующей схемѣ:

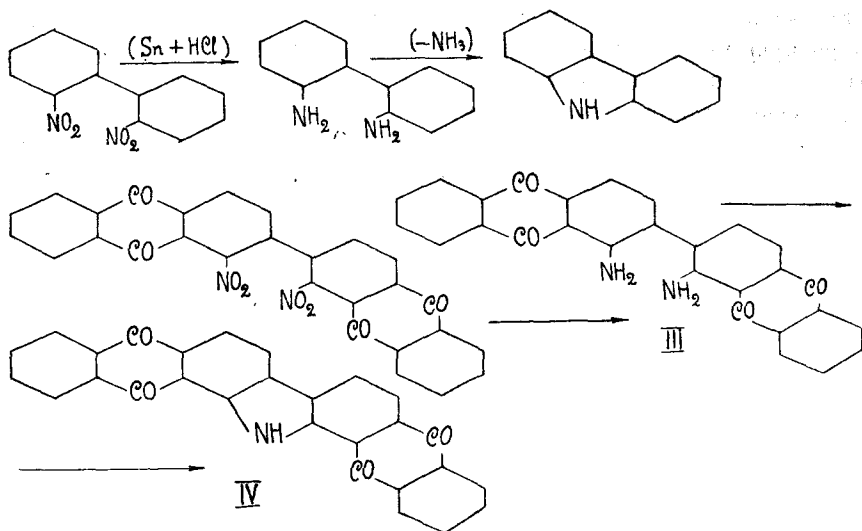


Угловую конструкцію этого соединенія (II) авторы считаютъ менѣе вѣроятной.

Интересна была по замыслу попытка Scholl'a и Neovius'a конденсировать полученный уже ими 1,1'-диамидо-β-диантрахинонилъ (III) въ производное карбазола (IV—1,2,7,8-дифталоил-карбазоль) аналогично синтезу карбазола по Täuber'у⁵⁸⁾:

⁵⁷⁾ Diss. v. W. Neovius, 1908, Karlsruhe.

⁵⁸⁾ B. 24, 197.



Реакція протекає, однак, повидимому, в іншому напрямленні, чѣмъ это указано послѣднимъ уравненіємъ.

Всѣ эти чрезвычайно интересные и поставленные на строго научной почвѣ изслѣдованія и изысканія, несмотря на частыя неудачи въ смыслѣ полученія технически цѣнныхъ красящихъ продукто́въ, показываютъ съ какимъ интересомъ и напряженіемъ современная химія и техника стремятся къ цѣли наиболее полной разработки антрахиноновой области: открывається цѣлый рядъ новыхъ соединений, разрабатываются многочисленные методы органическаго синтеза и т. д.

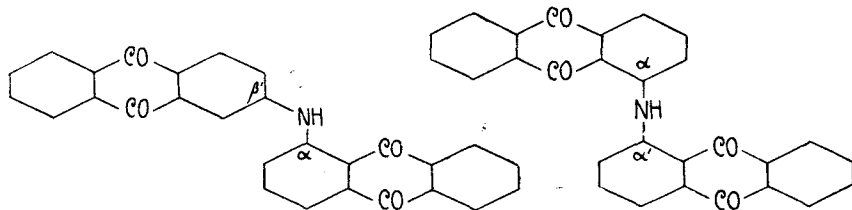
О т д ѣ л ь 3.

Антрахинон-ими́ды. Циклантрены (индантрень-бордо). Антрахинон-карбо-ими́ды. Бензоил-дериваты. Производныя мочевины, янтарной кислоты и пр.

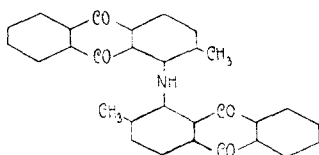
Въ химіи антрахиноновыхъ кубовыхъ красящихъ веществъ играютъ большую роль антрахиноновыя производныя, состоящія изъ двухъ или трехъ ядеръ, связанныхъ между собою линейно посредствомъ нѣкоторыхъ атомовъ или группъ. Мы уже встрѣчали промежуточные продукты такого рода на пути къ аурантрену, гдѣ связующей группой была CH_2 -группа.

Гораздо большее значеніе здѣсь имѣють диантрахинон-ими́ды, конденсирующіеся преимущественно изъ галоидныхъ антрахиноновъ съ одной стороны и амидо-антрахиноновъ съ другой, причемъ въ качествѣ катализаторовъ примѣняются мѣдный порошокъ или мѣдныя соли, а въ ка-

ществѣ веществъ, связывающихъ выдѣляющуюся свободную хлористо-водородную кислоту кальцинированная сода, обезвоженные уксуснокислые кали или натрѣ, известъ и т. п. Реакціи ведутся большею частью въ нитробензольномъ, нафталиновомъ и т. под. растворахъ ⁵⁹⁾. Напр.—

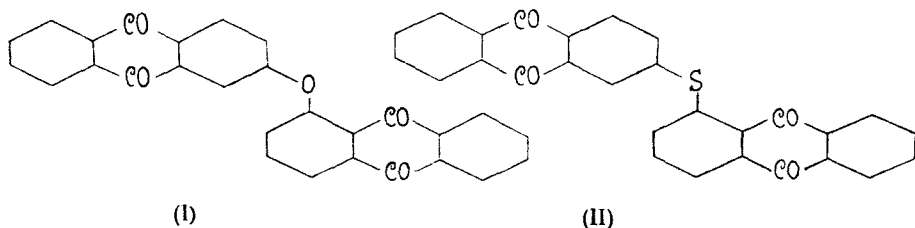


Простые диантрахинонил-амины могутъ быть также получены конденсаціей α -амидо-антрахинона съ антрахинон-сульфокислотой ⁶⁰⁾ или прямо изъ α -нитро- и амино-антрахинона ⁶¹⁾. Они не имѣютъ характера красящихъ веществъ; исключеніе составляютъ $\alpha\beta'$ -продукты ⁶²⁾ изъ α -амидо- и β -хлор-антрахинона, дающіе оранжевые оттѣнки высокой прочности. Наибольшее значеніе имѣютъ продукты замѣщенія этихъ тѣлъ:— напр., красящія вещества преимущественно фіолетоваго цвѣта ⁶³⁾ образуются, если субституенты (NH_2 , OH) въ компонентахъ стоятъ такъ, что готовый продуктъ (имидъ) несетъ ихъ въ o - или m -положеніяхъ къ NH -группѣ. 2,2'-Диметил-1,1'-диантрахинонил-аминъ



даетъ по хлопку только чисто розовыя окраски выдающейся прочности. Замѣщенные $\alpha\beta'$ -имиды описываются какъ сильныя кубовыя красящія вещества; ихъ тона отъ красно-коричневаго до фіолетово-коричневаго.

Совершенно аналогично возникаютъ диантрахинон-оксиды (I) изъ



⁵⁹⁾ DRP. 162824 [By].

⁶⁰⁾ DRP. 216083 [M].

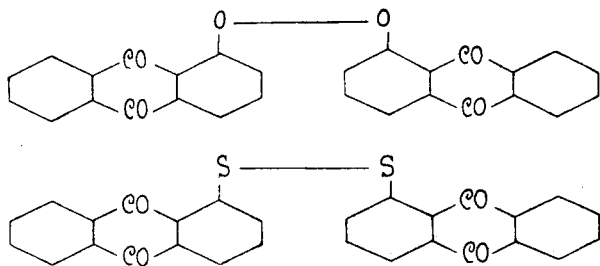
⁶¹⁾ DRP. 201327 [M].

⁶²⁾ DRP. 174699 [By].

⁶³⁾ DRP. 208162 [By].

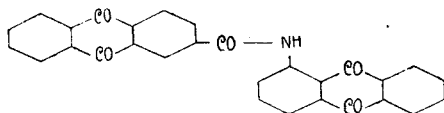
окси-антрахиноновъ и галоидныхъ антрахиноновъ ⁶⁴); также, повидимому, могъ бы образоваться и сульфидъ (II) изъ меркаптановъ антрахиноноваго ряда и галоидныхъ антрахиноновъ.

Далѣ возможны соединенія двухъ антрахиноновыхъ ядеръ съ помощью болѣе сложной связи. Напр., ди-оксиды и ди-сульфиды:



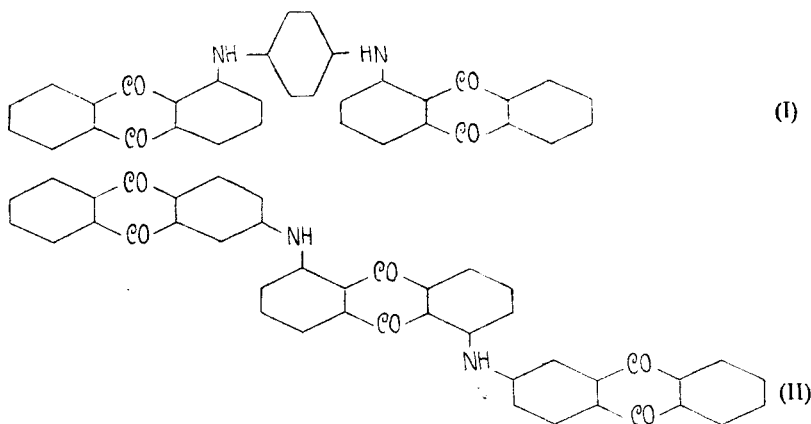
Послѣдній получается окисленіемъ меркаптановъ антрахинона.

Ullmann и van der Schalk ⁶⁵) описали β -антрахинон-карбонил- α -амино-антрахинонъ и аналогичное $\beta\beta$ -соединеніе; оба получаютъ изъ β -антра-



хинон-карбоновой кислоты—конденсаціей ея хлорида съ α - или β -амидо-антрахинономъ; оба окрашиваютъ хлопокъ изъ куба въ желтый цвѣтъ.

Такое усложненіе связующей группы между двумя ядрами антрахи-



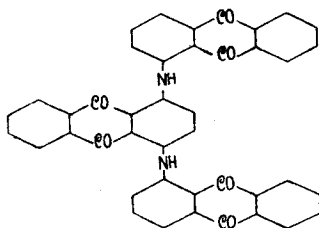
⁶⁴) DRP. 216268 [M].

⁶⁵) Diss. v. W. van der Schalk, 1911, Darmstadt.

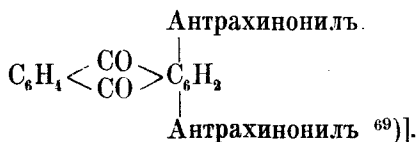
нона можно повести черезъ цѣпи, содержащія въ себѣ бензольное ядро (I), дифениль или новое ядро антрахинона (II), когда такимъ образомъ получается уже типъ „тройника“⁶⁶⁾.

Второй:—ди-β-антрахинонил-1,5-диамино-антрахинонъ полученъ Isler'омъ и существуетъ въ продажѣ подъ названіемъ индантрена бордо; его замѣщенный продуктъ—въ продажѣ: индантрень красный⁶⁷⁾. Въ эту группу относятся нѣкоторыя марки алголевыхъ оранжеваго, бордо и краснаго цвѣта.

Изъ цѣпей, образованныхъ тремя антрахиноновыми ядрами, до сихъ поръ играютъ роль только таковыя съ азотной (имидной) связью; въ большинствѣ случаевъ эти соединенія обладаютъ уже прямо красящими свойствами. Индантрень бордо получается изъ 1,5-диамино-антрахинона при конденсациі съ двумя молекулами 2-хлор-антрахинона. Однако, аналогичное соединеніе изъ 1,4-диамина—



не является кубовымъ красящимъ веществомъ, такъ какъ очень трудно переходить въ кубъ съ красно-коричневымъ цвѣтомъ и не обнаруживаетъ сродства къ волокну. Оно было получено Ullmann'омъ и Billig'омъ⁶⁸⁾. [G. Masera, однако, указываетъ на гелидоновый коричневый слѣдующаго вида:



Подобные диантрахинонил-диаминоантрахиноны получаютъ изъ 2,6-дихлорантрахинона при конденсациі съ двумя молекулами α-амидоантрахинона. Первые представители этого ряда были найдены Isler'омъ и названы циклантренами. Ихъ окраски—отъ краснаго до бордо. Галогидные и амидо-замѣщенные циклантрены желтовато- или синевато-краснаго цвѣта.

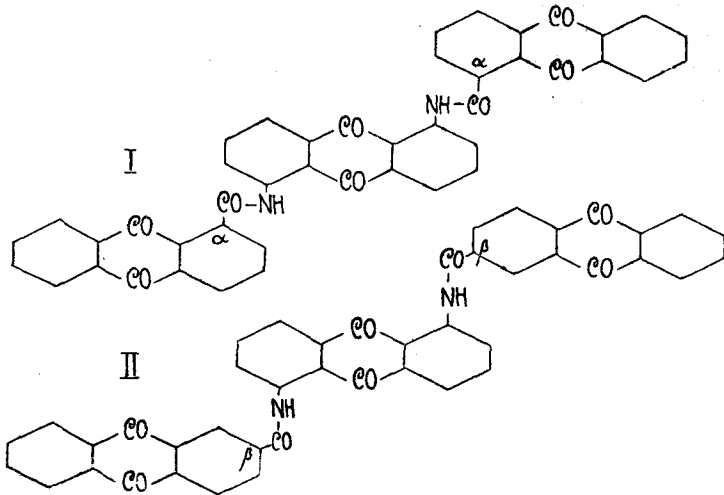
⁶⁶⁾ DRP. 184905 (и 206717) [B].

⁶⁷⁾ DRP. 197554, Kačer.

⁶⁸⁾ Diss. v. G. Billig, 1911, Berlin.

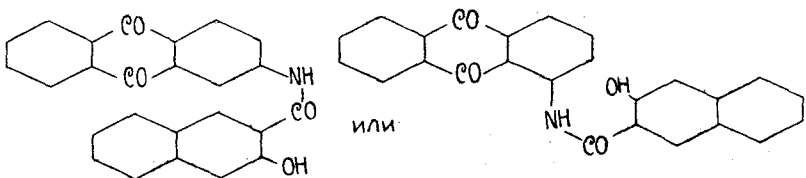
⁶⁹⁾ Fäbr. Ztg. 1911, стр. 336. Die Küpenfarbstoffe (G. Masera).

Ullmann и van der Schalk описали красящія вещества типа тройниковъ съ карбо-имидной связью, конденсируя 1,5-диаминоантрахинонъ съ хлоридами антрахинон-карбоновыхъ кислотъ:

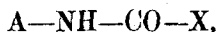


Первый изъ нихъ—ди- α -антрахинон-карбонил-1,5-диаминоантрахинонъ даетъ мутныя красновато-коричневыя окраски, второй—ди- β -антрахинон-карбонил-1,5-диаминоантрахинонъ даетъ нюансы желтаго цвѣта подобныя цвѣту стараго золота.

По Томашевскому, такого рода конденсація возможна между α - и β -амидоантрахинономъ и нафтол-карбоновой кислотой (напримѣръ, съ 2,3-оксинафтойной кислотой)—



Близко къ упомянутымъ кислотнымъ дериватамъ аминокантрахиноновъ стоятъ и соответствующія производныя мочевины. Они получаютъ, напр., комбинаціей фосгена съ моно- или ди-аминоантрахинонами, или же изъ производныхъ антрахинона типа

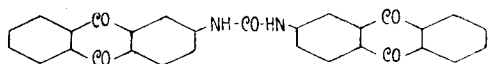


гдѣ $A = \beta$ -антрахинонилъ, а $X = OR$ или Cl .

Красящія вещества вида

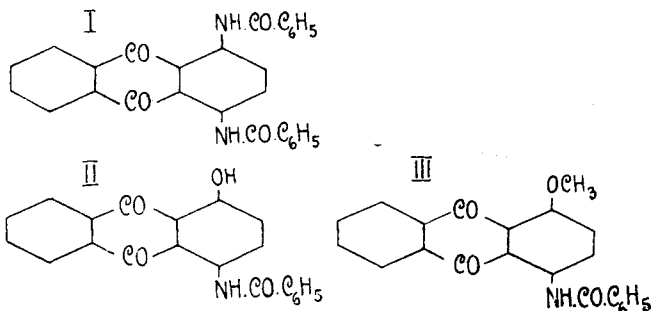


являются преимущественно желтыми. Такъ, напр., желтый гелидоновый 3 GN [M]—(диантрахинонил-мочевина):



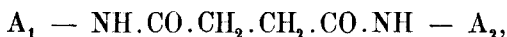
Изъ ряда ацильных производныхъ простѣйшими будутъ продукты бензоилированія ⁷⁰⁾ α -аминоантрахиноновъ (сыто-желтаго цвѣта выкраски по хлопку) и 1,4-дibenzoил-диаминоантрахиноны (сыто-краснаго цвѣта выкраски изъ куба по шерсти): алголевый красный 5 G—(I)

Алголевый красный R (II) и алголевый алый G (III):



Дибензоил-1,5-диамино-8-окси-антрахинонъ красить изъ гидросульфитнаго куба хлопокъ, шерсть и шелкъ въ сине-красный цвѣтъ.

Слѣдующее мѣсто занимаютъ производныя отъ конденсаціи одной молекулы янтарной кислоты или ея дериватовъ (ангидридъ, хлоридъ, амидъ, имидъ и т. д.) съ двумя молекулами α - или β -аминоантрахинона. Для конденсаціи достаточно продолжительнаго кипяченія въ нитробензолномъ растворѣ. Кислота реагируетъ съ обѣими амидными группами. Красящія вещества этого ряда даютъ очень прочныя окраски по хлопку преимущественно желтаго цвѣта. Вѣроятная конституція этихъ красящихъ веществъ такова:



гдѣ A_1 и A_2 антрахинонилы или ихъ дериваты.

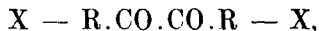
Подобно янтарной кислотѣ конденсація можетъ происходить и съ другими ароматическими или алифатическими кислотами, какъ, напр., съ винной, малоновой, фталевымъ ангидридомъ и т. д. на двѣ молекулы аминоантрахиноновъ. Получающіяся красящія вещества бываютъ преимущественно желтаго, оранжеваго, фіолетоваго и коричневаго цвѣтовъ. По R. Vohn'у, многія марки алголевыхъ относятся къ ряду этихъ ацильных производныхъ антрахиноноваго ядра.

Близко къ кислотнымъ дериватамъ аминоантрахиноновъ примыкаютъ соединенія изъ двухъ молекулъ аминоантрахинона и одной молекулы галоидныхъ кетоновъ вида



⁷⁰⁾ DRP. 216772 [By].

гдѣ X—галоидъ, а R—замѣщенный или незамѣщенный ароматическій или алифатическій остатокъ. Получающіеся продукты являются кубовыми красящими веществами,—а послѣ сульфурованія—кислотными для шерсти. Реакція эта распространяется и на галоидные дикетоны вида



напримѣръ, дихлор-бензиль—и т. д.

Во всѣхъ разсмотрѣнныхъ случаяхъ образованія красящихъ веществъ первенствующая роль принадлежитъ amino-дериватамъ антрахинона. Особенно цѣнными здѣсь являются тѣ, что въ соединяющихъ цѣпяхъ содержать NH—и CO—группы. Карбонильная группа оказываетъ существенное вліяніе на характеръ красящаго вещества: замѣчательно, что такіе относительно простые замѣщенные продукты антрахинона являются уже настоящими кубовыми красителями, въ то время какъ, напримѣръ, арил-аминоантрахиноны, несмотря на ихъ легкую способность переходить въ кубъ, не обладаютъ прочими необходимыми для технически-цѣннаго красящаго вещества свойствами и находятъ примѣненіе только въ формѣ ихъ сульфокислотъ для крашенія шерсти. Еще замѣчательнѣе то, что среди разсмотрѣнныхъ кубовыхъ красящихъ веществъ находится цѣлый рядъ такихъ, которыя примѣнимы и по шерсти, и по шелку. CO—группа, происходящая здѣсь изъ карбоксила кислоты—компонента, имѣетъ явное благоприятное вліяніе въ указанномъ смыслѣ. Гидроксильныя группы въ ядрѣ антрахинона, повидимому, особенно хорошо вліяютъ на оттѣнокъ. Такъ какъ простые антрахинон-альдегиды играютъ роль только въ качествѣ исходныхъ матеріаловъ для полученія красящихъ веществъ, то нужно думать, что существенно важной въ разсмотрѣнныхъ красящихъ веществахъ является комбинація CO—и NH—группъ.

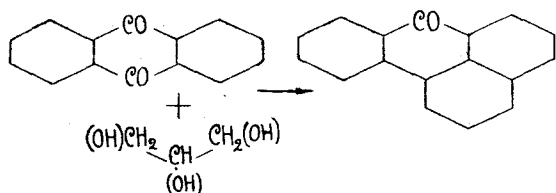
О т д ѣ л ъ 4.

Бензантроны и бензоафтаантроны. Виолантроны и изовиолантроны. Бензантрон-хинолины; цианантроны. Антрапиридоны. Алголевый красный. Антрапиримидины. Антрапиримидоны. Оксазонантроны и пиридазонантроны и др. аналог. соединенія.

Кромѣ указанныхъ уже выше кольцеобразно-сконструированныхъ производныхъ антрахинона (пирантроны, индантроны и др.) въ настоящее время извѣстно весьма большое число членовъ, сконструированныхъ также кольцеобразно, но по типу, отличному отъ всѣхъ разсмотрѣнныхъ. Здѣсь имѣется въ виду такой рядъ соединеній, для которыхъ характерно нарастаніе новаго кольца на ядрѣ антрахинона. Такія кольца образуются въ большинствѣ случаевъ замыканіемъ уже существующей при антрахиноновомъ ядрѣ боковой цѣпи. Новыя кольца могутъ быть простыми или

сложными,—могут соприкасаться съ антрахиноновымъ ядромъ въ различныхъ точкахъ, захватывая въ соучастіе одну изъ карбонильныхъ группъ антрахинона или обѣ и измѣняя такимъ образомъ хромофорныя свойства самого ядра. Такъ какъ кольца, образующіяся безъ участія СО—группъ антрахинонового ядра, нами уже были попутно разсмотрѣны (антрахинонакридоны,—ксантоны и пр.), то здѣсь мы разсмотримъ лишь остальные. Сюда будутъ относиться нѣсколько подгруппъ, каковы—бензантроны, бензонафтантроны, бензантрон-хинолины, производныя съ пиридиновымъ или пиридоновымъ кольцами, пиримидиновыя и пиридиноныя соединенія, пиридазон-антроны и фенил-пиридазонантроны, антрахион-тіофены и пр.

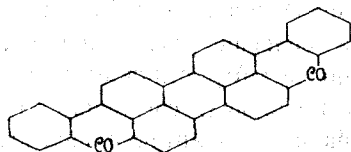
Если новое кольцо, нарощенное на антрахиноновомъ ядрѣ, отвѣчаетъ одному бензольному кольцу, что получается при конденсаціи антрахинона или его сульфокислотъ и т. п. съ глицериномъ и сѣрной кислотой, то образуется такъ называемый бензантронъ ⁷¹⁾: здѣсь, какъ показываетъ приводимая схема—



трехчленная углеродная цѣпь глицерина откладываетъ на антрахиноновомъ ядрѣ, замыкаясь въ новое кольцо при соответственной перемѣнѣ связей въ зависимости отъ выхода четырехъ атомовъ Н.

Вмѣсто глицерина могутъ быть примѣнены его ангидриды, эфиры и т. п., равно какъ и вмѣсто антрахинона можно исходить изъ антранола или антрацена. Изъ окси-антрахиноновъ, напр., ализарина, получаютъ оксибензантроны. Галогидныя производныя бензантроновъ могутъ быть получены или конденсаціей соответственныхъ галогид-содержащихъ соединеній или же прямымъ введеніемъ галоида въ бензантронъ.

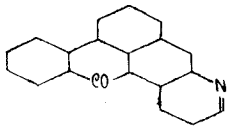
Аналогично—изъ нафтаантрахиноновъ образуются бензонафтантроны. Всѣ эти продукты не являются сами красящими веществами, но большею частію конденсируются далѣе при щелочномъ плавленіи въ высокомолекулярныя соединенія группы виолантрена (индантрень фіолетовый)



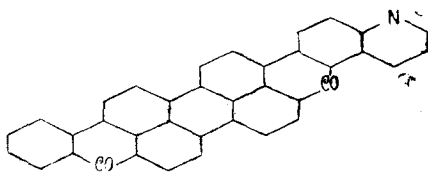
⁷¹⁾ DRP. 176018 [B], Bally.

Этого рода соединения получаются при щелочной конденсации двух молекул галоидного бензантрона (галоидъ въ нарощенномъ кольцѣ). Сюда относятся: индантрень темно-синій ВО; дибром-виолантрень (индантрень фіолетовый RT); нитровиолантрень (индантрень зеленый В).

Къ ряду бензантронъвъ относится еще бензантрон-хиолинъ

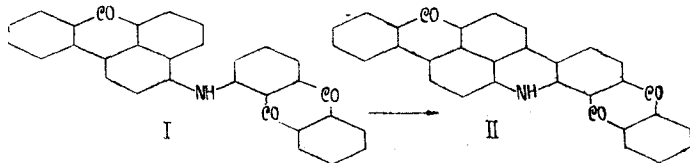


О. Bally ⁷²⁾ сдѣлалъ наблюдение, что конденсация глицерина съ β -амидоантрахинономъ въ присутствіи водуотнимающихъ средствъ не останавливается на образованіи пиридинового кольца, какъ того слѣдовало бы ожидать согласно синтезу Skraup'a, но что въ реакцію вовлекается еще одна (вторая) молекула глицерина, которая даетъ матеріалъ къ образованію новаго кольца (бензантроноваго). Изъ бензантрон-хиолиновъ при щелочномъ плавленіи получаютъ сложные комплексы съ азотомъ въ конституціи:



Эти красящія вещества называются цианантренами ⁷³⁾. Особенно цѣнны галоидозамѣщенные продукты изъ класса виолантренъвъ и цианантренъвъ.

Конденсацией галоидного бензантрона съ α -амидоантрахинономъ ⁷⁴⁾ получаютъ промежуточные продукты вида (I), конденсирующіеся далѣе въ сложные красящія производныя слѣдующей болѣе или менѣе въроятной конституціи (II):



Конденсацией аминокбензантронъвъ и бензантронхиолиновъ или ихъ

⁷²⁾ В. 38, 194, О. Bally.

⁷³⁾ DRP. 172609 [В].

⁷⁴⁾ DRP. 212471 [В].

галогидныхъ продуктовъ при помощи мѣдныхъ и друг. солей получаютъ еще болѣе сложные комплексы ⁷⁵⁾; такъ, напр., изъ моноаминобензантрона получается аналогъ индантрена—дигидробензантрон-азинъ—



который можетъ быть названъ бензантрон-индантронемъ. Это въ большинствѣ случаевъ очень прочные желтые, коричневые и коричнево-красные кубовые пигменты для хлопка.

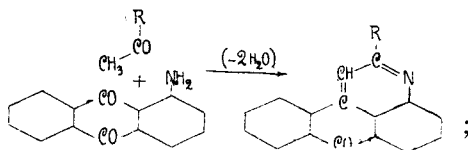
Подобнаго рода сложные красящія вещества получаютъ изъ веществъ группы циклантрена; напр., циклантрень изъ 1,4-диамино-антрахинона и двухъ молекулъ бром-антрахинона при щелочномъ плавленіи даетъ кубовый пигментъ табачно-коричневаго цвѣта.

По мнѣнію Vally, азотсодержащее пиридиновое кольцо для образованія красящаго вещества не необходимо, ибо самъ бензантронъ, не содержащій азота, при плавленіи съ ѣдкимъ кали даетъ сильный сине-фіолетовый кубовый пигментъ очень большой прочности. Здѣсь кстати интересно отмѣтить, что въ виолантрень мы имѣемъ первый случай образованія синяго красителя изъ кубовыхъ, не содержащаго въ своей конституціи азота.

Извѣстны и другія производныя того же ряда, когда пиридиновое кольцо примыкаетъ къ антрахиноновому ядру по типу бензантроноваго кольца. Такъ, напр., получены соединенія изъ α -аминоантрахиноновъ и кетонъ типа

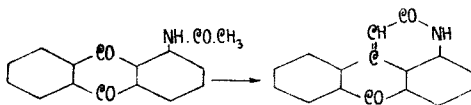


гдѣ R = CH₃, C₆H₅, CH₂COOH и т. под. ⁷⁶⁾



эти соединенія большею частію сами являются уже красящими, отчасти же—исходными матеріалами для таковыхъ.

Сюда примыкають антрапиридонъ съ его производными; это суть соединенія, содержащія новую карбонильную группу въ приращенномъ кольцѣ. Типичное для этой группы кольцо возникаетъ большею частію при внутренней конденсаціи ацетилированныхъ α -амино-антрахиноновъ ⁷⁷⁾:



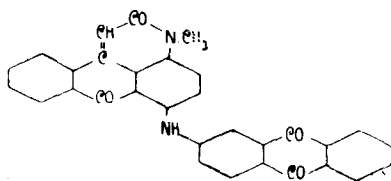
⁷⁵⁾ DRP. 198507 [B].

⁷⁶⁾ DRP. 185548 [By].

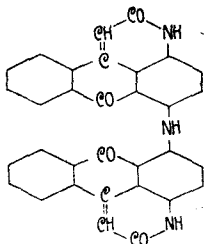
⁷⁷⁾ DRP. 216597 [B].

Извѣстны метилированные, галоидсодержащiе и сульфированные дериваты этого простѣйшаго антрапиридона. Описаны также производныя того же антрапиридона, замѣщенные алкилами въ NH-группѣ; эти соединения обладаютъ характеромъ основныхъ красящихъ веществъ. Наконецъ, при соответственной обработкѣ отрицательно-замѣщенныхъ антрапиридоновъ аммиакомъ, алкил- и арил- аминами получаютъ амино-, алкил-амино- и арил-амино- замѣщенные антрапиридоновы.

Къ наиболѣе цѣннымъ красящимъ веществамъ этой группы принадлежатъ найденныя Thomaschewski'mъ алголевые красные красители, для которыхъ характерно слѣдующее кольцо:



Соединенiя такого рода, какъ видно изъ формулы, представляютъ по своей конституцiи производныя отъ диантрахинон-имида; они могутъ быть получены изъ амино-антрапиридоновъ съ галоидзамѣщенными антрахинонами или антрапиридонами и т. под. Конденсация происходитъ при кипяченiи компонентовъ въ растворѣ нафталина съ безводнымъ уксуснокислымъ натромъ въ качествѣ конденсирующаго средства и полу-хлористой мѣды (CuCl) въ качествѣ катализатора. Сюда относятся высокомолекулярныя соединенiя, представляющiя собою двойники изъ антрапиридоновъ; такъ, напр., изъ хлоро-замѣщеннаго въ р-положенiи къ пиридоновому азоту антрапиридона и амино-антрапиридона⁷⁸⁾ получается соединенiе слѣдующаго вида:

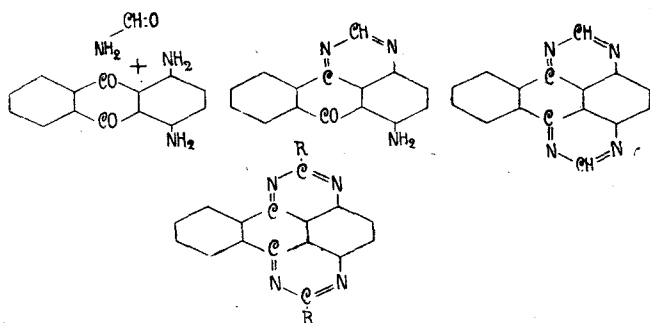


Красящiя вещества этой группы окрашены преимущественно въ красный цвѣтъ—и отличаются большою прочностью; ихъ сульфокислоты пригодны для крашенiя шерсти.

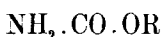
Конденсацией α-амино-антрахиноновъ или соответственно 1,4-диамино-антрахинона съ муравьинымъ амидомъ или вообще съ амидами

⁷⁸⁾ DRP. 205095, 217396 [B].

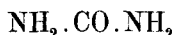
кислотъ (за исключеніемъ уретана) получаютъ такъ называемые антрапиримидины, амино-антрапиримидины или антрадипиримидины



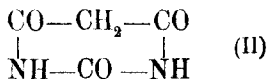
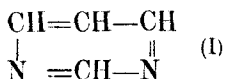
При конденсаціи α -амино- или α -алкил-амино-антрахиноновъ ⁷⁹⁾ съ уретанами



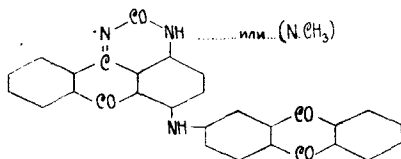
или α -галогид-антрахиноновъ съ мочевиной ⁸⁰⁾



получаются пиримидиновые дериваты, въ которыхъ въ противоположность только-что указаннымъ пиримидинамъ въ новомъ кольцѣ появляется СО-группа. Простѣйшіе антрапиримидоны, какъ и антрапиримидины, являются лишь исходными матеріалами для полученія красящихъ веществъ и для полученія фармацевтическихъ препаратовъ. Дериваты пиримидина (I) и барбитуровой кислоты (II)



играютъ въ этомъ смыслѣ большую роль. Изъ красящихъ веществъ этого ряда можно указать на соединеніе, аналогичное указанному выше аллолевому красному—



Это красящее вещество получено также Thomaschewski'имъ [By] изъ α -амино-4-антримино-антрахинона конденсаціей съ мочевиной; оно окрашиваетъ хлопокъ изъ оранжеваго куба въ фіолетово-красный цвѣтъ.

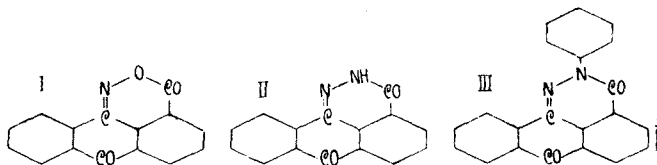
Совершенно аналогичное построеніе принадлежитъ оксазон-антронамъ и пиридазон-антронамъ. Ullmann нашель, что для построенія этихъ новыхъ колецеобразныхъ комплексовъ чрезвычайно пригодна антрахинон- α -карбоновая кислота. Такъ, напр., при обработкѣ съ хлоргидратомъ

⁷⁹⁾ DRP. 205035 [M].

⁸⁰⁾ DRP. 205914 [M].

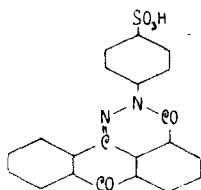
гидроксиламина въ великолѣпномъ выходѣ получается простѣйшій оксазон-антронъ (I).

При дѣйстви гидразин-гидрата на хлоридъ антрахинон- α -карбоновой кислоты получается простѣйшій пиридазон-антронъ (II), а съ фенил-гидразиномъ — фенил-пиридазон-антронъ (III):

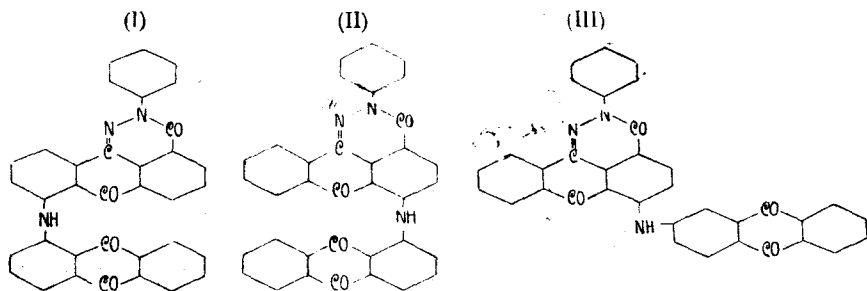


Всѣ эти соединенія являются лишь исходными матеріалами для получения красящихъ веществъ, такъ какъ въ нихъ, несмотря на присутствіе СО-группы въ нарощенномъ кольцѣ, кубовыя свойства ослаблены.

При конденсаціи съ фенил-гидразин-*p*-сульфо-кислотой⁸¹⁾ получается кислотный краситель для шерсти желтаго цвѣта:



Аналогичный продуктъ получается при сульфированіи фенил-пиридазон-антрона. Изъ кубовыхъ красящихъ веществъ этого ряда Ullmann и *v. d. Schalk* описали α -антрахинонил-5-амино-фенил-пиридазон-антронъ (I), а также и мною съ проф. Ullmann'омъ получены α - и β -антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антроны (II и III)⁸²⁾:



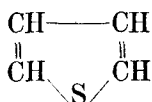
Первый изъ этихъ производныхъ даетъ сѣро-синяго цвѣта окраску по хлопку; третій при энергичномъ возстановленіи даетъ интенсивный

⁸¹⁾ Ullmann и *v. d. Schalk*.

⁸²⁾ См. подробнѣе въ экспериментальной части.

вишнево-краснаго цвѣта кубовый растворъ, изъ котораго хлопокъ окрашивается въ сытый красновато-коричневый цвѣтъ; у средняго же (II) кубовыя свойства выражены весьма слабо.

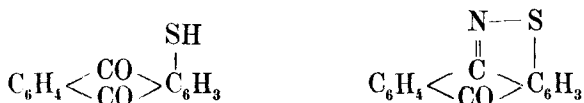
Въ эту обширную группу антрахиноновыхъ производныхъ съ нарощеннымъ кольцомъ относятся еще производныя съ тиофеновымъ кольцомъ



и съ кольцами подобными тиазолу и пиразолу

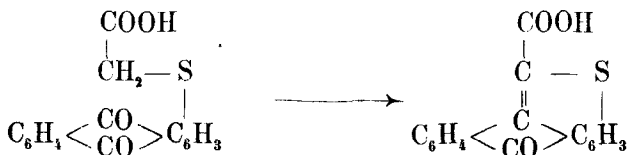


На пути къ полученію антра tiaзолуныхъ красящихъ веществъ стоятъ роданиды и меркаптаны антрахиноновъ⁸³⁾, а также дисульфиды. Подобныя соединенія описалъ Gattermann⁸⁴⁾. Меркаптаны антрахинона колеблются въ цвѣтахъ отъ краснаго до фиолетово-краснаго, дисульфиды—отъ зелено-желтаго до желтаго. Замыканіе кольца въ такого рода соединеніяхъ происходитъ при обработкѣ ихъ полисульфидами и амміакомъ.



Антра tiaзолы служатъ какъ промежуточные продукты или какъ красящія вещества для шерсти.

При замѣщеніи водорода SH-группы меркаптановъ хлор-уксусной кислотой и при соответствующей конденсаціи получается тиофеновое кольцо—



Относительно комбинаціи антрахиноноваго ядра съ пиразоловымъ кольцомъ можно лишь съ большей или меньшей вѣроятностью предполагать⁸⁵⁾. Замыканіе кольца происходитъ посредствомъ выдѣленія элементовъ воды изъ гидразиновъ антрахиноноваго ряда. При двухъ гидразиновыхъ остаткахъ въ 1,4—или 1,5-положеніяхъ можно получить двойное замыканіе кольца. Продукты обнаруживаютъ слабый основной характеръ.

⁸³⁾ DRP. 206054, 206640; 204772, 206536, 212857 [By].

⁸⁴⁾ L. Gattermann, Die Merkapthane des Anthrachinons..., Heidelberg. 1910.

⁸⁵⁾ DRP. 171293, 163447 [By].

О т д ѣ л ъ 5.

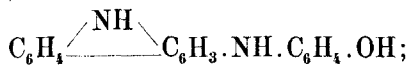
Кубовыя красящія веществѣва неизвѣстной конституціи.

Для полноты обзора существующихъ антрахиноновыхъ красящихъ веществъ кубоваго характера намъ нужно коснуться еще соединеній неизвѣстной, т. е. до сихъ поръ еще не установленной конституціи. Сюда, по всей вѣроятности, можно отнести большую часть красителей, получающихся отъ сѣрнаго плавленія (съ сѣрой, сѣрнистымъ натріемъ и полисульфидами). Такъ какъ въ числѣ сѣрныхъ красящихъ веществъ нѣкоторыя группы теперь рассматриваются какъ дисульфиды⁸⁶⁾, то надо думать, что изслѣдованія о дисульфидахъ антрахиноноваго ряда, начатыя Gattermann'омъ, направлены къ разъясненію строенія сѣру-содержащихъ кубовыхъ красящихъ веществъ.

Затѣмъ, нѣкоторыя красящія вещества изъ антрахиноновыхъ получаются возстановленіемъ различныхъ производныхъ антрахинона въ конц. сѣрнокисломъ растворѣ помощью металловъ (Cu, Al и др.). Изъ этого исключаются красящія вещества изъ α - и β -моно- и ди-аминодериватовъ антрахинона, уже упомянутыя выше. Сюда должны относиться лишь неизвѣстныя по структурѣ красящія вещества группы руфантрена и оливантрена—оливковаго, коричневаго и чернаго цвѣтовъ.

Примѣненіе щелочнаго плавленія къ конденсаціи 1,5- и 1,8-диаминоантрахиноновъ даетъ красящія вещества отъ сине-сѣраго до красно-вато-сѣраго цвѣта группы мелантрена⁸⁷⁾. И т. под.

Здѣсь интересно отмѣтить, что по одному изъ патентовъ фирмы L. Cassella конденсаціей р-нитрозофенола съ карбазоломъ получаются тѣла слѣдующаго вида:



если эти тѣла сплавлять съ сѣрой или съ сѣрнистыми щелочами, или обработать и тѣмъ и другимъ вмѣстѣ, то получаютъ красящія вещества, часть которыхъ растворяется въ сѣрнистомъ натріѣ, остатокъ же даетъ съ щелочнымъ гидросульфитомъ кубъ желтаго цвѣта; хлопокъ окрашивается изъ этого куба въ желтый цвѣтъ, переходящій отъ окисленія на воздухъ въ индигово-синій цвѣтъ. Эти красящія вещества выпущены въ продажу подъ названіями голубыхъ гидроновыхъ R и G. [C]. Способъ ихъ примѣненія очень простъ, проще, чѣмъ индиго, котораго они превосходятъ во многихъ свойствахъ прочности и этимъ самымъ являются ему во многихъ случаяхъ серьезными конкуррентами.

⁸⁶⁾ Diss. v. H. Vetter, Dresden, 1910.

⁸⁷⁾ DRP. 157685 [B].

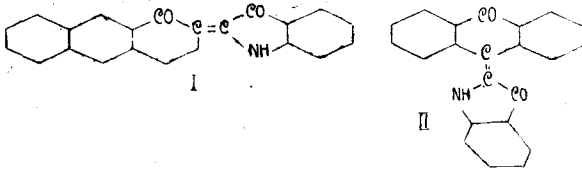
О т д ѣ л ь 6.

Индигоидо-антрахиноновая (смѣшанная) красящія вещества.

Группа кубовыхъ красящихъ веществъ смѣшаннаго индигоидо-антраценоваго (или—антрахиноноваго) типа еще не богата числомъ представителей. По Masega, можно привести слѣдующіе примѣры—

Антрацен-2-индол-2-индиго—(I), окрашивающій хлопокъ изъ оранжево-краснаго куба въ голубой цвѣтъ.

Антрацен-9-индол-индиго-лигнонъ-2—(II)



полученный дѣйствіемъ PCl_5 въ бензолномъ растворѣ на антранол-изатинъ; онъ даетъ оранжево-желтаго цвѣта кубъ, изъ котораго хлопокъ окрашивается въ красный цвѣтъ.

Общій обзоръ.

Въ предыдущемъ краткомъ обзорѣ мы коснулись всѣхъ главнѣйшихъ типовъ соединений антрахиноноваго ряда, являющихся нынѣ или прямо кубовыми красящими веществами, или же промежуточными и исходными продуктами для получения таковыхъ. Въ настоящемъ отрывкѣ этой главы сдѣлаемъ бѣглый обзоръ ихъ, отмѣтивъ все общее и существенно важное для каждой изъ группъ.

Хромофорныя свойства антрахиноновыхъ производныхъ помимо двухъ этиленныхъ связей (Kostanecki и Haller) обусловливаются прежде всего карбонильными группами; эти СО-группы обусловливаютъ свойство, непремѣнное для всѣхъ кубовыхъ красящихъ веществъ, переходить въ лейкосоединенія, т. е. давать при возстановленіи кубъ. Однако, для завершенія пигментнаго характера ихъ нужны еще и другія свойства. Изъ нихъ главнѣйшія—цвѣтность и средство къ неподготовленному хлопчато-бумажному (или иному) волокну. Мы очень часто находимъ среди разсматриваемыхъ соединений таковыя съ большою цвѣтностью, но безъ всякаго средства къ волокнамъ. Какъ при ализариновыхъ производныхъ только присутствіе одной или нѣсколькихъ гидроксильныхъ группъ въ опредѣленныхъ наиболѣе выгодныхъ положеніяхъ придаетъ оксипроизводнымъ антрахинона способность къ лакообразованію и, слѣдовательно, вмѣстѣ съ тѣмъ къ окрашиванію протравленныхъ волоконъ, или, какъ, съ другой стороны, лишь при наличности сульфогруппъ проявляется средство антрахиноновыхъ производныхъ къ животнымъ волокнамъ, такъ и

здѣсь, повидимому, въ молекулѣ соединенія должны происходить какія-либо опредѣленные измѣненія, чтобы красящее вещество могло фиксироваться непротравленнымъ растительнымъ волокномъ непосредственно изъ куба. Къ сожалѣнью, несмотря на уже обильно накопленный матеріалъ въ указанномъ направленіи еще не сдѣлано опредѣленныхъ заключеній. Само собою разумѣется, что не маловажную роль долженъ играть и тотъ факторъ, чтобы легко образующійся при возстановленіи лейкопродуктъ красящаго вещества также легко переходилъ бы и обратно въ первоначальную окрашенную форму на волокнѣ.

Въ большинствѣ случаевъ замѣчено (Staeble), что необходимы измѣненія молекулы въ смыслѣ возникновенія новыхъ болѣе или менѣе сложныхъ молекулярныхъ комплексовъ при удержаніи по меньшей мѣрѣ двухъ карбонильныхъ группъ. Однако это не правило, такъ какъ мы среди разсмотрѣнныхъ соединеній могли видѣть примѣры противорѣчащія этому. Простое замѣщеніе даже арильными остатками также недостаточно, даже если при этомъ въ качествѣ соединяющей группы служить имидная группа. Арил-амино-замѣщенные антрахинона



названные въ большей части патентовъ, несмотря на свою легкую возстановляемость въ лейко-соединенія, не являются кубовыми красящими веществами и служатъ въ большинствѣ случаевъ исходными матеріалами для сульфурованія и приготовленія кислотныхъ красящихъ веществъ для шерсти. Диантрахинонилы



также являются лишь промежуточными продуктами и нужно энергичное воздѣйствіе на нихъ, чтобы они съ перемѣной своей конституціи превратились въ кубовыя красящія вещества. Даже и диантрахинониламины

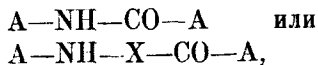


за однимъ исключеніемъ (DRP. 174699) тоже не кубовыя красящія вещества и лишь замѣщеніе дѣлаетъ ихъ пригодными для примѣненія въ качествѣ таковыхъ. Но уже соединенія изъ трехъ антрахиноновыхъ остатковъ, связанныхъ линейно въ цѣпь

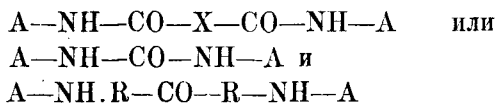


помощью двухъ NH-группъ, являются кубовыми красителями; здѣсь благоприятно вліяетъ введеніе новыхъ ауксохромныхъ группъ. Къ тому же въ разсматриваемомъ случаѣ имѣетъ еще значеніе связь антрахиноновыхъ ядеръ черезъ посредство имидной группы въ опредѣленныхъ положеніяхъ, т. е. α - или β -мѣстами.

Въ противоположность къ имидному типу соединеній—въ соединеніяхъ карб-имиднаго типа



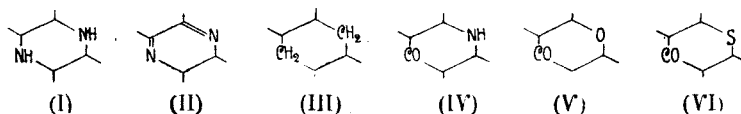
а также въ соединеніяхъ съ группировками



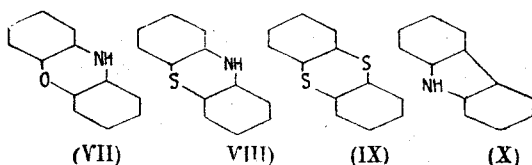
для возникновенія кубовыхъ красящихъ веществъ достаточно простой комбинаціи одного антрахинонаго ядра съ фенильнымъ остаткомъ. Имидная группа здѣсь можетъ быть замѣщена сѣрой, подобно тому какъ это имѣетъ мѣсто въ производныхъ индиго. Къ числу соединеній указанныхъ группировокъ относятся моно- и ди-бензоил-дериваты (цѣпи при одномъ ядрѣ), сукцинил-дериваты (два ядра на одной цѣпи), производныя мочевины и т. под. Во всѣхъ этихъ случаяхъ одинъ изъ антрахиноновыхъ остатковъ можетъ быть замѣщенъ какимъ-либо другимъ ядромъ. И вообще, здѣсь мы имѣемъ соединенія одного антрахинонаго ядра съ другимъ при посредствѣ цѣпей, содержащихъ имидную и карбонильную группы одинъ или нѣсколько разъ. Особенностью для соединеній разсматриваемой группы является то, что большая часть этихъ кислотныхъ дериватовъ (напр., дибензоильныя производныя) красятъ не только растительныя, но и животнаго происхожденія волокна.

Въ группѣ замкнутыхъ кольцевыхъ комплексовъ первенствующее мѣсто принадлежитъ типу индантрена, представляющему собой соединеніе характера антрахинона съ таковымъ азинового кольца (I и II).

Аналоги, не содержащіе азота, каковы, напр., антрафлавоны (III) не имѣютъ большого значенія. Если вмѣсто одной имидной группы вступаетъ въ кольцо карбонильная группа, то возникаютъ красящія вещества типа акридона (IV); аналогично образуются ксантоны и тиоксантоны антрахинонаго ряда (V и VI), если вторая имидная группа замѣняется кислородомъ или сѣрой.

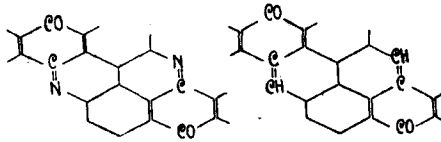


Стали извѣстны также соединенія производныя отъ оксазина (VII), тиодифениламина (VIII), тиантрена (IX) и карбазола (X).



Въ ряду флавантрена и парантрона мы находимъ по двѣ новообразованныя группы хиноидной структуры, кои замыкаются при посредствѣ углеродныхъ связей (отъ СО-группы) въ новое двойное кольцо, чѣмъ и

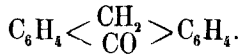
обусловливается сдѣпление двухъ антрахиноновыхъ ядеръ:



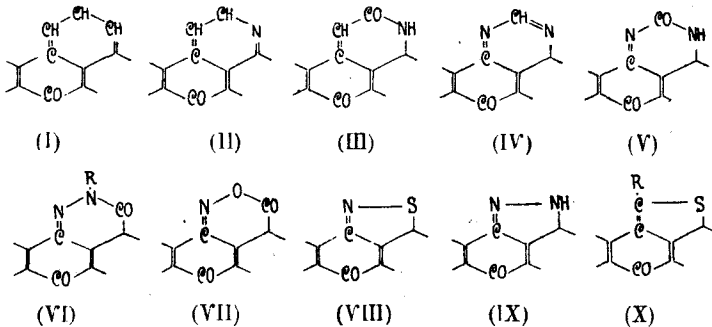
Если антрахинонъ разсматривать, какъ дикетонъ, то на приведенныя кольца можно смотрѣть, какъ на сложные кольца изъ этиленныхъ и карбонильныхъ группъ или, соотвѣт., кет-имидныхъ группъ.

Подобныя, но еще болѣе сложные соотношенія должны быть при виолантренахъ и сложныхъ производныхъ отъ бензо-нафтаантроновъ.

Далѣе цѣлую группу соединений можно разсматривать, какъ производныя антрона

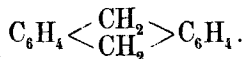


Сюда относятся бензантроны (I), пиридин-антроны (II), пиридонантроны (III), пиримидинантроны (IV), пиримидонантроны (V), пиридазонантроны (VI), оксазон-антроны (VII) и производныя антрахинона съ тиазоловымъ (VIII), пиразоловымъ (IX) и тиофеновымъ (X) кольцами:



Въ этотъ рядъ къ бензантронамъ примыкають бензантронхинолины и бензонафтаантроны.

Двусторонніе продукты конденсаціи, напр., дипиримидины или антрадипиридоны и т. под. являются уже какъ бы производными отъ гидроантрацена



Соединеній собственно хинон-имиднаго или хинон-оксимнаго характера ни патенты, ни литература не называютъ.

Въ то время какъ соединенія типа индантрена и флавантрена, сохранившія четыре или двѣ карбонильныхъ группы въ молекулѣ, обнаруживаютъ въ большинствѣ случаевъ кубовыя свойства, во всѣхъ только-

что отщепенныхъ соединеніяхъ, начиная съ бензантрона, наблюдается противоположное, но всёѣмъ имъ общее свойство: вновь приращенное кольцо антрахиноновому ядру по указанному типу, т. е. съ участіемъ одной изъ СО-группъ ядра, не только не обуславливаетъ, но, наоборотъ, ослабляетъ присущіе самому антрахинону свойства болѣе или менѣе легко переходить подъ вліяніемъ возстановленія въ кубовый растворъ. Многіе изъ указанныхъ соединеній, даже сохранившихъ одну карбонильную группу въ своей конфигураціи, не поддаются совершенно возстановленію не только отъ гидросульфата въ щелочномъ растворѣ, но даже и послѣ прибавленія цинковой пыли. Такимъ образомъ вышеуказанные продукты не являются кубовыми красящими веществами, а лишь промежуточными продуктами или исходными матеріалами для полученія какъ кубовыхъ, такъ при сульфированіи и кислотныхъ для шерсти красящихъ веществъ. Здѣсь интересно отмѣтить, что даже вторая группа-СО, появившаяся въ нарощенномъ кольцѣ вмѣсто исчезнувшей антрахиноновой (пиридоны, пиридазоны и др.), не способствуетъ переходу комплекса въ лейко-соединеніе. Эти соединенія даютъ очень цѣнные красящія вещества при соединеніи съ типомъ имида и главнымъ образомъ оттого, что вмѣсто исчезнувшихъ при конденсаціи вводятся новыя легко возстановляемыя карбонильныя группы. Приращенное кольцо тогда, очевидно, уже играетъ роль хромофора. Среди красящихъ веществъ этого ряда первенствующее мѣсто занимаютъ аналоги краснаго алголеваго [Ву], найденнаго Thomaschewski'мъ.

Кубовыя красящія вещества неизвѣстной конституціи должны, по видимому, по тѣмъ или инымъ характеристичнымъ группамъ относиться къ одному изъ выше разсмотрѣнныхъ типовъ соединеній. А современное развитіе химіи антрахиноновыхъ соединеній даетъ право выдающемуся знатоку ихъ и самому крупному практическому химику современной нѣмецкой красочной промышленности R. Bohn'у говорить, что разъясненіе ихъ конституціи не болѣе, какъ вопросъ времени.

Уже и при бѣгломъ взглядѣ на всё типы представленныхъ здѣсь соединеній, являющихся кубовыми красящими веществами, бросается въ глаза то обстоятельство, что мы здѣсь не всегда имѣемъ на лицо тѣ характерныя группы, которыя должны быть въ красящихъ соединеніяхъ по представленіямъ, основаннымъ на теоріи Witt'a. Хромофорную группировку, конечно, такъ или иначе всегда можно выдѣлить—это будетъ или ядро самого антрахинона или соотвѣтствующій комплексъ, находящійся съ нимъ въ связи (бензантроны, антрапиридоны и пр.); что же касается ауксохромныхъ группъ, то роль таковыхъ можно видѣть въ группахъ, содержащихъ N или S. По аналогіи съ индиго и тіо-индиго, по видимому, нужно думать, что —NH— или —S— играютъ роль сильныхъ ауксохромовъ лишь въ кольцеобразныхъ группировкахъ и въ р-положеніи къ карбонильной группѣ (антрахинон-акридоны, антрахинон-тіоксан-

тоны и др.); ауксохромное вліаніе ихъ въ открытыхъ цѣпяхъ слабѣе выражено и усиливается съ ихъ накопленіемъ (три-антрахинон-диимиды) и пр. Но кромѣ всего этого въ бензантронахъ, антрахинон-ксантонахъ, пирантронахъ, антрафлавонахъ мы имѣемъ соединенія, совершенно не содержащія ни N, ни S, а все же являющіяся цѣнными кубовыми красящими веществами.

Схема классификаціи.

Въ заключеніе будетъ интересно привести ту общую схему классификаціи, которую даетъ Staeble⁸⁸⁾ для извѣстныхъ типовъ кубовыхъ красящихъ веществъ антрахинонового ряда и соответствующихъ продуктовъ.

I.

Производныя антрахинона, замѣщенные въ боковомъ кольцѣ.

Признакъ: обѣ СО-группы каждаго антрахинонового ядра сохраняются.

А.—Замѣщеніе открытой цѣпью:

1. Типъ имидной цѣпи (диантрахинонил-амины, циклантрены).
2. Типъ смѣшанной имидо-кетонной цѣпи (кислотнаго характера дериваты, производныя мочевины и т. д.).

Сюда же относятся типы кислородной цѣпи (оксиды и диоксиды), углеродной цѣпи (нѣкоторые промежуточные продукты) и сѣрной цѣпи (сульфиды и дисульфиды),

В.—Замѣщеніе посредствомъ двухъ группъ, стоящихъ въ о-положеніи другъ къ другу и замыкающихъ новое кольцо:

1. Типъ углероднаго кольца (аурантренъ).
2. Типъ азиноваго кольца (индантренъ и др.)
3. Типъ кетоннаго кольца (антрахинон-акридоны, —ксантоны, —тіоксантоны).

Сюда же относятся и случаи замѣны имидной группы азиновой группировки сѣрой или кислородомъ (оксазины, производныя тіо-дифениламина, антрахинон-тіантрены). При исчезновеніи одной NH-группы получается типъ антрахинон-карбазола.

II.

Производныя антрона, замѣщенные при метиленовомъ углеродѣ посредствомъ срединнаго кольца.

Признакъ: въ каждомъ А-ядрѣ maximum по одной СО-группѣ.

⁸⁸⁾ Ch. Ztg. 1910. Прим. Эта классификація мною нѣсколько видоизмѣнена согласно новымъ литературнымъ даннымъ.

А.—Комплексы изъ антрона съ хиноидно-прирожденнымъ боковымъ кольцомъ (въ γ -положеніи):

1. Типъ хинон-имидный (пиримидины, пиримидоны, оксазоны, пиридазоны, производныя съ тиазоловымъ и пиразоловымъ кольцами).

2. Типъ хинон-углеродный (бензантроны и аналоги, антра-пиридины, антра-пиридоны, производныя съ тиофеновымъ кольцомъ).

Всѣ эти соединенія—только промежуточные продукты. Въ производныхъ съ антрахиноновыми ядрами ($-\text{NH}-\text{A}$) появляются новыя CO -группы.

В.—Производныя антрона,—большею частію двойники съ различными связями:

1. Типъ $\alpha\alpha'$ -связей и въ то же время хиноидныхъ связей (диантроны, гелиантроны).

2. Типъ связей съ двойными С- и N-звеньями (пирантроны, флавантронъ).

Въ этихъ соединеніяхъ, являющихся уже красящими веществами, содержатся по меньшей мѣрѣ по двѣ CO -группы на молекулу (по одной на каждое ядро антрона).

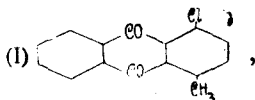
ЧАСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ.

ГЛАВА III.

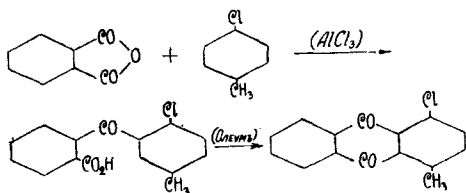
Краткий обзор темы и результатов исследования.

I.

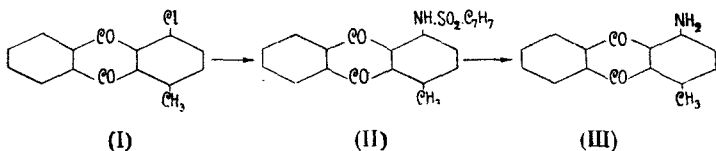
По поручению проф. Dr. F. Ullmann'a я произвел ряд конденсаций антрахиноновых производных, исходя из 1,хлор-4, метил-антрахинона (I)



полученного мною в количестве около 140 грамм по реакции Friedel'a и Crafts'a согласно следующему уравнению:



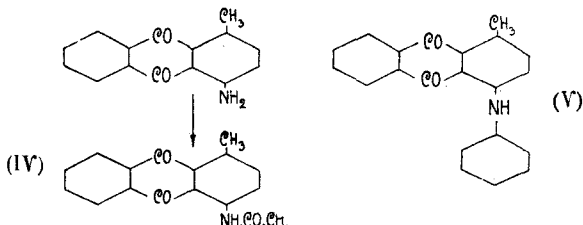
Далее по реакции Ullmann'a атом хлора был обменен на остаток толуол-сульф-амида, который легко при обмыливаніи съ конц. H_2SO_4 дает 1-амино-4-метил-антрахинонъ (III):



Толуол-сульф-амино-метил-антрахинонъ (II) даетъ съ натріевымъ гидросульфитомъ краснаго цвѣта кубъ, окраска же по хлопчато-бумажному волокну чрезвычайно слабого желтаго цвѣта. У кубоваго раствора амино-метил-антрахинона (III)—(тоже краснаго цвѣта) средство къ хлоп-

чато-бумажному волокну также весьма мало: выкраски слабого розовато-желтого цвета.

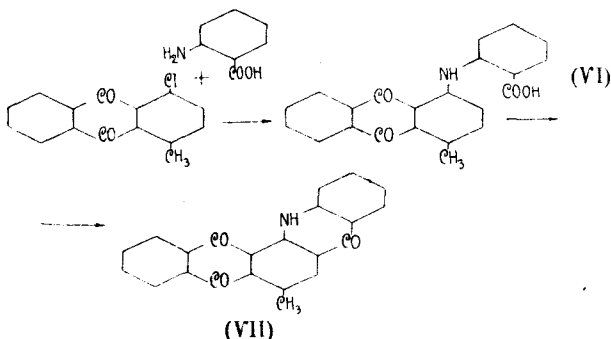
Амино-метил-антрахинонь (III) былъ далье подвергнутъ усложненію, а именно—на счетъ $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -группы (ацетилированиемъ амино-метил-антрахинона) съ одной стороны (IV) и бензольнымъ ядромъ (конденсацией хлор-метил-антрахинона съ анилиномъ) съ другой (V):



Ацетил-амино-дериватъ (IV) даетъ съ чрезвычайной легкостью кубъ цвѣта бордо и на хлопокъ идетъ достаточно хорошо съ чистымъ желтымъ цвѣтомъ, но выкраски не сильны.

4-Анилидо-1-метил-антрахинонь (V), будучи самъ интенсивно окрашеннымъ въ темно-красный цвѣтъ съ фіолетовымъ отливомъ, даетъ отъ гидросульфита слабый кубовый растворъ цвѣта крѣпкаго чая, отъ цинковой пыди переходитъ въ растворъ съ цвѣтомъ желтоватаго бордо, выкраска же по хл.-бум. волокну слабо-розоватаго цвѣта, что указываетъ на малое средство лейкосоединенія къ волокну.

Конденсация хлор-метил-антрахинона съ антрахиловою кислотой въ антрахинон-анилидо-карбовую кислоту (VI) и замыканіе новаго кольца помощью водуднимающихъ средствъ приводитъ къ метил-антрахинон-акридону (VII):



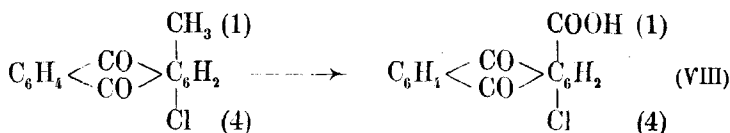
Въ то время какъ промежуточная антрахинон-анилидо-карбовая кислота (VI), давая легко уже на холоду съ натріевымъ гидросульфитомъ кубовый растворъ желтовато-краснаго цвѣта, не обнаруживаетъ достаточнаго средства къ хл.-бум. волокну, антрахинон-метил-акридонъ (VII) даетъ кубъ фіолетоваго цвѣта съ громаднымъ средствомъ къ во-

локну: выкраска приятнаго интенсивно-краснаго цвѣта. Вмѣстѣ съ тѣмъ обнаружено, что метильная группа вліяетъ на характеръ окраски въ фіолетовую сторону въ сравненіи съ простымъ антрахинон-акридономъ.

Такимъ образомъ въ приведенномъ рядѣ конденсацій (работа I), помимо выработки условий реакцій для наилучшихъ выходовъ и пр., имѣлось въ виду сопоставить вліяніе CH_3 -группы, находящейся въ 4-положеніи по отношенію къ NH_2 -группѣ или ея замѣщеннымъ (ацетил-амино-и анилидо-, т. е. арил-амино-замѣщеннымъ) вплоть до усложненія молекулы замыканіемъ новаго кольца.

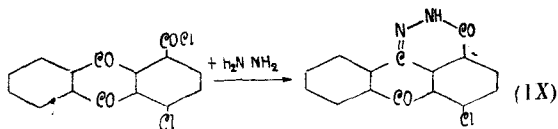
II.

Далѣе, по предложенію проф. Ullmann'a, я предпринялъ построеніе пиридообразныхъ кубовыхъ красящихъ веществъ, исходя изъ 4-хлорантрахинон- α -карбоновой кислоты (VIII), полученной мною изъ хлорметил-антрахинона окисленіемъ CH_3 -группы помощью олеума:



При наилучшихъ условіяхъ для теченія этой реакціи, выработанныхъ мною на многочисленныхъ опытахъ, хлорантрахинон- α -карбоновая кислота получается въ весьма чистомъ видѣ и съ выходомъ до 70% отъ теоріи. До этого времени она не была еще описана и лишь нѣкоторое время спустя полученіе ея было описано O. Fischer'омъ⁸⁹⁾.

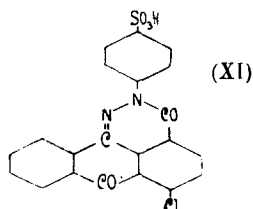
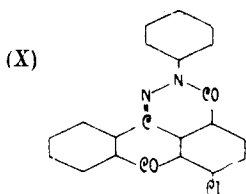
Эта карбоновая кислота антрахинона очень пригодна для построенія новыхъ кольцеобразныхъ комплексовъ. Такъ, напр., хлоридъ ея съ гидразиномъ даетъ при соответствующихъ условіяхъ очень легко пиридазон-4-хлорантронъ (IX):



Съ фенил-гидразиномъ аналогичная реакція протекаетъ еще легче: хлорантрахинон-карбоновая кислота, безъ перевода ея въ хлоридъ, въ разбавленномъ уксусно-кисломъ растворѣ и въ присутствіи уксусно-кислаго кали, конденсируется съ фенил-гидразиномъ при двухчасовомъ нагреваніи въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ фенил-пиридазон-4-хлорантронъ (X); этотъ послѣдній легко сульфuriруется дымящейся сѣр-

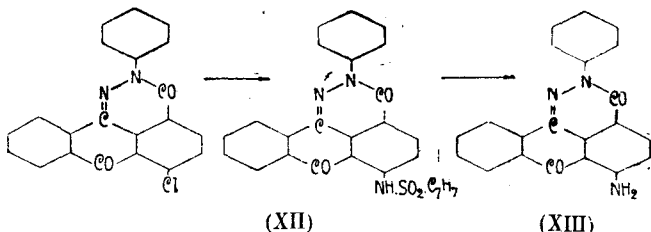
⁸⁹⁾ J. prakt. Ch. 1911 № 5.

ной кислотой по всей вѣроятности въ р-мѣстѣ фенильнаго остатка, какъ это было доказано на аналогичномъ соединеніи van der Schalk'омъ. Такой сульфопродуктъ окрашиваетъ непосредственно шерсть въ слабый тѣлесно-желтый цвѣтъ; это послѣднее обстоятельство указываетъ несомнѣнно на то, что одной SO_2H -группы въ столь сложной молекулѣ (XI) недостаточно для технически-цѣннаго кислотнаго для шерсти красящаго вещества:



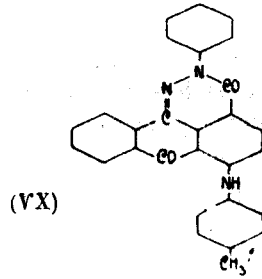
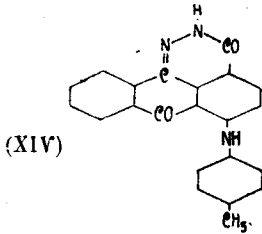
Интересно отмѣтить, что въ то время какъ первый изъ этихъ продуктовъ конденсаціи хлорантрахинон- α -карбоновой кислоты—пиридазон-хлорантронъ (IX) съ натріевымъ гидросульфитомъ даетъ сытый коричневаго цвѣта кубъ и слабо-желтаго цвѣта выкраску по хл.-бум. волокну,—второй—фенил-пиридазон-хлорантронъ (X) не переходитъ въ кубъ даже послѣ прибавленія цинковой пыли. Отсюда слѣдуетъ, что утяжеленіе молекулы за счетъ радикаловъ, не содержащихъ въ себѣ карбонильныхъ группъ, понижаетъ кубовыя свойства этихъ соединений.

Для фенил-пиридазон-хлорантрона была изучена также реакція замѣщенія хлорнаго атома на NH_2 -группу помощью толуол-сульфамида:

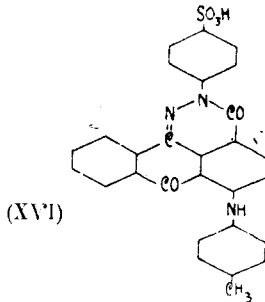


Полученный 4-амино-фенил-пиридазон-антронъ (XIII) не даетъ кубоваго раствора съ натріевымъ гидросульфитомъ и едва замѣтное окрашиваніе жидкости въ фіолетовый цвѣтъ появляется лишь послѣ воздѣйствія цинковой пыли. Выкраски на волокнѣ однако за отсутствіемъ средства никакой получить не удастся. Такимъ образомъ вліяніе амидной группы здѣсь совершенно ничтожно.

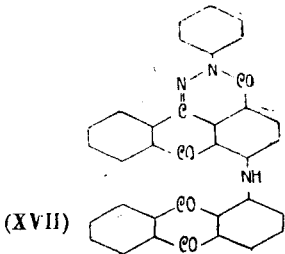
Интересно далѣе отмѣтить, что при переходѣ къ имидному типу и при усложненіи молекулы рассматриваемыхъ пиридазон-антронновъ (IX и X) помощью конденсаціи ихъ съ *p*-толуидиномъ на счетъ хлорнаго атома—получаются толуидо-пиридазон-антронъ (XIV) и толуидо-фенил-пиридазон-антронъ (XV)



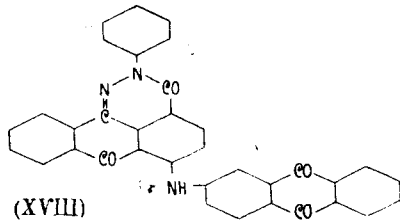
не обладающие совершенно свойством переходить въ кубъ даже послѣ энергичнаго возстановленія цинковой пылью съ натріевымъ гидросульфитомъ. Такимъ образомъ высказанное выше заключеніе относительно замѣщенія арилами, не содержащими CO-группъ, справедливо и здѣсь — для замѣщенія арил-амиднаго. Что касается продукта сульфирования толуидо-фенил-пиридазон-антрона помощью дым. H_2SO_4 , то здѣсь, наоборотъ, появляется усиленіе красящихъ свойствъ: оранжеваго цвѣта выкраски по шерсти достаточно интенсивны. Вѣроятная конституція сульфопро-дукта будетъ по аналогіи такова:



Въ разсмотрѣнныхъ примѣрахъ ни замѣна хлорнаго атома на амидную группу, ни усложненіе молекулы не повело къ благоприятнымъ результатамъ въ смыслѣ полученія легко возстановляющагося продукта. Тогда была предпринята конденсація фенил-пиридазон-хлорантрона съ α - и β -амидо-антрахинонами, т. е. совершенно подобно тому, какъ при полученіи краснаго алголеваго изъ пиридон-антрона; полученные высокомолекулярныя соединенія съ т. пл. свыше 400°



(α -Антрахинонид-4-амино-фенилпиридазон-антронъ).



(β -Антрахинонид-4-амино-фенилпиридазон-антронъ).

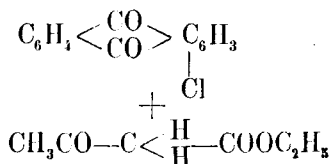
подтверждаютъ подмѣненное ранѣе наблюдение, что α - α -соединенія не обладаютъ свойствами кубовыхъ красящихъ веществъ, въ то время какъ α - β -соединенія являются пригодными. И дѣйствительно, первое изъ этихъ (XVII, $\alpha\alpha$ -) не даетъ куба съ натрiевымъ гидросульфитомъ, а лишь съ цинковой пылью, но и то растворъ весьма слабъ, а выкраска по хлопку слабого тѣлеснаго цвѣта; второе (XVIII, $\alpha\beta$ -) даетъ уже кубъ съ однимъ гидросульфитомъ, особенно интенсивный вишнево-краснаго цвѣта кубъ получается отъ прибавленія цинковой пыли; выкраска по хл.-бум. волокну свѣтло-коричневаго цвѣта.

Очень возможно, что аналогичное α - β -соединеніе отъ простаго пиридазон-антрона (т. е. безъ фенильнаго привѣска къ пиридазоновому кольцу) будетъ обладать большею цвѣтностью, такъ какъ оно ближе будетъ стоять къ красному алголевому [Бу], но во всякомъ случаѣ уже видно, что пиридазон-антронъ, какъ хромофоръ, стоитъ ниже пиридон-антрона.

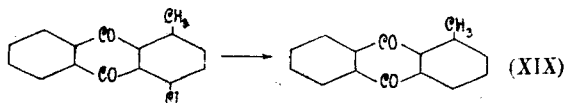
Въ этомъ рядѣ конденсацій состояла моя вторая работа.

III.

По личному сообщенію проф. Ullmann'a, при постановкѣ опыта конденсаціи α -хлор-антрахинона съ ацетоуксуснымъ эфиромъ



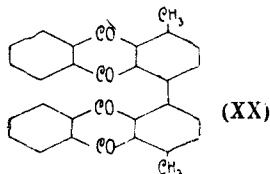
въ нитробензольномъ растворѣ въ присутствіи уксуснокислаго кали и уксуснокислой мѣди наблюдалось лишь элиминированіе хлорнаго атома и, слѣдовательно, образованіе антрахинона. Мнѣ было предложено поэтому прослѣдить ту же реакцію на хлор-метилантрахинонѣ. Многочисленные опыты, поставленные мною, выяснили, что, дѣйствительно, конденсація съ ацетоуксуснымъ эфиромъ не идетъ въ желаемомъ направленіи и всегда, даже если ацетоуксусный эфиръ брался въ количествахъ меньшихъ, чѣмъ слѣдовало по расчету, хлорный атомъ элиминируется. Такимъ образомъ, былъ полученъ неизвѣстный въ то время α -метил-антрахинонъ (XIX), описанный однако вскорѣ вслѣдъ за тѣмъ О. Fischer'омъ⁹⁰⁾:



⁹⁰⁾ J. prakt. Ch. 1911. № 5.

Реакція идетъ очень гладко и даетъ выходъ приблизительно въ 80%. Кроме того, оказалось, что даже и вообще эта реакція идетъ безъ ацетоуксуснаго эфира, лишь въ присутствіи уксуснокислаго кали и катализатора, каковымъ является уксуснокислая мѣдь въ малыхъ количествахъ; въ этомъ случаѣ выходъ α -метил-антрахинона нѣсколько ниже и продуктъ нѣсколько темнѣе. При замѣнѣ уксуснокислаго кали уксуснокислымъ натромъ реакція не удается; съ одною уксуснокислою мѣдью результатъ опыта очень не ясенъ, — повидимому, реакція идетъ лишь отчасти и въ концѣ опыта получается смѣсь съ исходнымъ продуктомъ и къ тому же въ очень непостоянныхъ отношеніяхъ.

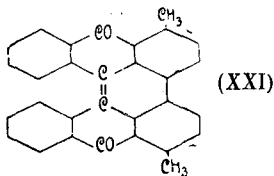
α -Метилантрахинонъ мы предполагали примѣнить далѣе для конденсацій стилбен-антрахиноновыхъ производныхъ, но случайно работа пошла по иному пути. Во всѣхъ предыдущихъ случаяхъ при перекристаллизовываніи сырого α -метилантрахинонона изъ смѣси уксусной кислоты ($\frac{2}{3}$) и спирта ($\frac{1}{3}$) оставалось на фильтрѣ много нерастворимаго порошка темнозеленаго цвѣта. Этотъ порошокъ, перекристаллизованный изъ нитробензола, былъ анализированъ и изслѣдованъ, — и отказался диметил-диантрахиониломъ (XX):



Послѣ этого открытія было чрезвычайно интересно выработать способъ полученія этого продукта не въ качествѣ побочнаго, а главнаго — съ болѣе или менѣе хорошими выходами. Нужно кстати сказать, что въ послѣднее время школа проф. Scholl'a была въ погонѣ за этимъ соединеніемъ, но полученіе его не удалось⁹¹⁾. А именно, по идеѣ Scholl'a и Seer'a, нужно было ввести въ р-дитолилъ съ помощью реакціи Friedel—Crafts'a два остатка фталевой кислоты и затѣмъ р-дитолил-дифталоилоловую кислоту конденсировать въ 4,4'-диметил-1,1'-диантрахиониль и далѣе соотвѣтственно въ диметил-геліантронъ. Реакція однако шла лишь до присоединенія одной частицы фталевой кислоты.

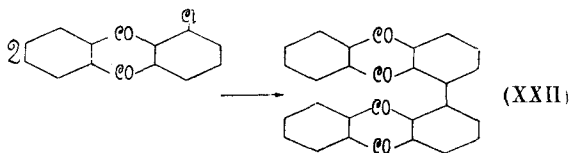
Выработанный мною способъ конденсаціи двухъ молекулъ хлорметилантрахинона съ мѣднымъ порошкомъ въ концентрированномъ нитробензолномъ растворѣ далъ выходъ въ 60—70% диметил-диантрахионила (XX). Онъ кристаллизуется въ красивыхъ зеленаго цвѣта шестигольныхъ (ромбической системы) листочкахъ. По реакціи Scholl'a и Mansfeld'a онъ даетъ съ мѣднымъ порошкомъ и конц. H_2SO_4 соотвѣтственно 4,4'-диметил-геліантронъ (XXI):

⁹¹⁾ Diss. v. Chr. Seer, Karlsruhe. 1908.



Послѣдній является по всѣмъ признакамъ очень цѣннымъ красящимъ веществомъ, давая съ гидросульфитомъ въ щелочной средѣ красивый зеленого цвѣта кубъ. Это лейкосоединение абсорбируется хл.-бум. волокномъ очень сильно съ зеленымъ же цвѣтомъ, но при промывкахъ и окисленіи на воздухѣ выкраска медленно переходитъ въ пріятный полный золотисто-желтый цвѣтъ. Вліяніе метильныхъ группъ въ диметил-геліантронѣ является въ смыслѣ цвѣтности отрицательнымъ, такъ какъ его выкраски замѣтно свѣтлѣе, чѣмъ таковыя отъ простого геліантрона. Какъ мы уже выше отмѣчали, здѣсь наблюдается полная аналогія въ указанномъ отношеніи съ пирантрономъ и диметил-(4,4')-пирантропомъ.

Въ виду такого успѣха въ конденсаціи диметил-диантрахинонила съ выходомъ до 70% мы поставили опыты для полученія α -диантрахинонила (XXII) изъ α -хлорантрахинона



α -Диантрахинониль былъ, какъ уже сказано, полученъ Scholl'емъ и Mansfeld'омъ очень сложнымъ путемъ и изъ технически малодоступнаго по дороговизнѣ α -іодантрахинона; а именно, α -амидоантрахинонъ діазотированіемъ и разложеніемъ діазосоединенія іодистымъ калиемъ переводился въ α -іодантрахинонъ, который уже далѣе по реакціи проф. Ullmann'a ⁹²⁾ при нагрѣваніи съ мѣднымъ порошкомъ даетъ α -диантрахинониль, и по видимому, съ малыми выходами относительно перваго исходнаго продукта. Технически α -диантрахинониль получается по иному способу, предложенному также Scholl'емъ. А именно, хорошо высушенный сульфатъ діазонія соотвѣтствующаго антрахинона нагрѣвается съ уксуснымъ ангидридомъ и мѣднымъ порошкомъ; при самонагрѣваніи и отдѣленіи газообразнаго азота реакція идетъ сама по себѣ и получается почти совершенно чистый диантрахинониль ⁹³⁾. Этотъ способъ однако имѣетъ тотъ недостатокъ, что до 50% антрахинона остается внѣ реакціи.

Поставленные мною опыты дали диантрахинониль съ выходомъ въ

⁹²⁾ Ann. 332, 38.

⁹³⁾ DRP. 184495 [B].

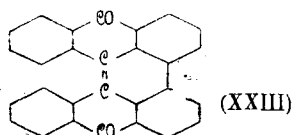
70% при конденсаціи въ нитробензольномъ растворѣ и въ совершенно чистомъ кристаллическомъ, годномъ для анализа, состояніи. Здѣсь весьма интересно отмѣтить, что обратно получаемый изъ маточнаго раствора исходный матеріалъ оказывается уже простымъ антрахинономъ, а не α -хлор-антрахинономъ, какъ слѣдовало бы ожидать. Слѣдовательно, во время изучаемой конденсаціи происходитъ отчасти и простое элиминированіе хлорнаго атома, что, вѣроятно, имѣетъ мѣсто и при другихъ здѣсь разсматриваемыхъ конденсаціяхъ.

Опытъ плавленія α -хлорантрахинона съ мѣдной бронзой далъ выходъ въ 82% диантрахинонила. Это обстоятельство казалось неожиданнымъ, такъ какъ можно было думать, что хлорный атомъ не такъ легко реагируетъ, какъ іодный: иначе для чего же понадобилось Scholl'у готовить α -іодантрахинонъ, когда всегда есть подъ руками сравнительно недорогой α -хлорантрахинонъ, получаемый на фабрикахъ въ большихъ количествахъ.

И наконецъ, опытъ конденсаціи въ нафталиновомъ растворѣ даетъ идеально чистый кристаллическій продуктъ, но съ относительно малыми выходами—въ 20—25% отъ теоріи.

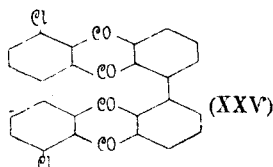
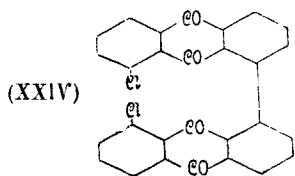
Наилучшимъ изъ этихъ способовъ для техники нужно все же, повидимому, считать способъ нитробензольный, такъ какъ способъ мѣднаго плавленія хотя и даетъ наибольшій выходъ, но продуктъ нѣсколько менѣе чистъ и къ тому же расходъ на мѣдный порошокъ повышается въ $1\frac{1}{2}$ раза.

Полученіе гелиантрона (XXIII) изъ α -диантрахинонила было также мною продѣлано согласно указаніямъ Scholl'a и Mansfeld'a:



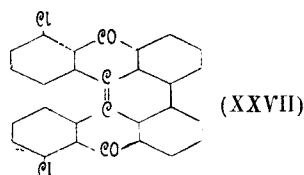
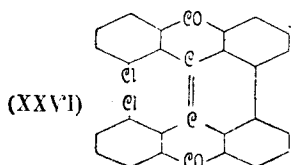
Хотя всѣ данныя, кромѣ точки плавленія для диантрахинонила, указываемыя для этихъ соединений, совпадаютъ, но очевидно, что у меня въ рукахъ были болѣе чистые продукты. Т. пл. для α -диантрахинонила, по Mansfeld'у, около 350°, по моимъ опредѣленіямъ—440°.

Далѣе мною были поставлены опыты конденсаціи диантрахинониловъ изъ 1,8-дихлор-антрахинона и 1,5-дихлор-антрахинона съ мѣднымъ порошокомъ въ концентрированномъ нитробензольномъ растворѣ:

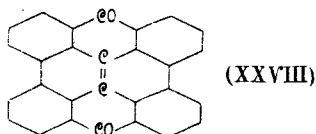


Но получающіеся продукты, повидимому, далеко не однородны. По аналогіи съ вышеотмѣченнымъ фактомъ элиминированія хлора, можно полагать, что и здѣсь мы имѣемъ смѣсь по крайней мѣрѣ изъ того или другого дихлор-диантрахинонила съ простымъ диантрахинониломъ и другими продуктами, не исключая и простого антрахинона. Происходить ли также въ продуктѣ изъ 1,8-дихлор-антрахинона (XXIV) второе замыканіе связи вмѣсто указанныхъ 8 и 8' хлорныхъ атомовъ,—доказать трудно,—но во всякомъ случаѣ продуктъ обнаруживаетъ по реакціи Бейльштейна значительное количество хлора. Анализъ сырого 8,8'-дихлор-1,1'-диантрахинонила на хлоръ далъ болѣе, чѣмъ на половину, низкую цифру содержанія хлора: вмѣсто 14,7% по теоріи—всего лишь 6,41%; это обстоятельство несомнѣнно должно указывать на неоднородность сырого продукта, о чемъ мы только что и говорили. Ко всему этому нужно добавить, что оба послѣднія соединенія трудно растворяются даже въ нитробензолѣ и пиридинѣ и совершенно не выкристаллизовываются, что препятствуетъ раздѣленію ихъ отъ гомологовъ и не даетъ возможности имѣть ихъ въ чистомъ видѣ для анализа.

Геліантроновый деревачъ изъ 8,8'-дихлор-диантрахинонила даетъ хорошій кубъ, выкраска же не отличается отъ таковой для флавантрена, развѣ лишь нѣсколько мутнѣе. Наоборотъ, геліантронъ изъ 5,5'-дихлор-диантрахинонила хотя и даетъ желтовато-зеленый кубовый растворъ, но травянисто-зеленая выкраска по хлопку пріобрѣтаетъ на воздухѣ непріятный грязно-желтый цвѣтъ. Такимъ образомъ, хлоръ въ этихъ соединеніяхъ, повидимому, не оказываетъ столь цѣннаго вліянія на цвѣтъ, какъ въ другихъ случаяхъ. Геліантроновымъ дериватамъ указанныхъ 8,8'-и 5,5'-дихлор-диантрахинониловъ слѣдуетъ приписать такое строеніе:



Реакція замыканія новаго кольца въ 8,8'-дихлор-геліантронѣ (XXVI) съ помощью мѣднаго порошка въ нитробензольномъ растворѣ въ смыслѣ формулы (XXVIII)



не увѣчалась видимымъ успѣхомъ. Послѣднее соединеніе пытались другимъ путемъ получить Scholl и Mansfeld, но также безрезультатно.

Въ этихъ изслѣдованіяхъ состояла моя третья работа.

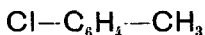
Часть экспериментальная.



ГЛАВА IV.

Полученіе исходныхъ матеріаловъ. 1,4-Хлор-метил-антрахинонъ. 1,4-Хлор-антрахинон-карбоновая кислота.

1) p-Хлор-толуоль.



Мол. вѣсъ 126,5

Т. кип. 260,5° при 761 мм.

p-Хлор-толуоль былъ полученъ мною изъ p-толуидина по реакціи Sandmeyer'a, нѣсколько видоизмѣненной Н. Erdmann'омъ⁹⁴⁾.

Способы замѣщенія амидной группы на галоидъ были извѣстны и до Sandmeyer'a, но они были возможны только въ немногихъ случаяхъ; такъ, напримѣръ, достаточно гладко идетъ полученіе іод-бензола изъ діазосоединенія анилина, къ которому прибавляется подогрѣтый растворъ іодистаго калия, но введеніе хлора такимъ путемъ въ молекулу ароматическаго углеводорода протекаетъ не благопріятно. Хлор-бензолъ былъ полученъ Sandmeyer'омъ при вліяніи ацетиленовой мѣди на хлористый діазобензолъ⁹⁵⁾, причемъ было выяснено, что образующаяся при этой реакціи однохлористая мѣдь способствуетъ образованію хлор-бензола. Это обстоятельство дало поводъ видоизмѣнить способъ полученія въ томъ смыслѣ, что въ реакцію для разложенія діазосоединенія брался прямо 10%-ный растворъ однохлористой мѣди (Cu_2Cl_2) въ соляной кислотѣ; растворъ діазосоединенія медленно приливался къ подогрѣтому почти до кипѣнія солянокислому раствору однохлористой мѣди; образующійся при этомъ желтый осадокъ тотчасъ же разлагался съ выдѣленіемъ газообразнаго азота и маслообразнаго продукта. Эта реакція давала для даннаго случая выходъ въ 70% отъ теоріи, а также и въ другихъ случаяхъ сопровождалась одинаково хорошими выходами.

Gattermann⁹⁶⁾ далъ новый способъ полученія галоидныхъ углеводородовъ при низкой температурѣ и съ еще лучшими выходами. Онъ установилъ, что тонко измельченная мѣдь производитъ такое же вліяніе, какъ закись мѣди и ея соли.

Вмѣсто легко окисляющагося мѣднаго порошка F. Ullmann⁹⁷⁾ предложилъ примѣнять продажную мѣдную бронзу, представляющую собою также очень тонко измельченную чистую мѣдь; это видоизмѣненіе даетъ также удовлетворительные выходы.

⁹⁴⁾ Ann. 272, 145.

⁹⁵⁾ В. 17, 1633.

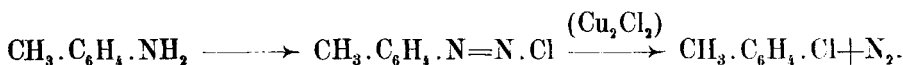
⁹⁶⁾ В. 32. 1136. DRP. 95830.

⁹⁷⁾ В. 29. 1878. А. 332, 38.

Уже Sandmeyer сдѣлалъ наблюденіе, что при сливаніи раствора діазосоединенія съ однохлористой мѣдью образуется промежуточный продуктъ, тотчасъ же разлагающійся, что привело G. Tobias'a ⁹⁸⁾ къ предположенію, что только незначительныя количества однохлористой мѣди нужны для проведенія реакціи Sandmeyer'a.

Подробно реакція была изучена бр. Н. и Е. Erdmann, показавшими, что при благопріятно выбранныхъ условіяхъ опыта выходы могутъ быть значительно повышены, причемъ было указано, что выходъ р-хлор-толуола составляетъ 81%.

Реакція въ общемъ видѣ протекаетъ по слѣдующей схемѣ:



На самомъ же дѣлѣ эта реакція болѣе сложна и механизмъ ея разъясненъ Hantsch'емъ и Blagden'омъ ⁹⁹⁾ такого рода схемой:



Наконецъ, нужно упомянуть, что рассматриваемая реакція Sandmeyer'a была изучена съ количественной стороны G. Heller'омъ ¹⁰⁰⁾, предложившимъ наилучшіе методы полученія для нѣкоторыхъ галоидныхъ ароматическихъ углеводовъ съ теоретическими выходами.

Многу р-хлор-толуолъ былъ полученъ слѣдующимъ образомъ. 54 г р-толуидина (1 мол.) растворялись въ 130 см.³ 33%-ной HCl при нагрѣваніи на водяной банѣ въ стаканѣ. Горячій растворъ выливался на ледъ (500 г.) въ толстостѣнный стаканъ, причемъ солянокислый р-толуидинъ выпадалъ отъ непрерывнаго перемѣшиванія льда въ очень мелкомъ кристаллическомъ состояніи (полученіе возможно мелкаго осадка важно для благопріятнаго теченія реакціи діазотированія).

Реакція діазотированія велась тотчасъ же въ томъ же стаканѣ при температурѣ 0—5° С. Растворъ 35,5 г. нитрита въ 80 см.³ воды вводился медленно черезъ воронку на дно сосуда при постоянномъ помѣшиваніи. Если температура жидкости остается при 0° и реакція идетъ правильно, то пары азотистой кислоты не развиваются и іодо-крахмаль-ная бумажка показываетъ слабое посинѣніе.

Растворъ солянокислаго діазосоединенія, получавшійся въ указанныхъ условіяхъ совершенно прозрачнымъ, выливался далѣе въ 1½-литровую колбу съ предварительно приготовленнымъ въ ней совершенно

⁹⁸⁾ В. 23. 1628.

⁹⁹⁾ В. 33. 2544. В. 28. 1751.

¹⁰⁰⁾ Z. ang. Ch. (1910) 23, 389.

бесцвѣтнымъ горячимъ растворомъ однохлористой мѣди. Послѣдній готовился слѣдующимъ простѣйшимъ изъ всѣхъ до сихъ поръ предложенныхъ способовъ¹⁰¹⁾. Къ зеленому раствору 50 г. двухлористой мѣди (CuCl₂) въ 100 см.³ 33%-ной HCl-кислоты и 20 см.³ воды (въ 1½-литровой круглодонной колбѣ) прибавлялось 20 г. обрѣзковъ цинковаго листа; содержимое колбы нагрѣвалось до кипѣнія, причѣмъ темнокоричневый растворъ постепенно просвѣтлялся и въ концѣ концовъ появлялась бесцвѣтная кристаллическая пленка однохлористой мѣди. Этотъ препаратъ Cu₂Cl₂ долженъ итти въ дѣло въ свѣжеприготовленномъ видѣ.

По выработаннымъ Erdmann'омъ условіямъ очень важно, чтобы въ данномъ случаѣ, т. е. при полученіи р-хлор-толуола, при достаточно быстромъ сливаніи раствора солянокислаго діазосоединенія съ Cu₂Cl₂, температура охлажденіемъ извнѣ держалась между 30—40° С. При этомъ происходитъ энергичная реакція отдѣленія газообразнаго азота, а р-хлор-толуоль выпадаетъ въ видѣ слоя масла коричневаго цвѣта. Для завершения реакціи масса оставалась на нѣкоторое время (часа 1½) стоять, подѣ конецъ слегка подогрѣвалась на водяной банѣ и тотчасъ же подвергалась отгонкѣ водянымъ паромъ; къ дистиллату прибавлялось немного натроннаго щелока, чтобы связать одновременно образующійся въ условіяхъ опыта р-крезолъ, а затѣмъ сырой р-хлор-толуоль отдѣлялся отъ щелочнаго раствора обычнымъ образомъ въ дѣлительной воронкѣ.

Такимъ образомъ было получено:

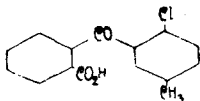
Опытъ 1.	Изъ 54 г. р-толуидина	45 г. сырого р-хлор-толуола.
" 2.	" 54 " "	50 " " "
" 3.	" 54 " "	55 " " "
" 4.	" 65 " "	69 " " "
" 5.	" 65 " "	73 " " "

А всего 292 г. сырого р-хлор-толуола.

Въ послѣднемъ случаѣ (оп. 5) выходъ сырого продукта былъ доведенъ до 95,4% отъ теоріи.

Послѣ высушиванія сырого продукта со сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ при легкомъ подогрѣваніи и профильтровыванія черезъ сухой фильтръ, фильтратъ подвергался перегонкѣ изъ іенской ½-литровой колбы съ дефлегматоромъ, наполненнымъ стеклянными бусами. Выходъ чистаго продукта, собраннаго между 256 и 259° С. = 240 г. (и менѣе чистаго около 10 г.).

2) р-Хлор-толуил-о-бензойная кислота.



Мол. вѣсъ 274,5 (C₁₃H₁₁O₃Cl)

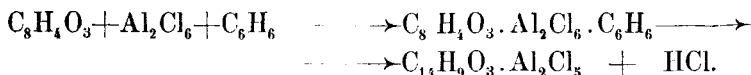
Т. пл. 164—165° С. (по Heller'y)

Полученіе р-хлор-толуил-о-бензойной кислоты происходитъ по ре-

¹⁰¹⁾ F. Ullmann, Org.-chem. Praktikum, 1908, стр. 190.

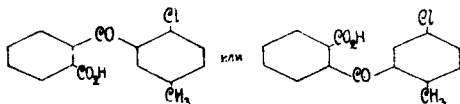
акции Friedel-Crafts'a, как и вообще получение других о-кетано-кислотъ, въ присутствіи хлористаго алюминія. Такимъ образомъ была получена Friedel'емъ и Crafts'омъ толуил-бензойная кислота ¹⁰²⁾, конституція которой была установлена Limprecht'омъ ¹⁰³⁾. При новѣйшихъ изслѣдованіяхъ реакціи Friedel-Crafts'a G. Heller'омъ ¹⁰⁴⁾ было показано, что при полученіи о-кетано-кислотъ применяемый хлористый алюминій дѣйствуетъ не каталитически, какъ предполагалось раньше, но что для количественнаго проведенія реакціи необходимо точно брать 1 мол. $AlCl_3$ на 1 мол. фталеваго ангидрида.

Что касается механизма реакціи, то было установлено, что въ реакціи фталевый ангидридъ и $AlCl_3$ переходятъ постепенно въ растворъ; съ отщепленіемъ элементовъ HCl -кислоты образуется вязкая масса, которая не кристаллизуется и водою переводится въ алюминіевую соль соответствующей кетано-кислоты. Такъ, напр., для образованія бензоил-бензойной кислоты нужно полагать, что сначала образуется промежуточный продуктъ изъ фталеваго ангидрида, бензола и $AlCl_3$ (по 1 мол.); изъ этого продукта съ отщепленіемъ HCl образуется комплексное соединеніе, производное отъ бензоил-бензойной кислоты. Реакція изслѣдована количественно, причемъ опредѣленіями освобождающейся HCl -кислоты показано, что ея количество приблизительно всегда отвѣчаетъ также 1 молекулѣ, такъ что уравненіе реакціи можно выразить слѣдующей схемой:



Точно такимъ же образомъ реагируютъ и другіе углеводороды: толуоль, нафталинъ и антраценъ, хлор-бензолъ, о- и р-хлор-толуолы. Интересно отмѣтить, что смѣсь бензола или толуола съ нафталиномъ реагируетъ съ фталевымъ ангидридомъ и $AlCl_3$ съ образованіемъ, главнымъ образомъ, нафтоил-бензойной кислоты, такъ, что бензолъ (или толуоль) въ этомъ случаѣ играютъ прежде всего роль растворителя или среды ¹⁰⁵⁾.

При конденсаціи жидкаго р-хлор-толуола, конечно, жидкія среды или какіе-либо растворители являются лишними. Для конституціи р-хлор-толуил-о-бензойной кислоты возможны двѣ формы:



выборъ между которыми за отсутствіемъ данныхъ не можетъ быть съ

¹⁰²⁾ А. 14 (1888) 447.

¹⁰³⁾ В. 28 (1895) 1134. А. 299. 300.

¹⁰⁴⁾ В. 41 (1908) 3627.

¹⁰⁵⁾ DRP. 193961.

увѣренностью рѣшенъ. Heller и Schülke пытались разъяснить ея конституцію при помощи щелочного плавленія, но неудачно, такъ какъ при этомъ имѣло мѣсто отщепленіе р-хлор-толуола.

Для полученія р-хлор-толуил-о-бензойной кислоты я бралъ, согласно указаніямъ только что названныхъ авторовъ,

25 g. сухого (переплавленного) фталеваго ангидрида,

100 g. перегнаннаго р-хлор-толуола

и 50 g. возогнаннаго $AlCl_3$ (продажн., отъ Kahlbaum'a).

Фталевый ангидридъ растворяется въ р-хлор-толуолѣ при нагрѣваніи въ круглодонной колбѣ іенскаго стекла ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ л) съ обратнымъ холодильникомъ. Послѣ растворенія заставляютъ при охлажденіи и при постоянномъ помѣшиваніи выпасть обратно фталевый ангидридъ въ видѣ мелкаго кристаллическаго осадка. Послѣднее обстоятельство чрезвычайно важно для дальнѣйшей реакціи. Затѣмъ, въ ту же колбу задается отвѣшенное количество $AlCl_3$, грубо измельченнаго въ фарфоровой ступкѣ и сохраняющагося въ эксиккаторѣ, въ 2—3 приема. Реакція начинается сама собою при слабомъ самонагрѣваніи и съ переходомъ фталеваго ангидрида въ растворъ, но въ общемъ теченіе ея медленно и капризно. Очень важно, чтобы въ колбу не имѣла доступа влажность воздуха; съ другой стороны часа черезъ два прекращается видимое выдѣленіе HCl , тогда какъ реакція далеко не можетъ считаться законченной. Поэтому существенно необходимо хорошо и плотно собрать аппаратъ съ мѣшалкой и хлор-кальціевой трубкой (для отвода HCl). Реакція ведется часовъ 9—10 при постоянномъ дѣйствіи мѣшалки и при постепенномъ подогреваніи реакціонной массы (на масляной или водяной банѣ) отъ 40 до 75° С. съ расчетомъ, чтобы повышеніе температуры составляло не болѣе 6° въ часъ.

Послѣ 10-часового мѣшанія реакціонная масса выливается въ литровую круглодонную колбу на ледъ, причемъ происходитъ сильное разогрѣваніе и выпаденіе бѣлой эмульсіонной массы. Невошедшій въ реакцію р-хлор-толуолъ отгоняется водянымъ паромъ и такимъ образомъ, регенерируется для новыхъ конденсацій. Теоретически въ реакцію на 25 g. фталеваго ангидрида нужно только 21,5 g. р-хлор-толуола, избытокъ же ($100 - 21,5 = 78,5$ g.) берется ради созданія среды, наиболѣе благоприятствующей теченію реакціи.

Оставшаяся въ колбѣ послѣ отгонки водянымъ паромъ р-хлор-толуола желто-сѣраго цвѣта лепешка обрабатывается далѣе въ той же колбѣ паромъ въ содовомъ растворѣ для переведенія р-хлор-толуил-о-бензойной кислоты въ растворимую натріевую соль. Сода нужно брать по расчету: $\frac{1}{2}$ мол. Na_2CO_3 на 1 мол. взятаго въ реакцію фталеваго ангидрида (или, что—тоже, на 1 мол. получающейся р-хлор-толуил-о-бензойной кислоты). Такимъ образомъ, соды ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) было взято 48,6 g. или съ нѣкоторымъ избыткомъ—50 g. Реакція въ колбѣ должна быть, конечно, щелочной.

хлор-бензоил-о-бензойной кислоты Heller получилъ β-хлор-антрахинонъ ¹⁰⁷⁾ и т. д.

Полученіе 1-хлор-4-метил-антрахинона было произведено мною согласно указаніямъ G. Heller'a ¹⁰⁸⁾ съ небольшими измѣненіями. Конденсація происходитъ гладко при внесеніи кислоты въ 8-кратное количество 20—25%-наго олеума при двухчасовомъ нагрѣваніи на водяной банѣ. На 5—10 г. органической кислоты достаточна круглодонная колбочка въ 100 см.³ емкостью; колба во время реакціи должна быть хорошо закрыта пробкой съ проходящей черезъ нее трубочкой, оттянутой въ изогнутый книзу капилляръ. Нагрѣваніе водяной бани нужно вести безъ излишняго паренія. На порцію въ 5 г. конденсируемой кислоты бра-лось 40 г. олеума съ содержаніемъ около 25% сѣрнаго ангидрида. Время отъ времени реакціонная масса встряхивалась, а по истеченіи 2 часовъ выливалась на ледъ въ фарфоровую чашку.

При этомъ выпадаетъ изъ сѣрнокислаго раствора хлор-метилантрахинонъ въ видѣ желтаго осадка, а сульфокислоты остаются въ растворѣ; содержимое нагрѣвается въ той же фарфоровой чашкѣ до кипѣнія и въ горячемъ видѣ отфильтровывается на сосалкѣ черезъ бумажный фильтръ на Witt'овской фарфоровой пластинкѣ. Кромѣ того, сырой хлор-метилантрахинонъ для полнаго удаленія сульфокислотъ обрабатывается раза 2—3 водой при кипѣнни, а подъ конецъ и еще со слабымъ растворомъ соды для переведенія какъ сульфокислотъ, такъ и непрореагировавшей исходной кислоты въ растворимыя натровыя соли. Окончательно промытый и высушенный хлор-метилантрахинонъ имѣетъ т. пл. около 160° С.

Выходы:

1.	Изъ 5 г. кисл.	— 3,6 г.	1-хлор-4-метилантрахинона	Т. пл.	157—160° С.
2.	" 9	" 7,6	"	"	161—163°
3.	" 10	" 8,0	"	"	156—160°
4.	" 20	" 15,0	"	"	154—159°
5.	" 10	" } 22,5	"	"	—
6.	" 20				
7.	" 10	" 7,5	"	"	—
8.	" 30	" 22,0	"	"	—
9.	" 30	" 20,5	"	"	—
10.	" 20	" 14,5	"	"	—
11.	" 25	" 19,7	"	"	160—162°

Всего: 189 г. " 140,9 г. " "

Въ дальнѣйшемъ этотъ сырой хлор-метилантрахинонъ шелъ прямо въ дѣло.

Частию былъ перекристаллизованъ изъ ледяной уксусной кислоты;

¹⁰⁷⁾ DRP. 75288 [M; G. Heller].

¹⁰⁸⁾ Ch. Zbl. 79. 4 (1908) 1927.

кристаллизуется великолѣпно въ иглахъ съ сытымъ желтымъ цвѣтомъ (въ отличіе отъ хлор-антрахинона, кристаллизующагося съ свѣтло-желтымъ цвѣтомъ). Т. пл. 164° С.

Хорошо растворяется въ спиртѣ при нагрѣваніи и выкристаллизовывается въ сильно свойлоченныхъ иглахъ. Въ уксусной кислотѣ растворяется хорошо даже и на холоду; цвѣтъ раствора свѣтло-желтый; отъ разбавленія водою выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ. Растворяется и въ эфирѣ. Очень хорошо растворяется въ нитробензолѣ (см. ниже многія конденсаціи въ нитробензолномъ растворѣ). Въ пиридинѣ растворяется очень легко на холоду и при разбавленіи водою выпадаетъ въ видѣ свѣтло-желтыхъ хлопьевъ. Также хорошо растворяется въ ацетонѣ, бензолѣ, толуолѣ, анилинѣ. Въ лигроинѣ—очень трудно. Изъ смѣси бензола съ лигроиномъ выкристаллизовывается медленно въ видѣ мелкаго порошка. Конц. H₂SO₄ растворяетъ его съ желтымъ цвѣтомъ.

Подъ влияніемъ свѣта желтый кристаллическій хлор-метил-антрахинонъ слегка бурѣетъ.

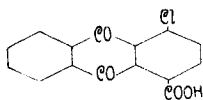
Анализъ:

0,1975 g. вещества: 0,1090 g. AgCl.

Для C₁₅H₉O₂Cl (256,5)—вычислено: 13,82% Cl

Найдено: 13,67% Cl.

4) 1,4-Хлор-антрахинон-карбоновая кислота.



Мол. вѣсъ 286,5 (C₁₃H₇O₄Cl)

Т. пл. 228—230°С (корр.)

(236°С).

Эта кислота до полученія ея мною не была извѣстна, лишь Heller указывалъ, что метильная группа въ хлор-метил-антрахинонѣ окисляется разбавленной азотной кислотой при высокой температурѣ въ карбоксильную группу¹⁰⁹). Послѣ того, какъ эта кислота была мною получена и введена въ рядъ конденсацій пиридазон-антроновъ, служа исходнымъ матеріаломъ, она была описана О. Fischer'омъ¹¹⁰).

1,4-хлор-антрахинон-карбоновая кислота получается изъ 1,4-хлор-метилантрахинона обработкою моногидратомъ сѣрной кислоты при нѣкоторыхъ условіяхъ съ болѣе или менѣе хорошими выходами и въ болѣе или менѣе чистомъ состояніи. Для выясненія этихъ условій мною были поставлены цѣлый рядъ опытовъ.

Въ этихъ опытахъ мѣнялись количество моногидрата на единицу исходнаго продукта, температура нагрѣванія и продолжительность веденія реакціи. Каждый разъ, пока выяснялись условія реакціи, исходнаго

¹⁰⁹) В. 41. 3627 (Heller u. Schülke).

¹¹⁰) J. prakt. Ch 1911. № 5.

хлор-метил-антрахинона бралось по 2 г. Реакція ведеться въ открытой круглодонной колбочкѣ 50 см.³ емкостью со вставленнымъ въ нее термометромъ для наблюденія за температурой. Встряхиваніе является всегда полезнымъ. Продуктъ реакціи, вылитый въ воду (фарфоровая чашка), осаждается въ видѣ свѣтло-желтаго осадка, отфильтровывается (на салькѣ) отъ сѣрной кислоты, промывается и растворяется нацѣло въ водномъ амміакѣ; изъ фильтрата амміачнаго раствора карбоновая кислота вновь осаждается соляной кислотой. Въ большинствѣ случаевъ получаема такимъ образомъ кислота является достаточно хорошо очищенной.

Опытъ 1. На 2 г. хлор-метил-антрахинона взято
42 см.³ моногидрата.

При нагрѣваніи горѣлкой черезъ сѣтку, начиная отъ 170° С., выдѣляются обильные бѣлые пары SO₂; реакціонная масса какъ бы легко кипитъ отъ выдѣленія пузырьковъ газа. Минуть черезъ 25—30 выдѣленіе SO₂ прекращается. Температура все время держалась на 180° С.

Выходъ продукта: 1,3 г. Т. пл. 219—221° С.

Опытъ 2. На 2 г. Cl—CH₃—антрахинона взято
21 см.³ моногидрата.
180° С. 1/2 часа,

Выходъ: 0,5 г. Т. плавл. 223—224° С.

Опытъ 3. На 2 г. Cl—CH₃—антрахинона взято
25 см.³ моногидрата.
180° С. 1/4 часа.

Выходъ: 1,0 г. Т. пл. 220—222° С.

Опытъ 4. На 2 г. Cl—CH₃—антрахинона взято
25 см.³ моногидрата.
180° С. 10 мин.

Выходъ: 1,1 г. (50%). Т. пл. 219—221° С.

Сырой продуктъ отъ этого опыта оказался очень темнымъ въ сравненіи съ предыдущими, а потому подвергался новой очисткѣ—раствореніемъ въ амміакѣ и кипяченіемъ съ животнымъ углемъ; осажденная изъ фильтрата соляной кислотой хлор-антрахинон-карбоновая кислота стала нѣсколько свѣтлѣе и съ болѣе высокой темпер. плавленія (230° С.).

Опытъ 5. На 2 г. Cl—CH₃—антрахинона взято
30 см.³ моногидрата.
170° С. 20 мин.

Если держать температуру во все время реакціи на 170° С. (вмѣсто 180°), то выдѣленіе SO₂—газа идетъ подъ конецъ нѣсколько медленнѣе, но въ общемъ реакція протекаетъ гораздо ровнѣе и продуктъ получается значительно свѣтлѣе.

Выходъ: 1,45 г. (65%). Т. плавл. 222—223° С.

Опыт 6. На 2 g. Cl—CH₃—антрахинона взято
15 см.³ моногидрата.
170° C., 25 мин.

Одинъ изъ самыхъ неудачныхъ опытовъ: продуктъ темно-зеленаго цвѣта, трудно отсасывается, т. пл. 205—210° C., т. е. ниже, чѣмъ во всѣхъ предыдущихъ случаяхъ. Выходъ—тоже: 0,35 g. Такимъ образомъ было ясно установлено, что количество моногидрата имѣеть существенное значеніе при этой реакціи.

Опыт 7. На 2 g. Cl—CH₃—антрахинона взято
15 см.³ моногидрата и
10 см.³ дым. H₂SO₄
160—(170° подъ конецъ).

Реакція идетъ энергично уже при 160°. Масса становится красновато-коричневой.

Выходъ: 1,25 g. Т. пл. 217—220° C.

Наилучшими условіями для окисленія CH₃-группы въ COOH-группу являются условія опыта 5.

Опыт 8. (Аналогично опыту № 5).

На 5 g. Cl—CH₃—антрахинона взято
75 см.³ моногидрата
170° C., 20 мин.

Выходъ: 3,8 g. (около 70% отъ теоріи). Т. пл. 215—218° C.

Опыт 9. На 10 g. Cl—CH₃—антрахинона взято
150 см.³ моногидрата.

Температура постепенно повышалась отъ 150° C. до 170° въ теченіе 1 часа; подъ конецъ—180° C.

Выходъ: 6,85 g. Т. пл. 220—222° C.

Отсюда слѣдуетъ, что продолжительность реакціи ведетъ къ пониженію выходовъ.

Опыт 10. (Аналогично оп. 5 и 8) изъ 10 g. хлорметил-антрахинона получено 7,1 g. дважды очищенной хлор-антрахинон-карбоновой кислоты съ т. пл. 225—226° C.

Всего было получено 24,7 g. продукта.

Нѣкоторыя порціи наиболѣе темнаго продукта очищались переведеніемъ черезъ кальціевыя соли и обратнымъ выдѣленіемъ органической кислоты въ свободномъ состояніи помощью соляной кислоты. Т. пл. повышалась при этомъ до 224—226° C.

1,4-хлор-антрахинон-карбоновая кислота кристаллизуется съ трудомъ изъ ледяной уксусной кислоты и нѣсколько лучше изъ спирта. Такъ, для растворенія 2,25 g. кислоты понадобилось 100 см.³ ледяной

уксусной кислоты. Изъ профильтрованного и сконцентрированного до 30 см.³ раствора выкристаллизовывается только 1,15 г., т. е. половина взятого количества. Повидимому, лучше всего хлор-антрахинон-карбоновая кислота кристаллизуется изъ амилового спирта, хотя сначала растворъ только мутнѣетъ, но при потирании палочкой о стѣнки сосуда появляется обильный кристаллическій мелкій осадокъ красновато-кирпичнаго цвѣта. Кристаллы изъ уксусной кислоты довольно крупны (конгломераты),—при раздавливании обнаруживаются зернышки и тупыя иглы. Температура плавленія продукта, взятая съ обыкновеннымъ рабочимъ термометромъ въ одно и то же время, различна, а именно:

Продуктъ перекристаллизованный

изъ спирта	плав.	226—227° С.
„ лед. уксусной кислоты	„	224—225° С.
„ амилов. спирта	„	222—223° С.

При повторной кристаллизаци изъ ледяной уксусной кислоты т. пл. доходить до 230—232° С. Т. пл., взятая съ нормальнымъ термометромъ, — 228—230° С., хотя и здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что полная капля, стекающая внизъ трубочки, получается только при 236° С (когг.) Повидимому, нужно полагать, что хлор-антрахинон-карбоновая кислота, какъ это свойственно многимъ органическимъ соединеніямъ, при 228—230° С. только съезживается и какъ бы смачивается въ то же время¹¹¹⁾, а при 236° С плавится¹¹²⁾. Интересно отмѣтить, что въ верхнихъ частяхъ трубочки, послѣ опредѣленія т. пл., выкристаллизовываются (сумлимируются), красивыя друзообразно соединенныя въ звѣзды иглы желтаго цвѣта съ легкимъ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Несомнѣнно, что здѣсь имѣется самая чистѣйшая форма хлор-антрахинон-карбоновой кислоты.

Въ аморфномъ состояніи эта кислота при растираніи шпателемъ по часовому стеклу сильно электризуется. Въ амміакѣ и натронномъ щелокѣ легко растворяется съ фіолетовымъ цвѣтомъ; въ содовомъ растворѣ—также при нагрѣваніи, но съ болѣе краснымъ цвѣтомъ. Отъ соляной кислоты изъ этихъ растворовъ вновь выпадаетъ свободная кислота въ желтоватыхъ хлопьяхъ.

Въ лигроинѣ—совершенно не растворяется. Въ эфирѣ, бензолѣ и толуолѣ—очень слабо съ свѣтло-желтымъ цвѣтомъ. Въ уксусной кислотѣ, спиртѣ и амиловомъ алкогольѣ—трудно, но достаточно для цѣлей кристаллизаци. Легко растворяется въ ацетонѣ, нитробензолѣ и пиридинѣ,—въ послѣднемъ уже на холоду; изъ пиридиноваго раствора отъ разбавленія водою не выпадаетъ.

Въ конц. H₂SO₄ растворяется съ коричневымъ цвѣтомъ, неизмѣняющимся и при нагрѣваніи.

1,4-хлор-антрахинон-карбоновая кислота служила далѣе въ очищен-

¹¹¹⁾ Нѣмецкій терминъ: „sintern“.

¹¹²⁾ Данныя О. Fischer'a относительно т. пл.—иныя.

номъ (но некристаллизованномъ) видѣ для конденсаціи пиридазон-антроновъ. Интересно поэтому здѣсь же отмѣтить ея отношеніе къ возстановленію: съ гидросульфитомъ уже на холоду фіолетовая окраска ея щелочного раствора сразу становится интенсивно-красной до бордо; къ хл.-бум. волокну не обнаруживаетъ никакого сродства,—выбирается на волокно съ коричневымъ цвѣтомъ, но нацѣло смывается тотчасъ же.

Анализъ (перекрист. изъ уксусной кислоты одинъ разъ):

0,1871 g. вещества: 0,0932 AgCl.

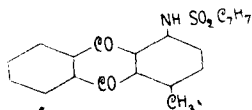
Для $C_{15}H_7O_4Cl$ (286,5)—вычислено: 12,39% Cl.

Найдено: 12,31% Cl.

ГЛАВА V.

**1,4-Амидо-метил-антрахинонъ. 1,4-Анилидо-метил-антрахинонъ.
1,4-Метил-антрахинон-антраниловая кислота. 4-Метил-антрахинон-2,1-акридонъ.**

1) 1-р-Толуол-сульфамино-4-метил-антрахинонъ.

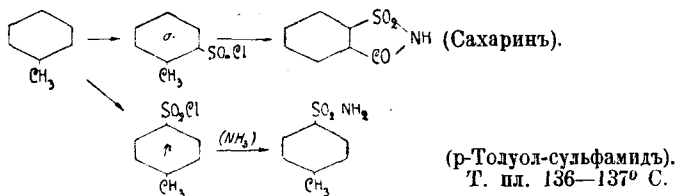


Мол. вѣсъ=391 ($C_{22}H_{17}SNO_4$)

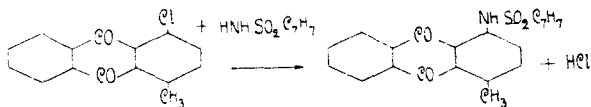
Т. пл. 186,5—187,5° С. (korr).

Это соединеніе является промежуточнымъ продуктомъ въ превращеніи 1,4-хлор-метил-антрахинона въ 1,4-амино-метил-антрахинонъ.

Для полученія 1-р-толуол-сульфамино-4-метил-антрахинона хлор-метилантрахинонъ конденсируется съ толуол-сульф-амидомъ. Послѣдній получается легко изъ р-толуол-сульфохлорида, являющагося отбросомъ въ производствѣ сахара:



Конденсація 1,4-хлор-метилантрахинона съ р-толуол-сульфамидомъ протекаетъ согласно слѣдующей схемѣ:



причемъ въ качествѣ катализатора берется уксусно-мѣдная соль, а выдѣляющаяся HCl—кислота нейтрализуется уксуснокислымъ кали. Въ ка-

чествѣ растворителя для компонентовъ лучше всего брать нитробензолъ. Для наилучшаго теченія реакціи нужно нитробензолъ примѣнять въ свѣже-перегнанномъ видѣ, а уксуснокислый кали въ совершенно сухомъ (сплавленномъ) состояніи. Продолжительнаго нагрѣванія также нужно избѣгать, такъ какъ иначе вслѣдствіе обмыливанія въ продуктѣ реакціи появляется уже амино-метил-антрахинонъ. Послѣдній придаетъ сырому продукту реакціи нѣкоторый красновато-коричневый оттѣнокъ и даже послѣ перекристаллизовыванія частію остается въ главномъ продуктѣ, понижая нѣсколько температуру плавленія послѣдняго.

Такъ (опытъ 1), на

2 g. хлор-метилантрахинона (1 мол.) взято

2 g. толуол-сульфамида (1,2 мол.)

15 см.³ сухого нитробензола

1 g. $\text{CH}_3\text{.COOK}$ (1,2 мол.)

0,1 g. уксусно-мѣдной соли;

при нагрѣваніи на масляной банѣ въ колбочкѣ съ обратной холодильной трубочкой—до 200—210° С. въ теченіе 3 часовъ масса сильно осмолилась и покоричневѣла. Послѣ отгонки нитробензола водянымъ паромъ масса обрабатывалась горячимъ спиртомъ; съ отходомъ загрязняющихъ веществъ въ спиртовый растворъ масса въ колбѣ становилась твердой, но темно-окрашенной. Выходъ сырого продукта около 2 g. (66%). Послѣ двукратнаго перекристаллизовыванія изъ смѣси бензола съ лигроиномъ осталось 1,3 g. (43%); т. пл. 184—186° С.

Опытъ 2 былъ поставленъ въ тѣхъ же количественныхъ соотношеніяхъ, но нагрѣваніе реакціонной смѣси производилось осторожно на голломъ огнѣ при постоянномъ встряхиваніи до появленія болѣе или менѣе значительнаго осадка кристаллическаго KCl на стѣнкахъ колбочки. Послѣ отгонки нитробензола масса была отфильтрована, одинъ разъ прокипячена со спиртомъ и послѣ поднаго охлажденія отфильтрована. Выходъ сырого очищеннаго продукта 1,75 g. (58%); цвѣтъ продукта свѣтлѣе, чѣмъ въ первомъ опытѣ. Т. пл. 174—176°; реакціи на хлоръ не показываетъ. Послѣ однократной кристаллизациі осталось 1,6 g. (53%); т. пл. 185—187° С. Такимъ образомъ, продуктъ былъ чище и выходъ больше, чѣмъ въ первомъ опытѣ.

Опытъ 3 былъ поставленъ аналогично второму, но въ болѣе концентрированномъ растворѣ (10 см.³ нитробензола вмѣсто 15). Выходъ сырого продукта 2,45 g. (81%), но послѣ очищенія отваркой въ спиртѣ остается 1,85 g. (61%), т. пл. 182—184° С. Дальнѣйшіе опыты показали, что повысить выходы за 80% отъ теоріи не удастся. Очистка же спиртомъ не обязательна въ виду дальнѣйшаго перевода этого соединенія въ 1,4-амино-метилантрахинонъ, такъ какъ она ведетъ къ бесполезной потерѣ матеріала на 10—20%, но, конечно, является необходимой для вы-

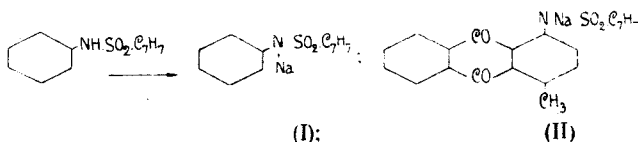
дѣленія изучаемаго продукта въ болѣе чистомъ состояніи для перекристаллизовыванія.

Нечистый р-толуол-сульфаминоантрахинонъ окрашенъ въ коричневый, иногда даже въ темно-коричневый цвѣтъ. Послѣ первой кристаллизаціи становится свѣтло-коричневымъ; послѣ второй кристаллизаціи—желтаго цвѣта съ коричневатымъ оттѣнкомъ. Съ нормальнымъ термометромъ показываетъ т. пл. 186,5—187,5° С.

Всего кристаллическаго продукта получилъ 3,35 г. отъ второй кристаллизаціи и кромѣ того, около 10 г. въ сыромъ видѣ. Часть продукта послѣ первой кристаллизаціи перевелъ на реакціи:

1. Растворъ р-толуол-сульфамино-метил-антрахинона въ конц. H_2SO_4 (краснаго цвѣта) при весьма легкомъ нагрѣваніи обмыливается (перемѣна цвѣта—въ желтый); отъ воды выпадаетъ красный хлопьевидный осадокъ amino-метил-антрахинона (см. слѣдующій препаратъ); т. пл. 180—181° С.

2. Часть продукта прокипятить со слабымъ натроннымъ щелокомъ и перекристаллизовать изъ спирта съ лигроиномъ. Кристаллическій продуктъ оранжеваго цвѣта плавится при 275—280° С. При испытаніи обнаруживаетъ сѣру и натрій. Какъ извѣстно, такого рода соединенія, напр., бензолсульфанилиды и толуол-сульфанилиды—обладаютъ фенольнымъ характеромъ и при обработкѣ $NaOH$ переходятъ въ растворъ въ видѣ натріевыхъ солей (I); по аналогіи нужно было думать, что получились соединеніе вида (II):



Это было доказано слѣдующимъ образомъ: полученный продуктъ растворяется въ уксусной кислотѣ; къ раствору прибавлялась HCl ; образование $NaCl$ можно было наблюдать подъ микроскопомъ, а обратно выпавшій р-толуол-сульф-амино-метилантрахинонъ показалъ температуру плавленія въ 186—187° С., т. е. опять почти на 100° ниже, чѣмъ для указаннаго натріеваго соединенія.

Анализъ:

0,2159 г. вещества: 6,4 см.³ N (758,5 мм., 22,5° С.).

Для $C_{22}H_{17}SNO_4$ (391)—вычислено: 3,58% N

Найдено: 3,34% N.

1-р-Толуол-сульфамино-4-метилантрахинонъ кристаллизуется въ видѣ неправильныхъ зеренъ темно-желтаго цвѣта.

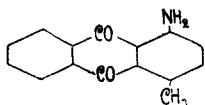
Въ эфирѣ растворяется очень трудно, въ спиртѣ—нѣсколько лучше съ желтымъ цвѣтомъ. Въ уксусной кислотѣ растворяется хорошо, отъ разбавленія водой выпадаетъ въ свѣтло-желтыхъ хлопьяхъ. Въ бензолѣ

и толуолъ растворяется хорошо, особенно при нагрѣваніи. Въ анилинѣ, нитробензолѣ и пиридинѣ растворяется уже на холоду.

Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ оранжевымъ цвѣтомъ, переходящимъ уже на холоду въ желтый; дальнѣйшее отношеніе охарактеризовано выше (реакція 1).

Съ гидросульфитомъ въ щелочномъ растворѣ даетъ кубъ краснаго цвѣта. На хлопокъ переходитъ слабо съ оранжевымъ цвѣтомъ, послѣ промывки водою и окисленія на воздухѣ остается весьма слабая желтаго цвѣта окраска.

2) 1,4-Амино-метил-антрахинонь.



Мол. вѣсъ=237 ($C_{15}H_{11}O_2N$)

Т. пл. 183° (corr.).

Переведеніе 1-р-толуол-сульфамино-4-метил-антрахинона въ амино-метил-антрахинонь происходитъ очень легко при обмыливаніи конц. сѣрной кислотой при легкомъ нагрѣваніи. Какъ уже указано, исходный продуктъ растворяется въ конц. H_2SO_4 съ красновато-оранжевымъ цвѣтомъ; для растворенія берется 8-10-кратное количество сѣрной кислоты. Отщепленіе толуол-сульфо-группы знаменуется превращеніемъ цвѣта сѣрно-кислаго раствора въ желтый; въ растворѣ получается амино-метил-антрахинонь. Нагрѣваніе производится на водяной банѣ въ продолженіе $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа.

Холодный сѣрнокислый растворъ переливается въ форфоровую чашку съ ледяной водою при перемѣшиваніи послѣдней. Амино-метил-антрахинонь выпадаетъ въ видѣ краснаго цвѣта хлопьевъ. Отфильтрованный и хорошо промытый водою осадокъ сырого продукта составляетъ въ сухомъ состояніи выходъ въ 70—80% съ т. пл. 178 — 180° С., что указываетъ на достаточную чистоту продукта. Перекристаллизованный изъ смѣси спирта съ водою амино-метил-антрахинонь показываетъ т. пл. 182 — 183° С. Кристаллизуется въ красивыхъ длинныхъ иглахъ.

Еще разъ перекристаллизованный для анализа изъ ледяной уксусной кислоты—въ видѣ мелкаго кристаллическаго осадка красно-коричневаго цвѣта—показываетъ ту же т. пл.

Анализъ:

0,1618 g. вещества: 0,4497 g. CO_2 ; 0,0698 g. H_2O .

Для $C_{15}H_{11}O_2N$ (237) вычислено: 75,95% С.; 4,64% Н.

Найдено: 75,80% С.; 4,79% Н.

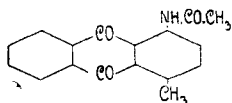
1,4-Амино-метилантрахинонь растворяется: въ эфирѣ—съ желтымъ цвѣтомъ (слабо), въ спиртѣ—хорошо съ красновато-оранжевымъ цвѣтомъ; въ бензолѣ хорошо при нагрѣваніи съ желтымъ цвѣтомъ.

Въ конц. HCl частію растворяется и обезцвѣчивается; получается солянокислая соль основанія. Изъ отфильтрованного раствора при разбавленіи водой появляется бѣлая легкая муть въ видѣ тончайшихъ иголочекъ,—при стояніи краснѣетъ; отъ усредненія амміакомъ получается легкая хлопьевидная муть краснаго цвѣта.

Конц. H₂SO₄ на холоду и при нагрѣваніи растворяетъ amino-метил-антрахинонъ съ зеленовато-желтымъ цвѣтомъ; при разбавленіи водой выпадаетъ муть краснаго цвѣта.

Въ разбавленномъ натронномъ щелокѣ не растворяется; при прибавленіи гидросульфита сейчасъ же переходитъ въ кубъ съ сыто-краснымъ цвѣтомъ съ желтоватымъ оттѣнкомъ. Сродство къ хл.-бум. волокну слабое: послѣ промывки остается розовато-желтая окраска.

3) 1-Ацетил-амино-4-метил-антрахинонъ.



Мол. вѣсъ = 279 (C₁₇H₁₃O₃N)

Т. пл. 188,5—189° (corr.).

Уксусный ангидридъ для ацелированія берется въ избыткѣ—при-мѣрно тройномъ. При нагрѣваніи amino-метил-антрахинонъ растворяется въ уксусномъ ангидридѣ съ желто-зеленымъ цвѣтомъ. Умѣренное кипяченіе раствора въ колбочкѣ съ высокой обратной холодильной трубкой продолжается 15—20 мин. Послѣ этого охлажденный растворъ можно разбавить водой и выпавшій осадокъ отсосать, но въ виду достаточной концентрированности раствора продуктъ ацелированія выкристаллизовывается прямо изъ уксуснаго ангидрида въ видѣ желто-зеленаго цвѣта сильно переплетенныхъ иголь. Кристаллы, промытые малымъ количествомъ спирта, имѣютъ т. пл. 185—186° С. Изъ маточнаго раствора послѣ отфильтровыванія кристаллическаго продукта можно осажденіемъ водой выдѣлить еще нѣкоторое количество продукта.

Выходъ: изъ 0,5 г. амидо-метил-антрахинона получилось 0,54 г. кристаллическаго аналитически-чистаго ацет-амидо-метил-антрахинона, что составляетъ 91,5% отъ теоріи.

Анализъ:

0,1692 г. вещества: 7,2 см.³ N (764 мм., 17° С.).

Для C₁₇H₁₃O₃N (279) вычислено: 5,02% N.

Найдено: 5,08% N.

Ацетамидо-метилантрахинонъ растворяется въ эфирѣ—мало, съ зеленовато-желтымъ цвѣтомъ; въ спиртѣ и ледяной уксусной кислотѣ—хорошо, съ зеленовато-желтымъ цвѣтомъ,—отъ разбавленія водой выпадаетъ въ хлопьяхъ желтаго цвѣта; въ бензолѣ и толуолѣ—очень легко даже и на холоду и особенно при нагрѣваніи, съ тѣмъ же цвѣтомъ, что и выше; въ пиридинѣ—очень легко при нагрѣваніи, отъ разбавленія во-

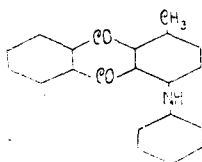
дой выпадаютъ желтаго цвѣта хлопья; въ нитробензолѣ—очень хорошо на холоду.

Конц. H_2SO_4 растворяетъ его на холоду съ красновато-желтымъ цвѣтомъ,—отъ разбавленія водой выпадаетъ свѣтло-желтый осадокъ. Растворъ въ конц. H_2SO_4 , выдержанный $\frac{1}{2}$ —1 часть на водяной банѣ, зеленеетъ и отъ разбавленія водой даетъ краснаго цвѣта хлопьевидный осадокъ 1-амино-4-метил-антрахинона съ т. пл. $183^\circ C$.; такимъ образомъ, въ указанныхъ условіяхъ легко происходитъ реакція омыленія ацетильной группы.

Въ разбавленномъ натронномъ щелокѣ не растворяется, при прибавленіи гидросульфита немедленно переходитъ въ растворъ съ интенсивно-краснымъ, почти бордо, цвѣтомъ. На хл.-бум. волокно идетъ гораздо сильнѣе, чѣмъ оба предыдущіе продукта, давая хорошую свѣтло-желтую окраску.

Въ дальнѣйшемъ была сдѣлана попытка перевести 1-амидо-4-метил-антрахинонъ въ соответствующую амидо-антрахинон-карбоновую кислоту окисленіемъ метильной группы помощью моногидрата въ $COOH$ -группу, подобно тому, какъ это сдѣлано для полученія 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты (см. выше, гл. IV). Два опыта, поставленные въ этомъ направленіи, не дали благоприятныхъ результатовъ, хотя реакція окисленія, повидимому, идетъ, такъ какъ уже при $140^\circ C$. начинается замѣтное выдѣленіе пузырьковъ SO_2 -газа, легко узнаваемого и по запаху.

4) 4-Анилидо-1-метил-антрахинонъ.



Мол. вѣсъ=313 ($C_{21}H_{13}O_2N$)

Т. пл. $135,5$ — $137,5^\circ C$. (korr.).

Конденсація 1,4-хлор-метил-антрахинона съ анилиномъ въ 4-анилидо-1-метил-антрахинонъ протекаетъ легко и съ хорошими выходами въ присутствіи уксуснокислаго кали (для нейтрализаціи выдѣляющейсѣ HCl) и уксусно-мѣдной соли, дѣйствующей каталитически. На 1 мол. хлор-метил-антрахинона нужно брать въ нѣкоторомъ избыткѣ, напр., 1,2 мол. $CH_3 \cdot COOK$; анилинъ же берется въ избыткѣ для образованія реакціонной среды. Такъ, на 1 г. хлор-метил-антрахинона было взято:

0,5 г. $CH_3 \cdot COOK$ (безводнаго),

10 г. анилина,

0,1 г. $(CH_3 \cdot COO)_2 Cu$.

При нагрѣваніи смѣси въ колбочкѣ съ обратной холодильной трубкой на голомъ огнѣ черезъ $\frac{1}{4}$ часа (опытъ 1) появляется красная густая окраска и KCl на стѣнкахъ колбы.

Реакціонная масса обрабатывается далѣе или водянымъ паромъ для отгонки избыточно взятаго анилина (реакція должна быть щелочной) или же водой и разбавленной соляной кислотой до кислой реакціи для переведенія анилина въ растворимую хлористоводородную соль.

Въ послѣднемъ случаѣ масса становится нѣсколько смоловидной; нужно оставить стоять до затвердѣнія и потомъ отфильтровать и перекристаллизовать изъ спирта или ледяной уксусной кислоты. Первый способъ обработки техничѣе.

Выходъ кристаллическаго продукта 0,6 г. (50%); изъ маточнаго раствора еще выдѣляется 0,16 г.; всего 0,76 г. (63%). Т. пл. 137—140° С.

Второй опытъ—при продолжительности нагрѣванія въ $1\frac{1}{4}$ часа изъ 1,5 г. хлор-метил-антрахинона далѣе лучшіе выходы: 0,83 г. кристаллическаго продукта (50%) и 0,42 г. выдѣлено изъ маточнаго уксусно-кислаго раствора разбавленіемъ водой. Общій выходъ 70% отъ теоріи. Т. пл. кристаллическаго продукта 141—145° С. (съ рабочимъ термометромъ).

4-Анилидо-1-метил-антрахинонъ кристаллизуется въ крупныхъ темныхъ блестящихъ листочкахъ, съ темно-фіолетовымъ отливомъ—при растираніи фіолетоваго цвѣта.

Анализъ:

0,1407 г. вещества: 5,7 см.³ N (763 мм., 21° С).

Для C₂₁H₁₃O₂N (313) вычислено: 4,47% N.

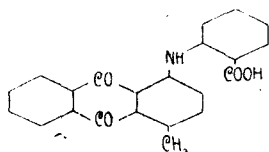
Найдено: 4,63% N.

Растворимость: въ эфирѣ—малая, съ малиново-краснымъ цвѣтомъ; въ лигроинѣ—ничтожная; въ ацетонѣ, спиртѣ, амиловомъ алкоголѣ и уксусной кислотѣ—очень хорошая, цвѣтъ раствора для всѣхъ интенсивный малиново-красный; въ бензолѣ и толуолѣ—тоже; въ пиридинѣ и нитробензолѣ растворяется весьма легко уже на холоду.

Конц. H₂SO₄ растворяетъ его на холоду съ зеленымъ цвѣтомъ,—при нагрѣваніи цвѣтъ бурѣетъ (коричневѣетъ); при разбавленіи водой выпадаетъ фіолетоваго цвѣта хлопьевидный осадокъ.

Съ гидросульфитомъ даетъ щелочной растворъ цвѣта крѣпкаго чайнаго настоя; отъ прибавленія цинковой пыли окраска кубоваго раствора становится интенсивнѣе—до желтоватаго бордо. На волокно переходитъ слабо, подобно кубовому раствору амидо-метил-антрахинона, окраска приблизительно такой же силы, но цвѣтъ ближе къ розовому, чѣмъ у послѣдняго.

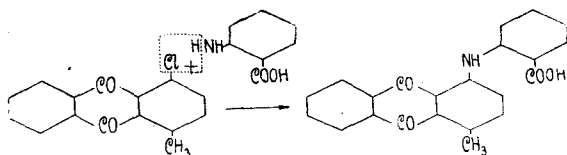
5) 4-Метил-антрахинон-1-анилидо-карбоновая кислота или 4-Метил-антрахинон-1-антраниловая кислота (1-Антранилидо-4-метил-антрахинонъ).



Мол. вѣсъ=357 ($C_{22}H_{13}O_4N$)

Т. пл. 254,5—255,5° С. (корг.).

Конденсація этой кислоты изъ 1,4-хлор-метил-антрахинона и антраниловой кислоты



протекаетъ подъ влияніемъ мѣдныхъ катализаторовъ (мѣдная бронза и уксусно-мѣдная соль) и безводнаго поташа, связывающаго выдѣляющуюся HCl-кислоту. На 1 мол. хлор-метил-антрахинона берется въ нѣкоторомъ избыткѣ—до 1,5 мол.—антраниловая кислота; поташъ—тоже въ количествѣ = 1,5 мол., уксусно-мѣдная соль и мѣдная бронза въ ничтожныхъ количествахъ. Растворителемъ для исходныхъ матеріаловъ является амиловый алкоголь, который берется въ 8-кратномъ количествѣ относительно хлор-метил-антрахинона. По такому расчету было взято:

на 4 г. хлор-метил-антрахинона,

3,2 г. антраниловой кислоты,

3,2 г. K_2CO_3 безводн.,

32 г. амиловаго спирта,

0,1 г. уксусно-мѣдной соли и слѣды мѣдной бронзы (Naturkupfer С.)

Въ круглодонную колбочку сначала помѣщаютъ исходные матеріалы съ амиловымъ спиртомъ и слегка нагреваютъ до растворенія; потомъ забрасываютъ въ растворъ остальные части и колба, снабженная обратно поставленнымъ шариковымъ холодильникомъ, помѣщается въ масляную баню, подогрѣтую до 150—160° С. Реакція начинается уже черезъ нѣсколько минутъ, что становится замѣтнымъ по потемнѣнію раствора и по появляющейся окраскѣ. Однако, нагреваніе продолжается часа 4—6.

Затѣмъ изъ подходящей круглодонной колбы емкостью въ $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ л, въ которую смывается вся масса, водянымъ паромъ отгоняется нацѣло амиловый спиртъ; смѣсь предварительно подкисляется соляной кислотой, чтобы поташъ и уксусно-мѣдную соль перевести въ солянокислыя соли, а органическую кислоту выдѣлить въ свободномъ видѣ. Последнюю отсосать на фарфоровой пластинкѣ Witt'a въ горячемъ состояніи, высу-

шить и измельчить. Выходъ сырого продукта 5,5 г. Для очищенія отъ непрореагировавшаго хлор-метил-антрахинона нужно прокипятить съ бензоломъ (25 см.³), отсосать послѣ остыванія. Остается 4,5 г. продукта (80%).

Изъ бензольнаго раствора можно выдѣлить хлор-метил-антрахинонъ, который послѣ очищенія кристаллизаціей изъ спирта показываетъ т. пл. 142—144° С., т. е. ниже на 20° (вм. 164° С.), съ другой стороны ясно показываетъ реакцію на хлоръ (по Бейльштейну). Можно допустить, что хлор-метил-антрахинонъ частію превращается въ α -метил-антрахинонъ— вслѣдствіе элиминированія хлорнаго атома.

Новый опытъ, поставленный въ тѣхъ же условіяхъ, далъ 5,2 г. сырого продукта, послѣ отварки съ бензоломъ опять осталось 4,5 г. т. е. 80% отъ теоріи. Т. пл. 245—246° С.

Этотъ сырой продуктъ, очищенный предварительно отваркой съ бензоломъ, былъ перекристаллизованъ изъ ледяной уксусной кислоты. Изъ 4,5 г. получилось кристаллическаго продукта 3,2 г. (около 60%) съ т. пл. 251—252° С. (съ рабочимъ термометромъ) или 254,5—255,5° С. (съ нормальнымъ термометромъ). Въ маточномъ растворѣ остается, судя по т. пл. выдѣленнаго продукта, хлор-метил-антрахинонъ.

Анализъ:

0,2110 г. вещества: 7,1 см.³ N (753 мм., 20° С.).

Для C₂₂H₁₅O₄N (357) вычислено: 3,92% N.

Найдено: 3,81% N.

4-Метил-антрахинон-1-антрапиловая кислота растворяется въ уксусной кислотѣ довольно трудно; такъ, напр., 4,5 г. сырого продукта растворились, по видимому, лишь въ количествѣ $\frac{2}{3}$. 4,5 г. въ 120 см.³ (по опыту кристаллизаціи).

Кристаллы хорошо выражены—въ видѣ широкихъ блестящихъ иголь и таблетокъ цвѣта темнаго бордо.

Въ лигроинѣ не растворяется; въ эфирѣ—почти не растворяется: окраска эфира въ слабо-красный цвѣтъ—едва замѣтна; въ спиртѣ при нагрѣваніи растворяется нѣсколько лучше, но въ общемъ также слабо; въ амиловомъ спиртѣ при нагрѣваніи растворяется съ сытымъ краснымъ цвѣтомъ, растворъ можетъ служить для кристаллизаціи. Въ бензолѣ и толуолѣ растворяется слабо съ оранжево-краснымъ цвѣтомъ. Въ нитробензолѣ растворяется хорошо при нагрѣваніи, съ густымъ краснымъ цвѣтомъ. Въ пиридинѣ растворяется очень легко уже на холоду, съ кармино-краснымъ цвѣтомъ, при разбавленіи водой не выпадаетъ, а цвѣтъ раствора мѣняется къ фіолетовому. Въ анилинѣ хорошо растворяется на холоду съ тѣмъ же цвѣтомъ, что и въ пиридинѣ; отъ прибавленія амміака растворъ становится фіолетовымъ.

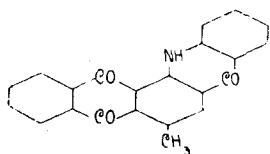
Конц. H₂SO₄ растворяетъ метил-антрахинон-анилидо-карбоновую кислоту съ красивымъ зеленымъ цвѣтомъ на холоду,—при нагрѣваніи цвѣтъ раствора мѣняется изъ зеленаго въ оранжевый. Отъ разбавленія водой

сѣрнокислаго раствора какъ до подогреванія, такъ и послѣ (т. е., какъ изъ зеленого раствора, такъ и изъ оранжево-краснаго) выпадаетъ хлопьевидный осадокъ фіолетово-краснаго цвѣта.

Въ амміакѣ растворяется съ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ, отъ усредненія соляной кислотой выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ. Въ содѣ растворяется слабо; въ конц. натронномъ щелокѣ—не растворяется.

При прибавленіи къ водно-щелочному суспенсу этой карбоновой кислоты гидросульфита уже на холоду появляется окраска жидкости въ желтовато-красный цвѣтъ; при нагреваніи возстановленіе идетъ еще лучше: растворъ куба становится очень сытымъ. Къ хл.-бум. волокну средство, однако, не большое, окраска свѣтло-коричневаго цвѣта.

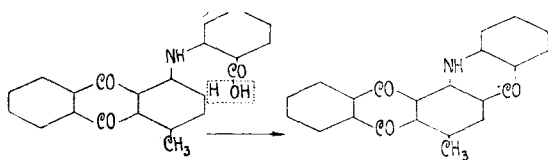
б) 4-Метил-антрахинон-2,1-акридонъ.



Мол. вѣсъ=339 (C₂₂H₁₃O₃N)

Т. пл. 277,5—278° С. (корр.).

Превращеніе 4-метил-антрахинон-2-анилидо-о-карбоновой кислоты въ 4-метил-антрахинон-2,1-акридонъ происходитъ по слѣдующей схемѣ:



Аналогичный 4-хлор-антрахинон-2,1-акридонъ былъ описанъ Ullmann'омъ и Billig'омъ ¹¹³⁾, причемъ въ рядѣ опытовъ было установлено, что конц. H₂SO₄, какъ водуотнимающее средство, для этой цѣли не пригодна,—выходы акридона были чрезвычайно низки; такъ, при нагреваніи до 70—85° С. въ теченіе 1¹/₄ часа исходный продуктъ частью не измѣнялся, большею же частью переходилъ въ сульфокислоты; при нагреваніи до 100—110° С. уже черезъ 1¹/₄ часа все превращалось въ сульфокислоты, при нагреваніи лишь на водяной банѣ—тоже, что и въ первомъ случаѣ. Авторы выяснили, что 4-хлор-антрахинон-акридонъ можетъ быть полученъ переводеніемъ хлор-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты въ соотвѣтствующій хлоридъ и изъ послѣдняго конденсаціей подъ влиянемъ хлористаго алюминія, подобно тому, какъ это было сдѣлано Ullmann'омъ и Злоказовымъ ¹¹⁴⁾ при конденсаціи фенол-салициловой кислоты въ ксантонъ. Въ этомъ случаѣ конденсація происходитъ при отщепленіи элементовъ HCl-кислоты.

¹¹³⁾ Diss. v. G. Billig, 1911, Berlin.

¹¹⁴⁾ В. 38 (1905), 2111.

Я съ своей стороны вновь попытался произвести конденсацію метил-антрахинон-акридонна на счетъ отщепленія элементовъ воды, какъ указано выше въ схемѣ, помощью обыкновенной конц. H_2SO_4 .

Въ колбочкѣ 50 см.³ емкостью берется 8—10 см.³ конц. H_2SO_4 и нагрѣвается до 100° С., причемъ термометръ помѣщается прямо въ сѣрную кислоту. Затѣмъ въ горячую сѣрную кислоту вносится малыми частями отвѣщенное количество исходной кислоты—1 гр.—до растворенія, причемъ температура раствора должна регулироваться на 100—105° С. Когда все отвѣщенное количество исходнаго матеріала введено въ растворъ, къ нему при постоянномъ помѣшиваніи прибавляется по каплямъ равный объемъ воды—8—10 см.³; температура при этомъ поднимается до 115—117° С. Къ охлажденному разбавленному раствору вновь прибавляется вода въ количествѣ 10—20 см.³. Выпавшій продуктъ отсасывается на пластинку Witt'a и промывается водой, слегка подкисленной соляной кислотой, а потомъ горячей водой до тѣхъ поръ, пока не будутъ отмыты вся сѣрная кислота и сульфокислоты. При этой промывкѣ продолжительное время отходить цвѣтной растворъ сульфосоединеній и вообще фильтрованіе идетъ весьма медленно. Выходъ сырого продукта послѣ полнаго высушиванія составляетъ 0,85 г., т. е. около 85%; температура же плавленія стоитъ очень низко 212—215° С.

Этотъ продуктъ, столь явно нечистый, подвергался далѣе очисткѣ осажденіемъ водою изъ пиридиноваго раствора. Пиридиновый растворъ продукта конденсаціи имѣетъ нѣсколько болѣе фіолетовый оттѣнокъ, чѣмъ соответствующій растворъ исходной метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты, и при разбавленіи водою въ двойномъ количествѣ выпадаетъ въ противоположность послѣдней. Въ этомъ имѣется доказательство того, что получаемый продуктъ (акридонъ) отличается отъ исходнаго матеріала. Отфильтрованный, промытый спиртомъ и высушенный, онъ составляетъ 0,45 г., т. е. 45%. Т. пл. 269—271° С.

Изъ пиридиново-воднаго фильтрата при нейтрализаціи основанія соляной кислотой выпадаетъ 0,35 г. непрореагировавшей метил-антрахинонанилидо-карбоновой кислоты и сульфокислотъ, присутствіе которыхъ доказывается соответствующей реакціей.

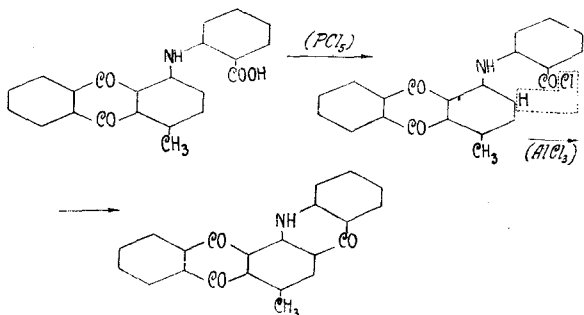
Такимъ образомъ, оказалось, что примѣненіе конц. H_2SO_4 для конденсаціи метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты въ метил-антрахинон-акридонъ возможно, хотя выходы должны быть признаны средними (45%), очистка же сырого продукта (85%)—необходимой; послѣдняя въ такомъ видѣ (т. е. изъ пиридина) является доступной лишь лабораторной работѣ, такъ какъ въ техникѣ она была бы дорогою.

Поэтому я попытался произвести конденсацію при помощи такъ называемой чистой конц. H_2SO_4 при нагрѣваніи на водяной банѣ. Въ колбочкѣ 50 см.³ емкостью растворяется сначала на холоду 1 г. исходной кислоты въ 8—10 см.³ чистой конц. H_2SO_4 ; растворъ зеленого

цвѣта,—растворяется лишь нѣкоторая часть продукта. При нагрѣваніи смѣси на водяной банѣ все переходитъ въ растворъ красновато-оранжеваго цвѣта; къ горячему раствору прибавляется равный объемъ воды по каплямъ, причѣмъ температура повышается до 115—117° С. Къ охлажденному разбавленному раствору вновь прибавляется 8—10 см.³ воды; выпавшій продуктъ обрабатывается далѣе такъ же, какъ указано выше. Выходъ сырого продукта составляетъ 0,8 г., т. е. около 80%. И по внѣшнему виду, и по температурѣ плавленія (256—260° С.) видно, что продуктъ получается болѣе чистымъ. Послѣ осажденія водою изъ пиридинового раствора получается 0,6 г., т. е. 60%; т. пл. 268—270° С. Изъ пиридиново-водного раствора отъ подкисленія соляной кислотой выпадаетъ весьма малое количество исходнаго продукта.

Проф. Ullmann призналъ за этимъ способомъ пригодность въ цѣляхъ технического примѣненія, такъ какъ непрореагировавшей метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты остается мало, а отъ неизбежныхъ сульфокислотъ можно освободиться при помощи простыхъ выварокъ съ водою или содой.

Наконецъ, въ третьемъ рядѣ опытовъ мною была произведена конденсація хлорида метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты въ соответствующій акридонъ при помощи хлористаго алюминія въ бензольномъ растворѣ согласно слѣдующей схемѣ:



Въ колбочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ исходная метил-антрахинон-анилидо-карбоновая кислота въ свободномъ отъ тиофена бензольномъ суспензѣ переводится пятихлористымъ фосфоромъ при непродолжительномъ нагрѣваніи на водяной банѣ въ соответствующій хлоридъ; реакція сопровождается энергичнымъ выдѣленіемъ HCl-газа. Бензолъ берется въ 5—10-кратномъ количествѣ, считая отъ вѣса исходнаго продукта; послѣдній взять въ количествѣ 1 г. Пятихлористый фосфоръ берется по расчету—немного болѣе, чѣмъ 1 мол. на 1 мол. исходной кислоты, 1 г.

Спустя $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа къ слегка окрашенному суспенсу хлорида метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты прибавляется постепенно свѣжій хлористый алюминій въ количествѣ 1 г. ($>1\frac{1}{2}$ мол.) Реакція

конденсации наступает сразу и протекает очень энергично,—бензолъ закипаетъ отъ самонагрѣванія и отъ сильнаго выдѣленія HCl-кислоты и растворъ темнѣетъ. Для завершения реакціи реагирующая смѣсь, послѣ введенія всего количества $AlCl_3$, выдерживается нѣкоторое время при температурѣ водяной бани; при этомъ вновь продолжается выдѣленіе HCl-пузырьковъ. Образовавшійся метил-антрахинон-акридонъ отсасывается и проваривается съ водою, подкисленной соляной кислотой для удаленія хлористаго алюминія.

Выходъ сырого продукта 0,9 g., т. е. 90% отъ теоріи, т. пл. 257—261° С.; очищенный осажденіемъ изъ пиридиноваго раствора водою продуктъ (0,85 g.) составляетъ выходъ около 85% съ т. пл. 259—260° С. Такимъ образомъ, послѣдняя очистка является совершенно излишнею, такъ какъ продуктъ нисколько не сталъ чище, а потеря въ 5% является неизбежною при этой лишней операціи. Изъ пиридиново-воднаго раствора выдѣляется въ видѣ слѣдовъ твердое вещество.

При сравненіи этихъ трехъ методовъ конденсаціи метил-антрахинон-анилидо карбоновой кислоты въ метил-антрахинон-акридонъ видно, что лучшимъ является, конечно, послѣдній, но технически пригоднымъ можно считать и второй.

	Способъ конденсаціи.	Сырой продуктъ		Очищенный продуктъ		Выдѣлено обратно изъ пирид.-водн. фильтрата.
		выходъ.	т. пл.	выходъ.	т. пл.	
№ 1.	Конц. H_2SO_4 . . . 100—105° С.	0,85 g —	212—215°	0,45 g. 45%	269—270°	0,35
№ 2.	Чист. конц. H_2SO_4 (Вод. баня).	0,80 g. —	256—260°	0,60 g. 60%	268—270°	Оч. мало.
№ 3.	$PCl_5 + AlCl_3$. . . (Вод. баня).	0,90 g. 90%	257—261°	0,85 g. 85%	259—260°	Слѣды.

4-Метил-антрахинон-2,1-акридонъ хорошо кристаллизуется изъ анилина и пиридина. И въ томъ, и въ другомъ случаѣ кристаллическій продуктъ показываетъ съ рабочимъ термометромъ т. пл. 268—269° С. съ нормальнымъ же термометромъ дважды перекристаллизованный продуктъ показываетъ т. плавл. 277,5—280° С. (или 270—271° С. съ рабочимъ термометромъ). Такимъ образомъ, приведенныя въ таблицѣ т. пл. для очищеннаго (но некристаллическаго продукта) акридона и относящіяся къ рабочему термометру показываютъ, что продуктъ уже послѣ очищенія является въ очень чистой формѣ.

Выходъ кристаллическаго продукта характеризуется слѣдующими цифрами: изъ 1,5 g. очищеннаго продукта выкристаллизовывается 1,3 g., т. е. 87%; около 0,1 g. вновь выдѣляется изъ маточнаго раствора, а 0,1 g. теряется.

Анализъ:

0,1498 g. вещества: 0,4270 g. CO_2 ; 0,0569 g. H_2O .

Для $\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (339) вычислено: 77,88% С.; 3,84% Н.

Найдено: 77,74% С.; 4,20% Н.

4-Метил-антрахинон-2,1-акридонъ кристаллизуется въ видѣ чрезвычайно тонкихъ, сильно переплетенныхъ игolocекъ темно-фіолетоваго цвѣта.

Въ эфирѣ и лигроинѣ не растворяется. Въ спиртѣ и ацетонѣ почти не растворяется. Въ бензолѣ и толуолѣ—весьма слабо. Въ уксусной кислотѣ растворяется мало съ краснымъ цвѣтомъ; отъ разбавленія водою выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ. Особенно легко растворяется въ анилинѣ и пиридинѣ при нагрѣваніи съ интенсивнымъ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ; изъ пиридиноваго раствора, какъ отмѣчено уже выше, выпадаетъ при двойномъ разбавленіи водою (см. соответственный растворъ метил-антрахинон-анилидо-карбоновой кислоты). Анилиновый растворъ отъ прибавленія одной—двухъ капель амміака въ цвѣтъ не мѣняется (см. также соответственный растворъ предыдущаго препарата).

Конц. H_2SO_4 растворяетъ метил-антрахинон-акридонъ съ красно-оранжевымъ цвѣтомъ на холоду, при нагрѣваніи этого раствора цвѣтъ мѣняется мало и главнымъ образомъ въ оттѣнкѣ, становясь менѣе краснымъ и болѣе желтымъ. Отъ разбавленія водою сѣрно-кислаго раствора выпадаютъ хлопья красно-фіолетоваго цвѣта.

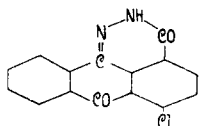
Въ конц. растворѣ NaOH не растворяется. Съ гидросульфитомъ въ щелочной средѣ даетъ довольно скоро уже на холоду интенсивный фіолетоваго цвѣта кубовый растворъ. На хлопчато-бумажное волокно вытягивается весьма сильно; окраски краснаго цвѣта съ фіолетовымъ оттѣнкомъ большой полноты.

Метильная группа вліяетъ на окраску въ фіолетовую сторону.

ГЛАВА VI.

Производныя пиридазон-антрона. Пиридазон-антроны и фенил-пиридазон-антроны.

1) Пиридазон-4-хлор-антронъ.



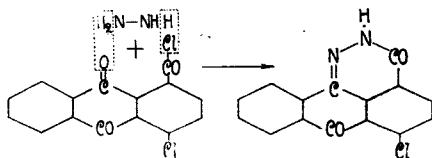
Мол. вѣсъ = 282,5 ($C_{12}H_7N_2O_2Cl$)

Т. пл. 318,5—319° С. (корр.).

Исходнымъ матеріаломъ для этого соединенія, какъ и всѣхъ послѣдующихъ производныхъ пиридазон-антрона, является 1,4-хлор-антрахинон-карбоновая кислота.

Особенно легко, какъ увидимъ ниже, хлор-антрахинон-карбоновая кислота конденсируется съ фенил-гидразиномъ, что же касается гидразина, то даже продолжительное нагреваніе не приводитъ къ цѣли. Если, однако, вмѣсто свободной карбоновой кислоты взять ея хлоридъ, то конденсація съ гидратомъ гидразина происходитъ моментально.

Такъ какъ хлоридъ исходной кислоты вслѣдствіе его легкой разлагаемости трудно сохранять, то лучше всего его не изолировать, а прямо переводить далѣе въ пиридазонъ-хлор-антронъ. Реакція можетъ быть представлена слѣдующей схемой:



На 1 г. хлор-антрахинон-карбоновой кислоты, растворенной въ 50—60 см.³ бензола, берется 1 г. PCl_5 ; все нагревается до кипѣнія—пока произойдетъ раствореніе. Количество бензола подбирается такимъ образомъ, чтобы на холоду не выпадалъ обратно хлоридъ исходной кислоты. Послѣ охлажденія растворъ фильтруется,—на фильтрѣ почти ничего не остается.

Затѣмъ къ раствору хлорида антрахинон-карбоновой кислоты по каплямъ и при энергичномъ взбалтываніи прибавляется 1—2 см.³ концентрированного воднаго раствора гидразина. Образующійся гидрацидъ тотчасъ же осаждается въ формѣ грубо-зернистаго осадка.

Послѣ отгонки бензола водянымъ паромъ, продуктъ отсасывается и промывается горячей водой. Изслѣдованіе на выдѣленіе непрореагиро-

вавшей исходной карбоновой кислоты показало, что послѣдняя остается въ чрезвычайно малыхъ количествахъ.

Выходъ пиридазон-4-хлор-антрона—0,95 g.—составляетъ 96% отъ теоріи; т. пл. 309—318° С. Продуктъ перекристаллизованный изъ нитробензола плавится при 311—315° С., или 318,5—319° С. съ нормальнымъ термометромъ. По показанію температуръ плавленія видно, что получаемый пиридазон-4-хлор-антронъ является въ достаточно чистомъ состояніи прямо отъ реакціи.

Анализъ:

0,0975 g. вещества: 8,7 см.³ N (759,5 mm.; 21° С.)

Для C₁₃H₇N₂O₂Cl (282,5) вычислено: 9,91% N.

Найдено: 10,16% N.

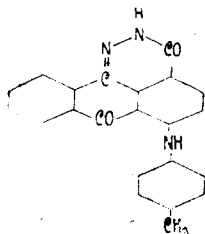
Пиридазон-4-хлор-антронъ кристаллизуется въ видѣ мелкихъ зернышекъ или короткихъ, но толстыхъ иголочекъ коричневаго цвѣта.

Въ эфирѣ и лигроинѣ совершенно не растворимъ. Въ спиртѣ и ацетонѣ почти не растворимъ. Въ амиловомъ алкогольѣ—весьма слабо. Въ бензолѣ и толуолѣ не растворимъ. Въ ледяной уксусной кислотѣ растворяется мало, отъ воды выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ коричневаго цвѣта. Въ нитробензолѣ и пиридинѣ при нагрѣваніи растворяется очень легко.

Конц. H₂SO₄ растворяетъ его на холоду съ красновато-коричневымъ цвѣтомъ, не измѣняющимся и при нагрѣваніи.

Въ разбавленномъ натронномъ щелокѣ при нагрѣваніи растворяется съ желтымъ цвѣтомъ, но, повидимому, въ очень малыхъ количествахъ; при остываніи раствора появляется муть. Отъ гидросульфита получается кубовый растворъ коричневаго цвѣта. Къ хл.-бум. волокну сродство весьма мало; окраска слабо-желтаго цвѣта.

2) 4-р-Толуидо-пиридазон-антронъ.



Мол. вѣсъ=353 (C₂₂H₁₅O₂N₃)

Т. пл. 351—352° С. (korr.).

Конденсація пиридазон-4-хлор-антрона съ р-толуидиномъ происходитъ въ присутствіи безводнаго CH₃.COOK и мѣдныхъ солей. Въ колбочкѣ съ холодильной трубкой на 0,95 g. пиридазон-4-хлор-антрона (1 мол.) берется избытокъ р-толуидина—6 g.—для образованія той жидкой среды, въ которой должна происходить реакція; уксусно-кислаго кали 0,4 g., т. е. немного болѣе одной молекулы (1,2 мол.), 0,1 g. уксус-

но-мѣдной соли и ничтожное количество мѣдной бронзы. Смѣсь нагрѣвается 15—20 мин.; масса желто-оранжеваго цвѣта быстро, — еще въ горячемъ состояніи, застываетъ. Продуктъ конденсаціи вываривается нѣсколько разъ со спиртомъ для удаленія избытка р-толуидина; во время вывариванія хорошо замѣтно, что продуктъ кристаллическій.

Выходъ—1,05 г., что составляетъ 90% отъ теоріи. Темп. плавленія 338—340° С. Цвѣтъ продукта темный кирпично-красный.

Изъ уксусной кислоты кристаллизуется долго и трудно въ двухъ формахъ: въ видѣ зернышекъ краснаго цвѣта и въ видѣ тонкихъ иголочекъ желто-оранжеваго цвѣта; т. пл. для обоихъ разновидностей близка: 341—343° С. для зернышекъ и 338—341° С. для иголочекъ. Изъ нитробензола кристаллизуется хорошо, скоро и однородно съ свѣтло-краснымъ или красновато-оранжевымъ цвѣтомъ; т. пл. 344—345° С.

Анализъ:

0,1055 г. вещества: 11 см.³ N (760 мм.; 20° С.).

Для C₂₂H₁₃O₂N₃ (353) вычислено: 11,9 % N.

Найдено: 11,93% N.

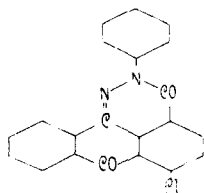
4-р-толуидо-пиридазон-антронъ кристаллизуется въ видѣ длинныхъ переплетенныхъ другъ съ другомъ иголь красно-оранжеваго цвѣта. Т. пл. 351—352° С. съ нормальнымъ термометромъ.

Въ эфирѣ, лигроинѣ—не растворимъ. Въ спиртѣ—почти тоже; въ амиловомъ спиртѣ—весьма мало. Въ бензолѣ и толуолѣ—не лучше, чѣмъ въ спиртѣ, и въ всякомъ случаѣ менѣе, чѣмъ въ амиловомъ спиртѣ. Въ пиридинѣ и нитробензолѣ растворяется легко.

Конц. H₂SO₄ растворяетъ его на холоду съ интенсивнымъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ; отъ нагрѣванія цвѣтъ бурѣетъ; отъ разбавленія водою—осаждается хлопьевидный осадокъ коричневаго цвѣта.

Съ разбавленнымъ натроннымъ щелокомъ раствора не даетъ, отъ прибавленія гидросульфита—не восстанавливается; и даже отъ прибавленія цинковой пыли къ гидросульфитной смѣси кубоваго раствора не получается.

3) Фенил-пиридазон-4-хлор-антронъ.



Мол. вѣсъ=358,5 (C₂₁H₁₁O₂N₂Cl)

Т. пл. 285—286° С. (korr).

При нагрѣваніи 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты съ фенил-гидразиномъ въ уксусно-кисломъ растворѣ до кипѣнія происходитъ конденсація съ отщепленіемъ 2 мол. воды въ фенил-пиридазон-4-хлор-антронъ.

Совсѣмъ не обязательно брать столько уксусной кислоты, чтобы вся хлор-антрахинон-карбоновая кислота перешла при нагрѣваніи въ растворъ, напротивъ фенил-гидразинъ берется въ количествахъ раза въ 3—4 большихъ, чѣмъ нужно для конденсаціи. Van der Schalk повысилъ, такимъ образомъ, выходъ фенил-пиридазон-антрона съ 50% на 68%, а я достигъ выходовъ фенил-пиридазон-4-хлор-антрона въ 80% отъ теории.

На 1,25 г. 4-хлор-антрахинон-2-карбоновой кислоты въ 40 см.³ 50%-ной горячей уксусной кислоты берется 1,1 г. фенил-гидразина.

При нагрѣваніи до кипѣнія въ колбочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ реакція между компонентами начинается почти сразу; изъ раствора выдѣляется продуктъ конденсаціи въ видѣ зернышекъ. Черезъ $\frac{1}{2}$ часа изъ раствора выпадаетъ такъ много продукта, что вскипаніе начинается совершаться толчками. Въ этомъ случаѣ нужно продуктъ отсосать, а жидкость продолжать нагрѣвать далѣе. Часа черезъ 2 выдѣляется еще нѣкоторое количество продукта, но уже сравнительно мало.

Сырой продуктъ отсасывается и промывается спиртомъ; отварка его съ амміакомъ для удаленія примѣсей исходной карбоновой кислоты, какъ оказалось, не нужна; выходъ 0,85 г; т. пл. 271—273° С.

Изъ маточнаго уксусно-кислаго раствора (послѣ отгонки большей части уксусной кислоты, разбавленія водою и пр.) обратно получено 0,4 г. исходной непрореагировавшей 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты съ т. пл. 221—223° С., вполне пригодной, какъ показали дальнѣйшіе опыты конденсаціи, для примѣненія вновь въ синтезъ фенил-пиридазон-хлор-антрона.

Принимая во вниманіе, что изъ взятаго количества 1,25 г. хлор-антрахинон-карбоновой кислоты регенерируется 0,4 г. послѣдней, выходъ въ 0,85 г. фенил-пиридазон-хлор-антрона составляетъ 80% отъ теоретически возможнаго.

Фенил-пиридазон-4-хлор-антронъ получается въ кристаллическомъ состояніи и представляетъ собою продуктъ свѣтло-коричневаго цвѣта. При перекристаллизовываніи изъ толуола получается продуктъ свѣтло-желтаго цвѣта съ т. пл. 279—280° С. съ рабочимъ термометромъ или 285—286° С. (korr).

Анализъ:

0,1694 г. вещества: 11,5 см.³ N (773 мм.; 20° С.).

Для C₂₁H₁₁O₂N₂Cl (358,5) вычислено: 7,81% N.

Найдено: 7,90% N.

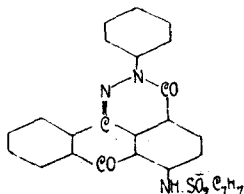
Фенил-пиридазон-4-хлор-антронъ образуетъ красивыя тонкія иголочки, соединенныя друзообразно въ видѣ перьевъ, цвѣтъ подь микроскопомъ коричневатого-желтый, блестящій.

Въ лигроинѣ не растворяется; въ эфирѣ—тоже; въ спиртѣ—почти нерастворимъ. Въ толуолѣ—достаточно хорошо (см. кристаллизація). Въ ледяной уксусной кислотѣ—тоже, съ свѣтло-желтымъ цвѣтомъ, отъ разбавленія водою выпадаетъ въ видѣ свѣтло-желтыхъ хлопьевъ. Легко растворяется въ пиридинѣ и тоже отъ разбавленія водою выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ.

Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ оранжево-желтымъ цвѣтомъ на холоду; отъ нагрѣванія растворъ краснѣетъ, при охлажденіи возвращается вновь первоначальная окраска раствора. Отъ разбавленія водою выпадаетъ хлопьевидный осадокъ желтаго цвѣта.

Въ кубѣ не переходитъ даже послѣ прибавленія цинковой пыли для возстановленія.

4) 4-Толуол-сульф-амино-фенил-пиридазон-антронъ.



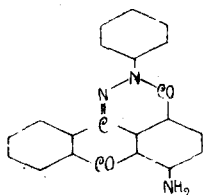
Конденсація фенил-пиридазон-4-хлор-антрона съ толуол-сульф-амидомъ совершается за счетъ выдѣленія элементовъ HCl -кислоты съ выходомъ въ 100%, т. е. количественно.

На 0,5 г. фенил-пиридазон-хлор-антрона (1 мол.) берется 0,4 г. толуол-сульфамида ($1\frac{1}{2}$ мол.); къ раствору этихъ компонентовъ въ свѣже-отогнанномъ нитробензолѣ (5 см.³) прибавляется 0,2 г. безводнаго $CH_3 \cdot COOK$ ($1\frac{1}{2}$ мол.) и 0,1 г. уксусно-мѣднаго порошка—(катализаторъ). При нагрѣваніи смѣси въ колбочкѣ съ холодильной трубкой черезъ 5—10 мин. на стѣнкахъ колбы появляется обильный кристаллическій осадокъ хлористаго калия. Въ иныхъ случаяхъ производилъ нагрѣваніе на масляной банѣ въ теченіе $1\frac{1}{2}$ часа при температурѣ 210—215° С.

При нѣкоторомъ разбавленіи продуктъ конденсаціи выпадаетъ, отсасывается, промывается спиртомъ. При испытаніи по реакціи Бейльштейна на хлоръ—последняго въ себѣ не обнаруживаетъ.

Выходъ сырого продукта неизмѣнно составляетъ при всѣхъ опытахъ 0,68—0,7 г., т. е. 100%. Продуктъ зеленовато-желтаго цвѣта; т. пл. 330—342° С. Ближе продуктъ изслѣдованъ не былъ и переработанъ былъ далѣе на фенил-пиридазон-4-амидо-антронъ.

5) 4-Амино-фенил-пиридазон-антронь.



Мол. вѣсъ=339 ($C_{21}H_{13}O_2N_3$)

Т. пл. 340—340,5° С. (корр.).

Фенил-пиридазон-4-амидо-антронь получается изъ предыдущаго толуол-сульф-амидо-деревата обмыливаніемъ сѣрной кислотой при очень слабомъ нагрѣваніи или даже безъ нагрѣванія и послѣдующимъ выдѣленіемъ названнаго продукта водою при разбавленіи. При нагрѣваніи же сѣрно-кислаго раствора исходный продуктъ не только обмыливается, но еще и сульфировается—по всей вѣроятности въ фенильномъ привѣскѣ въ р-положеніи къ азотной связи. Сульфо-кислота очень трудно отсасывается и не представляетъ особаго интереса.

Выдѣленный фенил-пиридазон-4-амино-антронь промывается горячею водою, разбавленной уксусной кислотой и спиртомъ.

Изъ 1,62 г. толуол-сульфамино-фенил-пиридазон-антрона получилъ 1,03 г. амино-деривата (93%); т. пл. 312—318° С. Перекристаллизованный изъ нитро-бензола (0,82 г.) продуктъ имѣетъ т. пл. 323—326° С. съ рабочимъ термометромъ.

Анализъ:

0,1624 г. вещества: 16,9 см.³ N (752 мм.; 21° С.)

Для $C_{21}H_{13}O_2N_3$ вычислено: 12,39% N.

Найдено: 11,72% N.

0,1538 г. вещества: 16,2 см.³ N (754 мм.; 22,5° С.).

Найдено: 11,84% N.

Въ виду столь сильно отклоняющихся цифръ отъ теоретическаго содержанія азота 4-амино-фенил-пиридазон-антронь былъ вновь перекристаллизованъ изъ пиридина со спиртомъ; т. пл. вторично перекристаллизованнаго продукта 327—329° С. съ рабочимъ термометромъ.

Анализъ:

0,1570 г. вещества: 16,5 см.³ N (764,5 мм.; 21,5° С.).

Найдено: 12,00% N,

т. е. все же на 0,39% менѣе. Последнее можно было объяснить исключительно тѣмъ, что фенил-пиридазон-4-амино-антронь содержитъ въ себѣ первоначальный для него исходный продуктъ—фенил-пиридазон-4-хлор-антронь, который содержитъ азота меньше и отъ котораго освободиться при общности растворителей теперь представляется труднымъ.

Цвѣтъ 4-амидо-фенил-пиридазон-антрона желтый съ легкимъ зеленоватымъ оттѣнкомъ въ противоположность кармино-красному цвѣту аналогичнаго 5-амино-продукта, описаннаго Ullmann'омъ и v. d. Schalk'омъ.

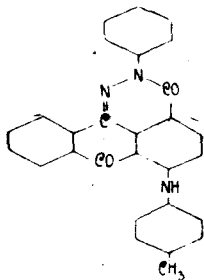
4-Амино-фенил-пиридазон-антронъ кристаллизуется въ формѣ очень тонкихъ микроскопическихъ иглочекъ, сильно перепутанныхъ; особенно интересны друзы и длинныя тонкія иглы, выкристаллизованныя изъ пиридина.

Въ спиртѣ не растворимъ. Въ нитробензолѣ растворяется очень хорошо; въ пиридинѣ—также, съ зеленовато-желтымъ цвѣтомъ.

Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ зелено-желтымъ цвѣтомъ и съ легкой зеленой флюоресценціей; сѣрнокислый растворъ при нагрѣваніи цвѣта не мѣняетъ.

Съ гидросульфитомъ куба не даетъ; съ цинковой пылью даетъ едва замѣтное окрашиваніе жидкости въ фіолетовый цвѣтъ.

б) 4-р-Толуидо-фенил-пиридазон-антронъ.



Мол. вѣсъ = $(C_{28}H_{19}N_3O_2)$ 429

Т. пл. 303—303,5° С. (corr).

На 1,6 g. фенил-пиридазон-4-хлорантрона (1 мол.) взято 8 g. свѣже-отдестиллированнаго р-толуидина (избытокъ—какъ растворитель), 0,5 g. безводнаго CH_3COOK (1,2 мол.) и 0,1 g. уксусно-мѣдной соли, а также слѣды мѣдной бронзы. Такимъ образомъ, эта конденсація въ отличіе отъ аналогичныхъ прежнихъ ведется безъ посторонняго растворителя (нитробензолъ), а въ средѣ одного изъ компонентовъ, взятаго въ избыткѣ (р-толуидинъ, т. кип. 198° С.).

Реакціонная смѣсь нагрѣвается въ колбочкѣ съ холодильной трубкой приблизительно $\frac{1}{4}$ часа. Масса скоро затвердѣваетъ, далеко не доходя при охлажденіи до т. пл. р-толуидина (45° С.); она окрашена въ интенсивно-красный цвѣтъ. Вываренный нѣсколько разъ со свѣжимъ спиртомъ, продуктъ отсасывается и высушивается. Выходъ 1,55 g. (81%); т. пл. 278—283° С. Этотъ толуидо-фенил-пиридазон-антронъ представляетъ собою кристаллическій продуктъ оранжеваго цвѣта.

Вновь перекристаллизованный изъ ледяной уксусной кислоты показываетъ т. пл. 287—290° С. или 303—303,5° С.

Анализъ:

0,1569 г. вещества: 13,4 см.³ N (754,5 мм.; 20° С.).

Для C₂₈H₁₉N₃O₂ (429) вычислено: 9,79% N.

Найдено: 9,76% N.

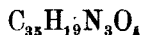
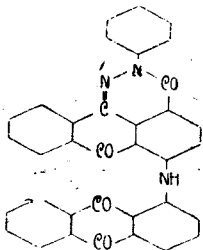
Красивыя длинныя микроскопическія иглы 4-р-толуидо-фенил-пиридазон-антрона чрезвычайно сильно свойлочены, что отражается и на макроскопическомъ видѣ продукта.

Въ эфирѣ и лигроинѣ не растворяется; въ спиртѣ и ацетонѣ—тоже; въ амиловомъ алкохолѣ весьма слабо. Растворимость въ уксусной кислотѣ можетъ быть выражена цифрами изъ опыта кристаллизаціи: на 0,55 г. продукта нужно было 180—200 см.³ лед. уксусной кислоты. Въ бензолѣ и толуолѣ при нагрѣваніи растворяется. Въ пиридинѣ при нагрѣваніи растворяется хорошо, а съ остываніемъ раствора выкристаллизовывается въ видѣ тонкихъ красивыхъ звѣздо-образныхъ друзъ. Въ нитробензолѣ растворяется очень легко.

Конц. H₂SO₄ растворяетъ его на холоду съ цвѣтомъ бордо. Отъ нагрѣванія цвѣтъ мѣняется мало, но возможно сульфированіе въ фенильномъ привѣскѣ въ р-положеніи къ азотной связи. При разбавленіи водою выпадаетъ хлопьевидный осадокъ оранжеваго цвѣта, а изъ маточнаго раствора, разбавленнаго водою, шерсть окрашивается въ оранжевый цвѣтъ.

4-р-толуидо-фенил-пиридазон-антронъ не даетъ куба ни съ гидросульфитомъ, ни съ цинковой пылью въ щелочной средѣ.

7) α-Антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антронъ.



Мол. вѣсъ = 545

Т. пл. 405° С.

Конденсація фенил-пиридазон-4-хлор-антрона съ α-амидо-антрахинономъ происходитъ за счетъ выдѣленія элементовъ HCl-кислоты съ большою легкостью и въ обычныхъ условіяхъ, т. е. въ нитробензольномъ растворѣ подѣ влияніемъ катализатора (уксусно-мѣдная соль) и въ присутствіи безводнаго CH₃.COOK при непродолжительномъ нагрѣваніи.

Въ колбочкѣ съ холодильной трубкой на 1 г. фенил-пиридазон-хлор-антрона (1 мол.) берется 0,62 г. α-амидо-антрахинона (1 мол.) и 10 см.³ свѣже-отдестиллированнаго нитробензола. При нагрѣваніи до растворенія компонентовъ туда же задають 0,3 г. CH₃.COOK безводн. (1,2 мол.) и 0,1 г. уксусномѣднаго порошка.

Спустя $\frac{1}{4}$ часа хорошаго кипѣнія я снялъ колбочку, чтобы посмотре́ть на выдѣленіе зернышекъ KCl,—и вся масса почти мгновенно застыла. Такъ какъ можно было всеже думать, что реакція не дошла до конца, то пришлось разбавить массу бензоломъ (15 см.³), слегка вскипятить и въ горячемъ состояніи отсосать. Твердый продуктъ промылъ кипящимъ бензоломъ, отдистиллировалъ изъ маточнаго фильтрата бензолъ, а нитробензолный растворъ вновь поставилъ нагрѣваться, прибавивъ къ нему немного уксусно-каліевой и уксусно-мѣдной солей. Черезъ 2 часа хорошаго, равномернаго кипѣнія вновь снялъ колбочку съ горѣлки; масса снова затвердѣла.

Этотъ продуктъ вмѣстѣ съ первой порціей былъ еще обработанъ разбавленной соляной кислотой и промытъ горячей водой. Выходъ 1,35 г., т. е. 90% отъ теоретически возможнаго. Температуру плавленія съ рабочимъ термометромъ опредѣлить не удалось, т. к. при 370° С. продуктъ еще не плавился.

Перекристаллизованный еще разъ изъ нитробензола и промытый горячимъ спиртомъ или еще лучше вываренный со спиртомъ α -антрахинонил-4-аминно-фенил-пиридазон-антронъ представляетъ собою кристаллическій порошокъ темно-краснаго цвѣта; при высыханіи сильно уменьшается въ объемѣ, при растираніи имѣетъ желтоватый оттѣнокъ. Т. пл. была опредѣлена на приборѣ Maquenne'a: при 399—400° С. продуктъ предварительно сильно съезживается и какъ бы намокаетъ, а при 405° С. совершенно рѣзко плавится.

Анализъ:

0,1511 г. вещества: 0,4267 г. CO₂; 0,0491 г. H₂O.

Для C₃₃H₁₉N₃O₄ (545) вычислено: 77,06% С; 3,49% Н.

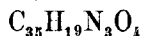
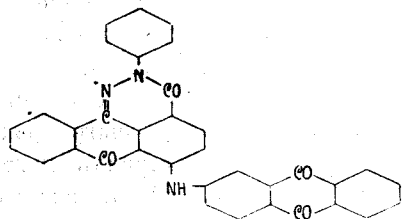
Найдено: 77,02% С; 3,61% Н.

α -Антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антронъ въ обычныхъ растворителяхъ, каковы: спиртъ, толуоль, уксусная кислота и др., нерастворимъ или почти нерастворимъ. Растворяется, какъ уже сказано при кристаллизаціи, очень хорошо въ нитробензолѣ; еще достаточно хорошо растворяется при нагрѣваніи въ пиридинѣ, а при охлажденіи раствора легко выкристаллизовывается въ видѣ объемистаго зернистаго осадка.

Въ конц. H₂SO₄ растворяется уже на холоду съ густымъ кармино-краснымъ цвѣтомъ, при нагрѣваніи цвѣтъ раствора не мѣняется, отъ разбавленія водой выпадаютъ хлопья темно-коричневаго цвѣта. Съ дым. H₂SO₄ происходитъ сульфированіе; сульфо-продуктъ растворяется въ водѣ трудно, шерсть окрашивается въ тѣлесто-желтый цвѣтъ.

Съ гидросульфитомъ куба не даетъ, но послѣ прибавленія цинковой пыли и при нагрѣваніи до кипѣнія появляется слабая окраска раствора въ цвѣтъ краснаго вина; хл.-бум. волокно окрашивается изъ этого куба въ сине-фіолетовый цвѣтъ, переходящій при окисленіи на воздухъ и съ отмывкой въ тѣлесный цвѣтъ.

8) β -Антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антронъ.



Мол. вѣсъ=545

Т. пл. 430—430,5° С.

Совершенно аналогично и въ тѣхъ же количественныхъ соотношеніяхъ проведенная конденсація фенил-пиридазон-4-хлор-антрона съ β -амино-антрахинономъ при непрерывномъ нагрѣваніи въ теченіе 1 часа дала выходъ 1,2 г. сырого, но вывареннаго со спиртомъ продукта (80%).

Перекристаллизованный изъ нитробензола β -антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антронъ представляетъ собою коричневаго цвѣта порошокъ, сходный по внѣшнему виду съ предыдущимъ; въ тонкомъ видѣ цвѣтъ его становится сыто-желтымъ.

Температура плавленія была опредѣлена одновременно съ т. пл. предыдущаго на Мацуппе'овскомъ блокѣ; при 427° С. продуктъ сильно съезживается и какъ бы смачивается, а при 430—430,5° С. совершенно рѣзко плавится; сублимированіе не наблюдается.

Анализъ:

0,1582 г. вещества: 11 см.³ N (751 мм.; 22° С.)

Для $C_{35}H_{19}N_3O_4$ (545) вычислено: 7,71% N.

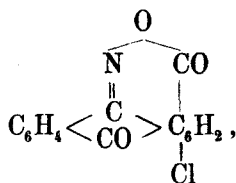
Найдено: 7,77% N.

Растворимость β -антрахинонил-derivата въ общемъ такова же, что и у α -аналога. Въ нитробензолѣ и пиридинѣ растворяется легко съ желтовато-зеленымъ цвѣтомъ.

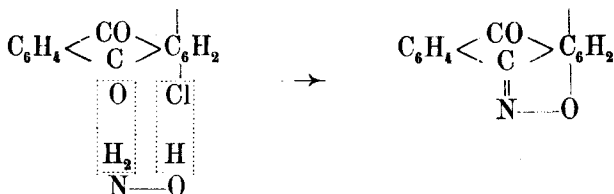
Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ интенсивнымъ цвѣтомъ бордо; отъ разбавленія водою выпадаютъ болѣе свѣтлаго коричневаго цвѣта хлопья, чѣмъ у предыдущаго.

Съ однимъ гидросульфитомъ трудно, но всеже переходить въ кубъ, давая окраски по хлопку слабо-желтаго цвѣта. При прибавленіи къ гидросульфитному раствору цинковой пыли возстановленіе идетъ значительно сильнѣе, кубовый растворъ пріобрѣтаетъ вишнево-красный цвѣтъ, а окраска на хлопкѣ становится интенсивной въ свѣтло-коричневыхъ тонахъ.

Конденсація 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислоты съ хлор-гидратомъ гидросиламина должна была бы дать оксазон-4-хлор-антронъ



но получаемый продукт (въ количествѣ 40—50% отъ теоретически возможнаго) не очищается и не перекристаллизовывается, что затрудняетъ его изслѣдованіе. Кромѣ того, на основаніи работы М. Freund'a ¹¹⁵⁾, можно ожидать образованія и другого соединенія между гидроксиламиномъ и α -хлор-антрахинономъ



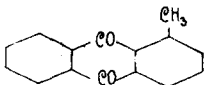
или соотв. съ 1,4-хлор-антрахинон-карбоновой кислотой, содержащей хлорный атомъ въ нужномъ для только что указанной конденсаціи положеніи. Изслѣдованіе было прекращено.

¹¹⁵⁾ В. 1910, № 16.

ГЛАВА VII.

α -Метил-антрахинонь, диантрахинонилы и гелиантроны.

1) α -Метил-антрахинонь.



Мол. вѣсъ = 222 ($C_{15}H_{10}O_2$)

Т. пл. 175—176° С. (корр.).

Опыт 1. Въ круглодонной іенской колбочкѣ, снабженной стеклянной трубкой въ качествѣ холодильника, помѣщается 2,6 г. 1,4-хлор-метил-антрахинона (1 мол.) и 1,3 г. ацетоуксуснаго эфира (1 мол.) въ 10 см.³ свѣже-перегнаннаго нитробензола; все нагрѣвается до растворенія и прибавляется 1,0 г. безводнаго $CH_3.COOK$ (1 мол.), 0,2 г. уксусно-мѣднаго порошка и все нагрѣвается до кипѣнія въ продолженіе 1 часа. По охлажденіи и нѣкоторомъ стояніи выкристаллизовывается продуктъ, который отсасывается и промывается небольшимъ количествомъ спирта для удаленія нитробензола.

Продуктъ, окрашенный въ желтый цвѣтъ, отваривается далѣе съ водой, подкисленной слабой соляной кислотой для растворенія и удаленія солей, отсасывается, хорошо промывается сначала горячей водой, потомъ малымъ количествомъ спирта и высушивается. Продуктъ становится гораздо свѣтлѣе, чѣмъ былъ прямо изъ маточнаго раствора.

Выходъ сырого продукта составляетъ 1,65 г., т. е. 75% отъ теоріи. Т. пл. не рѣзка, но около 170° С. съ рабочимъ термометромъ. Отъ хлора почти совершенно свободенъ.

Перекристаллизованный изъ смѣси спирта ($\frac{1}{3}$) и ледяной уксусной кислоты ($\frac{2}{3}$) даетъ выходъ въ 1,2 г. совершенно свободнаго отъ хлора продукта съ т. пл. 171—173° С. При фильтрованіи уксусно-спиртоваго раствора (передъ кристаллизацией) на фильтрѣ остается немного нерастворимаго въ смѣси спирта и уксусной кислоты остатка.

Опыт 2. Тотъ же опытъ, видоизмѣненный въ томъ смыслѣ, что ацетоуксусный эфиръ былъ взятъ въ количествѣ 0,65 г. (т. е. $\frac{1}{2}$ мол.), далъ выходъ сырого продукта 1,8 г. (82%), перекристаллизованнаго 1,5 г. (70%) съ т. пл. 169—171° С. и въ совершенно свободномъ отъ хлора состояніи. Такимъ образомъ опытъ 2 даетъ, несмотря на меньшее количество ацетоуксуснаго эфира, лучшіе выходы совершенно такого же по чистотѣ продукта.

Еще раз перекристаллизованный продукт съ т. пл. 170—171° С. или 175—176° С. (съ норм. термометромъ) былъ анализированъ.

Анализъ:

0,1333 g. вещества: 0,3956 g. CO₂; 0,0560 g. H₂O.

Для C₁₅H₁₀O₂ (222) вычислено: 81,08% С.; 4,50% Н.

Найдено: 80,94% С.; 4,66% Н.

Опытъ 3 былъ предпринятъ въ тѣхъ же условіяхъ, но совершенно безъ ацетоуксуснаго эфира. Выходъ сырого продукта составляетъ 1,55 g. и кристаллическаго 1,3 g. съ т. пл. 169—170° С.; продуктъ также совершенно свободенъ отъ хлора. Такимъ образомъ, реакція элиминирования хлора идетъ хорошо, хотя съ нѣсколько меньшимъ выходомъ, и въ отсутствіи ацетоуксуснаго эфира. Получаемый продуктъ нѣсколько темнѣе, чѣмъ въ первыхъ двухъ случаяхъ.

Нитробензолные маточные растворы отъ всѣхъ трехъ опытовъ, послѣ отгонки паромъ нитробензола и спирта, попавшаго туда отъ промывокъ при отсасываніи реакціоннаго продукта, дали сухого остатка 1,88 g. Этотъ сухой остатокъ, перекристаллизованный изъ уксусной кислоты даетъ 1,02 g. кристаллическаго порошка съ т. пл. 156—158° С. и обнаруживаетъ въ себѣ по реакціи Бейльштейна ясно хлоръ; по этимъ даннымъ слѣдуетъ, что регенерируется вновь непрореагировавшій исходный хлор-метил-антрахинонъ. Такимъ образомъ, указанные выше выходы, отнесенные къ тому количеству исходнаго продукта, которое вошло въ реакцію, можетъ быть исчислено нѣсколько выше. Регенерированный хлор-метил-антрахинонъ былъ далѣе вновь пущенъ въ дѣло и показалъ полную свою пригодность для этого.

Опытъ 4. Въмѣсто CH₃.COOK былъ взятъ безводный CH₃.COONa и также безъ ацетоуксуснаго эфира. Продуктъ реакціи получился очень темнымъ и явно содержалъ въ себѣ хлоръ. Въ смѣси спирта съ уксусной кислотой растворяется не все и на фильтрѣ остается много порошка темно-зеленаго цвѣта. Реакція въ смыслѣ элиминирования хлора не удалась. При повтореніи (опытъ 5) тоже. Т. пл. продукта 155—157° С., т. е. близка къ т. пл. исходнаго продукта.

Опытъ 6. поставленный въ условіяхъ опыта 3, далъ α -метил-антрахинона 61,5% отъ теоріи и 0,57 g. нерастворимаго въ уксусной кислотѣ остатка темно-зеленаго цвѣта. Опытъ 7—далъ выходъ въ 78%.

Этотъ остатокъ, накопленный отъ всѣхъ 6 опытовъ, былъ изслѣдованъ. При сжиганіи на крышкѣ отъ платиноваго тигля онъ сначала плавится и потомъ сгораетъ безъ остатка. При 350° (съ рабочимъ термометромъ) не плавится. Растворенный въ нитробензолѣ, онъ вновь выпадаетъ отъ прибавленія спирта въ видѣ порошка того же вида съ темно-зеленымъ цвѣтомъ. При плавленіи вновь показалъ, что при 350° С. не плавится. Перекристаллизованный изъ нитробензола, онъ появился въ

правильныхъ кристаллахъ—шестиугольныя пластинки ромбической системы—пріятнаго зеленого цвѣта въ количествѣ 0,65 г. изъ 1,2 г. сырого порошка. Такъ какъ анализъ этого продукта не отвѣчалъ предполагаемому диметил-диантрахинонилу, то онъ вновь былъ перекристаллизованъ изъ пиридина. Красивыя зеленого цвѣта листочки указанной выше формы въ количествѣ 0,35 г. изъ 0,5 г. продукта, оставшагося послѣ перваго анализа:

Анализъ:

0,1405 г. вещества; 0,4194 г. CO₂; 0,0566 г. H₂O.

Для C₃₀H₁₈O₄ (442) вычислено: 81,45% С.; 4,07% Н.

Найдено: 81,41% С.; 4,48% Н.

Опыты, поставленные безъ CH₃.COOK, но съ уксусно-мѣдной солью, взятой въ количествѣ 1 мол. на 1 мол. хлор-метил-антрахинона, не привели къ цѣли.

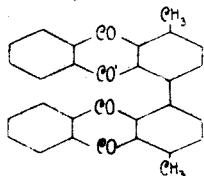
Такимъ образомъ выяснилось, что реакція элиминированія хлора изъ 1,4-хлор-метил-антрахинона идетъ лучше всего въ присутствіи ацетоуксуснаго эфира и безводнаго уксуснокислаго кали, или также и безъ ацетоуксуснаго эфира, но при непремѣнномъ присутствіи безводнаго CH₃.COOK въ количествѣ 1 мол.

α-Метил-антрахинонъ кристаллизуется въ болѣе или менѣе толстыхъ, короткихъ микроскопическихъ иглахъ желто-зеленаго цвѣта, связанныхъ друзообразно.

Въ лигроиинѣ и эфирѣ растворяется весьма слабо; въ спиртѣ нѣсколько лучше, но тоже слабо; въ уксусной кислотѣ—хорошо; отъ разбавленія водой уксуснокислаго раствора выпадаютъ хлопья слабо-желтаго цвѣта. Въ бензолѣ и толуолѣ растворяется хорошо и выкристаллизовывается въ тонкихъ длинныхъ иглахъ, соединенныхъ перообразно. Въ пиридинѣ растворяется легко, отъ воды выпадаютъ свѣтло-желтаго цвѣта хлопья. Въ нитробензолѣ растворяется очень хорошо.

Конц. H₂SO₄ растворяетъ его съ сыто-желтымъ цвѣтомъ. Цвѣтъ раствора отъ нагрѣванія не мѣняется,

2) 4,4'-Диметил-1,1'-диантрахинониль.



Мол. вѣсъ=442 (C₃₀H₁₈O₄)

Т. пл. 385—386° С.

На 2,6 г. хлор-метил-антрахинона (1 мол.) взято 0,7 г. мѣдной бронзы (теоретически 0,63 г.=1 мол.) и 7 см.³ нитробензола. При нагрѣваніи въ колбочкѣ съ холодильной трубкой въ теченіе 2 часовъ получается продуктъ темно-коричневаго цвѣта въ видѣ кристаллическаго

мелкаго порошка. Послѣ отсасыванія и промыванія малымъ количествомъ спирта отъ нитробензола, продуктъ обрабатывается разбавленной азотной кислотой при нагрѣваніи до кипѣнія въ фарфоровой чашкѣ для переведенія избыточной мѣди въ азотнокислую растворимую соль, — вновь отсасывается и тщательно промывается сначала горячей водой, потомъ небольшимъ количествомъ спирта.

Выходъ сырого продукта 1,25 г.; при перекристаллизовываніи изъ пиридина 0,9 г. (60%). Изъ нитробензолнаго маточнаго раствора обратно получено 0,8 г. исходнаго продукта (1,4-хлор-метил-антрахинона) или можетъ быть смѣси послѣдняго съ метил-антрахинономъ, т. к. реакція на хлоръ не особенно отчетлива; возможно допустить, что отчасти имѣетъ мѣсто и элиминированіе хлорнаго атома.

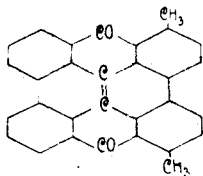
Второй опытъ, поставленный въ тѣхъ же условіяхъ далъ выходъ сырого продукта 1,55 г. и кристаллическаго изъ пиридина 1,1 г. Изъ нитробензолнаго маточнаго раствора обратно получено 0,75 г. исходнаго хлор-метил-антрахинона (или α -метил-антрахинона). Выходъ составляетъ 50% отъ взятаго количества исходнаго матеріала или 70% отъ вошедшаго въ реакцію. При опытахъ плавленія замѣчено, что вещество при 350° С. еще не плавится, но въ верхнихъ частяхъ трубочки сублимируется продуктъ съ красивымъ зеленымъ цвѣтомъ. Кристаллизуется въ двухъ цвѣтахъ — коричневатозеленомъ и чисто-зеленомъ. Чисто-зеленая форма правильнѣе выражена кристаллографически; коричневатозеленая подъ микроскопомъ состоитъ изъ неправильныхъ зеленыхъ таблетокъ ромбической системы съ коричневымъ налетомъ.

При плавленіи на Мацуппе'овскомъ блокѣ замѣчено, что коричневатозеленый диметил-диантрахинонилъ сильно сублимируется при 340° С., постепенно все болѣе и болѣе (по мѣрѣ улетанія коричневаго вещества) зеленѣетъ, а потомъ желтѣетъ, — и при 378—380° плавится. Зеленаго цвѣта, правильно скристаллизованный, диметил-диантрахинонилъ въ шестиугольныхъ таблеткахъ ромбической системы при 360—370° желтѣетъ и до этой температуры не сублимируется, а при 385—386° С. совершенно рѣзко плавится. Такимъ образомъ нужно думать, что эта форма диметил-диантрахинонила является совершенно чистой, разновидность же коричневатозеленаго цвѣта слегка загрязнена налетомъ какого-то коричневаго вещества; послѣднее сублимируется при 340° С., а диметил-диантрахинонилъ становится чище, переходитъ въ зеленую форму, потомъ уже желтѣетъ и плавится.

4,4'-Диметил-диантрахинонилъ въ спиртѣ, уксусной кислотѣ, бензолѣ и толуолѣ не растворяется. Растворяется въ нитробензолѣ и пиридинѣ.

Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ коричневымъ цвѣтомъ; при нагрѣваніи растворъ становится нѣсколько краснѣе. Отъ разбавленія водой выпадаетъ зелено-сѣраго цвѣта хлопьевидный осадокъ.

3) 4,4'-Диметил-геліантронъ.



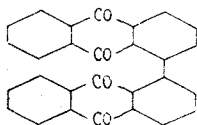
Къ коричневому раствору 0,2 г. ди-метил-диантрахинонила въ 6,0 г. конц. H_2SO_4 прибавляется 2,0 г. мѣдной бронзы. Растворъ при этомъ сразу мѣняетъ свой цвѣтъ въ интенсивно-красный и постепенно передить еще на холоду въ интенсивный фіолетовый, а потомъ—интенсивно сянйй. Реакціонная смѣсь въ пробиркѣ хорошо перетирается стеклянной палочкой для равномернаго распредѣленія порошка мѣдной бронзы; затѣмъ выдерживается 15—20 минутъ въ горячей водѣ 50—60° С. для полноты реакціи возстановленія. Затѣмъ масса выливается и начисто изъ пробирки смывается на ледъ въ фарфоровую чашку, при чемъ продуктъ возстановленія осаждается въ коричневомъ видѣ. Осадокъ обрабатывается далѣе на кипу разбавленной азотной кислотой, отсасывается и промывается. Отсасываніе идетъ медленно; продуктъ становится свѣтлѣе—интенсивно-желтаго цвѣта.

Выходъ 0,2 г., т. е. количественный.

4,4'-Диметил-геліантронъ въ конц. H_2SO_4 растворяется на холоду съ интенсивнымъ синимъ цвѣтомъ, переходящимъ при нагрѣваніи въ фіолетовый. Эта реакція отличаетъ его отъ диметил-диантрахинонила. При разбавленіи водою сѣрнокислый растворъ зеленѣетъ, и изъ него выпадаетъ легкій хлопьевидный осадокъ.

Съ гидросульфитомъ въ щелочной средѣ даетъ красивый зеленого цвѣта кубъ. Хл.-бум. волокно окрашивается также въ зеленый цвѣтъ, переходящій на воздухъ и отъ промывокъ въ пріятный желтый цвѣтъ, нѣсколько болѣе свѣтлый, чѣмъ цвѣтъ окрасокъ отъ простаго геліантрона.

4) α -Диантрахинониль.



Мол. вѣсъ=414 ($C_{28}H_{14}O_4$)

Т. пл. 440° С.

Конденсація α -диантрахинонила въ противоположность способу Scholl'a и Mansfeld'a произведена мною изъ α -хлор-антрахинона. Были поставлены опыты въ трехъ направленіяхъ.

Опытъ 1. На 2,4 г. α -хлор-антрахинона (1 мол.) взято
1,25 г. мѣдной бронзы (2 мол.)
8 см.³ нитробензола.

Смѣсь нагрѣвалась въ теченіе 3 часовъ. За первые $\frac{1}{2}$ -часа времени было мало замѣтно—происходить ли реакція или нѣтъ, такъ какъ бронза сильно маскируетъ картину. Постепенно затѣмъ начинается мѣняться желтый цвѣтъ раствора въ красный,—вѣроятно отъ побочной реакціи возстановленія нитробензола въ анилинъ. Потомъ стало замѣтно выдѣленіе крупныхъ желтаго цвѣта кристалловъ—въ видѣ болѣе или менѣе значительныхъ листочковъ, пристающихъ къ стѣнкамъ колбы поверхъ кипящей жидкости. Масса была затѣмъ разбавлена толуоломъ и въ горячемъ видѣ отфильтрована на сосалкѣ. Продуктъ промытъ спиртомъ, потомъ обработанъ слабымъ растворомъ азотной кислоты и вновь тщательно промытъ. Въ промывныхъ водахъ доказывается значительное количество хлора азотнокислымъ серебромъ. Выходъ кристаллическаго продукта 1,48 g., что составляетъ 70,5% отъ теоріи; продуктъ совершенно свободенъ отъ хлора, не плавится при 350° С.; зола его свободна отъ мѣди.

Опытъ 2 поставленный въ тѣхъ же условіяхъ, но съ меньшимъ количествомъ мѣдной бронзы (0,7=1 мол.), при нагрѣваніи лишь въ теченіе 2 часовъ далъ выходъ 0,95 g. (50%).

Изъ нитробензолнаго маточнаго раствора отъ опыта 2 послѣ отгонки паромъ нитробензола обратно получается 0,75 g. исходнаго продукта, который однако по нерѣзкой реакціи на хлоръ и т. пл. 160° С. (перекристаллизованъ изъ толуола въ количествѣ 0,43 g.) долженъ быть простымъ антрахинономъ, можетъ быть съ нѣкоторой примѣсью α -хлорантрахинона.

Точка плавленія для α -диантрахинонила была опредѣлена на приборѣ Maquenne'a, причемъ выяснилось, что онъ при 390° С. сильно сублимируется, при 435° С. съезживается и смачивается и, наконецъ, совершенно точно при 440° С. плавится.

Анализъ былъ продѣланъ для того кристаллическаго продукта, который получается прямо при реакціи,—отобраны были болѣе крупные листочки, измельчены и высушены при 120—130° С.

0,1542 g. вещества: 0,4577 g. CO₂; 0,0507 g. H₂O.

Для C₂₈H₁₄O₄ (414) вычислено: 81,16% С.; 3,38% Н.

Найдено: 80,95% С.; 3,65% Н.

Опытъ 3 является опытомъ мѣднаго плавленія, такъ какъ компоненты вводятся въ сочетаніе безъ посредства растворителя (безъ нитробензола), но за счетъ вліянія мѣди. На 2,4 g. α -хлор-метил-антрахинона (1 мол.) берется 1 g. мѣдной бронзы (1.5 мол.). Все помѣщается въ пробирку и нагрѣвается на масляной банѣ при 290—300° С. въ теченіе 1 часа. Уже черезъ 20 мин. все застываетъ. Измельченный плавъ вываривается прежде всего съ бензоломъ или толуоломъ для извлеченія непрореагировавшаго матеріала; нерастворенную часть плава обрабатывалъ далѣе разбавленной азотной кислотой два раза для растворенія избыточ-

ной мѣди; въ промывныхъ водахъ азотнокислымъ серебромъ обнаруживается значительный бѣлый осадокъ хлористаго серебра. Продуктъ плавления, освобожденный такимъ образомъ отъ исходнаго матеріала и отъ постороннихъ примѣсей, хорошо промытый горячей водой и спиртомъ, составляетъ 1,73 г., т. е. выходъ въ 82,3%; онъ совершенно свободенъ отъ хлора и выглядит свѣтлѣе, чѣмъ продуктъ отъ нитробензолнаго способа.

Этотъ продуктъ, не обнаружившій также въ своей золѣ мѣди, былъ растворенъ въ 7 см.³ нитробензола и оставленъ для кристаллизаціи. Выпало (изъ 1,73 г.) 1,6 г. кристаллическаго мелкаго продукта желтаго цвѣта; маточный же растворъ окрасился въ коричневый цвѣтъ. Эта операція очищенія врядъ ли необходима. Т. пл., взятая одновременно съ продуктомъ 1-го опыта, показала себя совершенно точно совпадающей съ вышеотмѣченной: 440° С.

Опытъ 4. Въ этомъ опытѣ въ качествѣ растворителя былъ взятъ нафталинъ, на 2,4 г. α -хлор-антрахинона взято 1,3 г. мѣдной бронзы и 6 г. нафталина (т. кип. 218° С.). Черезъ 3 часа нагрѣванія часть нафталина была отогнана, остальная масса была обработана бензоломъ при кипѣніи; въ бензолъ отошли остатокъ нафталина и непрореагировавшій исходный матеріалъ. Сухой остатокъ былъ обработанъ, какъ указано выше, азотной разбавленной кислотой и т. д. Выходъ 0,56 г. великолѣпнаго свѣтло-желтаго мелко-кристаллическаго продукта, не содержащаго въ себѣ и слѣдовъ хлора. Такимъ образомъ этотъ способъ даетъ въ идеальночистой формѣ α -диантрахинонилъ, но съ очень малыми выходами (20—25%). Температуры сублимированія и плавленія совпадаютъ съ указанными выше и къ тому же онъ взятъ были на одномъ приборѣ въ одно и то же время всѣ сразу.

Подъ микроскопомъ кристаллы изъ нафталина (опытъ 4) имѣютъ наиболѣе правильный видъ и форму и по нѣкоторымъ элементамъ нужно думать, что они принадлежатъ къ ромбической системѣ. Продуктъ отъ мѣднаго плавленія представляется лишь въ видѣ неправильныхъ зернышекъ.

Цвѣтъ α -диантрахинонила желтый, подъ микроскопомъ—зеленовато-желтый. Всѣ прочія свойства совпадаютъ съ данными Scholl'a и Mansfeld'a.

Съ гидросульфитомъ даетъ слабый коричневаго цвѣта кубъ, съ цинковой пылью нѣсколько болѣе сытый, но сродство къ хл.-бум. волокну ничтожно; окраска слабо-желтаго цвѣта.

Гелиантронъ даетъ кубъ зеленаго цвѣта и сыто-желтыя окраски по хлопку.

Опытъ 5. Исходя изъ того обстоятельства, что способъ мѣднаго плавленія даетъ большіе выходы, я поставилъ новый опытъ съ нитробензоломъ въ качествѣ растворителя и среды, но взявъ его въ меньшемъ ко-

личествъ, чтобы компоненты приходили въ болѣе тѣсное соприкоснове-
неніе. На—

4,8 g. α -хлор-антрахинона (1 мол.) взято
2,6 g. мѣдной бронзы (2 мол.) и
(2×6=) 12 см.³ нитробензола.

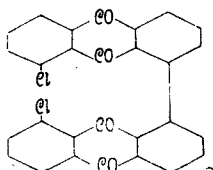
Спустя 1 часъ нагрѣванія, уже появляются крупныя кристаллическія
таблетки, а черезъ 3 часа масса, оставленная для остыванія, закристал-
лизовалась. Обработанный, какъ выше указано, продуктъ составляетъ
3,12 g., т. е. 77% отъ теоріи.

Обратно полученный продуктъ изъ маточнаго раствора составляетъ
0,9 g. съ т. пл. около 210—220° и не содержитъ въ себѣ хлора, такъ
что, повидимому, является простымъ антрахинономъ.

Перекристаллизованный изъ толуола (0,9 дали 0,44 g.), онъ пла-
вится при 292—295° С.

Такимъ образомъ, способъ 5, повидимому, является наилучшимъ для
полученія α -ди-антрахинонила.

5) 8,8'-Ди-хлор-1,1'-диантрахинониль



Мол. вѣсъ=483 (C₂₈H₁₂O₄Cl₂)

Конденсація двухъ молекулъ 1,8-дихлор-антрахинона въ названный
диантрахинониль была произведена аналогично вышесказанному. На

2,8 g. 1,8-дихлор-антрахинона (1 мол.) взято
2,0 g. мѣдной бронзы (3 мол.)
6 см.³ нитробензола.

Черезъ 2 часа нагрѣванія масса стала темно-коричневой и очень
густой. Разбавилъ толуоломъ, прокипятить и въ горячемъ видѣ отсосать;
отсасываніе идетъ медленно: нитробензолъ сильно возстановился въ ани-
линъ. Послѣ удаленія непрореагировавшаго исходнаго матеріала въ то-
луоловомъ растворѣ, слѣдуетъ обычная обработка продукта разбавлен-
ной азотной кислотой и т. д. Полученный продуктъ коричневаго цвѣта
1,3 g. составляетъ выходъ 54% отъ теоріи; не плавится при 350° С., хлоръ
содержитъ. Что реакція все же шла въ желаемомъ направленіи, т. е. въ
соединеніи двухъ молекулъ антрахинона, показываетъ то, что азотноки-
слый фильтратъ даетъ съ азотнокислымъ серебромъ значительный бѣлый
осадокъ.

Этотъ продуктъ растворяется въ нитробензолѣ и пиридинѣ и даже

послѣ продолжительнаго стоянія не выкристаллизовывается. Очищенный еще два раза вываркою съ толуоломъ онъ былъ анализированъ.

0,1585 g. вещества: 0,0411 g. AgCl

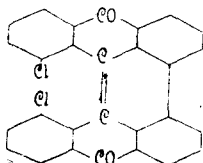
Для $C_{28}H_{12}O_4Cl_2$ (483) вычислено: 14,7% Cl

Найдено: 6,41% Cl, т. е.

менѣе вдвое, чѣмъ ожидалось. Такого рода обстоятельство говорить еще разъ за то, что происходитъ элиминированіе хлорныхъ атомовъ. Поэтому нужно думать, что получается смѣсь 8,8'-ди-хлор-диантрахинонила съ простымъ диантрахинониломъ.

Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ желтымъ цвѣтомъ.

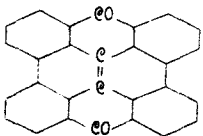
Соотвѣтствующій 8,8'-дихлор-геліантронъ



также трудно выкристаллизовывается изъ пиридиноваго раствора. Конц. H_2SO_4 растворяетъ его съ зеленымъ цвѣтомъ, т. е. такъ же, какъ и простой геліантронъ. Отсюда слѣдуетъ, что и здѣсь къ 8,8'-дихлор-геліантронъ примѣшанъ въ преобладающемъ количествѣ простой геліантронъ, образовавшійся изъ α -диантрахинонила, что и находится въ согласіи съ съ вышесказаннымъ предположеніемъ и съ аналитическими данными для 8,8'-дихлор-диантрахинонила.

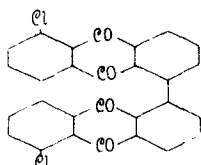
Кубъ этой смѣси геліантроновъ окрашенъ въ желтовато-зеленый цвѣтъ, а окраска по хлопку сытаго желтаго цвѣта, — нѣсколько болѣе мутнаго, чѣмъ окраски изъ куба чистаго геліантрона.

Такъ какъ все же 8,8'-дихлор-геліантронъ обнаружилъ въ себѣ по реакціи Бейльштейна въ ясной формѣ хлоръ, то сдѣлана была попытка замкнуть въ немъ новое кольцо:



Это было сдѣлано въ нитробензольномъ растворѣ—на 1 мол. исходнаго геліантрона 3 мол. мѣдной бронзы. Реакція, однако, не прошла и полученный обратно продуктъ все же вновь содержалъ въ себѣ хлоръ и показалъ тѣ же реакціи съ конц. сѣрной кислотой, что и исходный продуктъ. Какъ было уже сказано выше, это соединеніе пытались получить Scholl и Mansfeld (изъ простаго геліантрона), но также безуспѣшно.

6) 5,5'-Ди-хлор-1,1'-диантрахиониль.



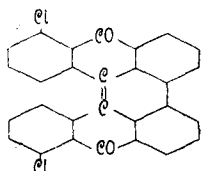
Этот продукт былъ полученъ аналогичнымъ образомъ, какъ и его 8,8'-аналогъ съ выходомъ въ 1,58 г. (изъ 2,8 г. 1,5-ди-хлор-антрахиона), т. е. 66%.

Представляетъ собою темно-коричневаго цвѣта аморфный порошокъ.

Въ нитробензолѣ и пиридинѣ растворяется, но не выкристаллизуется.

Въ конц. H_2SO_4 растворяется съ коричневымъ цвѣтомъ.

Его геліантрон-дериать



растворяется въ конц. H_2SO_4 съ неяркимъ сѣро-зеленымъ цвѣтомъ; при нагрѣваніи сначала синѣеть, а потомъ становится тускло-фіолетовымъ.

Съ разбавленнымъ натроннымъ щелокомъ даетъ слабое желтое окрашиваніе при нагрѣваніи. Съ гидросульфитомъ восстанавливается и даетъ кубовый растворъ желтовато-зеленаго цвѣта. Травянисто-зеленаго цвѣта окраска на хл.-бум. волокнѣ становится на воздухѣ грязно-желтой, напоминающей цвѣтъ хаки.

ВЫВОДЫ.

1. Конденсация 1,4-метил-антрахинон-анилидокарбоновой кислоты въ 4-метил-антрахинон-2,1-акридонъ удается съ хорошими выходами при помощи чистой конц. сѣрной кислоты.

2. Вліяніе CH_3 -группы на цвѣтность антрахинон-2,1-акридона въ фіолетовую сторону не велико, но достаточно замѣтно.

3. Фенил-пиридазон-4-Cl-антронъ легче растворяется въ органическихъ растворителяхъ, чѣмъ простой пиридазон-4-Cl-антронъ. Такимъ образомъ, фениль у пиридазонавого кольца вліяетъ на растворимость въ положительномъ смыслѣ.

4. Въ смыслѣ возстановленія пиридазон-антроновъ и, слѣдовательно, ихъ способности давать кубовые растворы вліяніе фенила какъ разъ обратное только-что указанному въ п. 3. Фенильный привѣсокъ у пиридазон-антроноваго хромофора оказываетъ отрицательное вліяніе на свойства послѣдняго.

5. Въ смыслѣ цвѣтности производныхъ пиридазон-антрона вліяніе фенильнаго остатка не велико, хотя замѣтенъ сдвигъ въ сторону фіолетоваго конца спектра, такъ, напримѣръ, 4-р-толуидо-пиридазон-антронъ красно-оранжеваго цвѣта, а 4-р-толуидо-фенил-пиридазон-антронъ оранжеваго цвѣта.

6. Такое усложненіе молекулы, какое произведено въ только-что названныхъ соединеніяхъ (п. 5) на счетъ комплексовъ, несодержащихъ карбонильныхъ группъ, — излишне, такъ какъ отъ этого хромофорныя свойства пиридазон-антрона лишь затухаютъ.

7. Сульфированіе производныхъ фенил-пиридазон-антрона въ обычныхъ условіяхъ приводитъ къ введенію одной SO_3H -группы; растворимость этихъ сульфированныхъ соединеній не велика, а потому и красящая сила ихъ (по шерсти) мала.

8. NH_2 -группа, усиливающая обыкновенно цвѣтность производныхъ антрахинона, въ 4-мѣстѣ пиридазон-антрона не производитъ такого вліянія: фенил-пиридазон-4- NH_2 -антронъ желтаго цвѣта.

9. Усложнение молекулы фенил-пиридазон-антраона на счет новаго антрахиноноваго ядра съ имидной группой при связи α -3' даетъ кубовое красящее вещество.

10. Cl-атомъ въ 1,4-хлор-метил-антрахинонѣ легко-подвиженъ,—въ присутствіи малыхъ количествъ мѣднаго порошка (или мѣдныхъ солей) онъ элиминируется, причемъ въ хорошемъ выходѣ и съ хорошей чистотой получается α -CH₃-антрахинонъ; въ присутствіи Cu, взятой въ избыткѣ (1,5 мол.), происходитъ образование 4,4'-диметил-1,1'-диантрахинонила въ преобладающемъ выходѣ. Точнѣе: и въ томъ, и въ другомъ случаѣ получаются изъ 1,4-хлор-метил-антрахинона оба названные соединенія—одинъ въ видѣ главнаго продукта, другой въ видѣ побочнаго или наоборотъ.

11. Наилучшимъ способомъ полученія α -диантрахинонила нужно признать выработанный нами способъ изъ α -хлор-антрахинона.

12. 4,4'-Ди-метил-ди-антрахинониль, полученный мною съ выходомъ въ 60—70%, даетъ 4,4'-диметил-геліантронъ, въ которомъ CH₃-группы ослабляютъ окраску.

