

Н. И. ПУТОХИН и В. И. ЯКОВЛЕВ

РЕАКЦИЯ ДИАЗОТИРОВАНИЯ 2-ТИЕНИЛАМИНА И АЗОСОЕДИНЕНИЯ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 27 IV 1954)

Вследствие крайней неустойчивости 2-тиениламина и его способности легко окисляться даже в виде солянокислой соли diaзосоединения тиофенового ряда весьма мало исследованы.

Применив в качестве стабилизатора хлорное олово, нам удалось установить, что прекрасным исходным аминсоединением тиофена для diaзотирования является продукт восстановления нитротииофена оловом в этаноле, насыщенном хлористым водородом, — кристаллическая, устойчивая на воздухе, хорошо растворимая в воде двойная соль 2-тиениламина с хлорным оловом состава (согласно анализу) $[C_4H_3SNH_2 \cdot HCl]_2SnCl_4$. Эта двойная соль легко diaзотируется, образуя достаточно устойчивое diaзосоединение.

Нами было также показано, что комплексное diaзосоединение тиениламина с хлорным оловом легко вступает в реакцию азосочетания как с 2-тиениламином, так и с различными ароматическими аминами, фенолами, нафтолами и их производными, образуя устойчивые (еще не описанные в литературе) новые азокрасители тиофенового ряда. Нами синтезировано 15 моноазокрасителей.

Далее нами было показано, что моноазокрасители тиофенового ряда со свободной аминогруппой, как и соответствующие соединения ароматического ряда, оказались способными к дальнейшему diaзотированию, а их diaзосоединения способными вступать в реакции азосочетания с образованием дисазокрасителей. Нами было синтезировано 7 дисазокрасителей.

Выход азокрасителей составляет в основном 80—94% от теории. Все они (как моно-, так и дисазокрасители) представляют в большинстве своем кристаллические высокоплавкие, вполне устойчивые вещества, обладающие физико-химическими свойствами, аналогичными свойствам соответствующих ароматических азокрасителей. Чистота синтезированных азокрасителей определялась путем восстановления треххлористым титаном, количественным определением серы, во многих случаях определением молекулярного веса, однородностью кристаллов (микроскопическое исследование и микрофотография).

Синтезированные моно- и дисазокрасители тиофенового ряда обладают хорошими красящими свойствами для шерсти и шелка. Хлопчатобумажные ткани требуют, как правило, предварительной протравы. Моноазокрасители имеют в основном желто-оранжевый цвет, а дисазокрасители — красный. Некоторые из азокрасителей обладают индикаторными свойствами. Все азокрасители хорошо растворяются в щелочах и спирте, многие из них растворимы в воде и эфире. С конц. H_2SO_4 они дают характерные цветные реакции.

Нами синтезированы и полностью изучены следующие моно- и дисазокрасители.

1. Моноазокрасители: солянокислый тиенилазо-*n*-аминобензол, тиенилазо-2-оксинафталин, натрий-тиенилазо-2-оксинафталин-6-сульфо-кислота, натрий-тиенилазо-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, натрий-тиенилазо-2-оксинафталин-6,8-дисульфокислота, тиенилазо-*n*-диметиламинобензол, тиенилазо-дифениламин, натрий-тиенилазо-1-аминонафтил-4-сульфо-кислота, тиенилазо-*n*-оксибензол, тиенилазо-(α)-нафтиламин, тиенилазо-(β)-нафтиламин, тиенилазо-*m*-толуидин солянокислый, тиенилазо-*o*-оксихинолин, солянокислый бензолазо-(α)-тиениламин, солянокислый тиенилазо-тиениламин.

2. Двизазокрасители: натрий-тиенилазо-нафталин-4-сульфо-кислота-1-азо-2-оксинафталин, натрий-тиенилазо-бензолазо-1-аминонафталин-4-сульфо-кислота, тиенилазо-нафталин-2-азо-2-оксинафталин, бензолазо-тиофеназо-2-оксинафталин, тиенилазо-нафталин-4-азо-2-оксинафталин, тиенилазо-нафталин-4-азо-1-аминонафталин, натрий-тиенилазо-(4)-3-метилбензол-1-азо-2-оксинафталин-6-сульфо-кислота.

Не имея возможности в кратком сообщении представить полностью весь обширный экспериментальный материал, ограничимся отдельными наиболее характерными препаративными синтезами.

Диазотирование 2-тиениламина. 1 г двойной соли тиениламина растворяют в 5 мл воды и 3 мл 10% HCl. Раствор фильтруют, помещают в коническую колбу емкостью 150 мл, снабженную капельной воронкой, и охлаждают снаружи льдом. В охлажденный до 0 — +5° раствор двойной соли при перебалтывании по каплям приливают раствор 0,2 г NaNO₂ (небольшой избыток от теории) в 1 мл воды так, чтобы температура не поднималась выше +5°. После окончания диазотирования (проба на иодкрахмальную бумажку) диазораствор фильтруется и готов к реакциям азосочетания.

Моноазокрасители

Тиенилазо-2-оксинафталин. Диазораствор из 1 г двойной соли тиениламина постепенно приливают при помешивании и охлаждении (5 — +8°) в щелочной раствор (2,5 мл 2*n* NaOH в 10 мл воды) 0,5 г β -нафтола. Реакция азосочетания наступает очень быстро, вскоре выделяется осадок красителя. После подкисления выход промытого сухого красителя 0,64 г (91,78% от теории).

Найдено %: S 11,47
C₄H₃SN₂·C₁₀H₆OH. Вычислено %: S 11,62

Натрий-тиенилазо-2-оксинафталин-6,8-дисульфокислота. Диазораствор из 1 г двойной соли тиениламина приливают при охлаждении и помешивании в щелочной раствор (4 мл 2*n* NaOH в 10 мл воды) 1,0 г Na-соли β -нафтол-6,8-дисульфокислоты (*g*-кислота). Вскоре выделяется осадок красителя. Выход 0,9 г (74,26% от теории).

Найдено %: S 20,73
C₄H₃SN₂·C₁₀H₄(ONa)(SO₃Na)₂. Вычислено %: S 20,99

Тиенилазо-*m*-толуидин солянокислый. 2 г двойной соли тиениламина диазотируются и сочетаются в кислом растворе с *m*-толуидином (0,6 г). Через 2 часа краситель высаливают насыщенным раствором поваренной соли. Выход безводного красителя 1,21 г (94,48% от теории). Обладает индикаторными свойствами.

Найдено %: S 12,55
C₄H₃SN₂·C₆H₃(CH₃)NH₂·HCl. Вычислено %: S 12,64

Бензолазо-(α)-тиениламин солянокислый. 0,2 г солянокислого анилина диазотируется обычным способом и сочетается в кислом растворе с 0,65 г двойной соли тиениламина. Через 2 часа

краситель высаливают. Выход безводного красителя 0,53 г (86,6% от теории).

Найдено %: S 13,22
 $C_6H_5N_2 \cdot C_4H_2SNH_2 \cdot HCl$. Вычислено %: S 13,38

Полученный моноазокраситель способен диазотироваться.

Тиенилазо-(α)-тиениламин солянокислый. Профильтрованный и охлажденный до 0° раствор 5 г двойной соли тиениламина в 25 мл воды и 5 мл 30% соляной кислоты диазотируется 1,35 г $NaNO_2$ в 8 мл воды. Полученный диазораствор постепенно вливают в охлажденный до 3—5° раствор 5 г двойной соли тиениламина в 15 мл воды, подкисленной 2 мл 30% соляной кислоты. Выход красителя 2,25 г (около 90% от теории).

Найдено %: S 25,92
 $C_4H_3SN_2 \cdot C_4H_2SNH_2 \cdot HCl$. Вычислено %: S 26,11

Аналогично были получены и другие моноазокрасители.

Дисазокрасители

Бензолато-диофеназо-2-оксинафталин. 0,2 г солянокислого бензолазо-2-тиениламина диазотируется обычным способом и сочетается с 0,15 г β -нафтола. Через 2 часа реакционную смесь подкисляют до кислой реакции на лакмус. Выход безводного красителя 0,26 г (86,99% от теории).

Найдено %: S 8,82
 $C_6H_5N_2 \cdot C_4H_2SN_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$. Вычислено %: S 8,95
Мол. вес: найдено 364,1, вычислено 358,26

Натрий-тиенилазо-бензолазо-1-аминонафталин-4-сульфо кислота. 0,4 г солянокислого тиенилазо-*n*-аминобензола растворяют в 2 мл воды и 3 мл 10% HCl и диазотируют раствором 0,12 г $NaNO_2$ в 1 мл воды. Диазораствор фильтруют и постепенно приливают в слабо щелочный раствор 0,45 г нафтионата натрия. Через 5—6 час. краситель выделяется. Выход 0,6 г (78,1% от теории).

Найдено %: S 13,71
 $C_4H_3S \cdot N_2C_6H_4 \cdot C_{10}H_5NH_2(SO_3Na)$. Вычислено %: S 13,96

Тиенилазо-нафталин-2-азо-2-оксинафталин. 0,2 г тиенилазо-(β)-нафтиламина растворяют в 3 мл воды и 2 мл 10% HCl и диазотируют раствором 0,07 г $NaNO_2$ в 1 мл воды. После фильтрации диазораствор приливают в щелочный раствор 0,15 г β -нафтола. Азосочетание проходит быстро. После подкисления выделяется сине-фиолетовый с красным оттенком краситель. Выход 0,25 г (77,55% от теории).

Найдено %: S 7,59
 $C_4H_3CN_2 \cdot C_{10}H_6N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$. Вычислено %: S 7,86
Мол. вес: найдено 402,1, вычислено 408,22

Аналогично были получены и другие дисазокрасители.

Куйбышевский
индустриальный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
31 XII 1953

ПОПРАВКА

В статье В. И. Яковлева и Н. И. Путохина „Сульфирование и амилирование сульфопроизводных в ряду тиофена“, напечатанной в ДАН, т. 96, № 3, в списке цитированной литературы, ссылку (4) следует читать: ¹ Н. И. Путохин, В. И. Яковлев, ДАН, 98, № 1 (1954).