

УДК 547.781 : 547.978.3

АРОИЛЕНИМИДАЗОЛЬНЫЕ КРАСИТЕЛИ

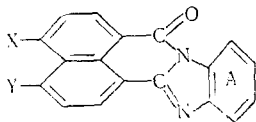
Й. Ариент

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1908
II. Красители на основе 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты	1909
1. Промышленное производство индантрена алого ГГ (кубового алого 2Ж)	1909
2. Влияние растворителя и заместителей на образование изомеров индантрена алого ГГ	1911
3. Окисление нафтоилен-бис-бензимидазола	1911
4. Производные нафтоиленбензимидазола	1912
III. Разделение изомерных ароиленибензимидазолов	1913
IV. Производство 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты	1915
V. Красители на основе нафтоиленбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты	1917
VI. Красители на основе нафталевой (1,8-нафталиндикарбоновой) кислоты	1920
1. Получение красителей	1920
2. Замещенные 1,2-нафтоиленбензимидазолы	1922
3. Взаимодействие симм.-тетраминобензола с дикарбоновыми кислотами	1925
4. Механизм взаимодействия фталевого ангидрида с о-фенилендиамином	1930
5. Механизм взаимодействия нафталевой кислоты с о-фенилендиамином	1932
VII. Красители на основе пиреновой кислоты	1934
VIII. Красители на основе 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты	1936
IX. Красители на основе фталевой кислоты	1937
X. Красители на основе 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты	1941
XI. Красители на основе различных дикарбоновых кислот	1941
XII. Ароиленимидазольные активные красители	1942
XIII. Ароиленимидазольные красители, образующиеся на волокне	1942

I. ВВЕДЕНИЕ

Ароиленимидазольные красители обычно рассматриваются как отдельная группа синтетических красителей. Эти соединения характеризуются структурой:



Ядро А может быть замещено различными группами или конденсированными циклами, а в положениях X, Y могут находиться атомы водорода, различные заместители или другая бензимидазольная группа¹⁻³.

По понятной причине в эту группу также включены имиды о- или пери-дикарбоновых и тетракарбоновых кислот, а также соединения, полученные взаимодействием этих кислот с ароматическим пери-диаминми, которые также не содержат в молекуле имидазольного цикла, но по способу получения и красящим свойствам очень сходны с основными соединениями.

Первые ароиленимидазольные красители были кубовыми. Их яркость, красивые оттенки, высокая прочность и сравнительно несложная технология производства создавали впечатление, что такие красители вытеснят из рынка тиюиндигоидные красители.

Наиболее важным представителем группы ароиленимидазольных красителей является Индантрен алый ГТ (кубовый алый 2Ж), представляющий собой смесь *цис*- [(Индантрен бордо РР (кубовый бордо)] и *транс*-[Индантрен оранжевый ГР (кубовый ярко-оранжевый)] изомеров нафтоилен-*бис*-имидазола, которые образуются при взаимодействии 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином.

После длительного прекращения развития ароилбензимидазольных красителей, за последние 4—5 лет вновь возник большой интерес к красителям этой группы, главным образом на основе 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты, нашедшим применение в качестве дисперсных красителей для крашения искусственных материалов и волокон.

Кроме двух основных промежуточных продуктов — 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой и 1,8-нафталиндикарбоновой кислот для получения ароиленимидазольных красителей используются также другие ароматические дикарбоновые кислоты, например, нафтоиленбензимидазол-перидикарбоновая кислота, перилентетракарбоновая кислота, 2,3-антрахинондикарбоновая кислота, пиреновая кислота и др.

II. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

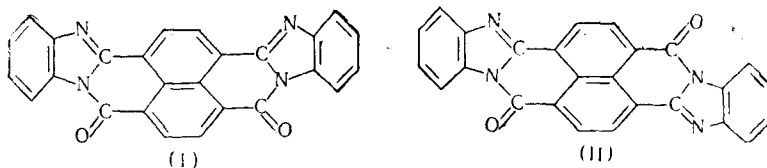
Практическое применение *о*- или пери-диаминов в анилиноокрасочной промышленности началось в 1925—1930 гг., когда появился ряд патентов, описывающих взаимодействие *о*- и пери-диаминов с 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислотой. Введением нафталинового ядра между двумя бензимидазольными ядрами было получено необходимое средство красителя к волокну; сопряженно связанные карбонильные группы облегчают образование лейкосоединений и их обратного окисления.

Отличные колористические свойства красителей и несложный производственный процесс дали возможность скорой реализации уже первых изобретений в этой отрасли.

1. Промышленное производство индантрена алого ГТ (кубового алого 2Ж)

Индантрен алый ГТ — самый первый и до сих пор еще самый значительный краситель. Он образуется при нагревании *о*-фенилендиамина с 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислотой в ледяной уксусной кислоте⁴⁻⁹.

Краситель не является индивидуальным веществом; реакция протекает с образованием двух изомеров: *цис*- (I) и *транс*- (II) в соотношении 1 : 1.



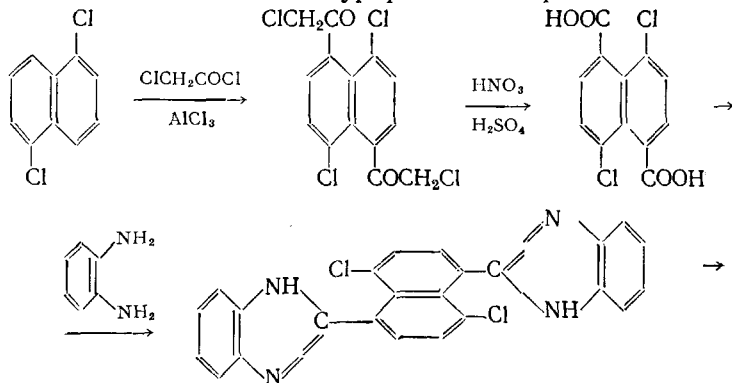
Оба изомера могут быть выделены из красителя. Как все *транс*-изомеры красителей ароиленбензимидазольной группы, *транс*-изомер (II) по спектру поглощения имеет гипсохромный сдвиг по сравнению с *цис*-изомером.

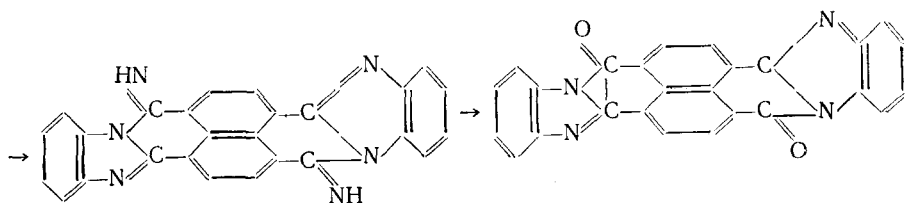
В продажу *транс*-изомер поступает под названием Индиантрен ярко-оранжевый ГР, *цис*-изомер — Индантрен бордо РР. Оба красителя применяются как кубовые красители для крашения хлопка. В то время как *транс*-изомер пользуется большим спросом из-за его интересного оттенка, бордо находит ограниченное использование, и для него до сих пор ищут новые возможности применения. Бордо, превращенный в очень мелко-дисперсную форму, был выпущен в продажу под названием Перманент-рот ТГ экстра¹⁰ как краситель для масляных лаков, нитролаков, лаков из искусственных смол, высыхающих на воздухе и в печи, для крашения полиметакрилата, полистирола и полиэтилена в массе. Он отличается хорошей прочностью к растворителям, к термической обработке и необычно высокой светопрочностью (8 в нитролаке!). Для аналогичного применения был приспособлен также и оранжевый краситель и выпущен в продажу как пигмент под названием ПВ-Эхторанж ГРЛ¹¹.

Технологический процесс производства собственно Индантрена алого ГГ относительно несложен. Первоначально процесс проводили в кипящей уксусной кислоте⁹. При реакции образуется, кроме красителя, нафтоиленбензимидазол-пери-дикарбоновая кислота в количестве ~10%, которую при последующей обработке следует удалить. Более удобным процессом является проведение реакции в воде в присутствии 1—2% серной кислоты при умеренном давлении. Из кинетического изучения процесса вытекает, что оптимальная температура реакции 120—130°. При более высоких температурах образуются продукты разложения^{12, 13}.

Получение красителя протекает практически с количественным выходом, без образования нафтоиленбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты, при работе без растворителя, во время плавления обоих компонентов при 140°. Полученный таким образом краситель содержит несколько большее количество *транс*-изомера и, следовательно, его оттенок более интересен, чем оттенок красителя, синтезированного как описано ранее; другие колористические свойства его аналогичны¹⁴.

Как уже было указано, образование обоих изомеров в конечном продукте неудобно для применения. Поэтому предпринимались поиски путей для получения индивидуального *транс*-изомера или хотя бы смесей, в которых соотношение изомеров изменено в сторону увеличения оранжевого. С этой целью был разработан метод получения индивидуального оранжевого красителя по нижеприведенной схеме¹⁵, однако предложенный путь синтеза не может конкурировать с первоначальным методом:





2. Влияние растворителя и заместителей на образование изомеров Индантрена алого ГГ

Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров практически не изменяется с применением другого растворителя для реакции, например, хлорбензола, нитробензола, этилцеллозольва, глицерина, диметиланилина. С другой стороны, соотношение изомеров коренным образом меняется при введении галоида в положение 2,6 или 2,7 молекулы 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты¹⁶.

При взаимодействии 2,6-дихлор-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином образуется почти только *транс*-производное, тогда как из 2,7-дихлор-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты получается производное моноароилбензимидазола. Измерением относительных скоростей реакции 2,6- и 2,7-дихлорнафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты по отношению к незамещенной кислоте было установлено, что атомы хлора одновременно вызывают замедление реакции.

Из результатов анализа кинетических данных и влияния стерических, мезомерных и индуктивных факторов на ход отдельных стадий реакции можно заключить, что оба отмеченных следствия введения атомов хлора в молекулу имеют разное происхождение. Общее замедление реакции обусловлено тем, что атом хлора затрудняет присоединение атома азота *о*-фенилендиамина пространственной блокировкой соседнего карбонильного углеродного атома, а влияние на соотношение *цис*- и *транс*-изомера красителя проявляется в том, что атом хлора мезомерным и индуктивным взаимодействием снижает активность карбонильной группы в *о*-положении во время окончательного замыкания имидазольного цикла.

3. Окисление нафтоилен бис-бензимидазола

Окислением Индантрена алого ГГ шестивалентным хромом в кислой среде должен получаться, по патентным данным, Индантрен ярко-оранжевый¹⁷. В зависимости от количества применяемого окислителя должен образовываться более желтый или более красный ярко-оранжевый краситель; при этом указано, что при окислении смеси обоих изомеров образуются новые красители хиноидного характера, изменяющие свой оттенок в сторону желаемого оранжевого оттенка. Однако окислением чистого *цис*-изомера (бордо) получают краситель, дающий окраску, сходную по оттенку с окраской исходного красителя¹⁸. *Транс*-изомер оранжевый также дает краситель сходного оттенка с оттенком исходного красителя. Окислением смеси обоих изомеров или отдельных изомеров в 80%-ной серной кислоте, в которой краситель находится полностью в растворе (тогда как в 60%-ной серной кислоте он частично в суспензии), образуются красители сходных оттенков с исходными красителями.

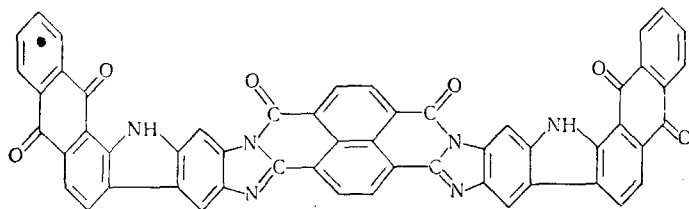
Осциллополярнографическим анализом было доказано, что строение *цис*- и *транс*-изомера при окислении не изменяется. Эти факты говорят

о том, что во время окисления смеси изомеров не происходит химического превращения обоих изомеров или одного из них в краситель с иным оттенком, а изменение оттенка, во время окисления красителя в суспензии обусловлено большей скоростью реакции более растворимого *цис*-изомера, по сравнению с менее растворимым *транс*-изомером, с образованием практически бесцветных, нерастворимых в щелочах веществ.

4. Производные нафтоилбензимидазола

Хлорированием Индантрена алого ГГ хлором в нитробензоле¹⁹ получают кубовый оранжевый, хлорированием хлористым сульфуром — кубовый коричневый²⁰.

Бромированием Индантрена бордо РР получают дибромпроизводное, которое взаимодействием с 1-аминоантрахиноном дает антримид, при циклизации которого образуются красно-коричневые карбазоловые красители²¹.



Нитрованием Индантрена алого ГГ (или отдельных изомеров) получают оранжевые и красные пигменты²³, которые, однако, при применении их в качестве кубовых красителей окрашивают хлопок в серые и черные оттенки¹⁹ вследствие восстановления нитрогрупп при кубовании.

Применяя соответствующие замещенные *о*-диамины, можно получить различные замещенные ароилбензимидазольные красители различных оттенков. Из большого количества красителей, полученных таким образом, нашли применение в промышленности Индантрен коричневый Б для печати, синтезированный взаимодействием 4-этоксидиаминобензола с 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислотой, и Индантрен коричневый 5Р для печати, полученный взаимодействием 4-хлор-1,2-диаминобензола с той же кислотой^{4, 7}.

Красители, для получения которых были применены *о*-диамины нафталинового¹⁹, фенантренового²³ и флуоренового²⁴ ряда, не нашли применения из-за плохой растворимости куба.

С другой стороны, красители, для которых в качестве аминокомпонента используют 1,2- и 2,3-диаминоантрахинон, кажутся очень интересными. При взаимодействии таких диаминов с 1,4, 5,8-нафталинтетракарбоновой кислотой в высококипящих растворителях образуются кубовые красители, окрашивающие хлопок в оливковые тона с высокими показателями прочности²⁵.

Вместо некоторых относительно малодоступных *о*-диаминов можно использовать для реакции также соответствующие *о*-нитроамино-²⁶ или *о*-аминоазосоединения²⁷. Образующиеся при их взаимодействии с 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислотой промежуточные соединения дополнительно восстанавливаются в щелочной среде сернистым натрием или гидросульфитом, или же железом в кислой среде с одновременно протекающим образованием нафтоилбензимидазольного скелета.

III. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ АРОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Как уже было указано в предыдущей главе, взаимодействием *о*- или пери-дикарбоновых или тетракарбоновых кислот с ароматическими *о*- или пери-диаминами образуются смеси изомеров соответствующих ароиленимидазолов. Разделение этих изомеров проводят при помощи различных технологических процессов, которые в принципе могут быть разделены на четыре группы: а) смесь изомеров растворяют при повышенной температуре в щелочных алкоголятах или амидах; охлаждением выделяют нерастворимое *транс*-производное, тогда как растворимое *цис*-производное получают подкислением фильтратов²⁸; б) раствор красителя в концентрированной серной кислоте (хлорсульфоновой кислоте) осторожно разбавляют водой. Вначале выделяется менее растворимый сульфат *транс*-изомера, после его отделения дальнейшим разбавлением получают *цис*-изомер²⁹; в) технический краситель размешивают в смеси органических сульфокислот и органических растворителей и разделяют его, пользуясь различной растворимостью солей отдельных изомеров³⁰; г) смесь размешивают в хлорсульфоновой кислоте в присутствии HCl, HBr или H₂SO₄ и отфильтровывают нерастворимую *транс*-форму³¹.

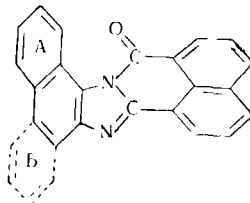
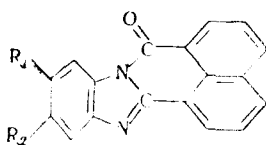
Все эти процессы направлены прежде всего на получение чистого, колористически более ценного *транс*-изомера из красителя, полученного взаимодействием 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиаминном. *Цис*-изомер содержит практически все загрязнения, образующиеся при этой реакции; это, во-первых, загрязнения, растворимые в щелочах и органических растворителях (главным образом нафтоиленимидазол-пери-дикарбоновая кислота), и во-вторых, загрязнения, растворимые только в органических растворителях.

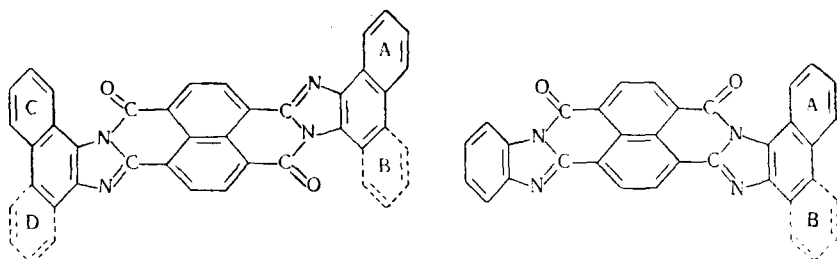
Неуклонно возрастающая потребность в Индантрене бордо РР как пигменте обуславливает предъявление повышенных требований к его чистоте.

Очень чистые *цис*- и *транс*-изомеры получают по несколько видоизмененному процессу³², по которому мало растворимый аддукт *транс*-изомера с алкоголятом калия отделяют в среде избыточного спирта, а *цис*-изомер выделяют из фильтрата щелочным гидролизом после выливания в воду³².

В случае реакции 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиаминном образуются только 2 изомера. С применением замещенных *о*-диаминов количество изомеров возрастает. Разделить эти изомеры технологическим способом не удалось. Достигается только частичное разделение, т. е. разделение на *цис*- и *транс*-изомеры.

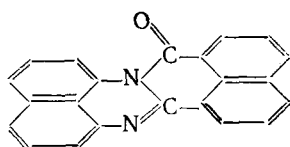
Некоторые ароиленимидазольные красители могут быть разделены на соответствующие изомеры с помощью хроматографии³³. Красители I—VI были хроматографически разделены на окиси алюминия, и были измерены спектры флуоресценции полученных изомеров.



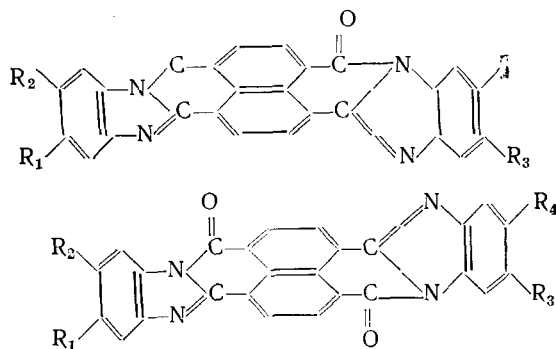
(Ia) $R_1 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$ (Ib) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$

(IIa) бензольное кольцо в положении А

(IIb) бензольное кольцо в положении Б



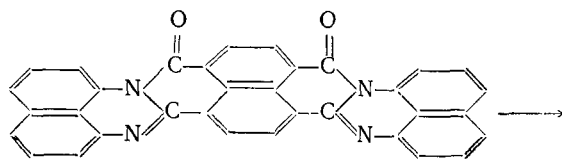
(III)

(IVa) $R_1, R_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_3, R_4 = \text{H}$ (IVb) $R_1, R_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_3, R_4 = \text{H}$ (IVc) $R_1, R_4 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_2, R_3 = \text{H}$ (IVd) $R_3, R_4 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_1, R_2 = \text{H}$ (IVe) $R_1, R_4 = \text{OC}_2\text{H}_5$; $R_2, R_3 = \text{H}$

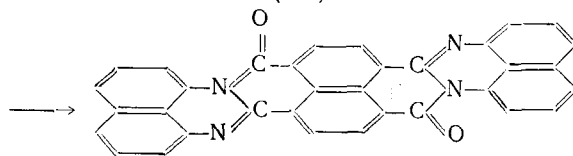
(Va) бензольные кольца в положениях А, С (Vb) бензольное кольцо

(Vc) бензольные кольца в положениях В, С в положении А

(Vd) бензольные кольца в положениях В, Д (Ve) бензольное кольцо в положении В



(VIa)

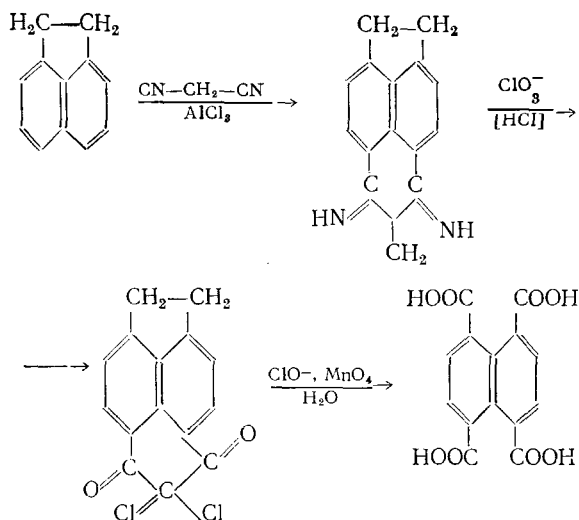


(VIb)

IV. ПРОИЗВОДСТВО 1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

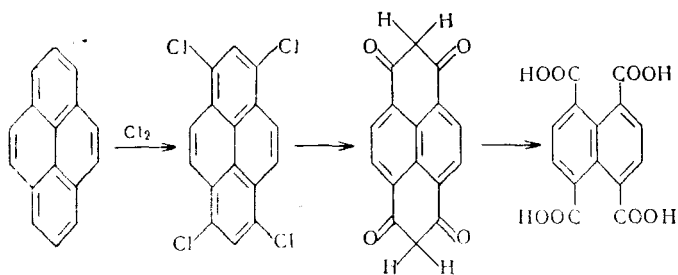
Основной промежуточный продукт производства ароиленимидазольных красителей — 1,4,5,8-нафталинтетракарбовую кислоту — получают в основном двумя производственными путями.

Первый процесс^{34–36} проводят исходя из аценафтена по следующей схеме:

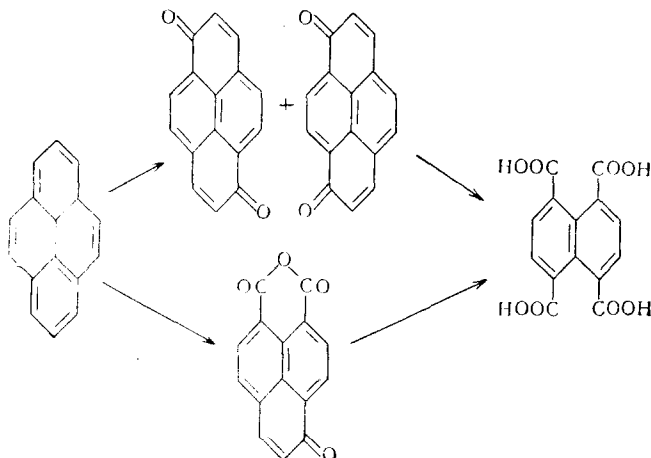


Во втором процессе исходят из пирена, из которого можно получить 1,4,5,8-нафталинтетракарбовую кислоту хлорированием или окислением.

В процессе с применением хлорирования проводят хлорирование или бромирование пирена с последующим окислением тетрагалоидпирена по схеме:



По литературным данным этим путем достигается высокий выход^{37–40}, однако технология обуславливает повышенные требования к применяемой аппаратуре. Более простым является процесс окисления, который, кроме того, не требует сложного аппаратного оформления. Протекание процесса может быть наглядно изображено следующей схемой:



Окисление пирена в смесь 3,8-, 3,10-пиренхинона и пиреновой кислоты известно с 1870 г.⁴¹. Строение и свойства этих веществ были исследованы рядом авторов^{42–51}. Пиренхинон и пиреновую кислоту получают окислением пирена хромовой смесью в водной суспензии или хромовым ангидридом в уксуснокислом растворе. Позже пиренхинон был получен также окислением пирена перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте⁵². Последний метод непригоден для практического получения пиренхинона, так как требует применения большого избытка сравнительно дорогого окислителя, и при окислении образуется недостаточно чистый продукт.

Об окислении пирена хромовым ангидридом в уксусной кислоте есть упоминания в литературе большой давности, более подробный метод приведен лишь в патенте⁵³ фирмы Ритгерс. По этому методу окисление пирена осуществляется 200%-ным количеством от теоретического хромового ангидрида при кипячении реакционной массы; образуется с количественным выходом почти 100%-ный хинон. Однако применение этого метода в производстве встречает затруднения из-за высокой стоимости уксусной кислоты.

Окисление пирена в суспензии хромовой смесью наиболее подробно исследовано в работах Бамбергера и Филипа^{44–46} и в патенте, приведенном выше⁵³.

По Бамбергеру, мелкорастертый пирен окисляется теоретическим количеством бихромата в серной кислоте, разбавленной пятикратным объемом воды. В работе не приведены точный температурный режим, выход и чистота продукта, указано только, что последний содержит пиреновую кислоту. Данные Бамбергера проверены Волламаном³⁹, который не приводит методики, но более подробно описывает продукт реакции, якобы полученный с 90%-ным выходом; он почти не содержал непрореагировавшего пирена и содержал лишь несколько процентов пиреновой кислоты. Совсем противоположные данные о веществе, полученном по Бамбергеру и Филипу, содержит патент фирмы Ритгерс, где указано, что продукт реакции состоит из 36% пиренхинона, 14% хромовых солей, 50% непрореагировавшего пирена и следов пиреновой кислоты. В патенте приведена пропись, по которой можно получить 98–99%-ный хинон с почти количественным выходом. От методики Бамбергера и Филипа пропись отличается количеством применяемого бихромата (178% от теории) и меньшим количеством серной кислоты. Здесь также недостаточно подробно описан температурный режим реакции.

Из противоречий в цитированной литературе вытекает, что условия окисления пирена в пиренхинон недостаточно изучены и что процесс окисления очень чувствителен к изменению условий.

Описано окисление пирена в пиренхинон перекисью водорода в уксусной кислоте и кислородом или воздухом в присутствии катализатора. Оба метода из-за неудовлетворительного хода окисления неприемлемы для производства.

1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновую кислоту (НТКК) можно получить из хинона (или пиреновой кислоты) окислением как в кислой, так и в щелочной среде. В кислой среде используют избыток окислителя (бихромата в разбавленной серной кислоте). Пиреновая кислота, которая сама была получена с низким выходом, превращается якобы в НТКК с количественным выходом. Выход НТКК из пиренхинона незначительный. Указанный метод окисления является предметом патента фирмы ИГ за 1932 г.⁵⁴ По данным патента, пирен растворяется в концентрированной серной кислоте и после разбавления водой окисляется избытком бихромата. Промежуточный продукт окисления — пиренхинон — не выделяют. Выход НТКК низок.

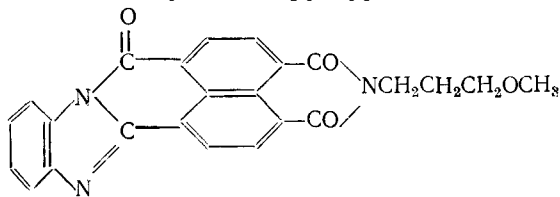
Значительно лучшие результаты достигаются окислением пиренхинона в щелочной среде. Данные об этом способе приводятся только в двух патентах за 1933 г. По первому патенту⁵⁵ окисление пиренхинона или пиреновой кислоты осуществляют в щелочной среде нагреванием с избытком раствора перманганата; оставшийся избыток перманганата должен ускорять кристаллизацию НТКК из раствора после подкисления; его устраняют в процессе очистки НТКК. По литературным данным, выход НТКК по этому методу 70—75%, считая на пирен, взятый для реакции. Второй патент⁵⁶ описывает применение для окисления щелочного раствора гипохлорита натрия или смеси хлорной извести и гидроксида кальция. Техника работы очень простая. Суспензия пиренхинона размешивается с щелочным раствором гипохлорита натрия, смесь выдерживается несколько часов при комнатной температуре и затем несколько часов при 50—80°. Хинон превращается в НТКК, которую выделяют. Выход ее по патентным данным 70—80%, считая на пиренхинон.

В. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ

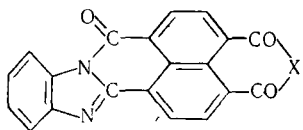
НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛ-ПЕРИ-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Кроме симметричных красителей, получаемых взаимодействием нафталинтетракарбоновой кислоты с 2 молями *о*-диамина, могут быть синтезированы также и несимметричные красители. При взаимодействии нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиаминном в водной среде в присутствии ацетата натрия в результате односторонней циклизации образуется так называемая нафтоиленбензимидазол-пери-дикарбоновая кислота^{57–59}, которая может реагировать далее с другими различно замещенными ароматическими *о*- или пери-диаминами либо с алифатическими или ароматическими аминами. В первом случае образуются кубовые красители различных оттенков⁶², во втором — дисперсные красители⁶³.

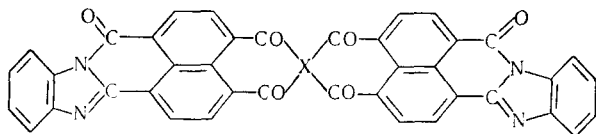
Из дисперсных красителей этого типа выпущен в продажу Самарон ярко-желтый Аш РЛ⁶⁰ следующей структуры⁶¹:



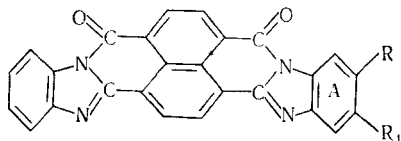
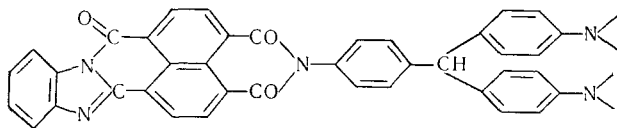
К этой группе принадлежат также красители типа I—V.



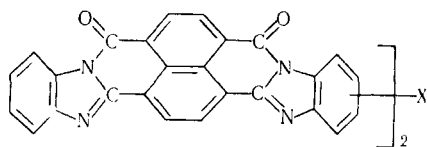
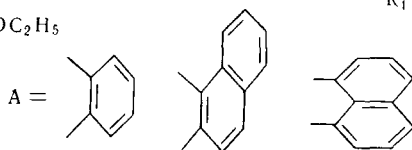
I: $X = O, NH, NCH_3, N-\text{II}, NCH_2CH_2OH, N-\text{III}, NCH_2CH_2CN, N(CH_2)_7CH_3, N(CH_3)_{17}CH_3$



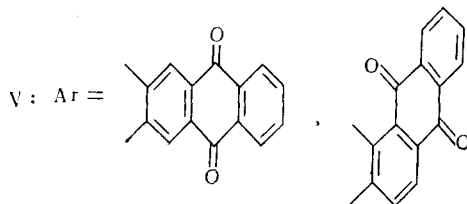
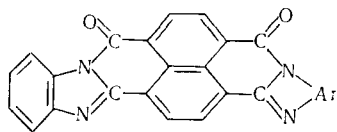
II: $X = N-\text{IV}-N, N-\text{V}-CH_2-\text{VI}-N, N-\text{VII}-NH-\text{VIII}-N, N-\text{IX}-N, N-\text{X}-CO-\text{XI}-N$



III: $R, R_1 = CH_3, Cl, OC_2H_5$

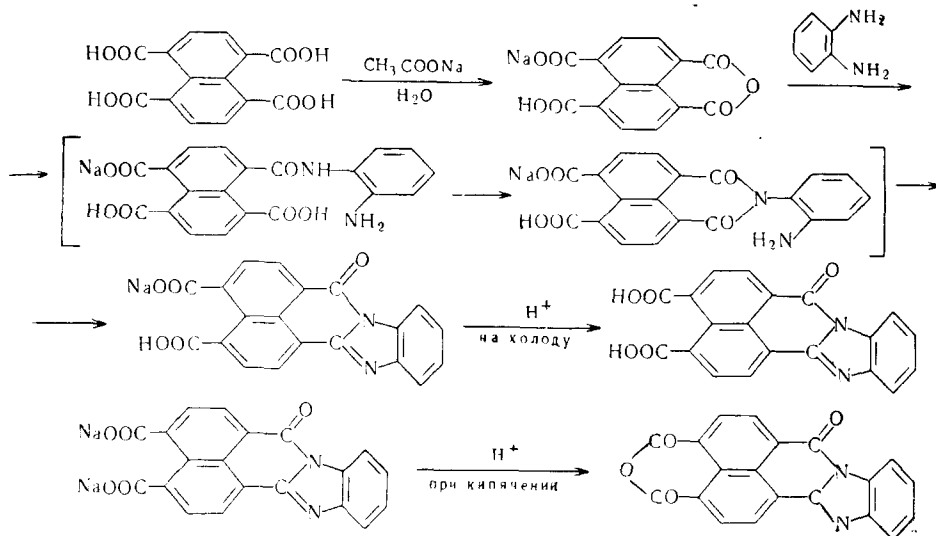


IV: $X = \text{C=O}, \text{CH}_2$



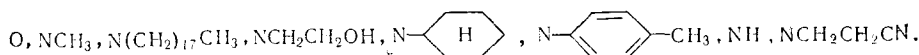
При синтезе отдельных красителей исходят из нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты (X), которую вводят в реакцию с различными алифатическими или ароматическими аминами.

Исходное соединение нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновую кислоту получают, по патентным данным ⁵⁹, односторонним взаимодействием 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *o*-фенилендиаминем в водном растворе ацетата натрия. Разногласие по поводу механизма этой реакции, встречающееся в литературе, разъяснили Ариент и Дворжак и предложили следующую схему, объясняющую ход реакции ⁶⁴:



Ариент и Дворжак установили зависимость между строением и спектрами красителей типа I—V ⁶⁴.

Влияние заместителей у красителей этого типа на батохромный сдвиг полосы поглощения растет в следующем порядке:



Эти красители могут быть применены в качестве кубовых или дисперсных красителей. С удлинением алифатической цепи красители теряют красящую способность из-за нерастворимости куба. Красящая способность красителей с удлинением алифатической цепи понижается также и при использовании их в качестве дисперсных.

Удвоение молекулы нафтоилбензимидазол-пери-карбоновой кислоты у красителей типа II приводит к батохромному сдвигу окраски по сравнению с красителями типа I. Влияние элемента, соединяющего обе половины молекулы красителя, практически незаметно. Красители могут быть применены как кубовые с хорошими показателями прочности.

Значительное влияние на спектр поглощения красителей типа III оказывают заместители: метил-, хлор- и этокси-группа в молекуле симметричных и несимметричных ароилбензимидазолов. В отличие от предыдущих типов I и II, у этих красителей обнаруживается значительный батохромный сдвиг, и красители этой группы имеют оттенки красного, фиолетового и коричневого цвета. Сильно выражено влияние заместите-

лей внутри этой группы; их батохромное влияние растет в ряду H , CH_3 , Cl —, 2CH_3 —, $-\text{OC}_2\text{H}_5$. У красителей, образующихся из нафтоиленимидазол-пери-дикарбоновой кислоты с 1,2- и 1,8-нафтилендиамином, обнаруживается дальнейший сдвиг полосы поглощения в более длинноволновую часть спектра. Аналогичные результаты получены и при взаимодействии с 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислотой.

Все красители были разделены на *цис*- и *транс*-изомеры, для которых изменение окраски оказалось аналогичным тому, какое наблюдалось для их смеси. Большинство красителей, главным образом производных нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты, отличается яркостью и высокой прочностью, и представляется возможным применить их в качестве кубовых красителей. Красители, производные нафталинтетракарбоновой кислоты, мало растворимы (за исключением нафтоил-*бис*-бензимидазола), так что они могут быть использованы как кубовые красители. Красители с ядром нафталина не имеют достаточной прочности.

При синтезе таких красителей было проверено — на примере реакции нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином — влияние нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты на соотношение образующихся *цис*- и *транс*-изомеров. Соотношение этих изомеров, полученное при проведении такого последовательного синтеза, составило практически 1 : 1, то есть оказалось равным соотношению, которое достигается при непосредственном взаимодействии 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином. Это свидетельствует о том, что нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновая кислота не оказывает никакого влияния на образование того или иного изомера. Красители типа **IV**, то есть красители, имеющие sdвоенную нафтоил-*бис*-бензимидазольную молекулу, были получены взаимодействием нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты с 3,4,3',4'-тетрааминобензофеноном или 3,4,3',4'-тетрааминодифенилметаном. В первом случае краситель имеет единую удвоенную сопряженную систему, во втором краситель содержит две сопряженные системы, изолированные друг от друга метиленовым мостиком.

Краситель из 3,4,3',4'-тетрааминодифенилметана имеет красный оттенок с умеренным гипсохромным сдвигом по сравнению с нафтоил-*бис*-бензимидазолом, у красителя из 3,4,3',4'-тетрааминобензофенона поглощение практически одинаковое.

Для красителей типа **V** — продуктов взаимодействия нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновой кислоты с 1,2- и 2,3-диаминоантрахином — наблюдается большой батохромный сдвиг в сторону красновато-коричневых и коричневых оттенков.

VI. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАФТАЛЕВОЙ (1,8-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ) КИСЛОТЫ

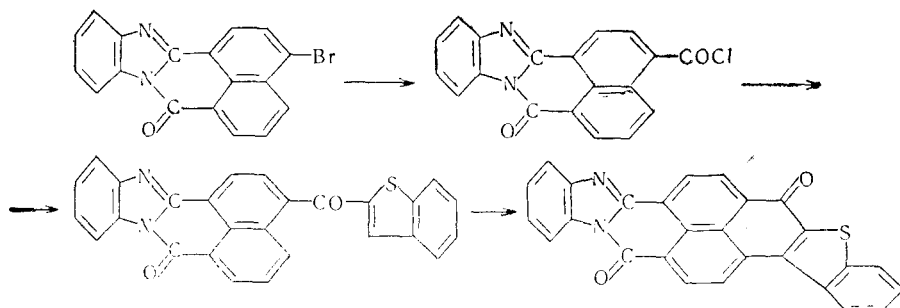
Интерес к этой группе красителей возник в последние 4—5 лет. Они пригодны в качестве дисперсных красителей для крашения полиэфирных, полиамидных, поливиниловых и полиэтиленовых волокон; они отличаются яркостью, термостабильностью, высокой прочностью к свету, органическим растворителям, дымовым газам и сублимации.

1. Получение красителей

Красители получают взаимодействием нафталевой кислоты с различными замещенными ароматическими диаминами (желтые и оранжевые с интенсивной флуоресценцией) или пери-диаминами (красные и фиолетовые) в органическом растворителе. Наиболее интересны производные

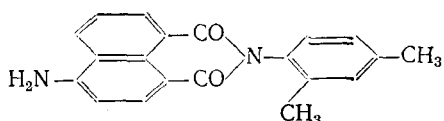
1,2-нафтоиленбензимидазола. В патентной литературе описаны многие его производные, замещенные хлором, бромом, алкильными, алкокси- и окси-группами, нитро- и ациламино-группами и т. д.⁶⁵⁻⁶⁹

Производные 1,2-нафтоиленбензимидазола используются также, по патентным данным, как промежуточные продукты для синтеза коричневых кубовых красителей⁷⁰.

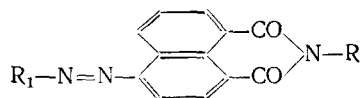


Способ получения фталопиреноновых красителей, образующихся при взаимодействии нафталевой кислоты с 1,8-нафтилендиамином, аналогичен получению нафтоиленбензимидазольных красителей⁷¹⁻⁷⁵. Патентами защищена вся шкала производных с различными заместителями⁷⁶⁻⁷⁸. Сульфированием некоторых замещенных фталопиренонов и осаждением полученных сульфокислот в виде солей бария можно получить оранжевые и красные лаки для крашения полиамидов и полиэфиров в массе⁷⁹.

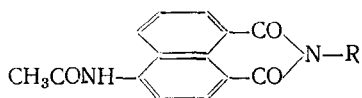
В меньшей мере применяют в качестве дисперсных красителей имиды нафталевой кислоты. Их получают взаимодействием аммиака или первичных аминов с ангидридом нафталевой кислоты. Такими красителями являются Целитон ярко-желтый ФФ2.



для ацетатного шелка, красные и коричневые дисперсные красители типа⁸⁰:



и оптически отбеливающие средства типа^{81, 82}

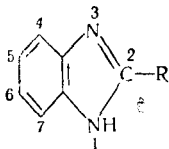


где R = H, алкил, арил; R₁ = арил.

Введением заместителей в красители достигается изменение их оттенка. Особенно легко идет нитрование; полученные моно- или динитрозамещенные могут быть применены, во-первых, как индивидуальные красители и, во-вторых, как промежуточные продукты для синтеза новых веществ.

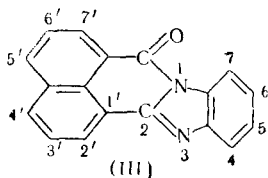
2. Замещенные 1,2-нафтоилбензимидазолы

Из исследования Эфроса по нитрованию простых 2-алкил- или 2-арил-производных бензимидазола следовало, что наличие имидазольного цикла в молекуле бензимидазола приводит к нарушению распределения электронов бензольного ядра в том смысле, что связь 5—6 приближается к простой связи, тогда как связи 4—5 и 6—7 приближаются к двойным связям. Этим объясняют необычный ход некоторых замещений, например, динитрования 2-метилбензимидазола, при котором образуется 5,6-динитро-2-метилбензимидазол ⁸⁴.



Ариент и Марган ⁸⁵ подвергли нитрованию 1,2-нафтоилбензимидазол (III) и его 4,5,6,7,3',4'-нитропроизводные. Нитрование каждого из изомеров было проведено в одинаковых условиях: воздействием нитрующей смеси на раствор исходного соединения в концентрированной серной кислоте при 20°. Продукты были выделены выливанием раствора в воду. Ход нитрования исследовался хроматографически. Образовавшиеся моно- и динитросоединения были идентифицированы сравнением их электронных спектров со спектрами известных соединений.

Нитрованием 1,2-нафтоилбензимидазола получают индивидуальное соединение, которое было идентифицировано как 6-нитропроизводное. В положение 6 вступает нитрогруппа также при нитровании 4'-нитро-1,2-нафтоилбензимидазола с образованием 6,4'-динитро-1,2-нафтоилбензимидазола и при нитровании 3'-(6')-нитро-1,2-нафтоилбензимидазола с образованием 6,3'-(6')-динитро-1,2-нафтоилбензимидазола.



Высокая реакционная способность положения 6 обусловлена активирующим влиянием неацилированного азота в положении 3, ориентация в *o*-положение бензольного ядра (положение 4), по-видимому, пространственно затруднена. Активирующее влияние свободной электронной пары второго, ацилированного азота в положении 1 распределяется между ацилирующим остатком молекулы и бензольным ядром (в меньшей степени). Такой результат находится в полном согласии с математическим расчетом активности отдельных углеродных атомов нафтоилбензимидазольной структуры ⁸⁶, по которому активность углеродных атомов понижается в ряду 6,5,6',3'.

Дальнейшее нитрование производных 1,2-нафтоилбензимидазола, у которых нитро-группа находится в положениях 4-, 5-, 6-, 7-бензольного ядра, протекает со вступлением второй нитрогруппы в положение 6'. Нитро-группа в положениях 5 и 7 препятствует вступлению следующей нитро-группы в положение 6, которое является самым активным. Нитро-

группа в положении 4 дезактивирует бензольное ядро и мешает активирующему влиянию свободной электронной пары неацилированного азота.

При синтезе заведомых производных 1,2-нафтоиленбензимидазола авторы исследовали, помимо препаративной методики, влияние заместителей в *o*-фенилендиамине или в нафталевой кислоте на ход реакции⁸⁷.

Взаимодействие ангидрида нафталевой кислоты с 4-нитро-1,2-диаминобензолом может привести к образованию 5- и 6-нитро-1,2-нафтоиленбензимидазола (IX) и (X). Влияние нитро-группы на основность обеих амино-групп в нитро-*o*-фенилендиамине до сих пор не было точно установлено, однако хорошо известно влияние нитро-группы в нитроанилинах на изменение pH. Исходя из этих результатов, можно приблизительно предсказать ход реакции. Ослабление плотности электронов на азоте амино-группы, находящейся в *p*-положении к нитро-группе, обуславливает большую реакционную способность второй амино-группы и, следовательно, преимущественное образование N-(2'-амино-5'-нитрофенил)-нафталимида [II, R = NO₂], который с замыканием цикла превращается в 6-нитро-1,2-нафтоиленбензимидазол (IV). Взаимодействием ангидрида нафталевой кислоты с 4-нитро-1,2-диаминобензолом, действительно, синтезировано 6-нитропроизводное IV в качестве основного продукта, тогда как 5-нитроизомер IX образовался в гораздо меньшем количестве; последний тождествен с веществом, полученным из 2,4-динитроанилина и дихлорангидрида нафталевой кислоты (XVI). При их взаимодействии образовался N-(2',4'-динитрофенил)-нафталимид [XIV, R = NO₂], который был парциально восстановлен, и полученный N-(2-амино-4'-нитрофенил)-нафталимид [VIII, R = NO₂] превращен в чистый 5-нитроизомер (IX). Получение 6-нитро-1,2-нафтоиленбензимидазола из 2,5-динитроанилина и дихлорангидрида нафталевой кислоты идет с невысоким выходом. N-(2',5'-динитрофенил)-нафталимид [(XIV), R = NO₂], образовавшийся при реакции, в значительной степени омыляется при восстановлении. Активность 2,4-динитроанилина настолько невелика, что он взаимодействует лишь с дихлорангидридом (XVI). К аналогичному выводу пришли также Красовицкий и Мацкевич, которые получили отрицательные результаты при проведении реакции нафталеного ангидрида с нитроанилинами⁸³.

Аналогичным образом получены также 4- и 7-нитро-1,2-нафтоиленбензимидазол. Взаимодействием 3-нитро-1,2-диаминобензола с нафталевым ангидридом образуется только один из двух возможных изомеров, которому Ариент и Марган приписывают строение 4-нитро-1,2-нафтоиленбензимидазола (XIX). Изомерное 7-нитропроизводное (XVIII) образуется при взаимодействии дихлорангидрида (XVI) с 2,6-динитроанилином. Реакция протекает из-за значительных пространственных затруднений с большим трудом и малым выходом.

Аналогично способу, по которому были получены производные нафтоиленбензимидазола с заместителями в бензольном ядре, получены также производные с заместителями в нафталиновом ядре или в нафталиновом и бензольном ядре нафтоиленбензимидазольной молекулы⁸⁵.

Взаимодействием 3-нитронафталевой кислоты с *o*-фенилендиамином, 3- и 4-нитро-1,2-диаминобензолом получены 3'-(6')-нитро-, 4,3'-(6')- и 6,3'-(6')-динитро-1,2-нафтоиленбензимидазол, взаимодействием 4-нитронафталевой кислоты с *o*-фенилендиамином, 3- и 4-нитро-1,2-диаминобензолом—4'-(5')-нитро-4,4'-(5') и 6,4'-(5')-динитро-1,2-нафтоиленбензимидазол.

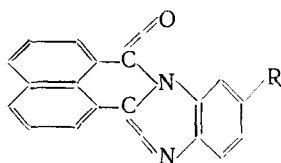
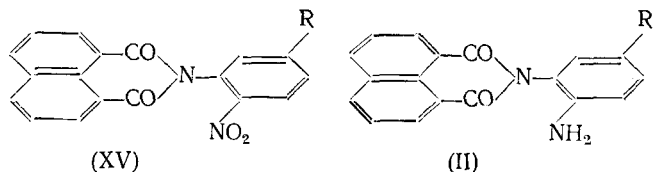
Более определенным образом по сравнению с нитрозамещенным ведет себя *o*-диамин, содержащий атом хлора. Взаимодействие 4-хлор-1,2-

диаминобензола с нафтаlevым ангидридом (I) начинается с амино-группы, находящейся в *p*-положении к атому хлора и конечным продуктом является 5-хлор-1,2-нафтоиленбензимидазол (X), который тождествен с препаратом, приготовленным из 4-хлор-2-нитроанилина и дихлорангидрида нафталевой кислоты (XVI) по методу, аналогичному синтезу 5-нитро-1,2-нафтоиленбензимидазола. Для сравнения был получен также 5-хлор-1,2-нафтоиленбензимидазол (V) по Зандмайеру из амина, полученного восстановлением 6-нитропроизводного (IV).

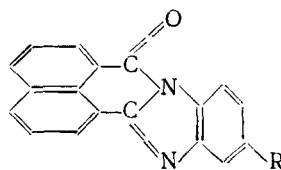
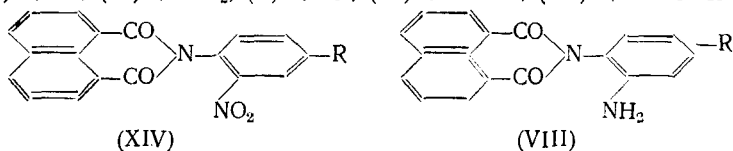
Далее была проведена реакция нафтаlevого ангидрида (I) с 4-метил-1,2-диаминобензолом и 3,4-диаминобензойной кислотой. Оба диамина реагировали в соответствии с тем, какая аминогруппа становилась более реакционноспособной под влиянием имеющегося заместителя. Как и следовало ожидать, из 4-метил-1,2-диаминобензола был получен главным образом 5-метил-1,2-нафтоиленбензимидазол (XI), наряду с меньшим количеством 6-метил-изомера. Изомеры не удалось разделить хроматографически, однако кислоты, полученные их окислением, были хроматографически разделены и идентифицированы. 1,2-Нафтоиленбензимидазол-5-карбоновая кислота была получена окислением чистого 5-метил-1,2-нафтоиленбензимидазола, приготовленного сплавлением 4-метил-2-нитроанилина с ангидридом (I). Окисление перманганатом или хромпиком в серной кислоте практически не идет (получены только следы соответствующих кислот).

Действием кислорода в ледяной уксусной кислоте в присутствии катализатора — соединений кобальта — окисление было проведено с почти количественным выходом.

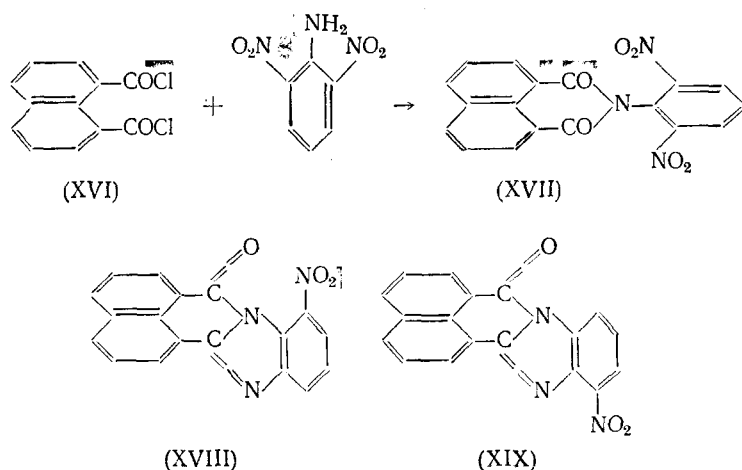
В качестве конечного продукта реакции ангидрида (I) с 3,4-диаминобензойной кислотой была получена 1,2-нафтоиленбензимидазол-6-карбоновая кислота (VI).



(III) R=H; (IV) R=NO₂; (V) R=Cl; (VI) R=COOH; (VII) R=NHCOCH₃

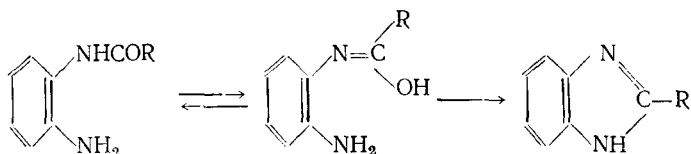


(X) $R=NO_2$; (XI) $R=Cl$; (XII) $R=CH_3$; (XIII) $R=COOH$; (XIV) $R=NHCOCH_3$

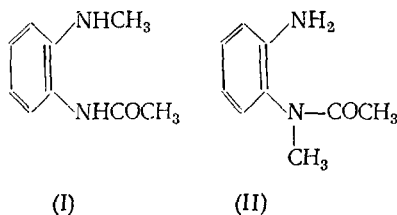


3. Взаимодействие *симм.*-тетрааминобензола с дикарбоновыми кислотами

Реакция ароматических *о*-диаминов с карбоновыми кислотами была исследована многими авторами. Впервые бензимидазолы получил этим путем Филиппс⁸⁸, который осуществил их синтез взаимодействием обоих компонентов в кипящей разбавленной соляной кислоте. С алифатическими кислотами достигнуты высокие выходы, тогда как ароматические кислоты реагировали очень слабо. Редер и Дан⁸⁹ объяснили механизм образования бензимидазольных соединений существованием промежуточного моноацилпроизводного:



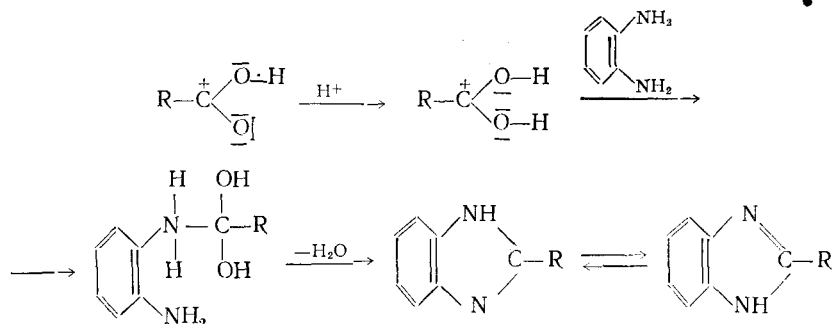
Одновременно установлено, что предполагаемое промежуточное соединение должно быть способным к енолизации, так как вещество (II) в отличие от вещества (I) не способно к образованию имидазольного цикла.



Синтез имидазольных производных по Филиппсу широко исследован и разработан советскими авторами, которые установили⁹⁰, что большое влияние на величину выхода оказывает концентрация применяемой соляной кислоты. Реакцию проводили нагреванием эквимолекулярного количества *о*-диамина с карбоновой кислотой в среде разбавленной соляной кислоты в запаянных трубках при 150—180°. Таким методом были

получены с высокими выходами также 2-арилпроизводные. С ростом концентрации соляной кислоты выход бензимидазолов вначале повышался до определенного предела, после достижения которого снова наблюдалось падение выхода.

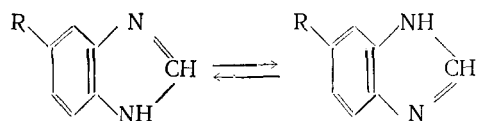
Оптимальная концентрация соляной кислоты различна для разных карбоновых кислот, а также и диаминов. Соляная кислота вызывает образование солей амина и этим тормозит реакцию, так как амин вступает в реакцию в виде свободного основания. Изменение концентрации соляной кислоты и изменение основности аминов — основные факторы, определяющие величину получаемого выхода. Из полученных данных был сделан вывод^{91, 92}, что с аминами большей основности следует проводить реакцию в соляной кислоте меньшей концентрации. Однако самый высокий выход был достигнут с применением *о*-фенилендиамин; другие *о*-диамины, имеющие большую или меньшую основность, дают более низкий выход. Влияние соляной кислоты на карбоновую кислоту приводит к понижению ионизации последней, и в результате присоединения протона к поляризованному атому кислорода карбоксильной группы возникает положительный заряд на ее углеродном атоме. Измерением K_a кислот Порай-Кошиц и Хархарова пришли к существенному выводу: реакционная способность понижается в ряду: аралкил-, алкил- и арилкарбоновая кислота, и оптимальная концентрация соляной кислоты должна быть тем большей, чем выше степень диссоциации карбоновой кислоты. На основании этих данных был затем предложен новый механизм образования бензимидазольных производных:



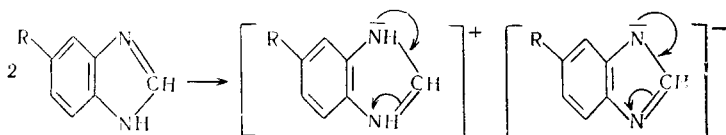
В последнее время установлено⁹³, что для получения с высоким выходом алкил- и арилпроизводных бензимидазола может быть использована полифосфорная кислота.

Эфрос исследовал реакции замещения бензимидазола и его производных⁹⁴⁻⁹⁷ и установил, что для бензольного кольца бензимидазола нет четких правил замещения, но положения 5—6 более активны, чем другие. Например, нитрованием бензимидазола получают только 5,6-динитропроизводное. Полученными результатами он доказал, что бензольное кольцо бензимидазола под влиянием имидазольного цикла теряет свой ароматический характер в том смысле, что связь между циклами и углеродными атомами 4—5 и 6—7 приближается к двойной.

Предпринимавшиеся ранее безуспешные попытки выделить два предполагаемых изомера:

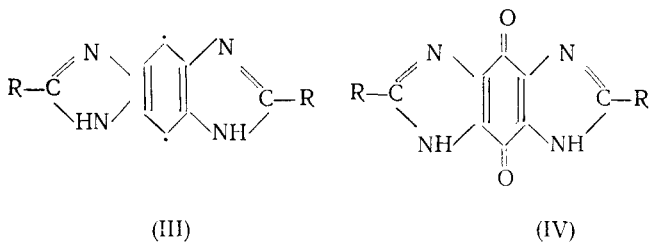


объясняются легкостью таутомерного изменения обеих форм⁹⁸. Для понимания некоторых свойств бензимидазола оказалось существенным образом изучение его амфотерного характера⁹⁹. В кислой среде бензимидазол существует в виде катиона, тогда как в щелочной среде проявляются его кислотные свойства и образуется соответствующий анион. Из солей бензимидазола наибольший интерес представляют такие, которые могут быть применены для весового определения некоторых металлов. В нейтральной среде бензимидазол может существовать в равновесном состоянии между предполагаемыми катионной и анионной формами:



Эфрос получил⁹⁴ некоторые производные линейного диимидазолобензола (III) восстановлением 5,6-динитробензимидазола и последующей обработкой полученного *о*-диамина карбоновой кислотой. Тогда как образование первого имидазольного цикла протекает легко при умеренных условиях, для замыкания второго цикла понадобилось работать под давлением. Этим способом можно получить как симметричные, так и несимметричные производные. Ранее Ким и Ратнер¹⁰⁰ синтезировали 2,6-диметил-*лин*-диимидазолбензол (V) сплавлением 5,6-диаминобензимидазола с безводным ацетатом натрия и уксусным ангидридом. Это производное описали также Ругли и Фишер¹⁰¹, синтезировав его действием уксусного ангидрида на вещество, полученное восстановлением якобы чистого 1,3-диамино-4,6-дибензолазобензола. Свойства веществ, описанных разными авторами, несколько отличаются.

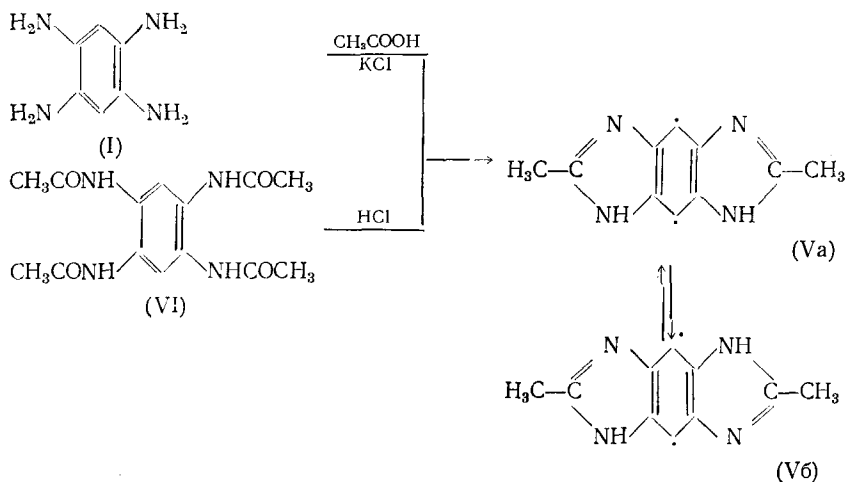
Указанное выше влияние имидазольного цикла на бензольное ядро бензимидазола стабилизирует двойную связь между циклами. Это ведет к увеличению электронных зарядов в свободных мезо-положениях *лин*-диимидазолобензола (III), что проявляется в их значительной радикальной ненасыщенности^{102, 103}. Эти вещества своими свойствами заметно напоминают антрацен, в особенности легкостью окисления в хиноны IV.



Арнент и Марган установили¹⁰⁴, что направление реакции зависит от среды, в которой она проводится. Длительным кипячением тетрамина с 90%-ной уксусной кислотой образуется 2,6-диметил-*лин*-диимидазолобензол (V). Нагреванием тетрамина (I) с уксусным ангидридом получен диимидазолобензол (V) наряду с *симм*-тетраацетиламинобензолом (VI). В присутствии эквивалентного количества безводного ацетата натрия для нейтрализации хлористого водорода, содержащегося в тетрахлоридате тетрамина, образуется только *симм*-тетраацетиламинобензол (VI). Очевидно, для замещения имидазольного цикла необходимо наличие диссоциированной соляной кислоты, которая катализирует реакцию. В разбавленной уксусной кислоте, где соляная кислота выделяется при

гидролизе солянокислой соли *симм.*-тетрааминобензола, образуется только диимидазольное производное.

В безводной среде кроме образования последнего, идущего в значительно меньшей степени, наблюдается также ацетилирование аминогрупп тетрааминобензола. В присутствии связывающего хлористый водород вещества замыкание цикла полностью подавляется, и происходит только ацетилирование всех аминогрупп. Полученный *симм.*-тетраацетил-аминобензол (VI) стабилен в водной среде и не гидролизуетсЯ при нагревании, при кипячении в соляной кислоте легко превращается в диимидазольное производное с отщеплением двух ацетильных групп:



Наиболее высокий выход V оба автора получили при реакции тетра-амина с уксусной кислотой под давлением в среде разбавленной соляной кислоты при 180°. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными Порай-Кошицем с сотрудниками^{90, 91} при синтезе 2-алкилбензимидазолов. Выход бензимидазола в этом случае также, в зависимости от концентрации соляной кислоты, сначала повышался, а после достижения определенного максимума снова падал.

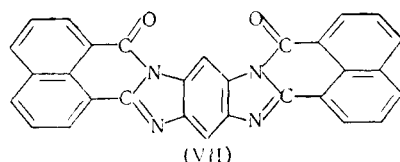
При реакции в воде и 5—20%-ной соляной кислоте образуется в качестве главного продукта диимидазолобензол (V). В соляной кислоте более высокой концентрации в значительной степени подавляется гидролиз солянокислого тетрааминобензола, который сам не способен вступать в реакцию, и большая часть его остается по окончании реакции непрореагировавшей. С применением избытка уксусной кислоты выход несущественно повышается. Полученные белые мелкокристаллические иголки вещества V полностью однородны и их свойства не свидетельствуют о существовании двух изомеров Va и Vб. По аналогии с бензимидазолом можно полагать, что Va и Vб представляют собой две таутомерные формы одного вещества. Соединение V также имеет амфотерный характер: растворяется в разбавленных кислотах и образует соли (на холоду большей частью нерастворимые) с рядом металлов.

В тех же условиях, что и с уксусной кислотой, протекает взаимодействие тетраамина с муравьиной, фенилуксусной и коричной кислотами. Взаимодействием с муравьиной кислотой образуется *лин.*-диимидазолбензол [(III), R=H], который по свойствам сходен с диметилпроизводным (V). Аналогично с фенилуксусной кислотой образуется 2,6-дибензил-*лин.*-диимидазолбензол [(III), R=C₆H₅CH₂], и в качестве побочного

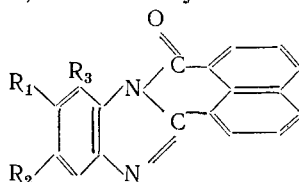
продукта 5-окси-6-амино-2-бензилбензимидазол. С применением коричневой кислоты образуется 2,6-дистирил-*лин*-диимидазолбензол (III, $R = C_6H_5CH=CH$), обладающей интенсивной флуоресценцией.

Бензойная кислота и хлористый бензоил не вступают в реакцию с тетрааминобензолом. Более активная *p*-нитробензойная кислота также не дает ожидаемого соединения, разлагаясь в условиях реакции. Поведение указанных кислот исследовалось ранее ¹⁰⁵.

На основании данных, полученных при изучении более простых лин-диимидазолобензолов, Ариент и Марган пытались получить ди-ароиленимидазольное производное (VII) взаимодействием тетрааминобензола с нафталевой кислотой ¹⁰⁶:



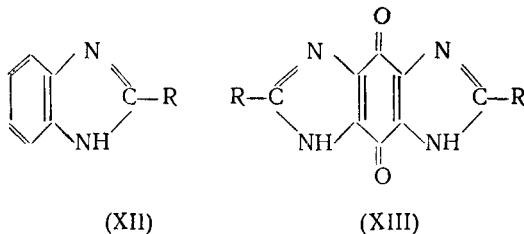
Однако вместо предполагаемого соединения (VII), образовался в качестве основного продукта реакции 5,6-бис-ацетиламино-1,2-нафтоиленбензимидазол (VIII). Вызывают сомнение приведенные во французском патенте ¹⁰⁷ данные, описывающие получение бис-имидазольного производного, так как моноимидазол образуется также и при проведении реакции, как указано в патенте, в жестких условиях — в кипящем тетралине.



(VIII) $R_1=R_2=CH_3CONH$; $R_3=H$; (IX) $R_1=CH_3CONH$; $R=R_3=H$;
(X) $R_1=CH_3COO$; $R_2=R_3=H$; (XI) $R_1=R_2=CH_3CONH$; $R_3=CH_3$.

Кроме непрореагировавшей нафталевой кислоты, в основном продукте содержится также 5-ацетиламино-1,2-нафтоиленбензимидазол (IX) и 5-ацетокси-1,2-нафтоиленбензимидазол (X).

Образование лишь одного цикла может быть объяснено тем, что при воздействии ароиленимидазольного цикла деформируется электронное облако бензольного ядра тетраамина. Воздействие имидазольного цикла на распределение электронов бензольного ядра в бензимидазольных производных (XII) было детально исследовано в ряде работ ¹⁰⁸⁻¹¹¹. Из результатов этих работ вытекает, что бензольное ядро теряет свой ароматический характер, и связь между ядрами в большой мере приближается к двойной связи. Простейшие соединения бисимидазольного типа по своим химическим свойствам напоминают антрацен, главным образом легкостью окисления в хиноны XIII:



В соответствии с этими работами можно полагать, что и в вышеприведенном случае вследствие влияния ароиленимидазольной структуры нарушается симметрия и тем самым ароматический характер бензольного ядра соединения (VIII) настолько, что связи между атомами углерода 4—5 и 6—7 приближаются к двойным, тогда как связь между атомами углерода 5—6 приближается к простой связи. Следовательно, углеродные атомы в положениях 5 и 6 проявляют себя как два конца сопряженной системы бензимидазола, на которые оказывают влияние атомы азота гетероцикла. Это нарушение равномерного распределения электронного облака бензольного ядра неблагоприятно сказывается на образовании *бис*-имидазольного соединения.

В синтезе 5,6-*бис*-ацетиламино-1,2-нафтоиленбензимидазола (VIII) тетрааминобензол может быть заменен 1,3-диамино-4,6-динитробензолом. Последний реагирует аналогичным образом с фталевой кислотой в среде ледяной уксусной кислоты при одновременном восстановлении нитрогрупп железом. Этим же путем был получен из 3,5-*бис*-бензолазо-2,6-диаминотолуола краситель (XI), свойства которого аналогичны свойствам бензольного производного.

4. Механизм взаимодействия фталевого ангидрида с *о*-фенилендиамином

Продукты конденсации *о*-фенилендиамина с фталевым ангидридом описаны в более ранних работах, результаты которых общеизвестны^{112, 113}. В зависимости от стехиометрического соотношения компонентов и условий реакции были получены *N*-(*о*-аминофенил)-фталимид (II), 2-(*о*-карбоксифенил)-бензимидазол (III), 1,2-бензоиленбензимидазол (IV), *о*-ди-(2-бензимидазолил)-бензол (V) и *N,N*-дифталоил-*о*-фенилендиамин (VI). Взаимодействием дихлорангидрида фталевой кислоты с *о*-фенилендиамином Стеттер получил¹¹⁴ вещество с восьмичленным циклом (VII). Порай-Кошиц и Антошулская¹¹⁵ исследовали получение соединений (III)—(VI) сплавлением компонентов в разных соотношениях и установили, что наиболее трудно образуется дифталоилпроизводное (VI), тогда как соединения (III) и (V), содержащие имидазольные циклы, образуются легче. Вещество (IV), в отличие от других ароиленимидазольных соединений, обладает свойствами, характерными для лактамных циклов, и может быть расщеплено до 2-(*о*-карбоксифенил)-бензимидазола или его производных.

Для объяснения взаимосвязи между отдельными степенями превращения Ариент и Марган провели реакцию *о*-фенилендиамина с фталевым ангидридом в умеренных условиях¹¹⁶. При этом было установлено, что вначале образуются 2-аминосоединения, одно из которых существует очень короткое время и находится в очень незначительном количестве. По-видимому, это продукт присоединения (I). По достижении температуры кипения в смеси находится только аминосоединение (II), и образуется имидазольное производное (III). Состав смеси при дальнейшем нагревании почти не изменяется, продукт реакции содержит оба вещества в соотношении около 1 : 1.

На реакцию в метаноле в значительной степени влияет присутствие соляной кислоты. С возрастанием ее концентрации вначале увеличивается количество имидазольного производного (III) за счет аминосоединения (II), и в то же время образуется также *о*-ди-(2-бензимидазолил)-бензол (V), который с применением соляной кислоты в количестве 0,5 эквивалента на 1 моль применяемого *о*-фенилендиамина становится главным продуктом реакции.

Последующее увеличение концентрации соляной кислоты снова приводит к образованию аминосоединения (II) в качестве конечного продукта реакции. Наиболее высокий выход получен в присутствии 1 эквивалента хлористого водорода, образующаяся солянокислая соль амина выкристаллизовывается, и тем самым реакция останавливается. Концентрация соляной кислоты является решающей настолько, что изменение соотношения исходных веществ не оказывает влияния на ход реакции.

При взаимодействии *о*-фенилендиаминa с фталевым ангидридом при более высоких температурах образуется в основном 2-(*о*-карбоксифенил)-бензимидазол (III). При проведении реакции в воде в присутствии 1 эквивалента соляной кислоты — в то время как в метаноле продуктом реакции является только аминосоединение (II) — образуются сразу же при нагревании аминосоединение (II) и следы имидазольного производного (III). При дальнейшем нагревании количество соединения (III) увеличивается, через 1 час соотношение обоих соединений равно 1:1, а через 2—3 часа остается только соединение (III).

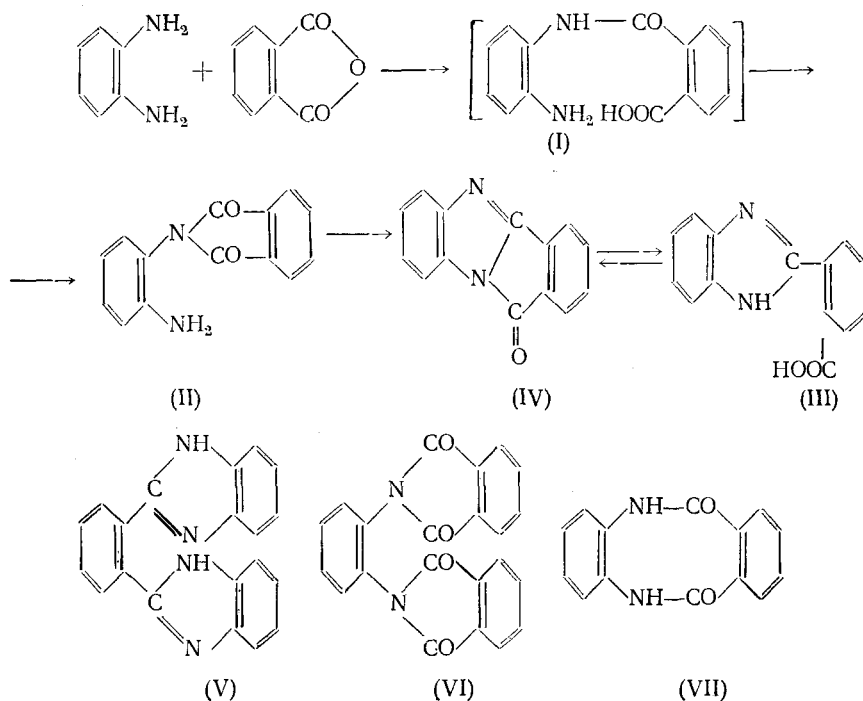
Проведение реакции при 180° под давлением в присутствии соляной кислоты, в отличие от реакции получения производных бензимидазола из *о*-фенилендиаминa и монокарбоновых кислот, не дает типичного максимума выхода^{90, 91} при оптимальной концентрации соляной кислоты. Аномально протекает реакция в воде, при этом образуется *о*-ди-(2-бензимидазолил)-бензол (VI).

В уксусной кислоте реакция идет так же, как в воде. Образующееся вначале аминопроизводное (II) уже при достижении температуры кипения переходит количественно в имидазол (III), наряду с небольшим количеством 1,2-бензоилбензимидазола (IV) и диимидазольного производного (V). Того же состава продукты реакции образуются в пиридине. Применение нитробензола ускоряет реакцию и увеличивает количество 1,2-бензоилбензимидазола (IV) в конечном продукте.

1,2-Бензоилбензимидазол (IV) получают из соединений (II) и (III) плавлением при 250—290° или кипячением в уксусном ангидриде. В отличие от 1,2-нафтоилбензимидазола, легко образующегося нагреванием в уксусной кислоте *о*-фенилендиаминa и нафталевой кислоты, реакция *о*-фенилендиаминa с фталевым ангидридом в этих условиях останавливается на стадии получения имидазола (III), а соединение (IV) присутствует в смеси в очень небольшом количестве. Замыкание второго пятичленного цикла требует большой деформации молекулы, которой можно достичь в жестких условиях.

При исследовании перегруппировки *N*-(*о*-аминофенил)-фталимида (II) в 2-(*о*-карбоксифенил)-бензимидазол (III) было установлено, что даже после нагревания в метаноле в течение нескольких часов хлоргидрат аминосоединения не изменяется, и одинакового результата можно достичь после добавления различного количества либо соляной кислоты, либо соды. В воде перегруппировка проходит количественно за 2—3 часа, соляная кислота не оказывает влияния на ход реакции. Высококипящие органические растворители (пиридин, уксусная кислота, нитробензол) ускоряют перегруппировку, однако продукт реакции содержит также 1,2-бензоилбензимидазол. Перегруппировка, ведущая к образованию имидазольного производного, естественно, облегчается при повышении температуры и, вероятно, протекает через стадию образования 1,2-бензоилбензимидазола (IV), который, однако, в водной среде практически сразу же гидролизуетсa до 2-(*о*-карбоксифенил)-бензимидазола (III).

Если процесс протекает в безводной среде (в уксусном ангидриде или при сплавлении), реакция останавливается на первой стадии. В высококипящих растворителях частично идет гидролиз водой, образующейся при реакции. На основании вышеприведенных результатов предложен следующий механизм реакции:



5. Механизм взаимодействия нафталевой кислоты с *o*-фенилендиамином

Продукты взаимодействия нафталевой кислоты с *o*-фенилендиамином не обладают свойствами, аналогичными свойствам производных бензольного ряда. Эти соединения описаны менее детально и, по-видимому, не всегда вполне правильно. Бистрицки и Риси¹¹⁸ получили из *o*-фенилендиамина и нафталевого ангидрида амид (I), который нагреванием до 230—240° превратили в 1,2-нафтоиленбензимидазол (т. пл. 189°). Таким же методом позднее получил оба вещества Хакраварти¹¹⁹, который кроме того описал также 1,2'-бензимидазолил-нафталин-8-карбоновую кислоту (V). Аналогично полученный^{120, 121} 1,2-нафтоиленбензимидазол имел т. пл. 206°. Красовицкий и Мацкевич¹²² получили отрицательные результаты при исследовании взаимодействия нафталевой кислоты с *o*-нитроанилином, но при одновременном восстановлении выделили¹²³ *N*-(*o*-аминофенил)-нафталимид (II) наряду с 1,2-нафтоиленбензимидазолом (т. пл. 189°). Интересно отметить, что в работах, посвященных гидролитическому расщеплению производных бензимидазола, не упоминается возможность расщепления нафтоилбензимидазола, хотя аналогичные бензоиленбензимидазолы весьма лабильны к гидролизу.

При изучении взаимодействия *o*-фенилендиамина с нафталевой кислотой Ариент и Марган установили, что решающее влияние на направление реакции имеет температура среды¹²⁴. При взаимодействии в различных растворителях при температурах до 60° постепенно образуется амид (I) и из него — *N*-(*o*-аминофенил)-нафталимид (II). Конечным

продуктом реакции во всех случаях является имид (II), содержащий незначительное количество 1,2-нафтоилбензимидазола (IV).

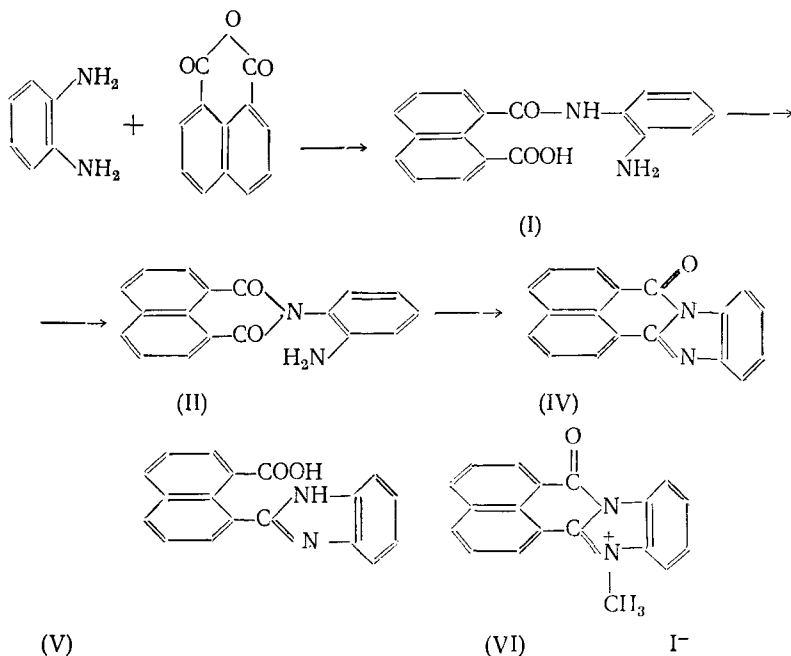
Однозначное образование аминсоединения (II) не согласуется с результатами, полученными при исследовании реакции *o*-фенилендиамин с фталевым ангидридом. В последнем случае в аналогичных условиях образуются не только аминсоединения типа (I) и (II), но и 2-(*o*-карбоксифенил)-бензимидазол и *o*-бис-(2-бензимидазолил)-бензол. На соотношение этих продуктов решающим образом влияет содержание соляной кислоты в реакционной смеси.

Аналогичные производные бензимидазола с применением нафталевой кислоты не образуются при самых различных изменениях реакционной среды.

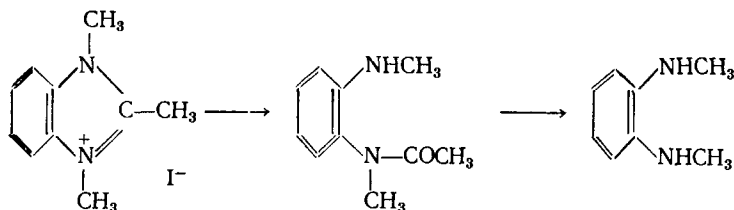
Взаимодействие при более высоких температурах приводит к образованию 1,2-нафтоилбензимидазола. Реакция протекает очень легко, особенно в кипящей уксусной кислоте, и с количественным выходом, а также при нагревании *N*-(*o*-аминофенил)-нафталимида или исходных веществ. На ход реакции не оказывает влияния добавка различного количества соляной кислоты, являющейся действенным реагентом при синтезе производных бензимидазола.

Полученный 1,2-нафтоилбензимидазол очень устойчив и не расщепляется при длительном кипячении или нагревании при более высоких температурах под давлением ни в кислой, ни в щелочной среде. Этим он существенно отличается от аналогичного 1,2-бензоилбензимидазола, который гидролизуеться настолько легко, что конечным продуктом реакции *o*-фенилендиамин с фталевым ангидридом является 2-(*o*-карбоксифенил)-бензимидазол. Для получения 1,2-бензоилбензимидазола необходима абсолютно безводная среда. Высокая устойчивость 1,2-нафтоилбензимидазола приводит к прекращению реакции *o*-фенилендиамин с нафталевой кислотой на стадии его образования, и предполагаемое имидазольное производное V не может быть получено.

На основании приведенных результатов предложена следующая схема реакции:



Для расщепления имидазольного цикла бензимидазольных производных разработано несколько методов, из которых наиболее удобен в большинстве случаев щелочной гидролиз 1,2,3-триалкилпроизводных¹²⁵⁻¹²⁷:

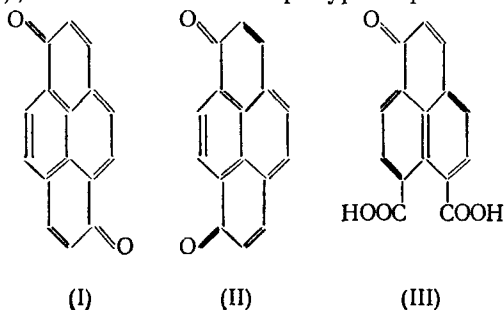


При действии иодистого метила на 1,2-нафтоилбензимидазол образуется иодметилат VI. Однако и в этом случае нафтоилбензимидазольное производное ведет себя иначе, чем простые бензимидазолы.

Полученное вещество VI так же устойчиво, как и исходный 1,2-нафтоилбензимидазол, и не расщепляется никаким из обычно применяющихся методов.

VII. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПИРЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

При окислении пирена образуется 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая кислота — необходимый полупродукт для синтеза ряда кубовых красителей. В качестве промежуточных продуктов окисления могут быть выделены смесь 3,8- и 3,10-пиренхинонов (I), (II) и феналон-6,7-дикарбоновая кислота (III), называемая в литературе пиреновой кислотой:



Пиреновая кислота впервые была получена Гинцем¹²⁸, выделена в чистом виде Голдшмидом¹²⁹, ее строение было определено Бамбергером и Филипом⁴⁶. В более поздней литературе упоминается о ее получении в работе Волманна и сотрудников¹³⁰. Имеется единственная методика получения пиреновой кислоты, приведенная в работе Бамбергера и Филипа. Авторы окисляли пирен в водной суспензии хромовой смесью, взятой в небольшом избытке (6 молей вместо 5,3 молей по теории, считая на хромовый ангидрид). Окисление проходит не полностью. Из продуктов реакции пиреновая кислота была выделена экстракцией разбавленным раствором соды при 50°. Остаток после экстракции вновь подвергли дальнейшему окислению. Полное окисление пирена было достигнуто после шестикратного повторения процесса окисления. Выход неочищенной кислоты составляет 20,6%. По нашим данным, эта кислота кроме смолистых примесей, содержит еще ~20% 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Для очистки пиреновую кислоту кристаллизуют несколько раз из уксусной кислоты. Выход чистой кислоты в работе⁴⁶ не указан. Ее ангидрид, получаемый при длительном нагревании свыше 100°, не плавится и обугливается при 260°. Волманн для него указывает т. пл.

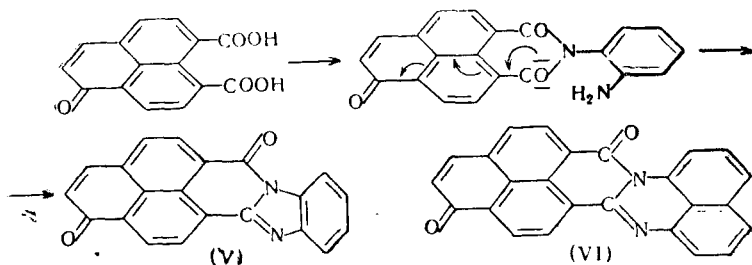
174°. При более детальном изучении окисления пирена в пиреновую кислоту в водной суспензии Ариент и Дворжак установили, что низкий выход пиреновой кислоты обусловлен тем, что большая часть пирена окисляется с образованием хорошо растворимых в воде веществ или дву-окиси углерода.

Для идентификации 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты был разработан метод, состоящий в обработке ее *о*-фенилендиамином с образованием алого ароиленимидазольного красителя. Пиреновая кислота, дающая на хроматограмме желтое пятно, при реакции с *о*-фенилендиамином превращается в оранжево-коричневый краситель.

При бромировании пиреновой кислоты в уксусной кислоте образуется ее монобромпроизводное. Дальнейшее бромирование не идет ни при увеличении избытка брома, ни при продлении времени реакции. Бром в пиреновой кислоте, вероятно, находится в положении 2, что следует из аналогии с бромированием пиренхинона, где бром вступает в положение 4 и 9, а также из того факта, что при окислении бромированной пиреновой кислоты раствором гипохлорита в щелочной среде получают 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту, не содержащую брома.

Взаимодействием пиреновой кислоты или ее бромпроизводного с *о*-или пери-диаминами бензольного или нафталинового ряда в ледяной уксусной кислоте получают с выходом, близким к количественному, ароиленимидазольные (V) или пиреноновые (VI) красители ¹¹⁷.

При реакции может теоретически образоваться смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Однако ни обычными методами, ни хроматографически не удалось разделить полученные соединения на два изомера. Колористические свойства красителей также свидетельствуют об их индивидуальности. Можно предположить, что под влиянием кетогруппы в ядре пиреновой кислоты понижается электронная плотность на ближайшем к кетогруппе карбонильном углероде, который после первоначального образования соответствующего имида преимущественно участвует в построении имидазольного цикла:



Указанные вещества кубуются, в отличие от продуктов взаимодействия нафталевой кислоты, с *о*- или пери-диаминми.

В таблице приведены некоторые красители такого типа и их характерные свойства.

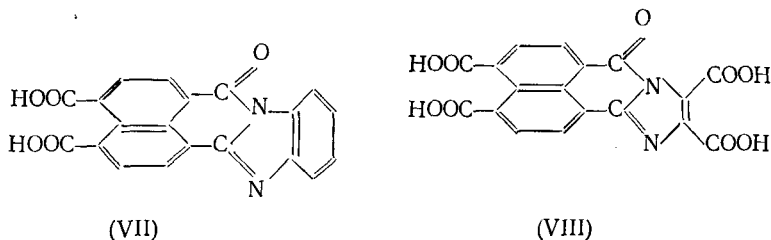
При бромировании красителя, полученного из пиреновой кислоты и *о*-фенилендиамина, образуются моно- и дибромпроизводные.

Первый атом брома вступает в ядро, содержащее кетогруппу, вероятно, в положение 4. Монобромпроизводное тождественно продукту взаимодействия 4-бромпиреновой кислоты с *о*-фенилендиамином. При окислении монобромпроизводного гипохлоритом или щелочным раствором перманганата калия образуется нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновая кислота, не содержащая галоида.

ТАБЛИЦА

Применяемая кислота	Применяемый диамин	Цвет красителя	Цвет куба	Окраска
Пиреновая кислота	о-Фенилендиамин	Желто-коричневый	Оранжевый с зеленой флуоресценцией	Коричнево-оранжевая
То же	4-Хлордиамин	То же	То же	Красновато-коричневая
» »	4-Этоксидиамин	Красновато-коричневый	» »	Чисто коричневая
» »	1,2-Нафтилендиамин	Темно-коричневый	Оранжевый	Фиолетово-коричневая
» »	1,8-Нафтилендиамин	Сине-черный	Красный	Хаки
Монобромпиреновая кислота	о-Фенилендиамин	Коричнево-оранжевый	Оранжевый с зеленой флуоресценцией	Оранжево-коричневая

Второй атом брома вступает в бензольное ядро имидазола. Окислением гипохлоритом получают нафтоилбензимидазол-пери-дикарбоновую кислоту ((VII) с одним атомом брома в молекуле. При более глубоком окислении хромовым ангидридом в уксусной кислоте образуется не содержащая брома тетракарбоновая кислота, которой, на основании работ Бамбергера и Берле¹³¹ и Эфроса с сотрудниками, приписана структура (III), которая с о-фенилендиамином образует продукты реакции оранжевого цвета.



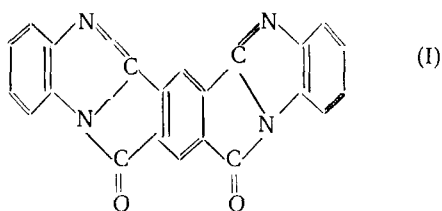
Полученные ароилбензимидазольные или ароилпериноновые красители окрашивают хлопок из куба в интересные и яркие оттенки, однако окраски имеют более низкую прочность в стирке по сравнению с окрасками применяемых кубовых красителей.

VIII. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 1,2,4,5-БЕНЗОЛТТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая кислота привлекает внимание химиков ввиду возможности получить красители, аналогичные красителям ароиленимидазольного ряда из 1,4,5,8-нафталинтetraкарбоновой кислоты.

Реакции пиромеллитовой кислоты, кроме образования функциональных производных, изучены мало. Описано получение комплексных соединений с тиомочевинной¹³², применение ангидрида пиромеллитовой кислоты с хиальдином для синтеза бензокетогидринденов¹³³.

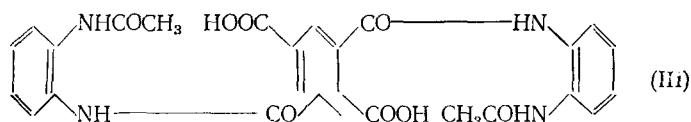
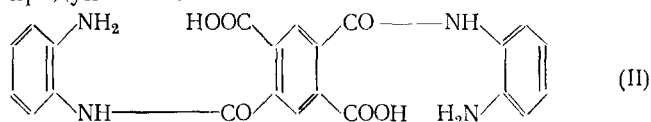
Единственное упоминание о реакции этой кислоты с ароматическими диаминами содержится в швейцарской работе 1941 г., в которой описан также 1,2,4,5-бензоил-1',1'',2''-добензимидазол¹³⁴. Авторы описывают получение *транс*-изомера терефталойлен-бис-бензимидазола (I) сплавлением ангидрида пиромеллитовой кислоты с соответствующим количеством о-фенилендиамина:



Строение этого соединения авторами постулируется без дальнейшего объяснения и подтверждается элементарным анализом.

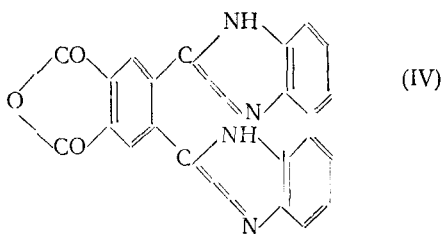
Образование *транс*-изомера представляло бы большой интерес для применения в производстве красителей, так как применением различных замещенных *о*-фенилендиамин можно было бы получить ряд красителей, способных кубоваться и представляющих интерес как дисперсные красители.

Ариент и Гавличкова получили при реакции *о*-фенилендиамина с пиромеллитовой кислотой в уксусной кислоте вещества (II) и (III) помимо смеси других продуктов¹³⁵:



При взаимодействии *о*-фенилендиамина с тетрахлорагидридом бензолтетракарбоновой кислоты в хлорбензоле получена смесь двух соединений, которые были разделены на основе разной растворимости. Одно из них может быть переведено в куб в аммиачной среде и окрашивает из куба хлопок в оранжевый цвет; это *транс*-изомер терефталойлен-бис-бензимидазола (I).

Второе вещество не кубуется, плавится выше 400° и имеет строение IV.



IX. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

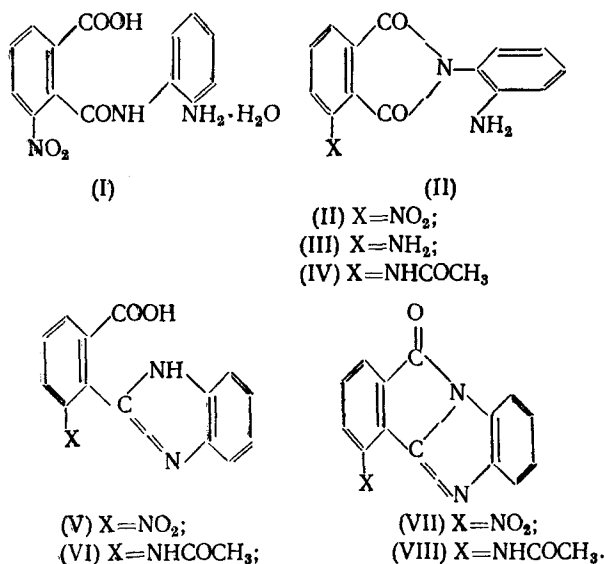
Механизм взаимодействия *о*-фенилендиамина с монокарбоновыми, *о*- или пери-дикарбоновыми кислотами предполагает первоначальное присоединение свободной пары электронов азота амино-группы к карбоний-аниону, образовавшемуся при протонизации карбоксильной группы. По этому механизму будет преимущественно реагировать карбоксильная группа с пониженной электронной плотностью на атоме углерода;

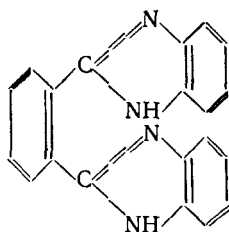
величина электронной плотности на углероде карбоксильной группы будет зависеть от характера и положения заместителей в ароматическом ядре карбоновой кислоты. Красовицкий с сотрудниками¹³⁶ указывают на образование единственного изомера нафтоиленбензимидазола при взаимодействии 4-нитронафталевой кислоты с *o*-фенилендиамином. Этому изомеру, на основании изложенных выше соображений, приписано строение 4'-нитронафтоилен-1,2-бензимидазола. К аналогичному выводу пришли Ариент и Марган при обсуждении результатов взаимодействия различных нитронафталинкарбоновых кислот с *o*-фенилендиамином и нитро-*o*-фенилендиамина с нафталиндикарбоновой кислотой^{87, 116}.

Во фталевом ангидриде нитро- и ацетиламиногруппы должны оказывать разное влияние на образование нитро- или ацетиламинобензоилбензимидазолов: 3-нитрофталевый ангидрид должен привести к образованию 6'-нитро-1,2-бензоиленбензимидазола (VII), 4-нитрофталевый ангидрид — к образованию 4'-нитро-1,2-бензоиленбензимидазола (XIII) или соответствующих промежуточных продуктов. Влияние ацетиламиногруппы должно быть противоположным: 3-ацетиламинофталевый ангидрид должен давать 3'-ацетиламино-1,2-бензоиленбензимидазол (XXIII), 4-ацетиламинофталевый ангидрид — 5'-ацетиламино-1,2-бензоиленбензимидазол (XXV)¹⁵².

При взаимодействии 3-нитрофталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином образуется, на основании хроматографического анализа на бумаге, 4 соединения. Из них были идентифицированы 2-(6'-нитро-2'-карбоксифенил)-бензимидазол (V), 3-нитро-1,2-ди-(2'-бензимидазолил)-бензол (XI) и гидрат 6-нитро-2-карбоксибензоил-2'-аминоанилида (I). Четвертое вещество не удалось ни выделить, ни идентифицировать. Соответствующий 6'-нитро-1,2-бензоиленбензимидазол (VII) был получен сублимацией карбоксифенилбензимидазола (V) или его кипячением в уксусном ангидриде.

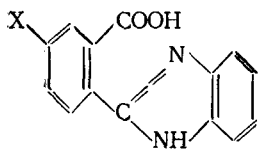
Восстановлением V и IX и последующим ацетилированием полученных аминопроизводных были синтезированы соответственно 2-(6'-ацетиламино-2'-карбоксифенил)-бензимидазол (VI) совместно с 6'-ацетиламино-1,2-бензоиленбензимидазолом (VIII) и 3-ацетиламино-1,2-ди-(2'-бензимидазолил)-бензол (X).



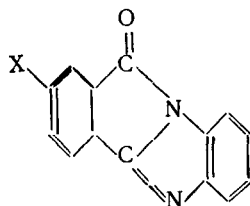


(IX) $X = \text{NO}_2$;
(X) $X = \text{NHCOCH}_3$.

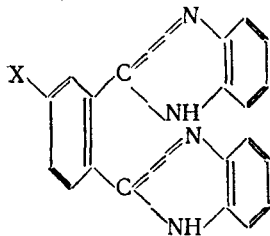
Из продуктов взаимодействия 4-нитрофталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином были идентифицированы все три образовавшиеся соединения: 2-(4'-нитро-2'-карбоксифенил)-бензимидазол (XI), 4-нитро-1,2-ди-(2'-бензимидазолил)-бензол (XVI) и 4-нитро-2-карбоксибензоил-2'-аминоамид (XIX). 4'-Нитро-1,2-бензоилбензимидазол (XIII) образуется только при сублимации или кипячении бензимидазола (XI) в уксусном ангидриде, в первоначальных продуктах реакции он не был обнаружен. Восстановлением диимидазола (XVI) и последующим ацелированием был получен 4-ацетиламино-1,2-ди-(2'-бензимидазолил)-бензол (XVII); восстановлением бензимидазола (XI) получено аминопроизводное (XII), которое при кипячении в уксусном ангидриде превращается в 4-ацетиламино-1,2-бензоилбензимидазол (XV). Это же вещество получено также при ацелировании соединения (XIV), синтезированного из аминокислоты (XII) сублимацией.



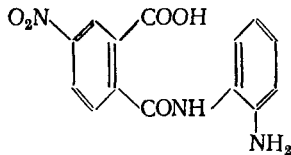
(XI) $X = \text{NO}_2$;
(XII) $X = \text{NH}_2$;



(XIII) $X = \text{NO}_2$;
(XIV) $X = \text{NH}_2$;
(XV) $X = \text{NHCOCH}_3$.



(XVI) $X = \text{NO}_2$;
(XVII) $X = \text{NH}_2$;
(XVIII) $X = \text{NHCOCH}_3$

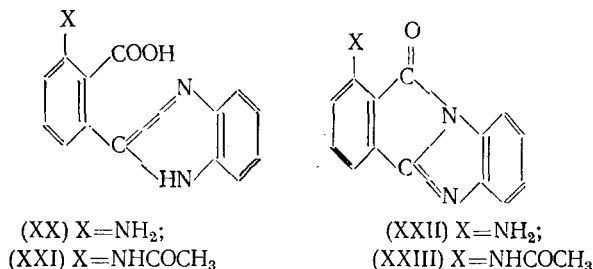


(XIX)

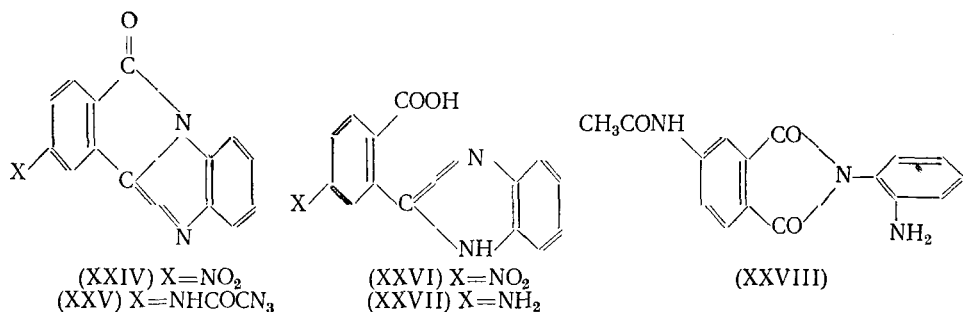
При реакции 3-ацетиламинофталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином образуется 7 соединений: 3'-амино-1,2-бензоилбензимидазол (XXII) и его ацетилпроизводное (XXIII), 2-(3'-амино-2'-карбоксифенил)-

бензимидазол (XX) и его ацетилпроизводное (XXI), 3-ацетиламино-1,2-ди-(2'-бензимидазолил)-бензол (X), 3-амино-N-(2'-аминофенил)-фталамид (III) и 3-ацетиламино-N-(2'-аминофенил)-фталимид (IV).

Омыление ацетильной группы наблюдается не только при реакции в разбавленной соляной кислоте под давлением, но и в более мягких условиях, уже даже в метаноле.

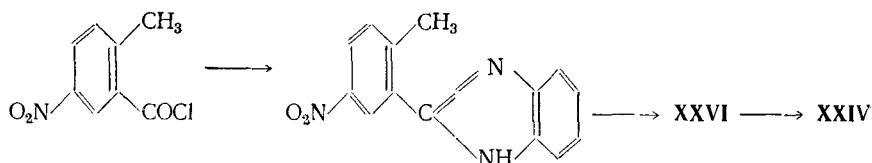


При взаимодействии 4-ацетиламинофталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином образуются, судя по хроматографии на бумаге, 6 соединений, из которых удалось выделить лишь 4-ацетиламино-N-(2'-аминофенил)-фталимид (XXVII). При хроматографическом сравнении продуктов реакции с известными веществами соединению, имеющему $R_f = 0,6$, желтая флуоресценция, приписано строение 4-амино-1,2-ди-(2'-бензимидазолил)-бензола (XVIII), соединению с $R_f = 0,62$, зеленая флуоресценция, — строение его ацетилпроизводного (XVIII) и соединению с $R = 0,89$ — строение 2-(5'-амино-2-карбоксифенил)-бензимидазола (XXVIII).



Сравнением электронных спектров 6'-ацетиламино-1,2-бензоилбензимидазола (VIII), приготовленного восстановлением 6'-нитро-1,2-бензоилбензимидазола (VII), с 3'-ацетиламино-1,2-бензоилбензимидазолом (XXIII) было однозначно доказано различное по направлению влияние нитро-группы и ацетиламино-группы на реакцию *o*-фенилендиамина с соответствующими замещенными фталевого ангидрида.

Подтверждением строения 4'-нитро-1,2-бензоилбензимидазола служит различие его электронного спектра и электронного спектра 5'-нитро-1,2-бензоилбензимидазола (XXIV), синтезированного по схеме:

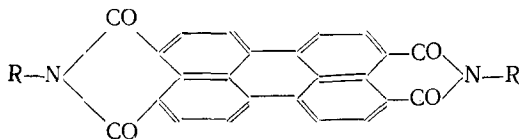


Взаимодействие 3- и 4-нитрофталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином ведет к образованию промежуточных продуктов, которые при последующей обработке дают 6'- или 4'-нитро-1,2-бензоилбензимидазол (VII) и (XIII). Влияние ацетиламиногруппы, наоборот, приводит к противоположным результатам, и при взаимодействии 3- или 4-ацетиламинофталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином образуются 3'-амино-1,2-бензоилбензимидазол (XXII) и 2-(5'-амино-2'-карбоксифенил)-бензимидазол (XXVII).

Х. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 3,4,9,10-ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

3,4,9,10-Перилентетракарбонвая кислота при взаимодействии с *o*-диаминами не образует веществ с желаемыми красящими свойствами. Однако при ее взаимодействии с алифатическими и ароматическими моноаминами получают интересные красные красители, которые могут быть применены в качестве кубовых красителей¹³⁷⁻¹³⁹ или пигментов¹⁴⁰.

Из кубовых красителей известны индантрен красный 2Г ($R = CH_3$) и индантрен алый Р ($R = C_6H_5OCH_3-p$):



Яркие красные кубовые красители получают введением в молекулу других кубующихся остатков^{141, 142}. Меньшего изменения оттенка можно достичь дополнительным введением заместителей в краситель, например, хлорированием или нитрованием^{143, 144}.

От широкой гаммы красных красителей своим цветом отличаются только красители, полученные при взаимодействии 3,4,9,10-перилентетракарбонвой кислоты с акрилонитрилом или с аминпропионитрилом, которые являются очень хорошими серыми кубовыми красителями¹⁴⁵.

Из пигментов, применяемых для крашения пластических масс, особенно поливинилхлорида¹⁴⁰, известен PV-Echtrot В¹⁴⁶ — ди-(3',5'-диметилфенил)-имид перилентетракарбонвой кислоты, используемый для крашения поливинилхлорида¹⁴⁰ и полиамида в массе. Под названием Перманентрот В экстра¹⁴⁷ его применяют для масляных лаков и нитролаков.

ХІ. КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Из других карбоновых кислот, которые с *o*-диаминами могут давать ароиленимидазольные красители, были получены вещества большей частью коричневого цвета. В патентной литературе приведено много таких примеров, однако, по всей вероятности, ни один из этих красителей до сих пор не производился в промышленном масштабе. Наиболее перспективными веществами этой группы являются красители из 3,4-бензантрондикарбонвой кислоты¹⁴⁸ и 2,3-антрахинондикарбонвой кислоты^{125, 149, 150}.

Красители, полученные из этих кислот, якобы, могут быть применены в качестве кубовых и дисперсных красителей.

ХII. АРОИЛЕНИМИДАЗОЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

При взаимодействии содержащих аминогруппу ароиленимидазолов нафталинового и периленового ряда, как кубующихся, так и некубующихся, с хлористым циануром были получены активные красители желтых и красных оттенков ^{126, 127}.

ХIII. АРОИЛЕНИМИДАЗОЛЬНЫЕ КРАСИТЕЛИ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ НА ВОЛОКНЕ

В 1956 г. был запатентован способ получения ароиленимидазольных красителей непосредственно на волокне ¹⁵¹. Ди- или тетракарбоновые кислоты смешиваются с диамином и веществом, способствующим прохождению реакции (малолетучая органическая кислота, например, молочная кислота), полученной пастой печатают по хлопчатобумажной ткани и для проявления красителя ткань запаривают или нагревают до 120—130°.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, N. Y., 1952, стр. 1187.
2. И. М. Коган, Химия красителей, СНТЛ, Прага, 1960, стр. 673.
3. H. A. Lubs, The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, N. Y., 1955, стр. 475.
4. Герм. Пат. 430632 (1926); Frdl., 15, 788.
5. Герм. пат. 457980 (1928); Frdl., 16, 1364.
6. Герм. пат. 551183 (1932); Frdl., 19, 2198.
7. Герм. пат. 571737 (1933); Frdl., 19, 2193.
8. Герм. пат. 659843 (1938); Frdl., 24, 970.
9. BIOS 987, 106; 80 CC, 578; FD 2773/46; BIOS (Docz) 1156/1572, 66.
10. Циркуляр фирмы Farbwerke Höchst č. Hő 2449 (1958).
11. Циркуляр фирмы Farbwerke Höchst č. Hő 2254 (1953).
12. J. Arient, J. Dvořák, неопубликованные данные.
13. J. Arient, J. Dvořák, неопубликованные данные.
14. J. Arient, J. Dvořák, чешское патентное заявление.
15. Пат. ФРГ 852725 (1952).
16. J. Arient, J. Dvořák, D. Šnobl, Coll., 28, 2479 (1963).
17. Герм. пат. 507832 (1928); Frdl., 17, 1421.
18. J. Arient, J. Dvořák, Chem. průmysl, 5, 245 (1963).
19. Герм. пат. 513690 (1930); Frdl., 17, 1422.
20. Герм. пат. 438197 (1926); Frdl., 15, 789.
21. Герм. пат. 632447 (1936); Frdl., 23, 1117.
22. Франц. пат. 1231717 (1960).
23. Б. М. Красовицкий, Труды хим. факульт. Харьк. ун-та, 18, 232 (1957).
24. Никифорова Б. М., Порай-Кошиц, Сов. пат. 57338 (1940).
25. J. Arient, J. Dvořák, Чешск. пат. 106134.
26. Герм. пат. 456236 (1928); Frdl., 16, 1363.
27. Герм. пат. 655652 (1938); Frdl., 24, 971.
28. Герм. пат. 567210 (1932); Frdl., 19, 2188.
29. Герм. пат. 536911 (1931); Frdl., 18, 1497.
30. Герм. пат. 576132 (1933); Frdl., 19, 2189.
31. Герм. пат. 538314 (1931); Frdl., 18, 1499.
32. J. Arient, J. Dvořák, Чешск. пат.
33. J. Arient, J. Franc, Coll., 24, 111 (1959).
34. BIOS 987, 100, 103, 104.
35. FIAT 1373, 11, 164.
36. BIOS 1156, 64—66.
37. Пат. ФРГ 937646 (1956).
38. Франц. пат. 1149370 (General Anilin, 1957).
39. H. Vollman и сотрудники, Ann., 531, 1—160 (1937).
40. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien, 1952, стр. 219.
41. Grübe, Ber., 3, 742 (1870), Ann., 158, 285 (1871).
42. Fittig, Hintz, Ber., 10, 2143 (1777).
43. Goldschmied, Monatsch., 4, 237, 309 (1883).
44. Bamberger, Filip, Ber., 19, 1427 (1886).

45. Bamberger, Filip, Ber., 20, 365 (1887).
46. Bamberger, Filip, Ann., 240, 147 (1887).
47. Goldschmiedt, Ann., 351, 230 (1907).
48. Langstein, Monatsh., 31, 861 (1910).
49. Scholl, Seer, Ann., 394, 123, 164 (1902).
50. E. Olag, Ber., 65, 1425 (1932).
51. G. Lack, Ber., 70, 928 (1937).
52. Arnold, Larsen, J. Org. Chem., 5, 250 (1940).
53. Герм. пат. 613914 (1935); Frdl., 22, 1164.
54. Герм. пат. 601104 (1932); Frdl., 19, 2173.
55. Герм. пат. 606775 (1933); Frdl., 21, 1177—79.
56. Герм. пат. 658325 (1933); Frdl., 24, 968—9.
57. Герм. пат. 507832 (1930); Frdl., 17, 1421.
58. Герм. пат. 496341 (1929); C., 1930, II, 2583.
59. Герм. пат. 1005969 (1957); C., 1957, 8074.
60. Альбом образцов фирмы Farbwerke Höchst, с № 2455
61. J. Arient, J. Gasparič, P. Kokeš, неопубликованные данные.
62. Герм. пат. 1085994 (1960).
63. Герм. пат. 547924 (1932); Frdl., 17, 1501.
64. J. Arient, J. Dvořák, Coll. Czechosl. Chem. Comm. (в печати).
65. Франц. пат. 1111620 (1958); C. A., 55, 6876 (1961); франц. пат. 67355; C. A., 55, 6875 (1961).
66. Франц. пат. 1170617 (1959); C. A., 55, 1012 (1961).
67. Франц. пат. 1160862 (1958); C. A., 1959, 14569
68. Герм. пат. 105374 (1959); C., 1959, 11737.
69. J. Arient, J. Marhan, Чешск. пат. 105494.
70. Ам. пат. 2820036 и 2820037 (1958).
71. Франц. пат. 1075110 (1957).
72. Англ. пат. 730692 (1955); C., 1956, 11081.
73. Франц. пат. 1166701 (1958); C., 1960, 10769.
74. Франц. пат. 1155008; Teintex, 24, 68 (1959).
75. Англ. пат. 800200; J. Soc. Dyers Colourist, 74, 804 (1958).
76. Англ. пат. 799352 (1958).
77. Англ. пат. 799607 (1958).
78. Англ. пат. 830403 (1959).
79. Франц. пат. 1145490 (1958); C., 1959, 7971.
80. Герм. пат. 1085628 (1957).
81. Герм. пат. 1068260 (1959).
82. Франц. пат. 1168226 (1958); Teintex, 24, 877 (1959).
83. Б. М. Красовицкий, Р. М. Мацкевич, М. М. Хотинская, ДАН, 86, 953 (1952).
84. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 22, 1008 (1952).
85. J. Arient, J. Marhan, Coll., 28, 3352 (1963).
86. J. Koutecký, R. Zahradník, J. Arient, Coll., 1965 (в печати).
87. J. Arient, J. Marhan, Coll., 28, 1292 (1963).
88. M. A. Phillips, J. Chem. Soc., 1928, 2393.
89. C. H. Roeder, A. R. Day, J. Org. Chem., 6, 25 (1941). Its Derivatives, I. díl, Interscience Publishers, N. Y., 1953.
90. Б. А. Порай-Кошиц, О. Ф. Гинзбург, Л. С. Эфрос, ЖОХ, 17, 1768 (1947).
91. Б. А. Порай-Кошиц, Л. С. Эфрос, О. Ф. Гинзбург, ЖОХ, 19, 1545 (1949).
92. Б. А. Порай-Кошиц, Г. М. Хархарова, ЖОХ, 24, 1651 (1954).
93. D. W. Hein, R. J. Alheim, J. J. Leavitt, J. Am. Chem. Soc., 79, 427 (1957).
94. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 22, 1008 (1952).
95. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 23, 951 (1953).
96. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 23, 957 (1953).
97. Л. С. Эфрос, В. А. Иелцов, ЖОХ, 28, 62 (1958).
98. H. Green, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc., 64, 1167 (1942).
99. Л. С. Эфрос, Б. А. Порай-Кошиц, ЖОХ, 23, 697 (1953).
100. О. Кым, Л. Ратнер, Ber., 45, 3238 (1912).
101. P. Ruggli, S. R. Fischer, Helv. chim. acta, 28, 1270 (1945).
102. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 22, 1015 (1952).
103. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 28, 2174 (1958).
104. J. Arient, J. Marhan, Coll., 25, 124 (1960).
105. Б. А. Порай-Кошиц, Г. М. Хархарова, ЖОХ, 25, 2138 (1955).
106. J. Arient, J. Marhan, H. Taublová, Coll., 25, 1602 (1960).
107. Франц. пат. 1090115 (1955); 128, 274 (1957).
108. Л. О. Эфрос, ЖОХ, 22, 1008 (1952).

109. Л. С. Эфрос, ЖОХ, **22**, 1015 (1952).
110. Л. С. Эфрос, ЖОХ, **23**, 957 (1953).
111. Л. С. Эфрос, Н. В. Хромов-Борисов, Л. Р. Давиденков, М. М. Нелдел, ЖОХ, **26**, 455 (1956).
112. J. B. Wright, Chem. Rev., **48**, 397 (1951).
113. K. Hofmann, Imidazole and Its Derivatives, I, *dit.*, Interscience publishers, N. Y., 1953. L. T. Capell, The Ring Index, Reinhold, 1940.
114. H. Stetter, L. Marx-Moll, H. Rutzen, Chem. Ber., **91**, 1775, Publ. (1958).
115. Б. А. Порай-Кошиц, М. М. Антошувльская, ЖОХ, **13**, 339 (1943), С. А., **38**, 1234 (1944).
116. J. Arient, J. Marhan, Coll., **26**, 98 (1961).
117. J. Arient, J. Dvořák, V. Štěpánek, Coll., **26**, 1542 (1961).
118. A. Bistrzycki, J. Risi, Helv. Chim. Acta, **8**, 810 (1925).
119. G. C. Chakravarti, Quart. J. Indian, Chem. Soc., **1**, 19 (1924), **19**, 830 (1925).
120. H. C. Rule, S. B. Thomson, J. Chem. Soc., **1937**, 1764.
121. P. S. Pinkney, C. B. Marvel, неопубликованные данные.
122. В. М. Красовицкий, Р. М. Мацкевич, ДАН, **86**, 953 (1952).
123. В. М. Красовицкий, Р. М. Мацкевич, ЖОХ, **24**, 2027 (1954).
124. J. Arient, J. Marhan, Coll., **26**, 2774—80 (1961).
125. Ам. пат. 2753356 (1956).
126. Франц. пат. 1205883 (1960).
127. Франц. пат. 1205885 (1960).
128. E. Hintz, Inaugural Dissertation Strasburg, 1878.
129. G. Goldsmied, Monatsh., **4**, 309 (1883).
130. H. Vollmann и сопр., Ann., **531**, 1 (1937).
131. E. Bamberger, E. Berle, Ann., **273**, 307 (1893).
132. M. Chaigneau, Ann Chim. (Paris), (13), **1**, 381 (1956).
133. R. Seka, H. Sedlatschek, H. Preisseecker, Monatsh, **57**, 86 (1931).
134. H. Riat, Helv. Chim. Acta, **24**, 1306 (1941).
135. J. Arient, L. Havlíčková, Coll., **28**, 2534 (1963).
136. В. М. Красовицкий, Р. М. Мацкевич, Н. А. Радочина, К. П. Рязанова, ЖОХ, **28**, 2485 (1958).
137. Герм. пат. 386057 (1923), Frdl., **14**, 484.
138. Герм. пат. 406041 (1924), Frdl., **14**, 485.
139. Франц. пат. 1150966 (1957); Teintex, **23**, 821.
140. Пат. ФРГ 1055156 (1958) и дополнения: 1067548 1069797; 1067951; 1067952; 1067952.
141. Пат. ФРГ 950801 (1956); С., **1957**, 6903.
142. Ам. пат. 2668815; С. А., **1955**, 11802.
143. Герм. пат. 280880 (1914); Frdl., **12**, 495.
144. Герм. пат. 276358 (1914); Frdl., **12**, 494.
145. Ам. пат. 2794805 (1957); С. А., **1957**, 14279.
146. Циркуляр фирмы Farbwerke Höchst: Hö 2395 (1956).
147. Циркуляр фирмы Farbwerke Höchst: Hö 2419 (1957).
148. Герм. пат. 503404 (1930); Frdl., **17**, 1386.
149. Ам. пат. 2701802 (1955).
150. Ам. пат. 2749354 (1956).
151. Франц. пат. 1138407 (1957); Teintex, **23**, 141 (1958).
152. J. Arient, L. Havlíčková, Coll., **28**, 1885 (1963).

Исследовательский институт органического
синтеза. Пардубице — Рыбитви
Чехословакия