

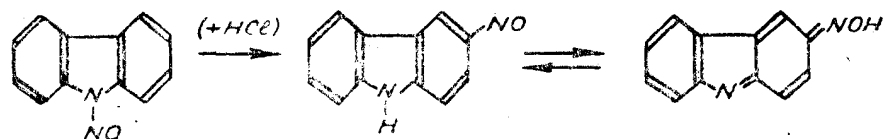
## О ПРИМЕНЕНИИ НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА В КРАШЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Л. П. КУЛЕВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

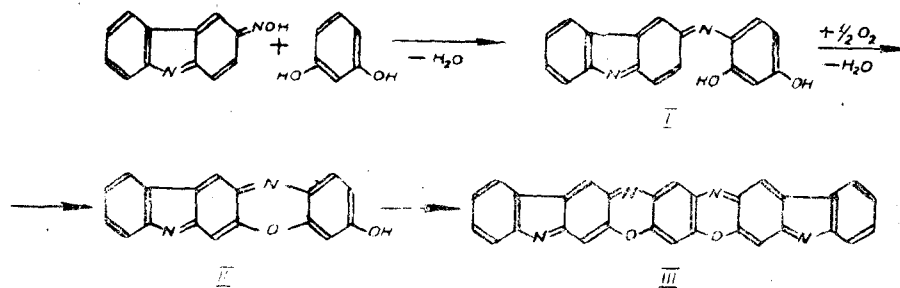
В предыдущих работах одним из нас было установлено, что солянокислые соли *n*-нитрозодиметиланилина и *n*-нитрозодифениламина обладают способностью конденсироваться на текстильных волокнах с образованием желто-оранжевых, коричневых и черных красителей [1, 2, 3]. Крашение легко осуществляется при 20—30-минутном кипячении окрашиваемого материала в водном растворе нитрозопродукта, причем выкраски отличаются высокой светопрочностью. Попытки установить строение красителей, образующихся на волокне, не увенчались успехом, так как в процессе крашения образуется смесь соединений различной степени сложности, из которых конечными продуктами являются красители черного цвета. Тем не менее изучение одного из продуктов конденсации *n*-нитрозодифениламина дает основание утверждать о его принадлежности к классу азиновых красителей. Поскольку карбазол можно рассматривать как производное дифениламина, естественно ожидать, что нитрозопроизводные карбазола должны обладать аналогичными свойствами. Однако плохая растворимость *N*-нитрозо- и 3-нитрозокарбазолов в воде затрудняла процесс образования красителей непосредственно на волокне, и этим путем не удалось получить удовлетворительных результатов. Более удачным оказалось использование нитрозокарбазолов при реакциях конденсации с ароматическими аминами и фенолами.

Опыты показали, что при непродолжительном кипячении (30—40 минут) животных волокон и ацетатного шелка в воде со смесью нитрозокарбазола и ароматического амина или фенола в кислой среде образуются выкраски желтого, оранжевого, красно-коричневого и коричнево-черного цветов. Цвета выкрасок на ткани постепенно углубляются по мере увеличения продолжительности кипячения. Однако конечный цвет зависит от исходного амино- или окси-соединения и не изменяется с удлинением времени кипячения более 30—40 минут. Эти факты позволяют сделать вывод, что мы имеем дело с различными красителями, в образовании которых участвуют оба исходных продукта, т. е. нитрозокарбазол и ароматический амин или фенол.

Механизм реакции конденсации можно представить следующим образом. *N*-нитрозокарбазол в солянокислой среде перегруппировывается в 3-нитрозокарбазол [4], который может реагировать в изо-нитрозоформе (хиноноксимной) [5]:



В присутствии кислот изонитрозо-продукт конденсируется с ароматическими аминами и фенолами, образуя хинондиминовые красители, например:



Продукт конденсации, образующийся на ткани и имеющий, по-видимому, строение (III) дает в наших опытах наиболее глубокие, почти черные выкраски. Коричневый цвет выкрасок соответствует структуре (II) красителя из резорцина и нитрозокарбазола, что подтверждается результатами элементарного анализа.

Характерно, что выкраски одних и тех же оттенков можно получить как из 3-нитрозо-, так и из *N*-нитрозокарбазола. Это подтверждает наше предположение, что *N*-нитрозокарбазол в условиях опытов (нагревание в присутствии соляной кислоты) переходит в 3-нитрозокарбазол, который затем реагирует с аминами и фенолами с образованием красителей. Таким путем удалось получить прочные выкраски только на животных волокнах и ацетатном шелке; выкраски на хлопке были тусклыми и непрочными к свету и мойке.

Попытки выделить красители из красильной ванны не увенчались успехом, так как та часть красителей, которая не выбиралась волокном, подвергалась быстрому осмолению. Лучшие результаты получены при нагревании исходных веществ в подкисленном бензольном растворе. Таким путем, например, был выделен краситель из *N*-нитрозокарбазола и резорцина (II).

### Экспериментальная часть

**Карбазол.** Исходный карбазол выделялся из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода формальдегидным методом [6] и после нескольких перекристаллизаций из спирта имел т. пл. 243—244°C.

***N*-нитрозокарбазол.** Для получения *N*-нитрозокарбазола использовалась методика В. Хмелевского и И. Левина [7]. Препарат, перекристаллизованный из спирта, имел вид золотисто-желтых листочков и плавился при 83—83,5°C.

**3-нитрозокарбазол.** 3-нитрозокарбазол получался из *N*-нитрозокарбазола по методу Г. Шотта [8]. Препарат, высушенный над  $CaCl_2$ , представлял собою темно-зеленый аморфный порошок без определенной точки плавления, хорошо растворимый в спирте, уксусной кислоте, бензоле и эфире.

**Краситель из *N*-нитрозокарбазола и резорцина.** В опытах применялся резорцин с т. пл. 110°C, полученный после двойной перекристаллизации из бензола в виде слегка желтоватых игл. 5 г *N*-нитрозокарбазола и 2,8 г резорцина растворялись при 20°C в 50 мл бензола, затем прибавлялись 5—10 капель концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19) и смесь осторожно подогревалась на водяной бане. Уже при 30°C на стенках реакционной колбы замечалось образование осадка, который по мере нагревания выделялся

из реакционной массы в виде темно-красных хлопьев. Для окончания реакции смесь кипятилась 5 минут и после охлаждения к ней добавлялось 20 мл дистиллированной воды. После осторожного испарения воды из темно-красного раствора выпадали кристаллы красителя. Сухие кристаллы имели серовато-черный цвет с фиолетовым оттенком, растворялись в воде и не имели определенной точки плавления. Выход—2,5 г (34,1%). Тот же краситель получен из 3-нитрозокарбазола и резорцина, но с меньшими выходами (10—12%).

Результаты анализов:

0,2063 г вещ.: 0,5710 г  $\text{CO}_2$ ; 0,0628 г  $\text{H}_2\text{O}$ . 0,1279 г'вещ.: 11,2 мл  $\text{N}_2$  (21°C, 765 мм). Найдено %: С 75,54; Н 3,41; N 10,14.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Вычислено %: С 75,56; Н 3,49; N 9,79.

### Опыты по крашению натурального и ацетатного шелка

Крашение животных волокон и ацетатного шелка осуществлялось двумя способами. По первому способу выкраски получались непосредственно на волокне при кипячении образцов ткани в подкисленной воде, содержащей *N*-нитрозо- или 3-нитрозокарбазол и одно из следующих веществ: резорцин, пирогаллол, галловая кислота, *m*-фенилендиамин.

По второму способу краситель предварительно синтезировался из компонентов и крашение производилось из водного раствора красителя. Для крашения этим способом использовался только краситель, полученный из нитрозокарбазола и резорцина.

### Опыты получения выкрасок непосредственно на животных волокнах и ацетатном шелке

Методика крашения этим способом следующая. Сухие *N*-нитрозо- (или 3-нитрозо)-карбазол и аминоксид-соединение, взятые в эквимолекулярных соотношениях, тщательно смешивались и смесь взбалтывалась в воде при комнатной температуре. Красильный раствор подкислялся, доводился до кипения, и в него погружался образец ткани, предварительно смоченный водой. Кипячение продолжалось 10—60 минут. Образование красителя происходило как на волокне, так и вне его. Цвет раствора постепенно углублялся одновременно с углублением цвета выкрасок. По окончании крашения ткань промывалась и высушивалась.

1. Крашение продуктом конденсации *N*-нитрозо- (или 3-нитрозо)-карбазола с резорцином.

Эквимолекулярные количества *N*-нитрозо- (или 3-нитрозо)-карбазола и резорцина после тщательного смешения кипятились в подкисленной воде (1 г смеси на 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) с образцами ткани (модуль ванны 1:50). Цвет раствора изменялся от светло-желтого (5 мин. кипячения) до красновато-коричневого (30 мин) и в дальнейшем не углублялся. Одновременно с этим изменялся и цвет выкрасок на ткани от желто-оранжевых (10 мин. кипячения) через темно-оранжевые (20 мин) до коричнево-черных (30 мин). Дальнейшее кипячение не углубляло цвета выкрасок.

2. Крашение продуктом конденсации *N*-нитрозо- (или 3-нитрозо)-карбазола с пирогаллолом.

Крашение производилось по вышеописанной методике. Цвет раствора постепенно изменялся от желтого до красно-бурого, переходящего в коричневый при охлаждении раствора. Оттенки выкрасок изменялись от светлых желто-коричневых (15 мин. кипячения) через светло-коричневые (30 мин) до темно-коричневых (60 мин.).

3. Крашение продуктом конденсации *N*-нитрозо- (или 3-нитрозо-) -карбазола с галловой кислотой.

Крашение производилось в прежних условиях, однако цвет раствора и выкрасок при том же времени кипячения оставался более светлым, чем при использовании пирогаллола. Наиболее глубокими по цвету выкрасками были желто-коричневые (при 15-мин. кипячении).

4. Крашение продуктом конденсации *N*-нитрозо- (или 3-нитрозо-) -карбазола с *m*-фенилендиамином.

Крашение производилось в тех же условиях. Цвет ванны изменялся от светло-желтого до оранжевого. Увеличение продолжительности кипячения от 10 до 60 минут не углубляло темно-желтого цвета выкрасок.

#### **Опыты по крашению животных волокон и ацетатного шелка красителем из *N*-нитрозокарбазола и резорцина**

Крашение производилось в ванне, содержащей 1 г красителя на 50 мл воды (модуль ванны 1:50) без подкисления. Цвет раствора при кипении становился интенсивно красным с фиолетовым оттенком, а при охлаждении—красно-бурым. Кипячение образцов ткани в красильном растворе в течение 5—10 минут приводило к коричневым выкраскам с красноватым оттенком, которые при кипячении более 30 минут становились темно-коричневыми.

#### **Определение прочности выкрасок красителей из *N*-нитрозокарбазола и резорцина**

Определение прочности выкрасок по отношению к свету и погоде проводилось согласно ГОСТ 10085—39 [9]. Испытуемый и стандартный образцы были выставлены одновременно на открытом солнечном месте в течение двух летних месяцев (июль—август). Испытания показали хорошую прочность выкрасок, равную 4 баллам.

#### **Выводы**

1. Проведено исследование красящих свойств новой группы хинониминовых красителей, получающихся при конденсации *N*- (и 3)-нитрозокарбазолов с ароматическими аминами и фенолами и образующих непосредственно на волокне выкраски от желтого до коричневого цветов.

2. Выделен и исследован оксазиновый краситель из *N*-нитрозокарбазола и резорцина, дающий на животных волокнах и ацетатном шелке светопрочные выкраски коричнево-черного цвета.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Кулев Л. П., Никифорова О. К. Труды химико-металлург. ин-та ЗСФАН, вып. 4, 13, 1950.
2. Никифорова О. К. Труды химико-металлург. ин-та ЗСФАН, вып. 4, 21, 1950.
3. Кулев Л. П., Степнова Г. М., Кристалев П. В. Известия ТПИ, 77, 141, 1953.
4. Zeidler O. Ann. 191, 285, 1878.
5. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4-е изд., ГХИ, 1955.
6. Максоров Б. В. ЖХП, 6, 41, 1929.
7. Хмелевский В. И., Левин И. С. ПОХ, 7, 308, 1940.
8. Schott H., Герм. пат. 134983, 1901; Friedländer 6,61, 1904.
9. Сборник стандартов и технических условий на продукцию химической промышленности. вып. III, Стандартгиз, 1949.