

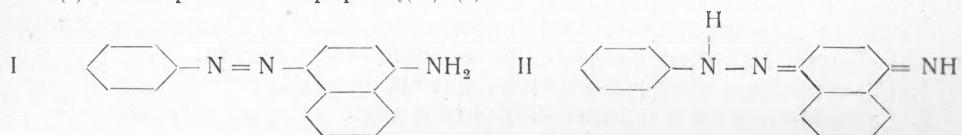
ХИМИЯ

С. Ф. ФИЛИППЫЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ  
ПАРААМИНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 31 V 1950)

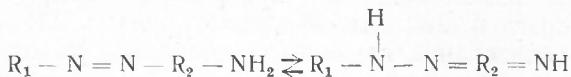
Известно, что азокрасители существуют в двух формах: азоформе (I) и гидразонной форме (II) (1)



Было известно также давно, что *o*-аминоазокрасители нафталинового ряда неспособны к образованию диазосоединений. Этую неспособность химики связывали с гидразонной структурой этих соединений (2).

Мы для объяснения некоторых трудных случаев diazотирования *n*-аминоазокрасителей выдвинули гипотезу о недиазотируемости гидразонной формы этих красителей. Принятие этой гипотезы дало возможность найти удовлетворительное объяснение необходимости применения того или иного способа diazотирования.

Наше объяснение процессов diazотирования *n*-аминоазокрасителей сводится к следующему. В растворе или суспензии *n*-аминоазокраситель представляет равновесную систему двух таутомерных форм:



При внесении в подкисленный раствор (или суспензию) красителя нитрита натрия выделяющаяся азотистая кислота взаимодействует только с азоформой красителя. Часть красителя, находящаяся в гидразонной форме, в зависимости от химической природы красителя и внешних условий, может вести себя различно. В растворах эта форма, по мере превращения азоформы в диазопродукт, будет переходить в азоформу и вступит во взаимодействие с азотистой кислотой. В этом случае способ diazотирования (так называемый прямой способ) ничем не будет отличаться от diazотирования обычных, легко diazотирующихся аминов.

В том случае, когда гидразонная форма устойчива и переход в азоформу затруднен, diazотирование будет неполным или может вовсе не иметь места, если краситель перед diazотированием полностью находился в гидразонной форме. В этом случае применим так называемый обратный способ diazотирования. Он заключается в пере-

воде красителя в азоформу (обычно в виде натриевой соли), выделении этой формы полностью в осадок при помощи поваренной соли, смешении суспензии с необходимым количеством нитрита и выливании всей массы на охлажденную смесь минеральной кислоты со льдом. Перевод гидразонной формы в азоформу требует иногда более или менее продолжительного размешивания красителя со щелочью. Для аминоазокрасителей, получаемых в процессе сочетания в азоформе, такая обработка также иногда имеет место, но здесь она вызывается необходимостью получить краситель в мелкораздробленном состоянии.

Различные примеры, применяемые при диазотировании *n*-аминоазокрасителей, описаны в литературе, однако им не давалось никакого теоретического объяснения<sup>(3)</sup>.

В нашей монографии приведено несколько таких случаев диазотирования<sup>(4)</sup>.

Изучение процессов диазотирования различных *n*-аминоазокрасителей подтверждало правильность высказанной гипотезы. В последнее время нам удалось экспериментально доказать, что гидразонная форма *n*-аминоазосоединений не диазотируется. Было отмечено, что некоторые *n*-аминоазосоединения, особенно содержащие в диазосоставляющих сульфо- или нитро-группы, при некоторых условиях могут быть получены в чистой гидразонной форме, довольно устойчивой в тех условиях, в которых протекают процессы диазотирования. К таким соединениям относятся следующие *n*-аминоазокрасители:

1. Метаниловая кислота —  $\alpha$ -нафтиламин.
2. Сульфаниловая кислота —  $\alpha$ -нафтиламин.
3. 4-хлор-2-сульфоанилин —  $\alpha$ -нафтиламин.
4. Анилин — 1,7-нафтиламинсульфокислота.
5. *n*-нитроанилин — 1,7-нафтиламинсульфокислота.
6. *m*-нитроанилин — 1,7-нафтиламинсульфокислота.
7. Метаниловая кислота — 1,7-нафтиламинсульфокислота.

Все эти красители нам удалось приготовить как в чистой гидразонной форме (сине-фиолетовой), так и в азоформе (оранжевой) и изучить их взаимодействие с азотной кислотой. Оказалось, что в гидразонной форме эти соединения не диазотируются вовсе, в то время как в азоформе они диазотируются довольно легко и дают полноценные выходы диазопродуктов.

Для того чтобы убедиться, что при превращении азоформы в гидразонную у этих красителей не произошло каких-либо более глубоких химических изменений, мы превращали гидразонную форму обратно в азоформу и последнюю диазотировали. Во всех случаях мы наблюдали образование нормальных диазопродуктов, что подтверждалось реакцией сочетания с аш-кислотой или 1,8-толилинафтиламинсульфокислотой (образование синих дис-азокрасителей) и по изменению формы частиц аминоазосоединений (микроскопические наблюдения). Сравнительные опытные диазотирования той и другой формы мы проводили в строго одинаковых условиях.

Было установлено, что все вышеперечисленные аминоазосоединения дают удовлетворительные выходы диазопродуктов только при применении обратного способа диазотирования.

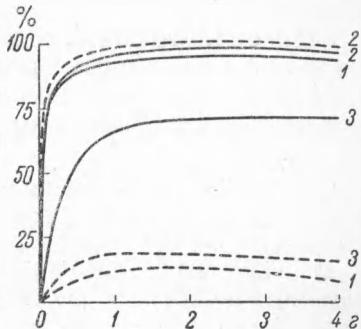
Были изучены также *n*-аминоазокрасители, у которых гидразонная форма менее устойчива, чем у соединений первой группы. Для этих красителей, в зависимости от подвижности тautомерного равновесия, могут применяться как прямой, так и обратный способы диазотирования. Так, краситель из 4,2,5-аминодисульфотолуола и 1,7-нафтиламинсульфокислоты, обе тautомерные формы которого хорошо растворимы и подвижны, легко диазотируется как прямым, так и обратным способом. К подобным же соединениям относятся красители состава:

2,4,8-нафтиламиндисульфокислота —  $\alpha$ -нафтиламин, оксалил-*n*-фенилендиамин — 1,6-нафтиламинсульфокислота.

Наконец, нами были изучены и аминоазокрасители, существующие в обычных условиях только в азоформе. Из этой группы красителей мы брали следующие:

1. Краситель из 1,4-нафтиламинсульфокислоты и  $\alpha$ -нафтиламина.
2. " " 1,5-нафтиламинсульфокислоты и  $\alpha$ -нафтиламина.
3. " " сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина.

Рис. 1. Кривые скорости diazотирования *n*-аминоазокрасителей обратным и прямым способами.  
1 — метиловая кислота —  $\alpha$ -нафтиламин, 2 — *n*-нитроанилин — 1,7-нафтиламинсульфокислота, 3 — 4-амино-2,5-дисульфотолуол — 1,7-нафтиламинсульфокислота. Сплошные линии — обратный способ diazотирования, пунктир — прямой



Гидразонная форма последнего красителя довольно устойчива и в условиях diazотирования не переходит в азоформу; она образуется только при нагревании красителя в кислой среде до 90°. Переход азоформы в гидразонную можно наблюдать под микроскопом.

Мы изучали скорости diazотирования (прямого и обратного) некоторых *n*-аминоазокрасителей. Полученные результаты представлены на рис. 1, наглядно показывающем необходимость применения обратного способа diazотирования для *n*-аминоазокрасителей первой группы и допустимость прямого и обратного способов для прочих *n*-аминоазокрасителей.

### Экспериментальная часть

1. Diazoирование красителя из сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина. 0,1 г-моля супензии красителя, приготовленного сочетанием *n*-диазобензол-сульфокислоты с  $\alpha$ -нафтиламином в кислой среде, обрабатывается содой до слабо щелочной реакции. Супензия делится пополам.

а) Diazoирование азоформы. Первая часть обрабатывается 100 г поваренной соли для полного выделения красителя из раствора. Выпадают крупные желто-коричневые кристаллы в виде табличек (азоформа). В супензию вносится 4 г нитрита и все выливается на охлажденную смесь 15 мл соляной кислоты и 25 г льда. Температура 20°. Тотчас же начинается diazoирование. Diazo соединение при сочетании с 1,8-толилинафтиламинсульфокислотой дает кислотный краситель темносинего цвета.

б) Diazoирование гидразонной формы. Вторая часть обрабатывается 100 г поваренной соли и 15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,16), после чего нагревается до 90° в течение 2 час. По мере нагревания крупные коричневатые таблицы превращаются в мелкие синевато-фиолетовые иглы (гидразонная форма). Как только процесс превращения закончится, что определяется по исчезновению коричневых кристаллов, супензия охлаждается до 20° и diazoируется 4 г нитрита. Diazo соединение не образуется даже после 8-часового размешивания. Сине-фиолетовые кристаллы гидразонной формы остаются без изменения.

в) Превращение гидразонной формы в азо- и диазотированное последней. На следующий день неизмененный краситель отфильтровывается, промывается на фильтре водой, подкисленной слегка соляной кислотой, и кристаллы размешиваются с 400 мл воды. Суспензия обрабатывается содой для превращения гидразонной формы кристаллов в азоформу желто-коричневого цвета. В слабо щелочную суспензию красителя вносится 100 г поваренной соли и 4 г нитрита. Все выливается на охлажденную смесь 15 мл соляной кислоты с 25 г льда. Тотчас же наступает диазотирование. Образуются мелкие коричневые кристаллы диазо. Последние при сочетании с 1,8-толилнафтиламинсульфокислотой образуют темносиний краситель, идентичный вышеописанному.

Аналогичные экспериментальные работы проводились и с прочими перечисленными выше *n*-аминоазокрасителями.

## 2. Определение скорости диазотирования некоторых *n*-аминоазокрасителей

а) Прямое диазотирование. 0,1 г-моля натриевой соли *n*-аминоазокрасителя растворяется в 800 мл воды, подкисляется 40 мл соляной кислоты. В суспензию дается лед для охлаждения до определенной температуры и затем 8 г нитрита. Время от времени отбираются пробы для определения в них диазопродукта.

б) Обратный способ диазотирования. В раствор 0,1 г-моля красителя вносится 200 г поваренной соли для полного выделения красителя из раствора, 8 г нитрита, лед и затем быстро влиивается 40 мл соляной кислоты. Пробы отбираются, как, указано выше.

На рис. I даны кривые реакции диазотирования трех красителей.

Поступило  
31 V 1950

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Zincke, Ber., 17, 3026 (1884). <sup>2</sup> Г. Георгиевич и Е. Гранмужен, Химия красящих веществ, 1922; Nietzki, Ber., 19, 3017 (1886). <sup>3</sup> Н. Е. Fierg-David, Farbstoffe, 1926. <sup>4</sup> С. Ф. Филиппычев, Химия и технология азокрасителей, 1938.