

А. И. Бусев

**СИНТЕЗ
НОВЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ
НЕОРГАНИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

1972

В книге описан синтез большого числа новых для неорганического анализа органических реагентов, которые не выпускаются промышленностью или выпускаются в недостаточном количестве или недостаточной чистоты, но имеют или могут иметь большое практическое значение. Большинство описываемых методов синтеза проверено в лаборатории аналитической химии МГУ и других лабораториях; в ряде случаев внесены уточнения и улучшения в имеющиеся методики.

Методики синтеза даны для многочисленных представителей следующих классов реагентов: гидроксилсодержащие реагенты, карбоновые кислоты, фосфорсодержащие кислоты, альдегиды, серу- и фосфорсодержащие реагенты, амины, производные пиразолона, нитрозосоединения и оксимы, производные гидроксиламина, селенсодержащие реагенты, оиевые, борорганические, триарилметановые, металлоорганические и другие соединения.

Книга должна способствовать внедрению в практику неорганического анализа новых перспективных органических реагентов и дальнейшему их изучению.

Книга предназначена для широкого круга химиков-аналитиков учебных, исследовательских и заводских лабораторий.

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Предисловие	5
Окиссоединения	7
Фенольные соединения	7
Фенилфлуороны	14
Оксиазосоединения	19
Оксиазометиновые соединения (основания Шиффа)	82
Цианформазаы	89
Альдегиды и кетоны	91
Кислоты	95
Карбоновые кислоты	95
Аминокарбоновые кислоты	99
Аминокарбоновые кислоты трифенилметанового ряда	102
Производные фосфористой и фосфорной кислот	109
Серусодержащие реагенты	112
Тиоамиды	112
Производные тиомочевины	113
Меркаптокислоты	116
Амиомеркаптаны	121
Тиогликольанилиды	122
Производные дитиокарбаминовой кислоты	124
Производные дитиоугольной кислоты	133
Тиосемикарбазиды и некоторые родственные вещества	134
Роданиды	139
Гетероциклические меркаптаны	141
Диарилдитиокарбазоны	155
Органические сульфиды	167
Другие серусодержащие реагенты	169
Диалкил- и диарилдитиофосфаты и фосфиты, их производные	171
Селенсодержащие реагенты	177
Азотсодержащие реагенты	182
Аммониевые соли	182

Аминосоединения и амидосоединения	182
Триазолы	188
Производные хинолина	190
Производные пиразолона	191
Нитрозосоединения и нитросоединения	197
Производные гидроксиламина	201
Триарилметановые соединения. Пиразолонарилметано- вые красители	215
Родамины	215
Элементоорганические соединения	223
Борорганические соединения	223
Ртутьорганические соединения	225
Сурьмаорганические соединения	226
Ониевые соединения	228
Л и т е р а т у р а	230
П р е д м е т н ы й у к а з а т е л ь	238

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге описан синтез большого числа органических реагентов различных классов (кислород-, серу-, селен-, фосфор-, азотсодержащих и др.), предложенных в последние 10—15 лет для обнаружения и количественного определения неорганических ионов. Наряду с реагентами, которые достаточно подробно изучены и входят в практику аналитических лабораторий, даны также методики синтеза ряда мало изученных реагентов, которые потенциально могут представлять несомненный интерес для неорганического анализа. Приводятся методики синтеза органических реагентов, которые не выпускаются промышленностью, по крайней мере в достаточном количестве и надлежащего качества, и получение которых не описано в руководствах по органическому синтезу. Методики в большинстве случаев проверены в нашей лаборатории в течение 15 лет. В некоторые из них внесены изменения, повышающие выход или чистоту препаратов.

Чистота получаемых органических реагентов вполне достаточна для решения аналитических задач (для обнаружения и количественного определения ионов металлов, для обогащения и т. д.) и для многих физико-химических исследований. Следует напомнить, что при выполнении аналитических определений нецелесообразно применять более чистые препараты, чем это действительно необходимо.

Чистоту реагентов контролируют по физическим константам (температура плавления, температура кипения, плотность, величина молярного коэффициента погашения и др.). Иногда прибегают к элементному анализу. Для доказательства индивидуальности вещества эффективны различные виды хроматографии на бумаге или в тонком слое сорбента*.

Некоторые органические реагенты высокой степени чистоты получать очень трудно или даже невозможно не только вследствие их термодинамической неустойчивости, но также и потому, что нередко при синтезе образуется смесь трудноразделяемых веществ. Это обычно не уменьшает практическую ценность реагента, но вызывает серьезные трудности при изучении комплексообразования, приводя к разноречивым выводам.

* В ответственных случаях желательно, по возможности, применять несколько различных методов контроля чистоты вещества.

В неорганическом анализе используют, по возможности, чистые реагенты, дающие минимальную поправку в холостом опыте, величина которой иногда служит дополнительным критерием чистоты применяемого реагента.

Книга предназначена для широкого круга химиков-аналитиков учебных заведений, заводских лабораторий и отраслевых научно-исследовательских институтов.

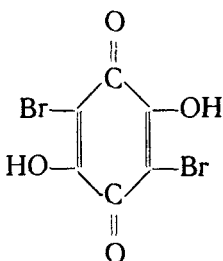
Автор приносит благодарность коллегам по лаборатории, многочисленным аспирантам, а также дипломникам, экспериментально проверившим многие методики синтеза. Автор искренне благодарит В. И. Шленскую, А. А. Немодрук за ценные замечания и предложения при рецензировании рукописи, а также А. Н. Бусеву за помощь в подготовке рукописи.

Этот скромный труд автор посвящает светлой памяти товарищей, погибших в 1941 — 1942 гг. на Ленинградском фронте. В. Г. Авсеенко, В. Б. Азаров, Н. А. Арбузов, В. П. Белая, Д. Я. Благой, К. В. Боголюбов, Г. В. Васильев, А. В. Вознесенский, Ф. Т. Гаврилов, В. А. Гольцев, А. А. Григорьев, Д. П. Давыдов, В. Я. Дягилев, И. В. Евдокимов, И. П. Елагин, С. П. Ефремов, В. П. Желиховская, А. М. Жемчужников, Н. Н. Зарудин, М. Д. Зверев, В. И. Иванов, К. В. Иванов, А. А. Игнатьев, И. Г. Истомин, А. В. Караганов, И. М. Касаткин, П. М. Керженцев, С. П. Кирсанов, В. П. Ключников, Г. М. Козинцев, И. Т. Кокорев, Н. И. Кочин, А. Б. Краевский, Д. И. Крутиков, С. А. Крутилин, А. Б. Кулешов, И. А. Куратов, П. П. Лавров, Н. К. Лебедев, А. И. Левитов, К. Н. Леонтьев, М. П. Лобанов, В. П. Лукашевич, А. Н. Макаров, В. И. Межов, Б. Б. Модзалевский, И. М. Молчанов, И. А. Мухачев, И. Ф. Наживин, А. С. Некрасов, В. И. Немцов, А. А. Нинов, В. И. Орлов, В. Д. Охотников, В. К. Панков, П. А. Плетнев, А. И. Полежаев, А. А. Потехин, Б. А. Привалов, Г. М. Пушкарев, А. И. Ревякин, П. Н. Рыбников, И. И. Садофьев, П. А. Семинин, В. В. Слепцов, В. П. Терентьев, Г. О. Тягунов, Н. П. Ушаков, А. П. Федоров, Т. С. Худяков, С. М. Церковницкий, М. И. Чумаченко, Н. Е. Шахов, П. Е. Щербаков, Н. Л. Юрженко, Е. Ф. Яковлев и другие.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

БРОМАНИЛОВАЯ КИСЛОТА [1]

3,6-Дибром-2,5-диокси-*n*-бензохинон



Броманиловая кислота применяется в аналитической химии в форме динатриевой соли. Обычно ее получают, исходя из *n*-фенилендиамин.

В 40 мл ледяной уксусной кислоты растворяют при подогревании 10 г растертого *n*-фенилендиамин. Охлажденный раствор прибавляют к 40 мл брома при охлаждении снаружи холодной водой. Раствор *n*-фенилендиамин прибавляют с такой скоростью, чтобы по возможности избежать образования больших количеств паров брома

Смесь оставляют стоять до следующего дня, время от времени хорошо перемешивая. При этом выделяется кристаллическое вещество. На следующий день смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения бромистоводородной кислоты и избытка брома.

После добавления воды смесь недолго нагревают. Получившееся темно-бурого или черного цвета вещество отфильтровывают, промывают водой, высушивают при 105°. Затем его прибавляют к 40 мл 63%-ной азотной кислоты (пл. 1,38) в стакане, нагревают на водяной бане 1 ч и выпаривают досуха. После охлаждения прибавляют 40 мл дымящей азотной кислоты, нагревают 2—3 ч сначала немного, а затем на водяной бане.

К реакционной смеси прибавляют воду и броманил (тетрабромхинон), отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Полученный сырой продукт желтого цвета имеет темпера-

туру плавления 280—285°. После перекристаллизации из толуола он плавится при 295°. Температура плавления совершенно чистого броманила 300°.

Для получения натриевой соли броманиловой кислоты нет необходимости перекристаллизовывать сырой броманил и его высушивать.

Броманил, полученный из 10 г *n*-фенилендиаминa, перемешивают с нагретым до 80° раствором 20 г едкого натра в 450—500 мл воды. Через 1 ч добавляют 40—50 г хлорида натрия и энергично перемешивают. После растворения хлорида натрия выделившуюся натриевую соль броманиловой кислоты отфильтровывают и промывают 10%-ным раствором хлорида натрия. После многократного промывания получают достаточно чистый препарат натриевой соли, содержащей 4 молекулы кристаллизационной воды ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_4\text{Br}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$). Ее затем очищают перекристаллизацией из горячей воды. Выход ~16 г.

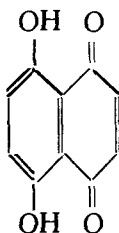
Броманиловая кислота обладает слабыми окислительными свойствами. Ее растворы окрашены в более темный цвет по сравнению с растворами перманганата калия.

Натриевая соль броманиловой кислоты при 100° теряет кристаллизационную воду.

Натриевая соль броманиловой кислоты растворима в воде лучше, чем сама кислота. В 100 мл воды при комнатной температуре растворяется 3,49 г соли с 4 молекулами кристаллизационной воды. Для осаждения кальция при его гравиметрическом определении применяется 3%-ный водный раствор реагента. Для фотометрического определения 0,1—3 мг кальция применяют 0,3%-ный водный раствор реагента.

НАФТАЗАРИН [2]

5,8-Диокси-1, 4-нафтохинон



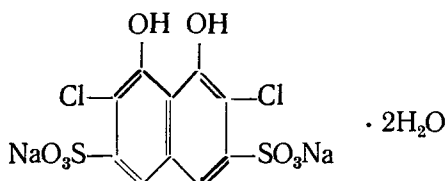
Смесь 10 г малеинового ангидрида и 11 г гидрохинона прибавляют к расплаву 100 г безводного хлорида алюминия и 20 г хлорида натрия при 180° и нагревают до 200—220°. Плав становится сине-красным, при этом он пенится и через 1 ч затвердевает. Ему дают охладиться. Твердую массу растирают и кипятят с водой, прибавляют концентрированную соляную кислоту, пока пурпурная окраска алюминиевого комплекса с нафтазаринoм не перейдет в

бурю окраску осажденного нафтазарина. Его высушивают после отфильтровывания и экстрагируют бензолом.

Бензольный раствор экстрагируют 2 н. раствором едкого натра; бензольный слой отбрасывают. Водный раствор подкисляют соляной кислотой до исчезновения голубой окраски; при этом выделяется красно-бурый осадок нафтазарина. Его отфильтровывают, промывают водой, высушивают в вакуум-эксикаторе и перекристаллизовывают из технического гептана (высококипящая фракция петролейного эфира). Выход ~2 г.

Поскольку нафтазарин медленно разлагается при нагревании на воздухе, то чистоту его нельзя контролировать по температуре плавления. Поэтому получают его диацетатное производное золотисто-желтого цвета, которое имеет отчетливую температуру плавления 192°.

2,7-ДИХЛОРХРОМОТРОПОВАЯ КИСЛОТА [3]



2,7-Дихлорхромотроповая кислота образуется при хлорировании хромотроповой кислоты.

В реакционном сосуде емкостью 2—2,5 л, снабженном механической мешалкой и рубашкой для охлаждения, смешивают 180 г (0,45 моля) динатриевой соли хромотроповой кислоты с 1200 мл концентрированной серной кислоты. Все перемешивают 30—40 мин и хлорируют при комнатной температуре (15—20°), медленно пропуская хлор из балона 15 ч до полного растворения суспензии хромотроповой кислоты. Хлор подводят ко дну сосуда по стеклянной трубке при перемешивании. Затем прекращают подачу хлора и прибавляют медленно небольшими порциями при перемешивании 240 г мелких кусочков льда. Температуру реакционного раствора понижают до комнатной внешним охлаждением и вновь пропускают хлор 15 ч.

При стоянии в течение 20—30 ч из реакционной смеси выделяется 30—40% кристаллической дихлорхромотроповой кислоты. К реакционной смеси добавляют 700—800 г льда. Раствор с осадком дихлорхромотроповой кислоты охлаждают до 7—15° в ледяной ванне. Осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр № 2 и хорошо отжимают. Полученную дихлорхромотроповую кислоту светло-серого цвета помещают в стакан, прибавляют ~600 мл воды и перемешивают до получения однородной кашицы. Затем при перемешивании добавляют 150 мл 30%-ного раствора едкого натра порциями по 10—15 мл, не допуская повышения тем-

пературы до 60°. Масса загустевает. Ее нагревают в стакане, накрытом стеклом, на кипящей водяной бане 1 ч с целью получения вещества в форме более хорошо образованных кристаллов. Все оставляют стоять на несколько часов для медленной кристаллизации и охлаждения до комнатной температуры.

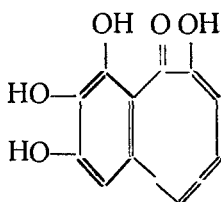
Осадок динатриевой соли дихлорхромотроповой кислоты отфильтровывают, хорошо отжимают и промывают при помощи 50—60 мл ледяной воды (порциями по 10 мл). Осадок хорошо отсасывают и сушат вначале на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 60—80°. Выход воздушно-сухого продукта 120—130 г.

Для дальнейшей очистки 50 г полученного вещества растворяют в 140—150 мл воды при нагревании. Раствор быстро фильтруют через воронку, обогреваемую паром. При медленном охлаждении фильтрата выделяется динатриевая соль дихлорхромотроповой кислоты в виде бесцветных блестящих иголок (видных под микроскопом). При перекристаллизации 50 г продукта получают 35—37 г чистого препарата.

2,7-Дихлорхромотроповая кислота применяется для фотометрического определения титана.

ПУРПУРОГАЛЛИН [4]

Триоксибензо-6, 7-трополон



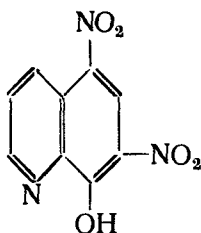
Пурпурогаллин получают взаимодействием пирогаллола с йодатом щелочного металла.

К 10 г пирогаллола, растворенного в небольшом количестве холодной воды, прибавляют медленно при непрерывном перемешивании раствор 8 г йодата натрия в 100 мл воды. Реакция протекает гладко; при этом осаждается 7,6 г пурпурогаллина. Его отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды. Выход 92%.

При перекристаллизации из уксусной кислоты получаются иглы темно-красного цвета с температурой плавления 274° (при быстром нагревании). Вещество разлагается без плавления при медленном нагревании.

Пурпурогаллин растворим в этиловом эфире и хлороформе, умеренно растворим в этаноле и мало в воде. Он восстанавливает соли золота, серебра и щелочные растворы соли меди.

5,7-ДИНИТРО-8-ОКСИХИНОЛИН [5]

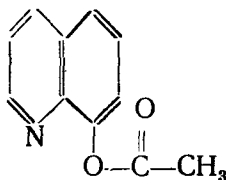


В 100 мл концентрированной серной кислоты растворяют 29 г 8-оксихинолина. К полученному интенсивно-желтому раствору прибавляют по каплям в течение 1 ч при перемешивании и охлаждении до 20° смесь 21 мл 97%-ной азотной кислоты и 20 мл концентрированной серной кислоты. Красный раствор продолжают перемешивать 1 ч при комнатной температуре; затем вливают его в 500 мл ледяной воды. Выделившийся осадок отфильтровывают с отсасыванием и промывают водой. Выход 39,7 г (84,5%) желтых кристаллов с температурой плавления 274—277° (с разложением).

Для очистки растворяют вещество в 40-кратном количестве 0,5%-ного раствора едкого натра. Раствор после добавления животного угля фильтруют и в еще горячем состоянии подкисляют уксусной кислотой. Выделившееся вещество отфильтровывают с отсасыванием и промывают водой, затем метанолом. Вещество имеет температуру плавления 276—279° (с разложением).

5,7-Динитро-8-оксихинолин мало растворим в обычных растворителях, но может быть перекристаллизован из этиленгликоля.

8-АЦЕТОКСИХИНОЛИН [6]



8-Ацетоксихинолин получают взаимодействием 8-оксихинолина и избытка уксусного ангидрида.

В колбу Кляйзена емкостью 500 мл помещают 77,5 г (0,53 моля) 8-оксихинолина. Прибавляют 200 мл (2,1 моля) уксусного ангидрида и смесь нагревают. Полученный раствор янтарно-желтого цвета при нагревании становится почти бесцветным. Образующуюся уксусную кислоту и избыток уксусного ангидрида отгоняют при атмосферном давлении и температуре 125—145°. Жидкость, оставшуюся в колбе, перегоняют под уменьшенным давлением (при 35 мм рт. ст. и температуре 195—205°). Получают продукт светло-

желтого цвета в виде вязкой жидкости, которая через несколько часов закристаллизовывается.

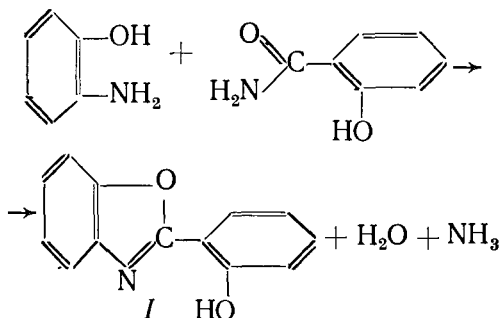
Неочищенный 8-ацетоксихинолин (выход $>90\%$) растворяют по возможности в небольшом количестве диизопропилового эфира при комнатной температуре и разбавляют *n*-гептаном. Раствор фильтруют при комнатной температуре и охлаждают до температуры -78° в смеси твердой CO_2 и ацетона. Выделившийся 8-ацетоксихинолин белого цвета быстро отфильтровывают через воронку Бюхнера и высушивают на воздухе при комнатной температуре.

8-Ацетоксихинолин имеет температуру плавления $56,5^\circ$ после двух перекристаллизаций из смеси *n*-гептана и изопропилового эфира.

8-Ацетоксихинолин применяется для осаждения 8-оксихинолинов ряда металлов методом возникающих реагентов.

2-(*o*-ОКСИФЕНИЛ)-БЕНЗОКСАЗОЛ [7]

2-(*o*-Оксифенил)-бензоксазол (*I*) получают нагреванием *o*-аминофенола и салициламида:



В ступке тщательно растирают 1 моль *o*-аминофенола и 1 моль салициламида. Затем смесь нагревают в круглодонной колбе на масляной бане. При 90° она плавится, и происходит выделение воды и аммиака. Через 1 ч температуру поднимают до 200° и выдерживают смесь при этой температуре до прекращения выделения аммиака. Общая продолжительность нагревания ~ 4 ч. Расплавленную массу переносят в перегонную колбу и производят перегонку при атмосферном давлении. При температуре $338\text{--}340^\circ$ перегоняется 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазол. В приемнике собирается окрашенное в красный цвет вещество. Его перекристаллизовывают три раза из этанола (на 1 г вещества берут 20 мл этанола).

2-(*o*-Оксифенил)-бензоксазол плавится при температуре 124° . Выход $\sim 48\%$.

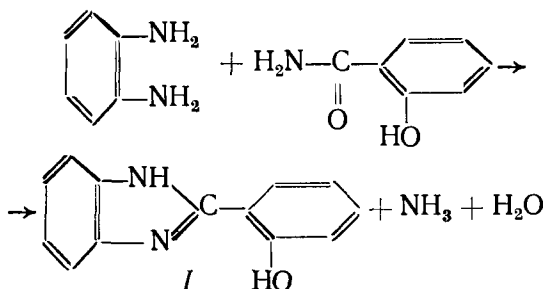
Реагент в твердом состоянии сильно флуоресцирует в ультрафиолетовом свете (зеленым цветом). Его этанольный раствор имеет интенсивную голубую флуоресценцию.

2-(*o*-Оксифенил)-бензоксазол применяется в виде 1%-ного

раствора в 95%-ном этаноле для гравиметрического определения кадмия.

2-(*o*-ОКСИФЕНИЛ)-БЕНЗИМИДАЗОЛ [8]

2-(*o*-Оксифенил)-бензимидазол (I) получают нагреванием смеси *o*-фенилендиамин и салициламида (амид *o*-оксибензойной кислоты, $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$):

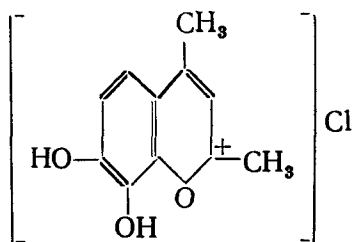


В ступке тщательно растирают 1 моль *o*-фенилендиамина и 1 моль салициламида. Тонко растертую смесь нагревают в круглодонной колбе на масляной бане. Смесь плавится при $\sim 160^\circ$ с выделением аммиака и воды. По окончании плавления температуру поднимают до 200° и продолжают нагревать при этой температуре, пока не прекратится выделение аммиака. Общая продолжительность нагревания ~ 4 ч. Расплавленную массу переносят в колбу для дистилляции и при обычном давлении отгоняют непрореагировавшие вещества. Остающийся в колбе 2-(*o*-оксифенил)-бензимидазол перекристаллизовывают три раза из смеси этанола и воды. Чистый 2-(*o*-оксифенил)-бензимидазол получается с выходом 30% и температурой плавления 242° (исправлено).

Реагент в твердом виде и в форме раствора в этаноле сильно флуоресцирует в ультрафиолетовом свете (голубая окраска). Применяется как высокоселективный реагент для гравиметрического и титриметрического определения ртути (II) в виде 1%-ного этанольного раствора.

2-(*o*-Оксифенил)-бензимидазол количественно бромруется, присоединяя на 1 моль 2 атома брома.

ХЛОРИД 7,8-ДИОКСИ-2,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОПИРИЛИЯ [9]



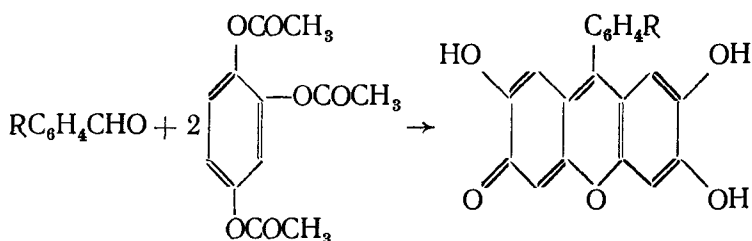
В 4—5 мл ледяной уксусной кислоты, помещенной в большую пробирку, растворяют 0,7 г пирогаллола и пропускают через раствор ток сухого хлористого водорода 30 мин. Прибавляют 1 мл ацетилацетона и пропускают хлористый водород еще 2—2,5 ч. Затем пробирку плотно закрывают пробкой и помещают на несколько часов в снег или лед. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывают и промывают сначала ледяной уксусной кислотой, а затем диэтиловым эфиром.

Для очистки готовят насыщенный раствор вещества. Осадок растворяют при нагревании на водяной бане в смеси, состоящей из 90 мл этанола и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром и сушат на воздухе. Выход ~1 г.

Готовят 0,1%-ный водный раствор реагента. При pH 0,1—2,0 он имеет лимонно-желтую окраску, при pH 3 — бордовую, при pH > 3 — буро-красную.

ФЕНИЛФЛУОРОНЫ

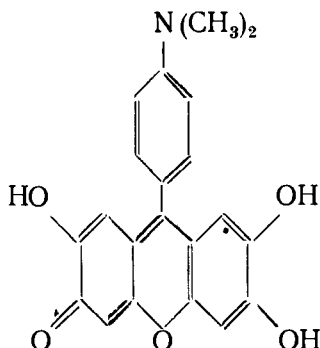
Производные 2,3,7-триокси-9-(фенил)-флуорона получают взаимодействием триацетилосигидрохинона с различными ароматическими альдегидами:



где R — *n*-N(CH₃)₂; *m*-NO₂; *n*-NO₂; *o*-SO₃H; *o*, *n*-ди-SO₃H; *o*-OH

9-[*n*-(N-ДИМЕТИЛАМИНО)]-ФЕНИЛФЛУОРОН*n*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛФЛУОРОН

Диметилфлуорон



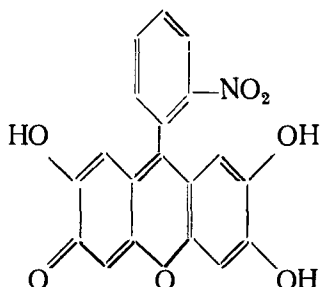
При нагревании растворяют 20,16 г триацетилгидрохинона (пирогаллол А) в 120 мл 96%-ного этанола и 120 мл воды. Горячий раствор фильтруют и добавляют к нему 16 мл концентрированной серной кислоты. К раствору, нагретому до начала кипения, прибавляют 4,92 г *n*-диметиламинобензальдегида. Оставляют стоять в закрытой колбе при комнатной температуре 3—4 недели.

Выделившиеся красные с зеленоватым отливом кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием и промывают 30 мл этанольно-водной смеси 1:1. В этой смеси вещество растворимо, поэтому надо как можно быстрее производить отсасывание. Фильтрат оставляют для выпадения новой порции диметилфлуорона. Осадок гидролизуют горячей водой (80 мл при температуре 80°). Кирпично-красный осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают горячей водой (80°) до бесцветной промывной жидкости и высушивают на воздухе.

Применяют 0,05%-ный раствор диметилфлуорона в этаноле. Растирают палочкой в маленьком стаканчике 50 мл вещества с 0,5 мл 6 н раствора HCl, приливают 50 мл 96%-ного этанола и нагревают до температуры 60°. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, и фильтр промывают этанолом до наполнения колбы до метки.

2,3,7-ТРИОКСИ-9-(2'-НИТРОФЕНИЛ)-ФЛУОРОН [13]

о-Нитрофенилфлуорон

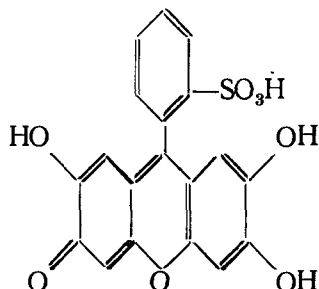


В 240 мл 96%-ного этанола растворяют при нагревании 20 г триацетилксигидрохинона и горячий раствор фильтруют. В фильтрате растворяют 12 г о-нитробензальдегида и добавляют по каплям при помешивании 16 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения колбу закрывают пробкой и оставляют при комнатной температуре на 2—3 недели.

Выпавший темно-бурый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием, промывают три раза небольшим количеством этанола, смывают в стакан при помощи 80 мл воды и нагревают 1 ч до температуры 70—80°, время от времени помешивая. Темно-красный осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают теплой водой и высушивают в защищенном от пыли месте.

Для приготовления раствора растирают палочкой в стакане 50 мг препарата с 0,5 мл 6 М раствора HCl и растворяют при нагревании в 100 мл 96%-ного этанола.

2,3,7-ТРИОКСИ-9-(2'-СУЛЬФОФЕНИЛ)-ФЛУОРОН [14]



В круглодонной колбе емкостью 500 мл растворяют 20 г о-сульфобензальдегида в 300 мл 20%-ного этанола, прибавляют 100 мл этанола, содержащего 70 г триацетилксигидрохинона и 30 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают на водяной бане 2—3 ч, при этом он становится красным. Даже после стояния в течение нескольких недель из раствора не выделяется

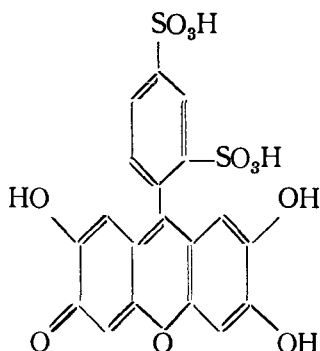
осадок. После длительного стояния раствор концентрируют, выпаривая на водяной бане в вакууме. Когда раствор будет выпарен наполовину, выделится красный кристаллический осадок с зеленоватой флуоресценцией. Осадок отфильтровывают, промывают теплым 20%-ным этанолом и суспендируют в воде при pH 4. Гидролизированный осадок оранжево-желтого цвета, который представляет собой натриевую соль реагента, отфильтровывают, промывают и высушивают. Затем его растворяют или суспендируют в 1 л 95%-ного этанола, содержащего 10 мл соляной кислоты 1:1, при нагревании на водяной бане. Раствор оставляют стоять на один или два дня, при этом выделяется оранжево-красный осадок. Его отфильтровывают, промывают и высушивают в вакуум-эксикаторе. Вещество имеет температуру плавления выше 295°. Выход 25% (от теоретического).

Вещество немного растворимо в воде и этаноле; растворы имеют желтую окраску со слабой зеленой флуоресценцией. Добавление небольших количеств минеральной кислоты несколько увеличивает растворимость. Добавление едкого натра сильно увеличивает растворимость, при этом получается раствор интенсивно-красного цвета с сильной зеленой флуоресценцией. В сильнощелочном растворе окраска становится красно-фиолетовой и флуоресценция исчезает.

2,3,7-ТРИОКСИ-9-(2',4'-ДИСУЛЬФОФЕНИЛ)-ФЛУОРОН [15]

9-(2',4'-Дисульфофенил)-2,3,7-триокси-6-флуорон

9-(2,4-Дисульфофенил)-триоксифлуорон



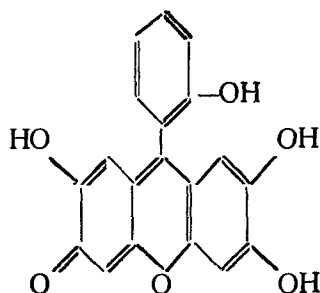
В 240 мл 50%-ного этанола растворяют при нагревании 20 г триацетилгидрохинона. Раствор, если нужно, фильтруют и прибавляют к нему 16 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до начала кипения, добавляют 10 г 2,4-дисульфобензальдегида и 10 г сульфата натрия. После растворения и охлаждения его оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре на 3—4 недели. Темно-оранжевый мелкокристаллический осадок

($C_{19}H_{12}O_{11}S_2 \cdot H_2SO_4$) отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают в несколько приемов 50 мл 50%-ного этанола и высушивают на воздухе.

Для приготовления раствора реагента 50 мг полученного препарата растворяют при нагревании в 100 мл воды.

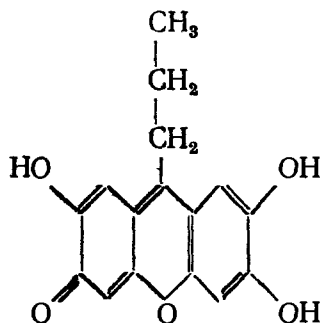
2,3,7-ТРИОКСИ-9-(*o*-ОКСИФЕНИЛ)-ФЛУОРОН [16]

Салицилфлуорон



В 90 мл 96%-ного этанола и 90 мл воды растворяют при нагревании 15 г триацетилоксигидрохинона (пирогаллол А), и раствор, если нужно, фильтруют. Добавляют 12 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до 70—80° и прибавляют 7,3 г салицилового альдегида. После охлаждения закрывают колбу пробкой и оставляют в темном месте на две недели. Кристаллический темно-бурый осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают в несколько приемов при помощи 50 мл 50%-ного этанола. Вещество переносят в стакан и нагревают 1 ч со 100 мл воды до 70—80° при помешивании. Буро-красный осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают горячей (70—80°) водой до исчезновения ионов сульфата в промывной жидкости и высушивают на воздухе в защищенном от пыли месте. Выход 5,5 г.

2,3,7-ТРИОКСИ-9-(ПРОПИЛ)-ФЛУОРОН [17]



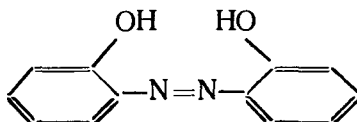
В 60 мл смеси воды и этанола 1:1 растворяют при нагревании 5 г триацетилгидрохинона (пирогаллол А). К раствору прибавляют 1,5 мл *n*-масляного альдегида ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) и по каплям 4 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до кипения и после охлаждения оставляют в закрытой колбе в темном месте при температуре 20—30°. Постепенно выпадает кристаллический осадок. Через 20—25 дней осадок отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза при помощи 20 мл 50%-ного этанола. Затем вещество переносят в стакан, прибавляют 25 мл воды и нагревают до 80—90°, перемешивая палочкой, до перехода окраски осадка из оранжевой в оранжево-красную. Осадок промывают горячей водой и высушивают на воздухе в защищенном от пыли месте.

2,3,7-Триокси-9-(пропил)-флуорон представляет собой оранжево-красный порошок, почти не растворимый в воде и нейтральном этаноле, но растворимый в подкисленном этаноле с желтой окраской. Растворы с $\text{pH} > 3$ имеют зеленую флуоресценцию.

Реагент применяется для фотометрического определения скандия.

ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

2,2'-ДИОКСИАЗОБЕНЗОЛ [18]



Необходимый для синтеза раствор аммиачного комплекса одновалентной меди готовят следующим образом. Растворяют 28,5 г кристаллического сульфата меди в 100 мл горячей воды. Раствор охлаждают и прибавляют к нему концентрированный раствор аммиака до полного растворения первоначально выделившегося осадка, затем добавляют 7 г солянокислого гидроксиламина в 20 мл воды; при этом происходит восстановление до бесцветного аммиачного комплекса одновалентной меди. Этот раствор должен быть свежеприготовленным.

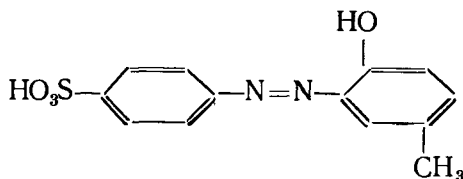
Для приготовления диазония прибавляют концентрированную соляную кислоту по каплям к раствору *o*-аминофенола и 7 г нитрита натрия в 250 мл 5%-ного раствора едкого натра до появления положительной реакции с йодкрахмальной бумагой, поддерживая температуру при 2—5°. Полученный диазоний быстро прибавляют к свежеприготовленному раствору аммиачного комплекса одновалентной меди при непрерывном перемешивании. При этом происходит обильное пенообразование. Смесь оставляют стоять на ~1 ч, время от времени перемешивая. Затем образовавшуюся медную соль бурого цвета отфильтровывают, растворяют в 500 мл концентрированной соляной кислоты при осторожном

нагревании, прибавляют равный объем ледяной воды и оставляют стоять на ночь. Выделившийся краситель отфильтровывают и перекристаллизовывают три раза из бензола. Выход 53%.

Вещество представляет собой желто-оранжевые иглы с температурой плавления 172—173°.

Аналогично получают 2,2'-диокси-5,5'-диметилазобензол и 2,2'-диокси-4,4'-диметилазобензол.

2-ОКСИ-5-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛ-4'-СУЛЬФОКИСЛОТА [19]



Реагент получают сочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с *p*-крезолом в щелочной среде.

К раствору 8,65 г (0,05 моля) сульфаниловой кислоты и 2,8 г безводного карбоната натрия в 200 мл воды прибавляют 25 мл 2 н. раствора нитрита натрия и быстро приливают 20 мл HCl (пл. 1,12). Диазоний скоро выпадает в осадок.

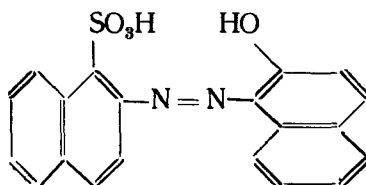
Суспензию диазония приливают к хорошо перемешиваемой смеси 5,40 г *p*-крезола и раствора 12 г безводного карбоната натрия в 150 мл воды.

После перемешивания в течение 30 мин прибавляют по каплям 25 мл 25%-ного раствора едкого натра, отфильтровывают случайные загрязнения. К темно-красному раствору прибавляют HCl (пл. 1,12) до кислой реакции по конго, затем 60 г хлорида натрия, отфильтровывают золотисто-желтый осадок и хорошо его отжимают.

Препарат перекристаллизовывают два раза из подкисленного 8%-ного раствора хлорида натрия и еще раз из воды, подкисленной соляной кислотой. Отфильтрованный осадок промывают несколько раз небольшим количеством холодной воды для удаления хлорида натрия. Получают оранжевый кристаллический порошок. Выход ~10 г.

Применяют 1 %-ный водный раствор реагента.

2-ОКСИНАФТАЛИН-(1-АЗО-2)-НАФТАЛИН-1-СУЛЬФОКИСЛОТА [20]



В 80 мл воды при легком нагревании растворяют 5,0 г 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (0,02 моля кислоты + 10% избытка) и 1,5 г безводной соды. Раствор фильтруют, прибавляют к фильтрату 5,0 мл 4 М раствора нитрита натрия и всю смесь тонкой струей вливают при перемешивании в разбавленную соляную кислоту, приготовленную смешиванием 20 мл соляной кислоты (пл. 1,12) и 20 мл воды.

Выпавший телесного цвета осадок диазония через 15 мин отфильтровывают и слегка промывают водой, после чего его взмучивают в 50 мл воды и при хорошем перемешивании вливают эту суспензию тонкой струйкой в профильтрованный раствор β-нафтола, полученный растворением 2,9 г β-нафтола (0,02 моля) в 20 мл спирта и 20 мл 10%-ного раствора едкого натра.

Выпавший ярко-красный продукт через 1 ч отфильтровывают и хорошо промывают водой. Полученная ярко-красная паста содержит ~6,5—7,0 г воздушно-сухого вещества.

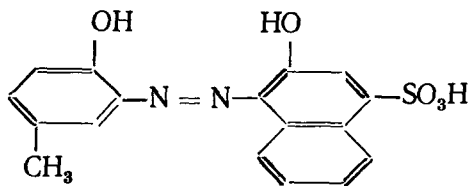
Для очистки продукт основательно промывают в колбе разбавленной соляной кислотой, отфильтровывают и далее обработкой содой переводят в малорастворимую натриевую соль, которую хорошо промывают холодной водой и перекристаллизовывают из большого объема кипящей воды.

Перекристаллизованный продукт взмучивают в воде, нагревают и, медленно прибавляя соляную кислоту, выделяют свободную кислоту в виде темно-малинового осадка. Его отфильтровывают и хорошо промывают вначале разбавленной соляной кислотой и далее водой, после чего высушивают при комнатной температуре.

Реагент применяют в виде насыщенного раствора свободной кислоты в 0,5%-ном спиртовом растворе пиридина или триэтанол-амина.

1-(1-ОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛАЗО)-2-НАФТОЛ-4-СУЛЬФОКИСЛОТА [21]

Калмагит



1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислоту диазотируют по методу Шмидта и Маера. В 200 мл воды суспендируют 30 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты, охлаждают до 5°, прибавляют водный раствор 2,5 г сульфата меди и затем раствор 9 г нитрита натрия. По окончании реакции диазотирования отфильтровывают примеси и из оранжево-желтого фильтрата выделяют диазосоединение, добавляя концентрированную соляную кислоту. Иголочки желтова-

того цвета отфильтровывают на нутч-филтре, промывают разбавленной соляной кислотой и высушивают на воздухе. Выход 30 г.

n-Крезол очищают перегонкой в вакууме. Для синтеза применяют фракцию с температурой кипения 95—100° при давлении 15 мм рт. ст. Твердый при комнатной температуре дистиллят расплавляют подогреванием и затем охлаждают до 34°. Образовавшуюся жидкую фазу сливают и отбрасывают. Полученная кристаллическая бесцветная масса плавится при 31—35°.

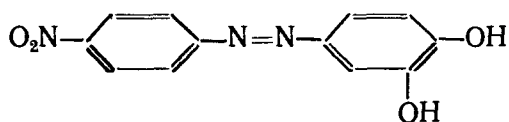
К 22 г очищенного *n*-крезола и 16 г едкого натра, растворенных в 100 мл воды, прибавляют 200 мл насыщенного раствора едкого натра. Затем прибавляют медленно в течение 1 ч хорошо размешанную смесь 50 г 1-диазо-2-нафтол-4-сульфо кислоты в 100 мл воды при хорошем перемешивании. Смесь медленно подогревают до 60° и выдерживают при этой же температуре до окончания купелирования. Окончание реакции устанавливают помещением капли реакционной смеси на фильтровальную бумагу; непрореагировавшее диазониевое соединение будет давать остаток на поверхности бумаги. Полное впитывание жидкости в бумагу указывает на полноту реакции купелирования.

Раствор красителя фильтруют через стеклянный фильтр и охлаждают. Краситель выделяют добавлением концентрированной соляной кислоты до сильнокислой реакции; при этом замечен запах сернистого газа. Раствор снова охлаждают и краситель отфильтровывают, промывают два раза порциями по 100 мл раствора, содержащего 150 г хлорида натрия и 50 г концентрированной соляной кислоты на литр. Полученный продукт оставляют на воздухе до полного высушивания. Он вполне пригоден как комплексонометрический индикатор при определении кальция и магния.

Воздушно-сухой продукт обрабатывают в аппарате Сокслета 12 ч петролиновым эфиром для удаления непрореагировавшего *n*-крезола. Загрязнения красноватого цвета удаляют экстракцией абсолютированным эфиром. После высушивания на воздухе краситель экстрагируют ацетоном, при этом соли и другие примеси остаются в остатке. Ацетону дают испариться при комнатной температуре (нагревание недопустимо). Выход красителя 20 г (27%). Чистота препарата 80%. Краситель не содержит непрореагировавшую 1-диазо-2-нафтол-4-сульфо кислоту.

n-НИТРОБЕНЗОЛ-АЗО-ПИРОКАТЕХИН [22]

4-Нитробензол-1-азо-1'-(3,4-диоксибензол)



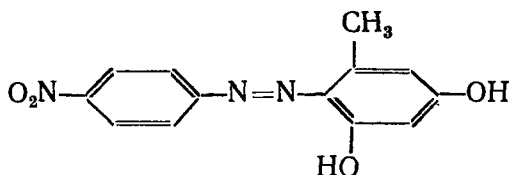
Для получения *n*-нитробензол-азо-пирокатехина диазотируют *n*-нитроанилин и полученное диазосоединение сочетают с пирокатехином.

В 6 мл ледяной (или 98%-ной) уксусной кислоты растворяют 1,4 г *n*-нитроанилина, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и охлаждают на льду до 0°. Растворяют 0,7 г нитрита натрия в 1,0—1,5 мл воды. Раствор охлаждают до 0° и прибавляют его при перемешивании к раствору *n*-нитроанилина. Через 10—15 мин добавляют 0,5 г мочевины, если нужно фильтруют, и прибавляют медленно при перемешивании к раствору 1,1 г пирокатехина и 3,0 г ацетата натрия в 10 мл воды. Выделившийся краснокоричневый осадок через 1 ч отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают.

Для аналитических целей готовят 0,02%-ный этанольный раствор *n*-нитробензол-азо-пирокатехина.

n-Нитробензол-азо-пирокатехин применяется для обнаружения ионов и как индикатор при комплексонометрическом титровании циркония в солянокислой среде.

n-НИТРОБЕНЗОАЗООРЦИН [23]



n-Нитробензоазорцин получают диазотированием *n*-нитроанилина и сочетанием полученной диазосоли с орцином.

Растворяют 0,7 г *n*-нитроанилина в 15 мл соляной кислоты 1:1 при нагревании; раствор охлаждают до температуры 0°. Растворяют 0,4 г нитрита натрия в 4 мл воды и раствор охлаждают до 0°. Раствор нитрита натрия прибавляют постепенно при непрерывном перемешивании к раствору *n*-нитроанилина. Диазотирование ведется 30 мин при температуре 0°.

Растворяют 0,71 г орцина в 50 мл воды. В другом сосуде растворяют 10 г безводного карбоната натрия. Оба раствора смешивают. Смесь приобретает розовую окраску, усиливающуюся при стоянии. Этот раствор охлаждают до 0° и к нему прибавляют небольшими порциями при перемешивании охлажденный до 0° раствор хлорида *n*-нитробензолдиазония (от первой же капли появляется красный творожистый осадок и выделяется CO₂). После прекращения выделения CO₂ смесь подкисляют, добавляя соляную кислоту 1:1 до окончания выделения в осадок азосоединения. Не следует прибавлять большой избыток соляной кислоты, так как при этом получается плохо отфильтровываемый осадок. Осадок с раствором не следует оставлять более чем на 12 ч, так как при

длительном стоянии с маточным раствором он становится менее растворимым в едкой щелочи. Синтез лучше заканчивать в тот же день.

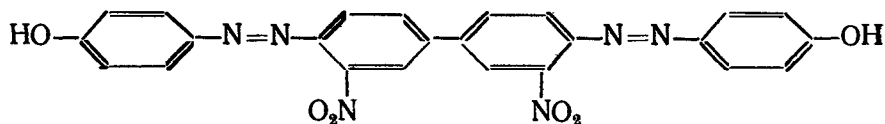
Выделившееся азосоединение отфильтровывают через воронку Шота № 3 и промывают холодной водой до полного удаления ионов хлора (горячая вода частично растворяет осадок).

Если *n*-нитробензоазоорцин предназначен для обнаружения бериллия, то синтез можно закончить процессом сушки.

Для дальнейшей очистки растворяют полученное азосоединение в растворе едкого натра и выделяют его, добавляя соляную кислоту. Мокрый, хорошо промытый осадок азосоединения смывают из воронки Шота в стакан при помощи 0,5 М раствора едкого натра, добавляя еще раствор едкого натра и растворяют при слабом подогревании (при температуре 40°). Едкий натр и все другие реагенты, а также вода, должны быть совершенно прозрачными. После растворения и фильтрования раствор подкисляют, добавляя соляную кислоту 1:1 до прекращения выделения азосоединения. Его отфильтровывают через воронку Шота № 3, промывают холодной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Последнюю порцию воды хорошо отсасывают, наливают в воронку 96%-ный этанол, создают небольшое разряжение и отсасывают часть этанола, чтобы удалить всю воду, так как она способствует осмолению продукта. Затем азосоединение взмучивают чистой стеклянной палочкой и выливают через край воронки в стеклянный бюкс с крышкой. Очищенное азосоединение высушивают в сушильном шкафу при температуре 40° в условиях, исключающих попадание пыли. Таким путем получают продукт красного цвета без смолистых веществ, не растворимых в растворе едкого натра. Он имеет температуру плавления 200°; не содержит кристаллизационной воды.

ФЕНАЗО [24]

3,3'-Динитробифенил-4,4'-бис[<-азо-4> фенол]



Феназо получают сочетанием бисдiazотированного 3,3'-динитробензидина с фенолом.

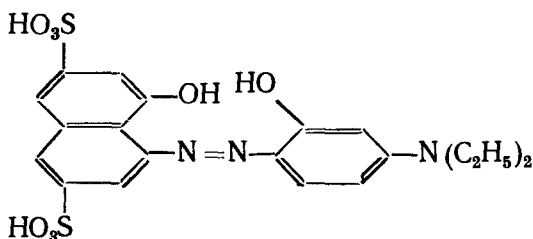
Растворенные в 10 мл концентрированной серной кислоты 5,0 г (0,018 моля) 3,3'-динитробензидина (его синтез см. стр. 187) бисдiazотируют раствором нитрозилсерной кислоты (3,0 г нитрита натрия в 17 мл концентрированной серной кислоты).

Раствор бисдiazозоединения выливают на 0,5—1 кг льда. Смесь 5 г (0,053 моля) фенола и 200 г десятиводного карбоната

натрия растворяют в 300—400 мл воды. Раствор охлаждают и при перемешивании приливают к нему раствор бисдiazосоединения, перемешивают 1 ч при комнатной температуре, добавляют 40—60 мл 40%-ного раствора едкого натра для растворения выпавшего в осадок феназо и продолжают перемешивание еще 15—20 мин. Выделяют феназо, добавляют концентрированную соляную кислоту до кислой реакции по конго. Коричневый осадок отфильтровывают и промывают большим количеством подкисленной воды. Высушивают при температуре не выше 70°. Выход феназо ~8 г.

БЕРИЛЛОН III [25]

8-Оксинафталин-3,6-дисульфокислота- $\langle$ 1-азо-1 $\rangle$ -2-окси-4-диэтиламинобензол



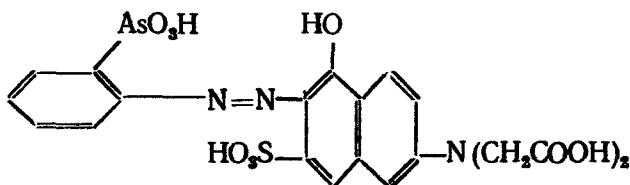
Бериллон III получают сочетанием диазония из аш-кислоты с *м*-диэтиламинофенолом.

Вносят 28 г аш-кислоты (0,075 моля, считая на мононатриевую соль с 1,5 молекулами воды) в 200 мл 0,75 М раствора HCl. При механическом перемешивании в течение 1—2 ч прибавляют раствор 5,3 г (0,075 моля) нитрита натрия в 50 мл воды. Соломенно-желтые иглы диазония отфильтровывают на воронке Бюхнера, не промывая.

Отфильтрованный диазоний взмучивают в 50 мл воды и приливают при перемешивании раствор 12,4 г *м*-диэтиламинофенола (0,075 моля, считая на 100%) в 20 мл этанола. Через 2 ч раствор фильтруют и добавляют к фильтрату 13 г чистого хлорида натрия. На следующий день осадок черного цвета отфильтровывают, отжимают и, не промывая, высушивают на воздухе. Получают черный кристаллический порошок. Выход 34 г.

БЕРИЛЛОН IV [25]

Бензол-2-арсоновая кислота- $\langle$ 1-азо-2 $\rangle$ -1-оксинафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфокислота



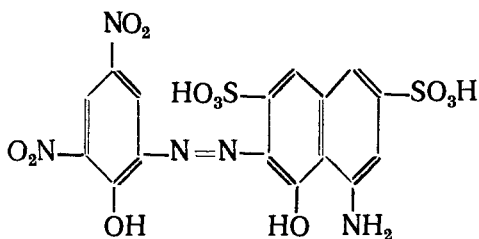
Бериллон IV получают сочетанием диазония *o*-аминофениларсоновой кислоты с 1-оксинафталин-6-иминодиуксусной-3-сульфокислотой.

1-Оксинафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфо кислота. Суспензию 49 г (0,2 моля, считая на 100%) И-кислоты в 150 мл воды нагревают до температуры 80°, прибавляют ~30 мл 20%-ного раствора едкого натра до pH~8 (по универсальной индикаторной бумаге) и 0,6 моля хлорацетата натрия (из 56,5 г монохлоруксусной кислоты). Смесь нагревают при температуре 80—90° в течение 2 ч, поддерживая pH 8—9 (по универсальной бумаге) прибавлением ~80 мл (0,4 моля) 20%-ного раствора едкого натра. Затем ее охлаждают и фильтруют; темно-бурый фильтрат подкисляют соляной кислотой (по конго) и упаривают в вакууме до объема 200 мл. Выпавший осадок черного цвета отфильтровывают и перекристаллизовывают из 70 мл воды. Получают порошок светло-коричневого цвета. Выход 38 г.

Бериллон IV. К раствору 11 г *o*-аминофениларсоновой кислоты (0,5 моля, считая на 100%) в 35 мл 1,5 М раствора HCl при охлаждении прибавляют раствор 3,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. Контролируют по йодкрахмальной бумажке отсутствие избытка нитрита, прибавляя, если нужно, сульфаминовую кислоту.

Растворяют 20 г полученной 1-оксинафталин-6-иминодиуксусной-3-дисульфокислоты и 15 г безводного карбоната натрия в 130 мл воды. К раствору постепенно приливают суспензию диазония *o*-аминофениларсоновой кислоты. Через 2 ч темно-красный раствор фильтруют; фильтрат подкисляют концентрированной HCl (по конго). Красный осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Реагент представляет собой порошок темно-красного цвета. Выход 20 г.

ПИКРАМИНАЗО-АШ-КИСЛОТА [26]

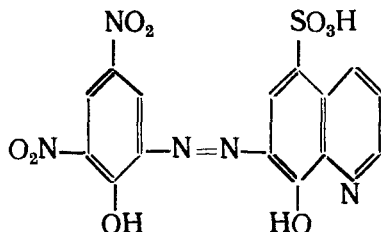


Пикраминазо-аш-кислоту получают сочетанием диазотированной пикраминовой кислоты и аш-кислоты (см. стр. 27).

Растворяют 1 г аш-кислоты в 30 мл 5%-ного раствора карбоната натрия. К полученному раствору прибавляют 1 г диазотированной пикраминовой кислоты; выпадают мелкие темно-фиолетовые кристаллы. Вещество перекристаллизовывают из смеси диэтилового эфира и этанола 2:1. Затем кристаллы сушат на воздухе. Выход 1,5 г (71%).

Пикраминазо-аш-кислота представляет собой темно-фиолетовый порошок, хорошо растворимый в воде и этаноле, не растворимый в ацетоне, четыреххлористом углероде, хлороформе, циклогексаноне, бензоле, диэтиловом эфире. Водные растворы реагента имеют в кислой среде розовый цвет, в щелочной — фиолетовый.

ПИКРАМИНАЗОСУЛЬФОКСИН [26]



Пикраминазосульфокислоту получают сочетанием диазотированной пикраминовой кислоты и 5-сульфо-8-оксихинолина.

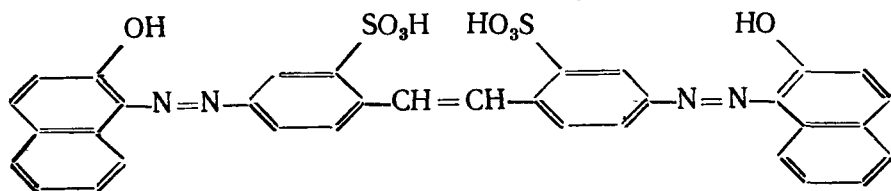
Пикраминовую кислоту диазотируют следующим образом. Растворяют 1 г пикраминовой кислоты в 120 мл 96%-ного этанола при нагревании; раствор фильтруют. Полученный прозрачный раствор вносят в колбу, содержащую 6 мл HCl 1:1. Из капельной воронки к охлажденной льдом смеси постепенно прибавляют 14 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. Через 1 ч выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера и промывают водой.

В теплый щелочной раствор 5-сульфо-8-оксихинолина (2,4 г) вносят 2,5 г кашицеобразного диазотата пикраминовой кислоты; тотчас выпадает коричневый осадок.

Для очистки осадок растворяют в минимальном количестве воды при нагревании; раствор фильтруют. Из фильтрата выделяют азосоединение, добавляя концентрированную HCl до pH 1 при перемешивании. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают 96%-ным этанолом, затем диэтиловым эфиром и сушат при температуре 60—70°. Выход 3,6 г (90%).

Пикраминазосульфоксин представляет собой коричневый порошок, хорошо растворимый в воде, этаноле, ацетоне и не растворимый в хлороформе, диэтиловом эфире, циклогексаноне, бензоле. Водные растворы этого азосоединения имеют в кислой среде синий цвет, в щелочной — розовый.

СТИЛЬБЕН-4,4'-БИС [(АЗО-1)-2-ОКСИНАФТАЛИН-2,2'-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА] [20]



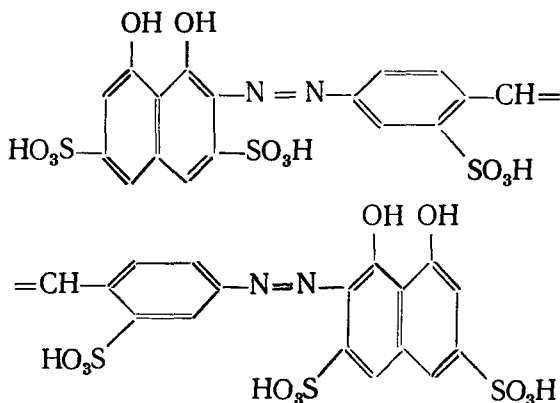
Взмучивают 0,03 эквивалента натриевой соли диаминостильбендисульфокислоты (обычно 7,5—8,0 г технического продукта) в 50 мл воды, прибавляют 7,5 мл 4 М раствора нитрита натрия и 25 мл соляной кислоты (пл. 1,10). При частом взбалтывании оставляют стоять на 1 ч. Если полученная суспензия резко пахнет окислами азота, через нее в течение 15 мин пропускают струю воздуха.

Полученную буровато-оранжевую суспензию при хорошем перемешивании вливают тонкой струйкой в профильтрованный раствор 3,5 г β-нафтола в 30 мл спирта и 60 мл 8%-ного раствора едкого натра. Сразу выпадает почти черный осадок. Проверяют фенолфталеиновой бумажкой наличие щелочной реакции. Если необходимо, прибавляют еще немного едкого натра. После перемешивания в течение 2 ч осадок отфильтровывают и хорошо промывают водой, затем 50—100 мл спирта и вновь водой.

Очистку препарата производят так же, как 2-оксинафталин-(1-азо-2)-нафталин-1-сульфокислоты (см. стр. 21). Сухой реагент имеет вид черного порошка.

СТИЛЬБАЗОХРОМ [27]

Стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис[(-азо-2'')-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]



Реагент синтезируют диазотированием 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и сочетанием полученного диазосоединения с хромотроповой кислотой.

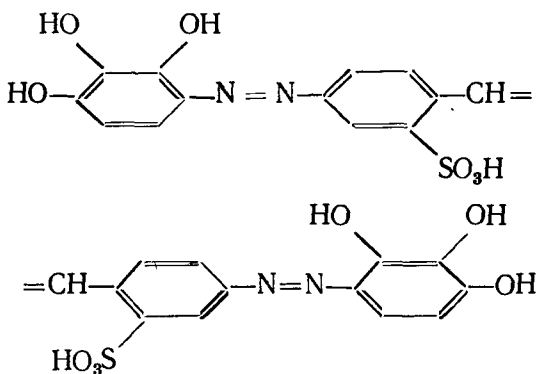
В 15 мл воды суспендируют 3,7 г 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты. Затем при интенсивном перемешивании прибавляют небольшими порциями 6 н. раствор KOH до полного растворения стильбена. Смесь охлаждают введением 20 г мелкоистолченного льда (приготовленного из дистиллята) и прибавляют 1,4 г нитрита натрия. Раствор при энергичном перемешивании в течение 1 ч вводят в 20 мл 6 н. раствора HCl. Выпавший осадок тетразония

отфильтровывают, промывают 1—2 раза небольшими порциями воды и суспендируют в 10 мл воды. Суспензию небольшими порциями при перемешивании приливают в охлажденный раствор хромотроповой кислоты (10 г хромотроповой кислоты суспендируют и прибавляют 6 н. раствор КОН до растворения; при необходимости фильтруют), а затем смесь оставляют на 10—12 ч для более полного сочетания.

Раствор подкисляют концентрированной HCl (5 мл), отфильтровывают осадок, а из фильтрата осаждают реагент, добавляя 200 мл горячего этилового спирта, отфильтровывают и вновь растворяют в 20 мл воды, переосаждают 200 мл этилового спирта и снова отфильтровывают. Осаждение реагента можно также проводить 1,5—2-кратным количеством (по отношению к общему объему смеси) ацетона с последующим подкислением раствора соляной кислотой до pH~3—4. Продукт сушат при 95°.

СТИЛЬБАЗОГАЛЛ I [28]

Стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис [$\langle$ азо-1'->-4,5,6-триоксibenзол]



Реагент синтезируют диазотированием продажного препарата 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и сочетанием бисдиазосоединения с пирогаллолом в присутствии алюмокалиевых квасцов.

Диазотирование. В 40—50 мл воды при добавлении 2 г Na_2CO_3 (в расчете на безводный) растворяют 3,7 г (0,01 моля) 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты, прибавляют 1,5 г NaNO_2 и, если необходимо, отфильтровывают загрязнения. Раствор при хорошем перемешивании медленно вливают струей в содержащую лед или снег смесь 8 мл концентрированной соляной кислоты и 8 мл воды. Через 10 мин бисдиазосоединение отфильтровывают, промывают несколько раз небольшим количеством воды. Продукт снимают с воронки и взмучивают в 15—20 мл воды.

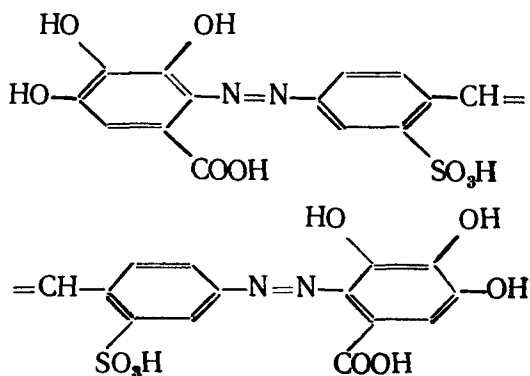
Сочетание. В 60 мл воды растворяют 7,56 г (0,06 моля) пирогаллола и 14 г алюмокалиевых квасцов. При тщательном пе-

ремешивании добавляют 4 г Na_2CO_3 и далее прибавляют суспензию бисдiazосоединения в течение 30—40 мин. После этого медленно, по каплям в течение 30 мин прибавляют 40 мл 20%-ного раствора ацетата натрия. Реакционная масса становится темно-фиолетовой. Перемешивают еще 30 мин и затем по каплям прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты. Продукт (черный осадок) отфильтровывают и хорошо промывают вначале 3%-ной соляной кислотой и далее водой. Промытый продукт снимают в стакан, взмучивают в 250 мл воды, добавляют 2 мл концентрированного раствора аммиака, перемешивают 5 мин и фильтруют раствор для удаления нерастворившегося осадка. К фильтрату добавляют в течение 20 мин 10 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают один раз водой и сушат на воздухе. Выход 50%.

Стильбазогалл I представляют собой темно-коричневые кристаллы, растворимые в воде, метаноле и этаноле. Концентрированный водный раствор его окрашен в красно-бурый цвет, разбавленный — в желтый. Реагент устойчив в кислой среде, в щелочной — легко окисляется. При подкислении его концентрированной соляной кислотой возникает синяя окраска, а затем выпадает осадок синего цвета. Реагент поглощает свет при 430 нм, его комплексное соединение с цирконием при 500 нм; молярный коэффициент погашения $2,7 \cdot 10^4$, константа нестойкости комплексного соединения с цирконием $9,2 \cdot 10^{-6}$.

СТИЛЬБАЗОГАЛЛ II [28]

Стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис [$<\text{азо-1}'>$ -2-карбокситриоксибензол]



Реагент синтезируют диазотированием 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты и сочетанием бисдiazосоединения с галловой кислотой в присутствии алюмокалиевых квасцов.

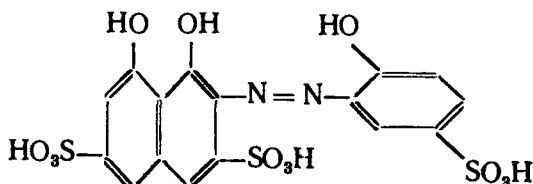
Диазотирование то же, что и при синтезе стильбазогалл I.

Сочетание. В 50 мл воды при добавлении части раствора 8 г Na_2CO_3 (в расчете на безводный) растворяют 6,8 г (0,04 моля) галловой кислоты и прибавляют раствор 19 г алюмокалиевых квасцов, затем быстро приливают остаток раствора Na_2CO_3 (при этом наблюдается обильное выпадение основных солей алюминия). Быстро при перемешивании к раствору приливают суспензию бисдiazосоединения. Через 30 мин раствор дважды фильтруют на воронке Бюхнера: один раз через асбест, второй — через бумажный фильтр. Нерастворившийся осадок промывают малыми порциями воды 2—3 раза и выбрасывают, а фильтрат нейтрализуют концентрированной соляной кислотой до явно кислой реакции и оставляют стоять на 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, снимают с воронки и сушат на воздухе (водный раствор сохраняют). Продукт очищают путем извлечения его метанолом по 30—40 мл в 3—4 приема и фильтрования через бумажный фильтр; нерастворившийся осадок выбрасывают. Метанольный фильтрат выпаривают досуха. Выход чистого продукта 25—30%. Водный фильтрат выпаривают в чашке, из сухого остатка также извлекают реагент метанолом. Экстракт фильтруют и высушивают на воздухе. Продукт содержит загрязнения, но пригоден для качественных реакций на цирконий. Очищать реагент можно и при перекристаллизации (осаждения) из концентрированной соляной кислоты.

Стильбазогалл II представляет собой темно-коричневый с фиолетовым оттенком кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде и спиртах. Концентрированный водный раствор его окрашен в красно-бурый цвет, разбавленный — в желтый. Реагент устойчив в кислых средах, в том числе и в концентрированной соляной кислоте. В щелочной среде реагент окисляется. Реагент поглощает свет при 430 нм, его комплексное соединение при 510 нм; молярный коэффициент погашения комплекса реагента с цирконием $1,3 \cdot 10^4$, константа нестойкости $6,4 \cdot 10^{-6}$ для комплекса 1:1 и $1,9 \cdot 10^{-11}$ для комплекса 1:2.

КИСЛОТНЫЙ ХРОМ СИНИЙ К [29]

1,4-Фенолсульфокислота-(2-азо-7)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота

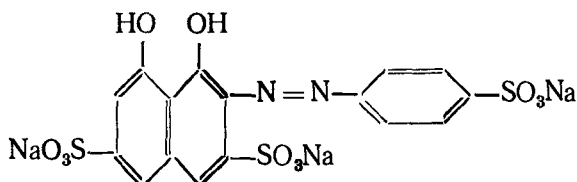


Кальциевую соль хромотроповой кислоты получают следующим образом. В 100 мл воды растворяют 2,0 г едкого натра, 17,1 г (0,050 г·моль) моноватриевой соли хромотроповой кислоты, добавляют известковое молоко или тесто, соответствующее 6,7 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (или смесь хлорида кальция и едкого натра), и перемешивают 1 ч

В 50 мл воды растворяют 10 г (0,050 г·моль) 1-диазо-2-фенол-5-сульфокислоты [30], нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната натрия и приливают кальциевую соль хромотроповой кислоты. Размешивают 2 ч, добавляют 10 г безводного карбоната натрия для полного осаждения кальция. Осадок CaCO_3 отфильтровывают и промывают 25 мл воды. К фильтрату добавляют 25 мл HCl (пл. 1,14) и 50 г хлорида натрия. Выделившееся азосоединение отфильтровывают и высушивают. Выход 49 г (84%).

2-(*n*-СУЛЬФОФЕНИЛАЗО)-1,8-ДИОКСИНАФТАЛИН-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА, НАТРИЕВАЯ СОЛЬ [31]

Спаднс

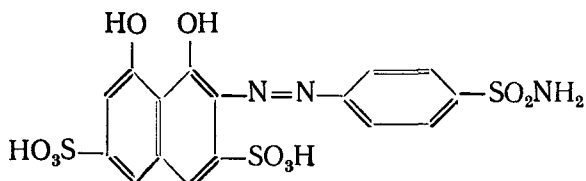


Реагент получают сочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты и хромотроповой кислоты (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота).

В 20 мл воды, содержащей 0,6 г безводного карбоната натрия, растворяют 2 г сульфаниловой кислоты. К полученному раствору прибавляют 0,7 г нитрата натрия в 5 мл воды. Смесь охлаждают льдом, прибавляют при размешивании 30 мл 12 н. раствора соляной кислоты и 4,6 г натриевой соли хромотроповой кислоты в 80 мл воды. По окончании сочетания добавляют 140 г кристаллического ацетата натрия и смесь оставляют стоять на 1 ч; при этом выделяется натриевая соль красителя красного цвета. Ее отфильтровывают на воронке Бюхнера, полностью удаляя жидкость. Краситель растворяют в 60 мл горячей воды, отфильтровывают нерастворимые вещества и к кипящему раствору прибавляют 100 мл горячего этилового спирта, дают охладиться. Вещество отфильтровывают, промывают небольшим количеством этилового спирта и высушивают при 110°. Выход натриевой соли 9 г.

Реагент применяют в виде 0,02%-ного водного раствора.

2-(4'-СУЛЬФАМИЛФЕНИЛАЗО)-1,8-ДИОКСИНАФТАЛИН-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА [32]



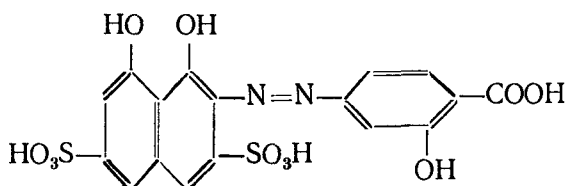
2-(4'-Сульфамилфенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота получается при взаимодействии диазотированного сульфаниламида с хромотроповой кислотой.

В концентрированной соляной кислоте (1,5 моля) при нагревании растворяют 1-молярное количество перекристаллизованного сульфаниламида. При охлаждении выделяются тонкие кристаллы гидрохлорида; они остаются в растворе в форме суспензии. Затем прибавляют при температуре 0° насыщенный раствор нитрита натрия (1-молярное количество) при непрерывном перемешивании до посинения йодкрахмальной бумажки. В процессе диазотирования происходит растворение кристаллов сульфаниламида.

Полученный таким образом раствор диазосоединения прибавляют медленно в течение 30 мин при перемешивании к раствору натриевой соли хромотроповой кислоты (1-молярное количество) в 30%-ном растворе едкого натра, поддерживая температуру ниже 2° добавлением толченого льда. Фиолетово-серый раствор оставляют стоять на ночь и затем подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выделяется осадок серого цвета, который отфильтровывают с отсасыванием, промывают концентрированной соляной кислотой и затем ледяной водой по несколько раз. Краситель разлагается при 100°.

В качестве реагента применяют 2%-ный водный раствор, который готовят растворением навески препарата в горячей воде и фильтрованием. Полученный раствор имеет интенсивно-красный цвет.

2-(4-КАРБОКСИ-3-ОКСИФЕНИЛАЗО)-1,8-ДИОКСИНАФТАЛИН-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА [33]



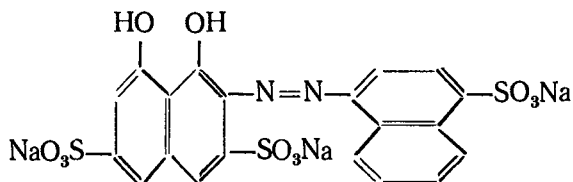
2-(4-Карбокси-3-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту получают взаимодействием диазотированной 4-аминосо-

лициловой кислоты с хромотроповой кислотой аналогично получению ранее описанных азосоединений хромотропового ряда.

В качестве реагента применяют 0,1%-ный водный раствор.

2-(4-СУЛЬФОНАФИЛАЗО)-1,8-ДИОКСИНАФТАЛИН-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА, ТРИНАТРИЕВАЯ СОЛЬ [34]

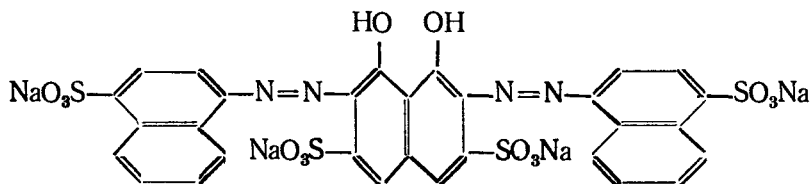
Снаднс



2-(4-Сульфонафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту в виде натриевой соли получают так же, как и 2,7-ди-(4-сульфонафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту (см. ниже), но берут 1-молярное количество натриевой соли нафтионовой кислоты, и диазотирование производят в среде уксусной кислоты. Раствор диазониевого соединения в ледяной уксусной кислоте охлаждают льдом до температуры ниже 5° и добавляют его медленно к раствору хромотроповой кислоты (1 моль) в воде, содержащему толченый лед, при непрерывном перемешивании. Получается раствор интенсивно-красного цвета. Краситель выделяют, как в предыдущем случае.

2,7-ДИ-(4-СУЛЬФОНАФИЛАЗО)-1,8-ДИОКСИНАФТАЛИН-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА, ТЕТРАНАТРИЕВАЯ СОЛЬ [34]

Ди-снаднс



2,7-Ди-(4-сульфонафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота получается при взаимодействии в щелочной среде 1 моля хромотроповой кислоты с 2 молями диазотированной нафтионовой кислоты.

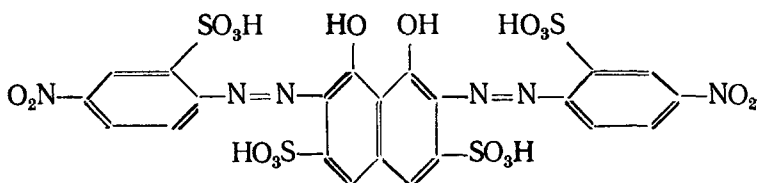
В стакане емкостью 500 мл растворяют в 200 мл воды 2,2 моля натриевой соли 1,4-нафтионовой кислоты. Раствор охлаждают льдом до 10° и прибавляют равный объем концентрированной соляной кислоты (пл. 1,18; 4,5 моля) при перемешивании; при этом частично выделяется хлоргидрат 1,4-нафтионовой кислоты в виде

белого тонкого осадка. Диазотируют при температуре ниже 2°, быстро добавляя 80%-ный раствор нитрита натрия (2 моля) в воде при непрерывном перемешивании. Последние несколько миллилитров раствора нитрита натрия прибавляют осторожно до появления синего окрашивания йодкрахмальной бумажки.

Растворяют натриевую соль хромотроповой кислоты (1 моль) в воде и прибавляют 50%-ный раствор едкого натра (2,5 моля). Полученный раствор фильтруют и охлаждают до 2°, добавляя толченый лед. Затем к нему прибавляют довольно быстро при энергичном размешивании раствор диазониевой соли. Перемешивание продолжают еще 2 ч, все время поддерживая температуру ниже 5°. Краситель интенсивно-фиолетового цвета после добавления разбавленной соляной кислоты до слабощелочной реакции вместе с раствором нагревают почти до кипения и вливают при перемешивании в избыток раствора ацетата натрия; при этом краситель выделяется. Его отфильтровывают и высушивают. Получается порошок темно-фиолетового цвета.

НИТХРОМАЗО [35]

2,7-Бис-(4-нитро-2-сульфобензол-1-азо)-
1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Нитхромазо получают азосочетанием циклической кальциевой соли хромотроповой кислоты с диазонием *p*-нитроанилин-*o*-сульфоната натрия в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Смешивают 23,5 г (0,1 моля) аммонийной соли *p*-нитроанилин-*o*-сульфокислоты с 50 мл воды, добавляют 4,1 г едкого натра и нагревают до кипения. После удаления в процессе кипячения большей части аммиака к смеси добавляют еще 50 мл воды и нагревают до полного прекращения выделения аммиака, контролируя по влажной универсальной индикаторной бумаге; прибавляют 50 мл воды и фильтруют горячий раствор. К фильтрату, охлажденному до 25—20° и имеющему $\text{pH} \sim 7$, добавляют 7,3 г (0,106 моля) нитрита натрия.

Полученный раствор вливают в 30 мл концентрированной HCl , предварительно охлажденной в ледяной воде, при интенсивном перемешивании. Для исключения разогрева в процессе диазотирования реакционную смесь охлаждают в ледяной бане. После перемешивания в течение 2 ч при 10° осадок соли диазония отфильтровывают.

В 200 мл воды растворяют 20 г (0,05 моля) очищенной динатриевой соли хромотроповой кислоты. Прибавляя несколько капель 30%-ного раствора едкого натра, добиваются полного растворения хромотроповой кислоты и устанавливают pH ~ 5. К раствору добавляют 25 г (0,12 моля) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 20 мл воды, и устанавливают pH 5,0. Соль диазония смешивают с 30 мл воды и суспензию быстро, в один прием, добавляют при интенсивном перемешивании к полученному раствору циклической кальциевой соли хромотроповой кислоты. В течение 1,5 ч к реакционной смеси добавляют небольшими порциями суспензию, полученную смешиванием 7 г (0,12 моля) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с 40 мл воды. Смесь приобретает синюю окраску и загустевает, когда введено ~70% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При введении всего количества суспензии смесь снова разжижается. Ее перемешивают 3 ч и оставляют стоять на 12—14 ч при комнатной температуре. По истечении этого времени смесь еще перемешивают 2,5—3 ч.

Нитхромазо выделяют, добавляя к реакционной смеси 30 мл концентрированной HCl. Осадок отфильтровывают и отжимают. Полученный продукт в воздушно-сухом состоянии весит 19—19,5 г. Он представляет собой кальциевую соль нитхромазо с двумя атомами кальция по сульфогруппам и с примесью моноазосоединения.

Для очистки от моноазосоединения весь продукт растворяют при нагревании в 350 мл воды, добавляя 10 г безводного карбоната натрия. Фильтруют раствор горячим через стеклянный фильтр № 2. Выделившийся при постепенном охлаждении фильтрата реагент в виде кальциевой соли отфильтровывают через стеклянный фильтр № 2, отжимают, промывают на фильтре 20 мл холодной воды, 10 мл этанола и затем 40 мл 1 М раствора HCl. Осадок промывают 7—10 мл воды и сушат при температуре 60—70°. Выход очищенного препарата составляет 14—14,5 г.

Для перевода кальциевой соли нитхромазо в свободную кислоту все количество препарата растворяют при нагревании в 400—500 мл воды, добавляя несколько капель 30%-ного раствора едкого натра. Горячий раствор выливают при перемешивании в 0,5 л концентрированной HCl. Выпавший осадок свободной кислоты нитхромазо отфильтровывают через стеклянный фильтр № 2, отжимают, промывают вначале 20 мл 1 М раствора HCl, затем 10 мл 0,1 М раствора HCl и 7—10 мл этанола. Выход воздушно-сухого препарата 12,5—13,0 г.

Чистоту препарата (при физико-химических исследованиях) контролируют хроматографическим методом. Одну-две капли 0,2%-ного раствора препарата помещают в центр круга диаметром 8—9 см из фильтровальной бумаги или бумаги для хроматографирования. Промывают 0,1 М раствором HCl, вводя ее непрерывно из капилляра в центр пятна, пока не получится хроматографический круг диаметром 7—9 см. Для чистого препарата в хроматографическом кольце сине-фиолетового цвета на внешней его стороне отсутствует желто-оранжевое кольцо (примесь разложившегося

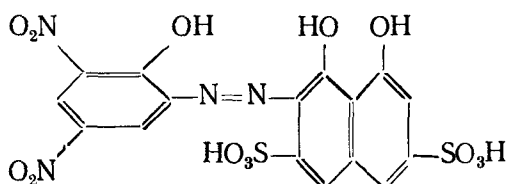
диазония). В центре хроматограммы отсутствует круг красного цвета (примесь моноазосоединения) или наблюдается относительно слабое розовое пятно.

Нитхромазо в виде свободной кислоты представляет собой кристаллический порошок темно-фиолетового цвета с бронзовым отливом. Хорошо растворим в воде. Водные растворы неограниченно устойчивы во времени. Нитхромазо не растворим в ацетоне, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле.

Водные растворы нитхромазо в кислой среде ($\text{pH} < 2,0$) сиреневого цвета, а в слабокислой и слабощелочной средах ($\text{pH} 2,0—9,0$) — фиолетового, в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 10$) — темно-синего цвета. Растворы нитхромазо в концентрированных серной, азотной или хлорной кислотах окрашены в ярко-зеленый цвет.

ПИКРАМИНАЗОХРОМ [36]

2-Окси-3,5-динитробензол-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Реагент синтезируют диазотированием пикраминовой кислоты и сочетанием полученного диазосоединения с хромотроповой кислотой.

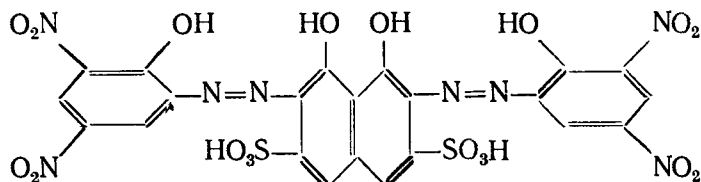
В 40—50 мл воды, содержащей 2,5 г Na_2CO_3 , суспендируют 4 г (0,02 моля) пикраминовой кислоты. В содовую суспензию прибавляют раствор 1,4 г NaNO_2 (0,02 моля) в 10 мл воды. Полученную смесь охлаждают до $\sim 0^\circ$ и при постоянном перемешивании вливают небольшими порциями в 30 мл HCl 1:1. Образовавшееся диазосоединение перемешивают 30 мин, затем отфильтровывают, промывают на фильтре три раза ледяной водой и суспендируют в 20 мл воды.

В 30—40 мл насыщенного раствора Na_2CO_3 растворяют 6,4 г (0,02 моля) хромотроповой кислоты и прибавляют к нему при перемешивании небольшими порциями водную суспензию диазосоединения. Образовавшееся темно-фиолетовое азосоединение осаждают не ранее чем через 3 ч, прибавляя HCl 1:1. Очищенный продукт отфильтровывают и сушат при температуре $90—100^\circ$. Выход $\sim 66\%$ (от теоретического).

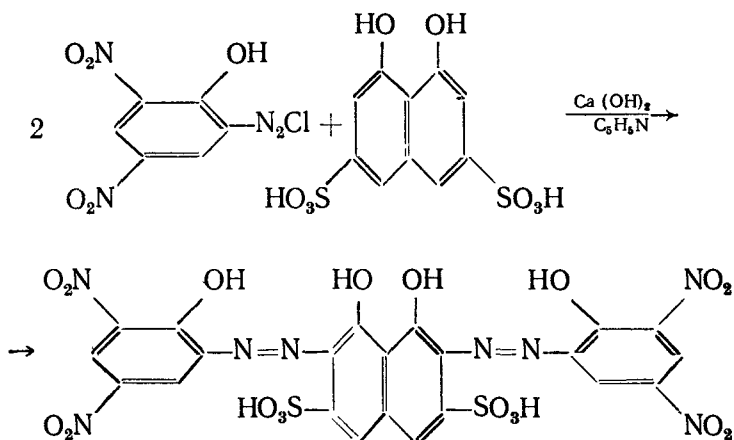
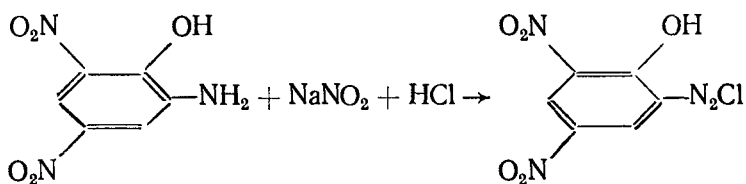
Продукт представляет собой порошок красно-коричневого цвета, хорошо растворим в воде.

ПИКРАМИН С [37]

2,7-Бис-(4,6-динитрофенолазо)-1,8-диоксинафталин-
3,6-дисульфокислота



Пикрамин С получают азосочетанием диазония пикраминовой кислоты с хромотроповой кислотой в присутствии солей кальция и пиридина:



Диазотирование. В 40 мл воды хорошо размешивают 12 г (0,06 моля) пикраминовой кислоты, прибавляют к суспензии 2,4 г NaOH и перемешивают. Фенолфталеиновая бумага должна показывать щелочную среду, при недостатке щелочи добавляют по каплям 20%-ный раствор NaOH. Смесь нагревают до 50°,

охлаждают в ледяной бане, вводят 8 мл H_2SO_4 1:1 и при перемешивании и охлаждении добавляют 12 мл 5 М раствора NaNO_2 . В ходе диазотирования индикаторная бумажка конго должна показывать кислую реакцию, а йодкрахмальная — небольшой избыток нитрита. После достижения устойчивого избытка нитрита перемешивание продолжают еще 30 мин. Осадок диазония быстро отфильтровывают на воронку Бюхнера, отжимают, промывают 3—4 раза порциями по 5 мл холодной водой, переносят на фильтровальную бумагу, измельчают в мокром состоянии и сушат вдали от источников тепла. Выход 14,5 г.

Азосочетание. Смешивают суспензию 8,4 г (0,15 моля) CaO в 50 мл воды и 35 мл пиридина, охлаждают в ледяной бане до 8—10°. К суспензии добавляют хорошо растертую смесь 11,6 г (0,045 моля) сухой соли диазония и 5,7 г (0,015 моля) мононатриевой соли хромотроповой кислоты, охлаждая реакционную массу в ледяной бане. Через 6—8 ч прибавляют по каплям 60 мл концентрированной HCl (пл. 1,17). Осадок отфильтровывают на воронку Бюхнера, отжимают и промывают 2—3 раза порциями по 5 мл холодной воды.

Очистка сырого продукта. Осадок размешивают в 200 мл воды и отфильтровывают от раствора примеси моноазопродукта. Осадок растворяют в 350—400 мл воды при нагревании на водяной бане с добавлением 3 мл 20%-ного раствора Na_2CO_3 . Охлаждают и выделяют пикрамин С, добавляя 40 г мелко растертого NaCl . На следующий день продукт отфильтровывают на воронку Бюхнера, отжимают и промывают 4—5 раз порциями по 5 мл воды. Выход 6 г (55%, считая на хромотроповую кислоту).

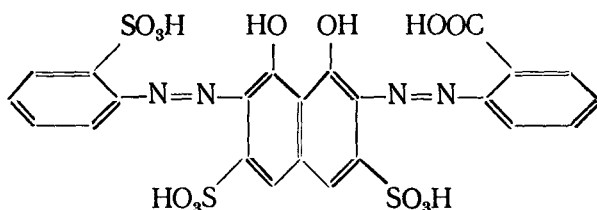
Контроль чистоты. Чистоту реагента устанавливают методами круговой бумажной хроматографии и электрофореза, как описано для арсеназо III (см. стр. 55).

Определение процентного содержания основного вещества. Для определения содержания основного вещества применяют метод спектрофотометрического титрования (см. стр. 59). 0,1 %-ный раствор пикрамина С титруют 0,0003 М раствором ZrOCl_2 . Кислотность конечного раствора должна быть 0,1 н. по HCl , оптическую плотность измеряют при 610 нм. Молярную концентрацию пикрамина С рассчитывают, учитывая, что молярное отношение $\text{Zr}:\text{R}$ в комплексе составляет 1:2.

Свойства. Пикрамин С — черный порошок, умеренно растворимый в воде, лучше — при добавлении Na_2CO_3 или NaOH . Водные растворы реагента окрашены в фиолетово-красный цвет, в концентрированной H_2SO_4 и щелочной среде раствор реагента имеет зеленую окраску. Пикрамин С не растворяется в спиртах, ацетоне, эфире, умеренно растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде. В сухом состоянии устойчив неограниченное время, водные и слабокислые растворы устойчивы свыше месяца; слабощелочные растворы следует хранить не более 2—3 недель.

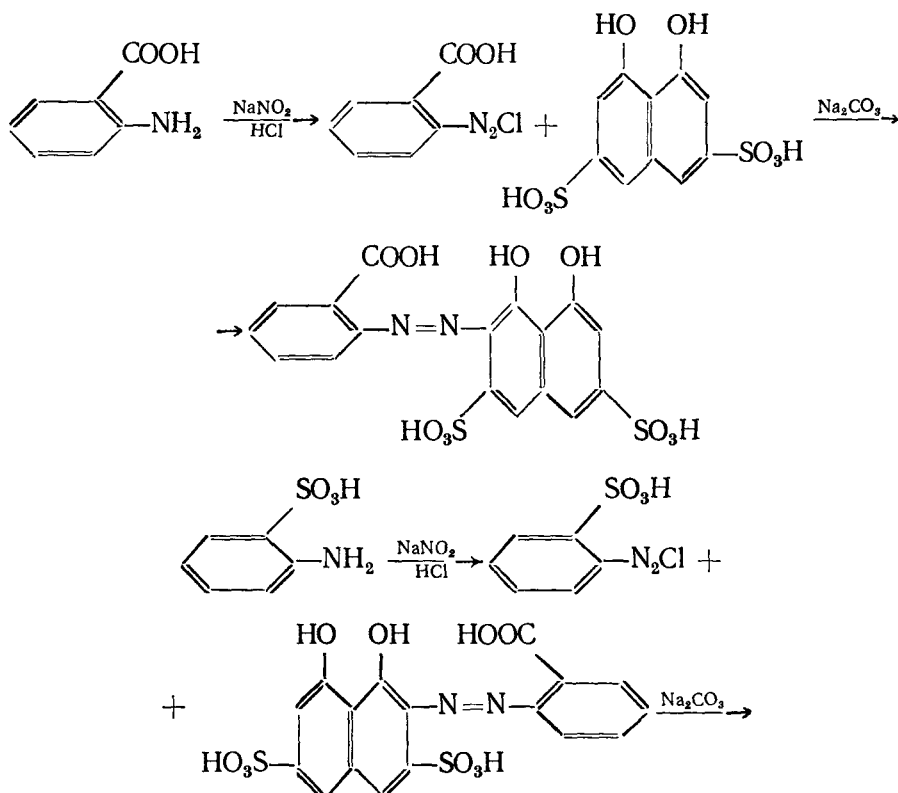
ОРТАНИЛОВЫЙ К [38]

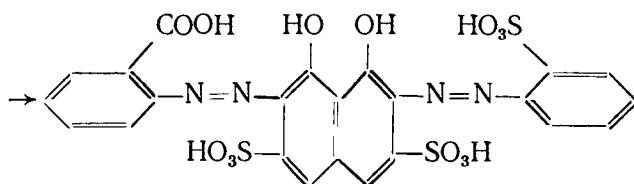
2-Карбоксибензол-<1-азо-2>-1,8-диоксинафталин-
3,6-дисульфокислота-<7-азо-1>-2-сульфобензол



Ортаниловый К получают в две стадии. На первой стадии синтеза получают моноазопроизводное — антраниловую-азо-хромотроповую кислоту азосочетанием диазония антраниловой кислоты с хромотроповой кислотой в среде Na_2CO_3 .

На второй стадии синтеза проводят азосочетание полученной антраниловой-азо-хромотроповой кислоты с диазнием ортаниловой кислоты в насыщенном растворе Na_2CO_3 :





Синтез моноазопроизводного. Диазотирование. В 50 мл воды растворяют при нагревании 10 г (0,073 моля, считая на 100%-ную) антраниловой кислоты, добавляют 13 мл концентрированной HCl и охлаждают в ледяной бане. При интенсивном перемешивании по каплям вводят 14,6 мл 5 М раствора нитрита натрия, следя за избытком последнего по йодкрахмальной бумаге.

Азосочетание. В 400 мл 11%-ного раствора Na_2CO_3 растворяют 40 г (0,11 моля, считая на 100%-ную) динатриевой соли хромотроповой кислоты. Раствор охлаждают в ледяной бане и медленно приливают раствор диазония антраниловой кислоты. Смесь оставляют при комнатной температуре на 1,5—2 ч, затем подкисляют 60—70 мл концентрированной HCl до полного выделения и через 1—2 ч осадок отфильтровывают. Хроматографией на бумаге контролируют чистоту продукта и при необходимости переосаждают его, растворяя в воде с добавлением небольшого количества Na_2CO_3 и выделяя подкислением раствора соляной кислотой. Реагент на фильтре промывают 20—30 мл воды, отжимают и сушат. Выход воздушно-сухого вещества составляет ~30 г.

Синтез бисазопроизводного. Диазотирование. В 100 мл воды взмучивают 10,4 г (0,06 моля, считая на 100%-ную) ортаниловой кислоты, нагревают и добавляют 14 мл концентрированной HCl. Смесь охлаждают в ледяной бане и по каплям при интенсивном перемешивании приливают 12 мл 5 М раствора нитрита натрия, следя за избытком его по йодкрахмальной бумаге.

Азосочетание. В 30 мл воды при добавлении 45 г Na_2CO_3 растворяют 20,5 г (0,04 моля) антраниловой-азо-хромотроповой кислоты. Смесь охлаждают в ледяной бане и при интенсивном перемешивании по каплям вводят раствор диазосоставляющей. Смесь оставляют при комнатной температуре на 30—60 мин. Осадок отфильтровывают через большую воронку, переносят в стакан, взмучивают в 50—80 мл воды, подкисляют ~50 мл концентрированной HCl и оставляют при комнатной температуре на 30—60 мин. Осадок отфильтровывают, отжимают, промывают 10—20 мл воды. Чистоту продукта контролируют хроматографически и при необходимости производят переосаждение. Выход воздушно-сухого реагента составляет 25 г.

Контроль чистоты. Чистоту препаратов реагента оценивают качественно по окраске растворов в концентрированных серной кислоте (зеленая) и щелочи (синяя). При добавлении к водному нейтральному раствору реагента избытка раствора соли

бария окраска изменяется из фиолетовой в сине-зеленую. Все окраски должны быть чистыми, без серых оттенков.

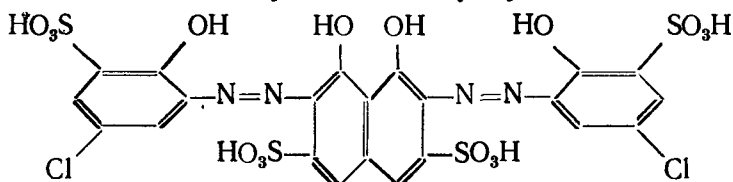
Анализ реагента методами хроматографии и электрофореза осуществляется по методике, описанной для арсеназо III.

Определение процентного содержания основного вещества. Процентное содержание основного вещества определяют по сере, а также спектрофотометрически. Спектрофотометрически титруют реагент в водной среде раствором соли бария при pH 4—6 или лантана при pH 3.

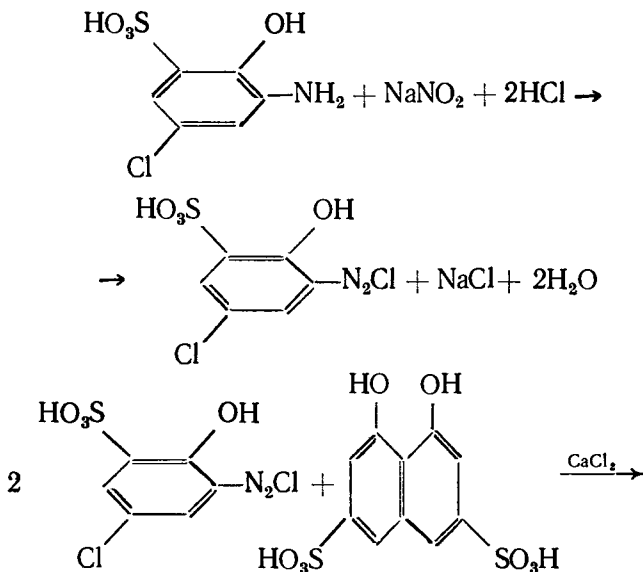
Свойства. Ортаниловый К представляет собой почти черный порошок, растворимый в воде, водно-ацетоновых и водно-спиртовых растворах. Раствор реагента в слабокислой и водной средах окрашен в фиолетовый цвет, в щелочной среде — в синий, а в концентрированных серной и соляной кислотах — в зеленый.

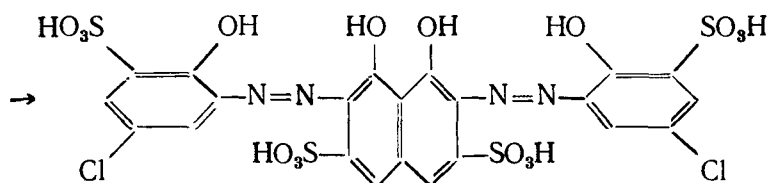
СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛ С [39]

2,7-Бис-(азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-
1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Сульфохлорфенол С получают азосочетанием диазотированного 2-амино-4-хлор-6-сульфофенола с хромотроповой кислотой в щелочной среде в присутствии солей кальция:





Диазотирование. 14 г 2-амино-4-хлор-6-сульфофенола (0,0564 моля, считая на 90%-ный препарат, т. е. 5%-ный молярный избыток по отношению к хромотроповой кислоте) тщательно растирают до получения однородной пасты с 20 мл концентрированной HCl и 150 мл H₂O.

2-Амино-4-хлор-6-сульфофенол должен быть предварительно переосажден из воды с добавлением соды и выделен кислотой после фильтрования раствора.

Полученную пасту охлаждают в ледяной бане и медленно, при хорошем размешивании, добавляют к ней через стеклянную трубочку, опущенную до дна сосуда, раствор 3,9 г NaNO₂ в 20 мл воды (0,0566 моля). К концу приливания раствора нитрита натрия процесс диазотирования замедляется. стакан вынимают из ледяной бани и, после добавления очередной порции раствора NaNO₂ и перемешивания, дают постоять 5—10 мин. Окончание диазотирования устанавливают по йодкрахмальной бумажке (должен быть постоянный избыток азотистой кислоты). По мере диазотирования вещество почти нацело переходит в раствор. По окончании диазотирования раствор фильтруют, небольшой осадок отбрасывают, а раствор используют для последующего азосочетания. Хранить раствор диазосоставляющей можно не более 2—3 ч, добавляя для охлаждения небольшие кусочки льда.

Азосочетание. В стакан со 150 мл нагретой почти до кипения воды постепенно вводят 20 г CaO при одновременном хорошем перемешивании. Необходимо соблюдать осторожность, поскольку происходит разогревание. Суспензию гидроокиси кальция в воде охлаждают до комнатной или более низкой температуры, используя ледяную баню. Затем 10 г динатриевой соли хромотроповой кислоты (0,0275 моля, считая на 100%-ную) растворяют при слабом нагревании в 50 мл воды и прибавляют $\sim 1/4$ — $1/3$ часть суспензии Ca(OH)₂. стакан помещают в ледяную баню и при хорошем перемешивании добавляют одновременно раствор диазония и суспензию Ca(OH)₂, следя за тем, чтобы среда была всегда щелочной. Для предотвращения нагревания реакционной массы в стакан добавляют кусочки размолотого льда. Раствор приобретает вначале фиолетово-красный, затем синий цвет. Оставляют стоять при комнатной температуре на 1—2 ч. Реакционную массу подкисляют, добавляя $1/4$ часть (по объему) концентрированной HCl, и тщательно размешивают (для растворения кальциевых солей). Раствор должен отстояться, для этого его следует оставить на ночь. На следующий день выпавший в осадок продукт отфильтро-

ывают. Осадок 2—3 раза переосаждают, растворяя в воде с добавлением соды и осаждая соляной кислотой. Осадок сушат на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 40°. Выход сульфохлорфенола С 29 г, считая на 75%-ную кислоту.

Оценка чистоты и анализ реагента осуществляется методом бумажной хроматографии и электрофореза, как описано для арсеназо III.

Определение процентного содержания сульфохлорфенола С. В мерную колбу емкостью 25 мл вводят 2 мл раствора соли циркония в 1 н. растворе HCl с содержанием 50 мкг/мл Zr, прибавляют 0,5 мл 0,01 %-ного раствора сульфохлорфенола С и доводят до метки 1 н. раствором соляной кислоты, тщательно перемешивают и снимают спектр поглощения (спектрофотометр СФД-2 или СФ-10, кювета 10 мм) относительно воды. Качество реагента удовлетворительно, если $\lambda_{\text{макс}}$ находится при 560 нм, $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса с цирконием при 610 нм и отношение

$$\frac{D_{\text{ZrR}}}{D_{\text{R}}} \geq 0,90,$$

где D_{ZrR} — оптическая плотность комплекса циркония с реагентом при 610 нм; D_{R} — оптическая плотность реагента при 560 нм.

Процентное содержание основного вещества, считая на тетра-натриевую соль четырехводную, вычисляют по формуле

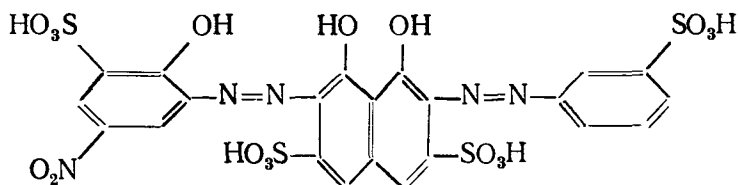
$$x = \frac{D_{\text{R}}}{0,8} \cdot 100\%,$$

где D_{R} — оптическая плотность раствора реагента при 560 нм.

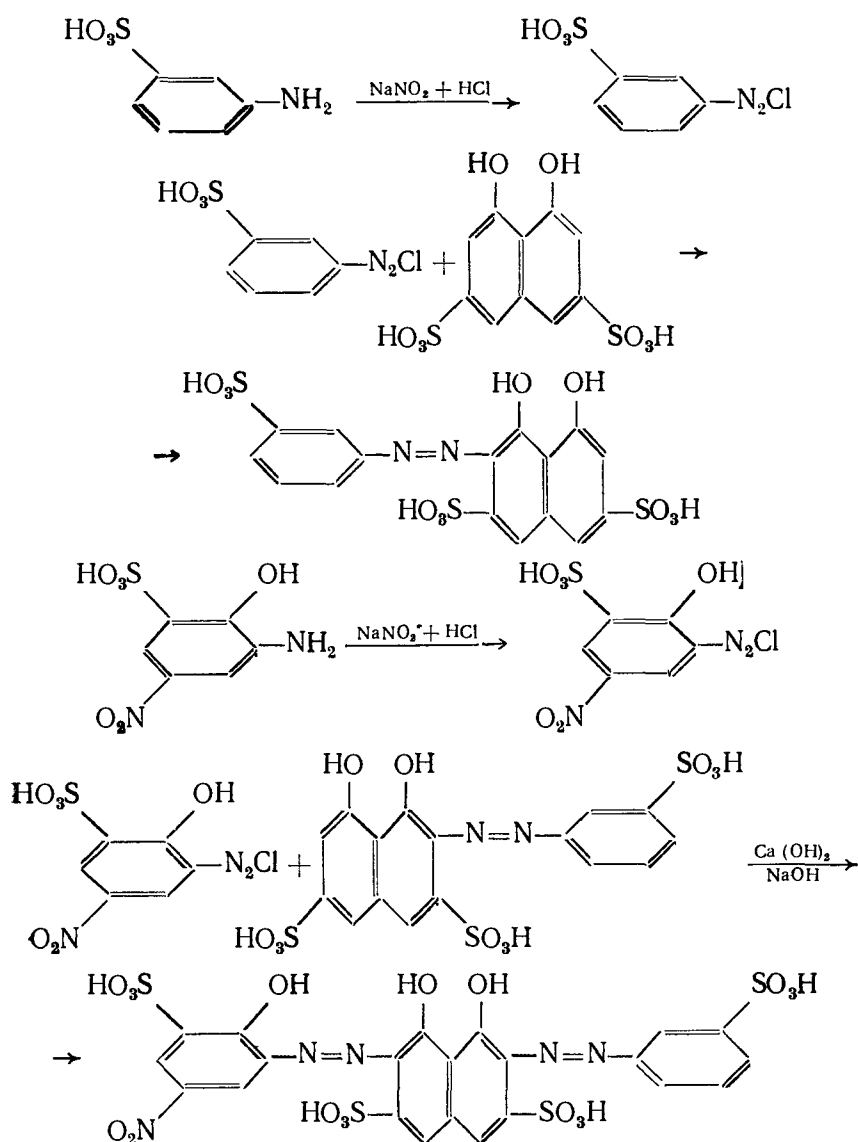
Свойства. Сульфохлорфенол С — кристаллический порошок черного цвета, ограниченно растворим в воде и органических растворителях, хорошо — в щелочных растворах. Водные растворы сульфохлорфенола С устойчивы продолжительное время. Окраска нейтральных растворов сульфохлорфенола С фиолетовая, щелочных — синяя, в концентрированной H_2SO_4 — зеленая.

СУЛЬФОНИТРОФЕНОЛ М [40]

2-(4-Нитро-6-сульфофенолазо)-7-(3-бензолазо)-
1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Сульфонитрофенол М получают по схеме:



Синтез моноазопроизводного. *Диазотирование.*
 В стакане емкостью 200 мл растворяют при слабом нагревании 13,8 г (0,08 моля) метаниловой кислоты в 100 мл воды, добавляя 4 г безводного Na_2CO_3 . Прибавляют 18 мл концентрированной HCl (пл. 1,17) и охлаждают до 5—8°. Выпавшую густую суспензию медленно диазотируют раствором 5,6 г NaNO_2 в 16 мл воды при

охлаждении в ледяной бане. В конце диазотирования суспензия частично растворяется.

Азосочетание. В стакане емкостью 400 мл в 100 мл воды с добавлением 10 г безводного Na_2CO_3 растворяют 29,9 г моноватриевой соли хромотроповой кислоты (0,08 моля). Раствор охлаждают до 8—10° и прибавляют суспензию диазония метаниловой кислоты. Смесь охлаждают в ледяной бане. Сочетание протекает быстро; оставляют на ночь. На следующий день отфильтровывают осадок на воронку Бюхнера, отжимают и промывают 3—4 раза по 10 мл холодной водой, сушат на воздухе. Выход 34 г (73%).

Синтез бисазосоединения. Диазотирование. В стакан емкостью 200 мл с 80 мл воды добавляют, 6—6,5 г безводного Na_2CO_3 при небольшом нагревании, растворяют 28,1 г (0,12 моля) сульфонитроаминофенола. Прибавляют 11 мл концентрированной HCl (пл. 1,17) и охлаждают выпавшую суспензию в ледяной бане до 8—10°. Диазотируют, добавляя раствор 8,4 г NaNO_2 в 24 мл воды, охлаждая реакционную массу в ледяной бане и добавляя кусочки льда внутрь стакана. Диазотирование протекает медленно, в конце реакции суспензия нацело растворяется.

Азосочетание. В стакане емкостью 1 л с 250 мл воды при слабом нагревании растворяют 34,2 г (0,06 моля) трехнатриевой соли моноазосоединения, прибавляют суспензию 16,8 г (0,3 моля) CaO в 100 мл воды и 4 г твердой NaOH . Смесь охлаждают в ледяной бане до 8—10° и вводят порциями в течение 20—30 мин раствор диазония, охлаждая реакционную смесь в ледяной бане. На следующий день раствор нагревают до 50—60° в водяной бане, отфильтровывают осадок непрореагировавшей CaO на воронку Бюхнера, промывают 100 мл горячей воды. Фильтрат и промывную воду переносят в стакан емкостью 2 л, смывают колбу для фильтрования 50 мл горячей воды и к объединенному раствору, не охлаждая, прибавляют медленно при перемешивании 250 мл концентрированной HCl в течение 1—1,5 ч. Через день осадок отфильтровывают на воронку Бюхнера, вначале декантируя раствор. Осадок отжимают и промывают холодной водой до тех пор, пока в фильтрате контроль методом круговой бумажной хроматографии, как описано на стр. 55, не покажет полного отсутствия моноазопроизводного. Сушат при температуре 40—50°, затем 6—8 ч в вакуумэксикаторе над концентрированной H_2SO_4 . Выход 31,7 г (68%, считая на моноазопроизводное хромотроповой кислоты).

Контроль чистоты. Чистоту реагента устанавливают методами круговой бумажной хроматографии и электрофореза, как описано для арсеназо III (см. стр. 55).

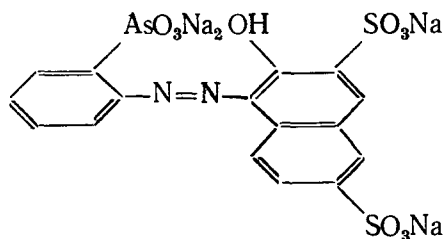
Определение процентного содержания основного вещества. Для определения содержания основного вещества применяют метод спектрофотометрического титрования, как описано для арсеназо III (см. стр. 59). 0,1%-ный раствор реагента титруют 0,0003 М раствором ZrOCl_2 . Кислотность в опреде-

ляемом растворе должна быть 0,1 н. по HCl. Оптическую плотность растворов измеряют при 620 нм. Молярную концентрацию реагента рассчитывают, учитывая, что молярное отношение Zr:R в комплексе составляет 1:1.

Свойства. Сульфонитрофенол М — темно-красный, почти черный порошок. Умеренно растворяется в воде, лучше — при добавлении Na_2CO_3 или NaOH. Водные растворы реагента окрашены в фиолетово-красный цвет, в концентрированной H_2SO_4 реагент растворяется с зеленой окраской, щелочные растворы имеют синезеленый цвет. Сульфонитрофенол М умеренно растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, не растворим в спирте, ацетоне, эфире. В сухом состоянии продукт устойчив неограниченно долго, водные и слабощелочные растворы реагента следует хранить не более месяца.

ТОРОН [41]

Тетранатриевая соль бензол-2-арсоновой кислоты-
(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты

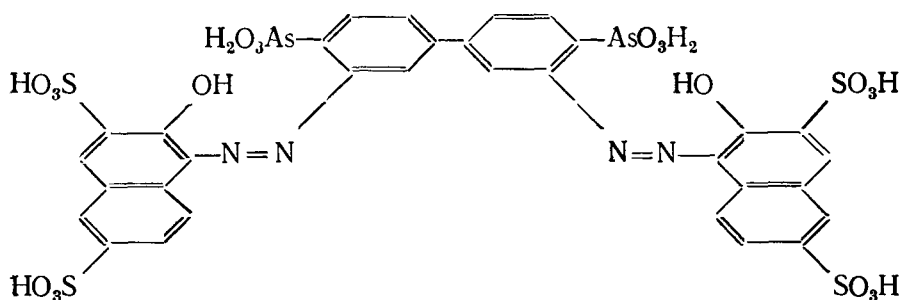


В 40 мл воды растворяют 2,17 г о-аминофениларсоновой кислоты (0,01 моля), прибавляют 3 мл соляной кислоты (пл. 1,12), охлаждают и диазотируют, прибавляя 5,0 мл 2 н. раствора нитрита натрия. Раствор диазотия фильтруют для удаления случайных примесей и быстро смешивают с профильтрованным раствором натриевой соли нафтолдисульфокислоты-2,3,6 (R-соль) и 4 г безводного карбоната натрия в 40 мл воды. Смесь мгновенно краснеет, и через несколько секунд выпадает осадок. Смесь оставляют стоять на 2—3 ч, затем медленно нагревают (осадок растворяется) и прибавляют 14 г чистого твердого хлорида натрия. По охлаждении масса загустевает. Полученное вещество отфильтровывают, отжимают и несколько раз промывают холодной водой, сушат на столе или в эксикаторе. Выход 6,5 г.

Очистку производят перекристаллизацией из воды. Продукт — ярко-красный кристаллический. Раствор в воде и в разбавленных кислотах оранжевого цвета, в щелочах оранжево-красный, в концентрированной серной кислоте розовый. В спирте вещество почти нерастворимо.

ТОРОН II [24]

Бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис[<-азо-1>-
2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота]



Торон II получают сочетанием бисдиазотированной 3,3'-диаминобифенил-4,4'-диарсоновой кислоты с R-солью.

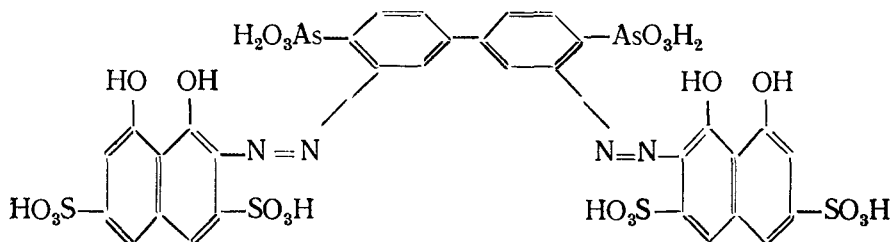
В 250—300 мл воды растворяют 18,5 г (0,0428 моля) 3,3'-диаминобифенил-4,4'-диарсоновой кислоты (ее получение см. на стр. 49), прибавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и добавляют раствор 7,1 г нитрита натрия в 20—30 мл воды.

Смесь 33 г R-соли (0,094 моля, в пересчете на 100%) и 140 г десятиводного карбоната натрия растворяют в 250 мл воды. Ее охлаждают и при перемешивании приливают раствор бисдиазосоединения, перемешивают 1 ч, затем подогревают до 50—60°, отфильтровывают случайные примеси, фильтрат нейтрализуют и прибавляют 100—200 мл концентрированной соляной кислоты.

Темно-оранжевый продукт отфильтровывают, отжимают, вновь растворяют в 200—300 мл воды и добавляют сухой хлорид натрия до полного выделения малорастворимой тетранатриевой соли торона II, высушивают на воздухе. Выход торона II ~44 г.

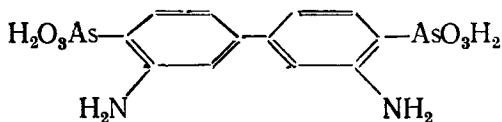
АРСЕНАЗО II [24]

Бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис[<-азо-2>-
1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]



Арсеназо II получают сочетанием бисдиазотированной 3,3'-диаминобифенил-4,4'-диарсоновой кислоты с хромотроповой кислотой.

Для получения необходимой для этого синтеза 3,3'-диаминобифенил-4,4'-диарсоновой кислоты.



бисдиазотируют 3,3'-динитробензидин в среде концентрированной серной кислоты нитрозилсерной кислотой. Затем при взаимодействии образовавшегося сравнительно нестойкого 3,3'-динитро-4,4'-бисдиазобифенила с мышьяковистой кислотой в среде бикарбоната натрия при 0° (реакция Барта) получают 3,3'-динитробифенил-4,4'-диарсоновую кислоту; последнюю восстанавливают в щелочной среде солями двухвалентного железа.

3,3'-Диаминобифенил-4,4'-диарсоновая кислота. Для приготовления раствора нитрозилсерной кислоты к 70 мл концентрированной серной кислоты, нагретой до 60—80°, при хорошем перемешивании очень медленно добавляют 18 г нитрита натрия (0,26 моля), охлаждают до комнатной температуры и по частям добавляют 30 г (0,11 моля) 3,3'-динитробензидина (его получение см. на стр. 186) в 60 мл концентрированной серной кислоты. Время от времени делают пробу на окончание бисдиазотирования. Для этого каплю раствора помещают в пробирку с 2—3 мл воды. Появление красноватого осадка указывает на неполное бисдиазотирование. Если раствор остается бесцветным или слегка желтоватым, то считают бисдиазотирование законченным. Полученный раствор темно-оранжевого цвета выливают на 1—2 кг льда и быстро отфильтровывают случайные примеси.

В 50—100 мл 40%-ного раствора едкого натра растворяют 50 г мышьяковистого ангидрида; раствор разбавляют до 1 л водой и добавляют 1 г кристаллического хлорида меди (II) в 100—200 мл воды (катализатор). К полученному раствору при хорошем перемешивании прибавляют одновременно раствор бисдиазосоединения и насыщенный раствор карбоната натрия. Реакционная смесь всегда должна показывать слабощелочную реакцию с бриллиантовой желтой бумажкой. В сосуд помещают раздробленный лед и по мере его таяния добавляют свежий. Расход десятиводного карбоната натрия составляет ~700 г. Раствор оставляют на несколько часов или на ночь.

Выпавший осадок отфильтровывают и отбрасывают, а фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до начала выпадения небольшого темно-коричневого осадка — побочно образующихся фенолов (pH 4,5—6,0). Осадок отфильтровывают и отбрасывают, а фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до полного выделения продукта (pH 1,5—2,0).

Выделившуюся светло-желтую 3,3'-динитробифенил-4,4'-диарсоновую кислоту отфильтровывают, переносят в колбу емкостью

2—3 л и растворяют в 20—30 мл 40%-ного раствора едкого натра и 100—200 мл воды. Добавляют насыщенный раствор хлорида железа (II) и 40%-ный раствор едкого натра с таким расчетом, чтобы среда была все время щелочной по фенолфталеину (внешний индикатор). Когда масса, бывшая вначале коричневой (гидрат окиси железа), перейдет в черную (смешанный гидрат окиси и закиси железа), считают восстановление законченным. Расход четырехводного хлорида железа (II) составляет 250 г, а 40%-ного раствора едкого натра ~600 мл.

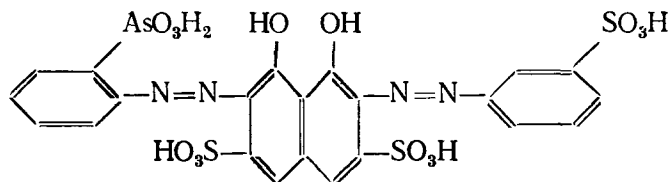
Осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в колбе с 100—200 мл концентрированной соляной кислоты. Осадок тщательно отжимают и 3—4 раза промывают небольшими порциями 1—2%-ного горячего раствора едкого натра. К фильтрату прибавляют едкий натр до полного выделения продукта (pH 1,5—3). Светло-буроватый осадок отфильтровывают, отжимают и промывают 5—10 мл воды, сушат на воздухе. Выход 3,3'-диаминобифенил-4,4'-диарсоновой кислоты 27 г.

Арсеназо II. В 60 мл воды растворяют 8,0 г (0,0185 моля) 3,3'-диаминобифенил-4,4'-диарсоновой кислоты, прибавляют 30 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и добавляют раствор 3,0 г нитрита натрия в 10 мл воды.

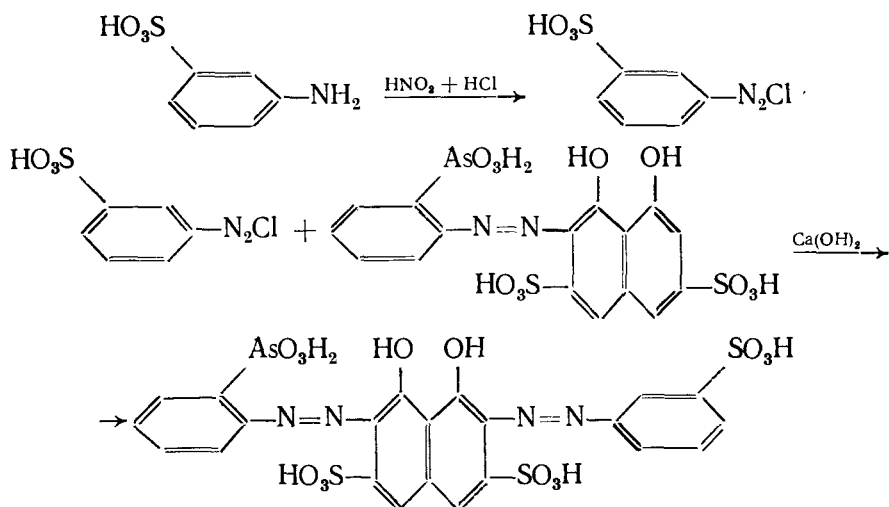
Смесь 15,0 г (0,041 моля) хромотроповой кислоты (в пересчете на 100%) и 90 г десятиводного карбоната натрия растворяют в 50—80 мл воды, охлаждают и при перемешивании приливают раствор бисдiazосоединения. Перемешивают 1 ч, затем подогревают до 60—80°, отфильтровывают случайные примеси, фильтрат нейтрализуют и прибавляют 40—70 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившийся темно-красный, почти черный, осадок отфильтровывают, отжимают и промывают 5—10 мл воды. Продукт перекристаллизовывают два раза из воды, выделяя его добавлением концентрированной соляной кислоты, промывают 5—10 мл воды и высушивают на воздухе. Выход арсеназо II ~19 г.

АРСЕНАЗО М [42]

2-Арсенобензол-<1-азо-2'->-1',8'-диоксинафталин-3',6'-дисульфокислота-<7'-азо-1'->-3''-сульфобензол



Арсеназо М получают азосочетанием арсеназо I с диазонием метаниловой кислоты в присутствии солей кальция (или лития) в качестве активаторов:



Диазотирование. В 10—20 мл воды растворяют 4,54 г (0,026 моля) метаниловой кислоты, добавляя 0,5 г NaHCO_3 . Прибавляют 3 мл концентрированной HCl , охлаждают в ледяной бане и диазотируют, вводя 5,24 мл (0,026 моля) 0,5 М раствора нитрита натрия.

Сочетание. В 20 мл воды растворяют 10 г арсеназо I, добавляя суспензию гидроокиси кальция в воде (5 г CaO осторожно добавляют к 10 мл горячей воды и затем охлаждают) *. Смесь охлаждают и при перемешивании добавляют раствор диазония метаниловой кислоты. Раствор приобретает вначале красный, затем фиолетовый и синий цвет. Через 1 ч или на следующий день смесь подкисляют 30 мл концентрированной HCl . Выпавший осадок отфильтровывают и 2—3 раза переосаждают, растворяя в воде с добавлением Na_2CO_3 и осаждая при подкислении HCl . Выход арсеназо М ~12 г.

Чистоту реагента контролируют методами бумажной хроматографии и электрофореза, как описано на стр. 55, 57.

В качестве примеси в полученном препарате присутствуют соли натрия, кальция (или лития), препарат содержит также кристаллизационную воду.

Определение процентного содержания. Потенциометрическое титрование. Титруют 100 мл 0,1%-ного раствора реагента 0,05 М раствором NaOH . Кривая титрования реагента имеет две точки эквивалентности при $\text{pH} \sim 6,3$ и $\sim 9,2$. Разница между скачками на дифференциальной кривой соответствует одному грамм-эквиваленту. Процентное содержание основного вещества находят по количеству щелочи, пошедшей на нейтрализацию между двумя скачками.

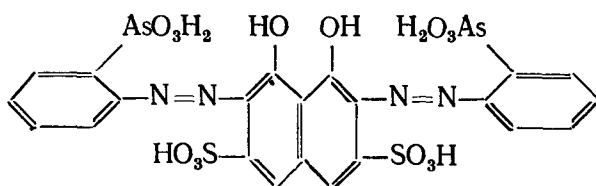
* Если в качестве активатора реакции взята соль лития (50 г LiCl), то в реакционную смесь при азосочетании добавляют NaOH до pH 11—13.

Спектрофотометрическое титрование солями металлов. Спектрофотометрические кривые титрования арсеназо М солями La^{3+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+} при pH 3,5 имеют один четкий перегиб, отвечающий соотношению реагента и металла 1:1.

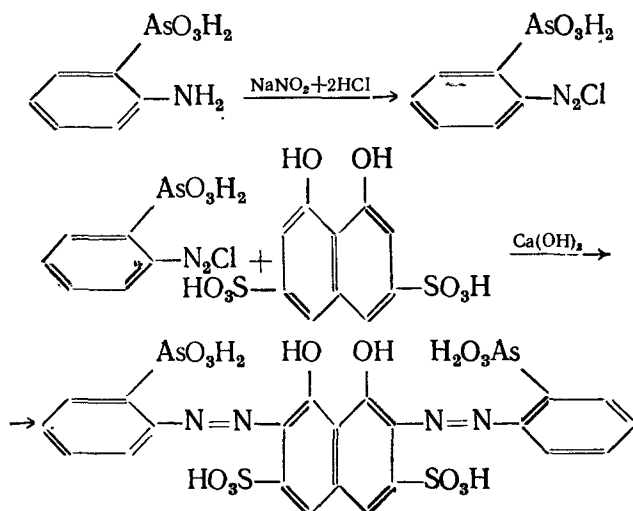
Титруют 0,5 мл 0,1%-ного раствора арсеназо М $1 \cdot 10^{-3}$ М растворами хлоридов металлов. Оптическую плотность растворов измеряют для La^{3+} при 640 нм, для UO_2^{2+} и Cu^{2+} при 600 нм. Общий объем раствора 25 мл. Длина кюветы 1 см.

АРСЕНАЗО III [43]

1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис-(-азо-1)-2-фениларсоновая кислота



Синтез арсеназо III заключается в азосочетании диазония *о*-аминофениларсоновой кислоты с хромотроповой кислотой в щелочной среде в присутствии солей Ca, Ba, Li. Здесь приводится метод синтеза в присутствии солей Ca:



Диазотирование *о*-аминофениларсоновой кислоты. В чугунно-эмалированный аппарат емкостью 5 л, снабженный механической мешалкой, рубашкой с рассолом, капельной воронкой с длинной трубкой, опущенной до дна аппарата, и термометром, загружают 360 г чистой *о*-аминофениларсоновой кислоты, не содержащей

л-изомера (0,0166 моля, считая на 100%-ную), 600 мл воды, 390 мл концентрированной HCl. Содержимое аппарата перемешивают и охлаждают до -2° .

В фарфоровом бачке емкостью 1 л готовят раствор 124 г (0,0180 моля) NaNO_2 в 280 мл воды.

К о-аминофениларсоновой кислоте при хорошем перемешивании медленно, тонкой струйкой вводят раствор нитрита натрия из капельной воронки по трубке, опущенной до дна за 30—50 мин. При этом следят за тем, чтобы температура диазораствора не превышала 5° . В противном случае выделяются окислы азота и происходит окисление продукта.

По окончании приливания раствора нитрита натрия контролируют кислотность реакционной смеси (по бумаге конго) и наличие свободной азотистой кислоты (по йодкрахмальной бумаге). При отсутствии свободной азотистой кислоты проверяют следующим образом: каплю реакционной смеси разбавляют в нескольких миллилитрах воды и при помощи йодкрахмальной бумажки убеждаются в наличии избытка азотистой кислоты. Избыток азотистой кислоты удаляют добавлением сульфаминовой кислоты.

Раствор диазония выдерживают 30 мин при размешивании и температуре $0-5^{\circ}$. При более продолжительном стоянии (но не более 2 ч) вводят кусочки льда для поддержания температуры $0-5^{\circ}$.

Азосочетание. Приготовление $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В фарфоровый бачок емкостью 2,5—3,0 л заливают 1,0—1,5 л горячей воды ($60-80^{\circ}$) и медленно небольшими порциями загружают 261 г окиси кальция. При этом массу хорошо перемешивают деревянной лопаточкой. Наблюдается экзотермический процесс (соблюдать осторожность — очки!). Полученную взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде (внешний вид — сметанообразная масса) охлаждают, помещая бачок в ванну со льдом.

Приготовление раствора хромотроповой кислоты и азосочетание. В чугунно-эмалированный аппарат емкостью 15 л с механической мешалкой и с рубашкой для рассола, снабженный склянкой с нижним тубусом и термометром, помещают 1,8 л воды и 200 г (0,553 моля, в пересчете на 100%-ную) динатриевой соли хромотроповой кислоты. Включают мешалку и добавляют $\sim 1/5$ часть взвеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Содержимое аппарата охлаждают до $0-2^{\circ}$.

При хорошем размешивании прибавляют порциями взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и приготовленный ранее раствор диазония о-аминофениларсоновой кислоты, следя за тем, чтобы среда была щелочной. Диазоний приливают с такой скоростью, чтобы температура массы не превышала 5° . Последнюю порцию взвеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вводят в реакционную массу раньше, чем будут прилиты последние 200—300 мл раствора диазония. Необходимо тщательное охлаждение и перемешивание. Азосочетание проводят в течение 1—1,5 ч при температуре 5° .

Раствор приобретает вначале красный, затем фиолетовый и синий цвет.

После введения всего раствора диазония прекращают охлаждение и реакционную массу выдерживают при размешивании 1—2 ч (или оставляют на ночь) при комнатной температуре.

Выделение. Реакционную массу разбавляют 7 л воды и добавляют медленно небольшими порциями и при хорошем перемешивании 2,8 л концентрированной HCl. Медленное прибавление HCl способствует получению хорошо отфильтровываемого осадка. Концентрированную HCl приливают в течение 2—3 ч. Необходимо хорошее перемешивание.

При подкислении реакционной массы соли кальция переходят в раствор, а арсеназо III в виде смеси свободной кислоты, натриевой и кальциевой соли выпадает в осадок. Выдерживают 1 ч или оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают (нутч-фильтр или лучше центрифуга), возвращая первые порции фильтрата, если осадок проходит через фильтр. Слегка отжимают и промывают на нутч-фильтре 2 л разбавленной 1:10 соляной кислоты. Осадок тщательно отжимают, фильтрат отбрасывают.

Очистка. В чугунно-эмалированный аппарат емкостью 15 л, снабженный мешалкой, заливают 11 л горячей воды (температура 40—50°), включают мешалку и переносят осадок арсеназо III с фильтра.

Затем медленно небольшими порциями присыпают 300 г безводного карбоната натрия во избежание вспенивания, перемешивают до полного растворения осадка (проба на вытек по фильтровальной бумажке). Щелочной раствор оставлять на ночь нельзя. Затем при работающей мешалке в раствор арсеназо III медленно приливают 1 л концентрированной HCl (нужно соблюдать осторожность, возможно вспенивание) в течение 1,5—2 ч (проба на вытек).

При переосаждении в основном удаляются побочные продукты реакции, более растворимые, чем арсеназо III (арсеназо I, продукты разложения диазония *o*-аминофениларсоновой кислоты, а также соли кальция).

Осадок арсеназо III отфильтровывают, промывают 2 л воды и хорошо отжимают. Фильтрат отбрасывают.

Повторная очистка. В чугунно-эмалированный аппарат емкостью 15 л, снабженный мешалкой, заливают 10 л горячей воды с температурой 40—50°, включают мешалку, переносят с фильтра осадок арсеназо III и затем медленно, порциями во избежание вспенивания прибавляют 270 г безводного карбоната натрия, перемешивают до полного растворения осадка и затем медленно приливают 980 мл концентрированной HCl. Осадок отфильтровывают, промывают 1 л дистиллированной воды и хорошо отжимают.

Обычно достаточно двух очисток, но при необходимости получить более чистый продукт переосаждение повторяют еще раз.

Осадок сушат на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 40° (при температуре выше 40° происходит разложение арсеназо III).

Анализ препаратов арсеназо III. При синтезе арсеназо III и других 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты получают сложную смесь азосоединений. Обычными побочными продуктами являются: моноазосоединения, азокрасители, получающиеся в процессе синтеза из примесей в исходных веществах, изомерные соединения, продукты разложения диазосоединений и др. Поэтому особое внимание обращают на очистку реагента, установление его индивидуальности, идентификацию и определение процентного содержания основного вещества.

Чистоту арсеназо III контролируют методом бумажной хроматографии в вариантах круговой восходящей и нисходящей и электрофорезом на бумаге; дополнительные методы — сравнение спектров поглощения в слабокислых, щелочных и сернокислых растворах и цветные реакции с элементами.

Установление индивидуальности и идентификация арсеназо III. Метод круговой хроматографии. Это наиболее быстрый метод установления индивидуальности арсеназо III, контроля степени его очистки, количества окрашенных компонентов в смеси и приблизительного соотношения между ними. Испытание занимает 5—10 мин. В беззольном фильтре вырезают трапецию. Меньшую сторону трапеции, приходящуюся на центр фильтра, не обрезают. Около меньшей стороны трапеции на фильтр наносят каплю 0,5%-ного раствора арсеназо III. Фильтр помещают на чашку Петри несколько меньшего диаметра, чем фильтр, в которую наливают немного 20%-ного раствора CaCl_2 в 1 н. растворе HCl . Отогнутый конец трапеции должен касаться раствора. Арсеназо III дает в этих условиях окрашенный синий кальциевый комплекс. На хроматограмме образуются различно окрашенные зоны: первая (ближе к краю фильтра) — желтая — избыток непрореагировавшего диазония, вторая — красная — моноазосоединение арсеназо I, третья — синяя — арсеназо III, четвертая (в центре фильтра) — коричневая — продукт разложения диазония и азосоединений. Для чистого препарата вторая и четвертая зоны должны почти полностью отсутствовать (примесей не более 1—2%), первая зона должна быть незначительной (примесей до 10%), третья — синяя зона должна быть основной.

Метод нисходящей и восходящей хроматографии. На полоску хроматографической бумаги марки «средняя» Ленинградской фабрики им. В. Володарского или английской медленной бумаги № 542 наносят 0,01 мл исследуемого 0,5%-ного раствора арсеназо III, подсушивают на воздухе и помещают в хроматографическую камеру. В случае нисходящей хроматографии полоску предварительно с двух сторон утяжеляют стеклянными палочками. Конец, на который нанесен раствор арсеназо III, опускают в лодочку с метилэтилкетон, содержащим 5%

концентрированной соляной кислоты. Лодочку помещают в камеру и укрепляют на стеклянной подставке.

В случае восходящей хроматографии конец полоски, на который нанесен исследуемый раствор арсеназо III, опускают в такую же подвижную фазу, а другой конец закрепляют на крышке камеры. В обоих случаях атмосферу камеры предварительно насыщают растворителем в течение суток. Разделение проводят 3—10 ч при постоянной температуре при условиях, обеспечивающих герметичность камеры.

По окончании разделения полоску вынимают и находят значение R_f . Продукт идентифицируют по величине R_f , сравнивая с величиной R_f эталонного образца арсеназо III.

Методом восходящей хроматографии разделяют арсеназо III в среде 0,1 н. раствора HCl. Для этого на короткие клинообразные полосы из хроматографической бумаги марки FN 14/k наносят 0,005—0,01 мл 1 %-ного водного раствора арсеназо III и проводят разделение в течение 2 ч.

Электрофоретический анализ на бумаге. Для анализа препаратов арсеназо III методом электрофореза синтезируют эталонный образец арсеназо III и «свидетели» — возможные примеси: моно- и бисазосоединения. Эталонный образец и «свидетели» очищают до такого состояния, чтобы на электрофореграмме наблюдалась одна зона или в зоне содержалось не менее 90% основного вещества.

Приборы. Используют прибор для электрофореза, предназначенный для анализа белков крови (Институт им. А. А. Богомольца АН УССР, г. Киев), или прибор для электрофореза со специальными камерами, сконструированными на химическом заводе им. П. А. Войкова, с источником питания УИП-1. Также могут быть использованы аппараты для горизонтального и вертикального электрофореза, предназначенные для фракционирования протеинов, исследований по органической химии, биологических и фармакологических исследований, типа ОЕ-201 (фирма Labor, Будапешт).

Реагенты:

1. Раствор эталонного образца арсеназо III, 0,5 %-ный, водный.
2. Растворы «свидетелей» 0,1; 0,25; 0,5 %-ные, водные.
3. Раствор анализируемого образца арсеназо III, 0,5 %-ный, водный (в случае малой растворимости реагента раствор нагревают на водяной бане или добавляют 1 %-ный раствор NaOH до полного растворения).
4. Растворы электролитов: раствор с pH 1,5, содержащий 0,05% щавелевой кислоты и 30% ледяной уксусной кислоты; раствор с pH 1,7, содержащий 0,05% щавелевой кислоты, 5% муравьиной кислоты и 25% ледяной уксусной кислоты; раствор с pH 2, содержащий 0,1 М раствор монохлоруксусной кислоты; раствор с pH 5,9, содержащий 0,5% щавелевой кислоты и 2,8% пиридина.

Анализ проводят на хроматографической бумаге марки «средняя» ленинградской фабрики им. В. Володарского.

Подготовка камер и хроматографической бумаги. В электродные камеры прибора наливают по 250 мл одного из буферных растворов. Внешние и внутренние части камер соединяют между собой мостиками из одного слоя фильтровальной бумаги и после этого в камеры погружают электроды.

На полосках хроматографической бумаги, не имеющей складок, заломов и загрязнений, длиной 48 см, шириной 18 см, отмечают простым карандашом стартовую линию, отмечая таким образом место нанесения исследуемого раствора. Полоски бумаги смачивают в буферном растворе того же состава, в котором предполагают проводить электрофорез. Далее полоски бумаги слегка отжимают между листами фильтровальной бумаги и помещают на пластинки с шипами, находящимися на дне мостика камеры, таким образом, чтобы погруженные в буферный раствор участки были равны. Закрывают мостик крышкой так, чтобы резиновый ободок плотно прилегал по периметру камеры. Через правую прорезь в крышке микрокапилляром наносят по 0,005—0,02 мл раствора анализируемого арсеназо III, эталонного раствора и растворов свидетелей в виде полос или пятен. Места нанесения растворов на отдельных лентах располагают по одной линии.

Проведение электрофореза и обработка электрофореграмм. Для создания герметичности в мостике, в прорезь в крышке вкладывают резиновую прокладку. Далее включают ток и проводят электрофорез в течение 15 мин — 6 ч током 1—16 ма при напряжении 400 в.

После окончания процесса выключают прибор и электрофореграммы извлекают из камер. Концы ленты, которые были погружены в буферный раствор, обрезают и удаляют избыток влаги фильтровальной бумагой и далее подсушивают. Чистоту арсеназо III оценивают непосредственно на электрофореграмме по числу окрашенных зон при сравнении с эталонным образцом и «свидетелями». Препарат идентифицируют по величине электрофоретической подвижности при сравнении с эталонным образцом арсеназо III или с литературными данными для соответствующих условий.

В некоторых случаях электрофореграмму разрезают на отдельные зоны, вещество извлекают из полосы водой или разбавленной соляной кислотой и снимают спектры поглощения реагента и его комплекса.

При разделении арсеназо III на приборе со специально сконструированными камерами растворы арсеназо III, «свидетелей» и эталонного образца наносят на сухую хроматографическую бумагу длиной 40 см и шириной 25—40 см на расстоянии 10 см от катодного конца бумаги. Далее бумагу смачивают буферным раствором того же состава, в котором проводят электрофорез, и помещают на стеклянные палочки, находящиеся в камере. Камеру

заполняют буферным раствором, закрывают крышкой и проводят разделение при указанных выше условиях в течение 6—12 ч.

Электрофоретический метод контроля качества арсеназо III и его аналогов четко разделяет примеси моноазосоединений и бисазосоединений, а также изомеров, вследствие различной их подвижности, и позволяет сравнивать чистоту различных образцов реагента.

Цветные реакции и другие методы. О количестве образующегося арсеназо III в процессе азосочетания судят по характерным реакциям с элементами или по изменению окраски раствора в щелочных или сернокислых растворах. Если анализируемый препарат арсеназо III содержит мало примесей, то раствор имеет синюю окраску при малых концентрациях КОН и H_2SO_4 . Большой избыток диазосоставляющих и продуктов их разложения, растворы которых имеют обычно желтый или оранжевый цвет, вместе с синей окраской арсеназо III дает в водных или слабокислых растворах тусклые зеленые оттенки.

Менее эффективный метод контроля чистоты арсеназо III заключается в повторном переосаждении до совпадения спектров поглощения. Такой контроль чистоты не надежен, поскольку сильноокрашенные компоненты смеси могут иметь близкие спектры поглощения.

Анализ смеси арсеназо III и арсеназо I. По светопоглощению растворов в концентрированной серной кислоте можно количественно определить содержание арсеназо III в его препаратах в присутствии арсеназо I.

В растворах серной кислоты с концентрацией 78% и выше арсеназо III находится в хинонгидразонной форме, обладающей глубокой зеленой окраской (максимум поглощения при 670—675 нм); арсеназо I имеет фиолетовую окраску (максимум светопоглощения при 580 нм) и при 675 нм практически не поглощает свет. Таким образом находят концентрацию арсеназо III по оптической плотности растворов в концентрированной H_2SO_4 при 675 нм.

Для определения концентрации арсеназо III необходимо знать молярный коэффициент погашения арсеназо III в этих условиях, который равен 52 800.

Методика определения концентрации арсеназо III состоит в следующем. Растворяют 25—100 мг препарата в 25—30 мл воды в мерной колбе емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Переносят 0,5—5 мл полученного раствора в другую мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют концентрированную H_2SO_4 до метки и измеряют оптическую плотность полученного раствора при 675 нм в кювете при $l=10$ мм относительно воды. Вычисляют содержание арсеназо III (считая молекулярный вес свободной кислоты, равный 776,3) в анализируемом препарате.

Для оценки полноты отделения арсеназо III от арсеназо I можно воспользоваться тем же раствором, измерив его оптическую

плотность в той же кювете при 560 нм, где поглощение растворов арсеназо I в H_2SO_4 максимально. Вычитая из этого значения оптической плотности ту часть, которая вызвана поглощением арсеназо III при этой длине волны и составляет $D_{675}=0,318$, получают разницу, отвечающую содержанию примеси арсеназо I. По этой разнице и, принимая молярный коэффициент погашения арсеназо I при 560 нм равным 28930, вычисляют содержание арсеназо I в анализируемом препарате.

Для определения концентрации арсеназо III в водных растворах 0,1—5 мл анализируемого раствора в мерной колбе емкостью 50 мл разбавляют серной кислотой до метки и далее поступают, как описано выше.

Количественное содержание в препаратах арсеназо III примеси арсеназо I определяют по цветной реакции с ионами тория в кислой среде, где арсеназо I не образует комплекса с торием. Соответствующие спектры поглощения резко различаются, и, построив калибровочный график при $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса Th-арсеназо III, находят содержание каждого из компонентов в смеси. Для этого в выбранных условиях при избытке соли тория при $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса измеряют оптическую плотность раствора. Для построения калибровочного графика готовят серию растворов с переменной известной концентрацией двух реагентов.

Определение содержания арсеназо III в его препаратах. После очистки арсеназо III (установления индивидуальности и идентификации) в препарате могут присутствовать только соли щелочных (иногда щелочноземельных) элементов и кристаллизационная вода.

Спектрофотометрическое титрование арсеназо III раствором соли тория. Около 0,03 г препарата взвешивают с точностью 0,0002 г, растворяют в 0,1 н. растворе HCl в мерной колбе емкостью 1000 мл и тщательно перемешивают (раствор А). Затем в мерные колбы емкостью 25 мл отбирают по 10 мл раствора А и в каждую добавляют $4,125 \cdot 10^{-5}$ М раствор $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в 0,1 н. растворе HCl в количестве: 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0; 3,2; 3,4; 3,6; 3,8; 4,0; 4,2; 4,4 мл. Объем доводят до метки 0,1 н. раствором HCl (растворы Б). Растворы Б перемешивают и измеряют оптическую плотность в точке максимума при 660 нм. Строят график зависимости оптической плотности от объема титранта и находят точку эквивалентности. Содержание арсеназо III в пересчете на двунатриевую соль рассчитывают по формуле

$$x = \frac{6,765 \cdot 10^{-5} \cdot V_{\text{титр}} \cdot 1000}{a \cdot 10} \cdot 100,$$

где $6,765 \cdot 10^{-5}$ — количество арсеназо III, соответствующее 1 мл $4,125 \cdot 10^{-5}$ М раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, г; $V_{\text{титр}}$ — объем $4,125 \cdot 10^{-5}$ М раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, пошедшего на титрование, мл; a — навеска препарата, г.

Для контроля определяют процентное содержание арсеназо III методом потенциометрического титрования. Соблюдая обычные для потенциометрического метода предосторожности, титруют реагент раствором щелочи.

Другие методы. Анализ значительно упрощается, если имеется надежно очищенный эталон арсеназо III. В этом случае достаточно сравнить оптические плотности при $\lambda_{\text{макс}}$ спектров поглощения исследуемого препарата арсеназо III с эталоном в фиксированных условиях (свободных реагентов или комплексов с каким-либо элементом). Элементный анализ может дать удовлетворительные результаты только при одновременном определении кристаллизационной воды. Более надежны методы определения As, P, S, Hal, N_{общ}, азота азо-группы.

Титриметрически определяют серу в препаратах арсеназо III в присутствии индикатора ортанилового К. Навеску арсеназо III разлагают по методу Шенигера, и полученную серную кислоту титруют раствором хлорида бария. Для этого в колбу емкостью 300—500 мл из жаростойкого стекла с притертой пробкой вводят 10 мл 6%-ного раствора H₂O₂ и пропускают кислород 3—5 мин. Навеску анализируемого образца 1—5 мг с содержанием 1—10% S, завернутую в беззольную фильтровальную бумагу, помещают в платиновую корзиночку, подвешенную к пробке. Бумагу поджигают и вносят в колбу. Пробку плотно прикрывают и придерживают рукой до полного сжигания образца. Через 30—40 мин пробку, крючок и стенки колбы обмывают небольшим количеством воды, пробку вынимают, а содержимое колбы кипятят 3—5 мин для разложения H₂O₂ и охлаждают. К полученному раствору прибавляют 5—10 капель 0,2%-ного раствора ортанилового К, устанавливают pH 3—5, разбавляют вдвое этиловым спиртом или ацетоном и титруют из микробюретки или пипетки со шприцем 0,01 М раствором хлорида бария до перехода окраски из фиолетово-красной в сине-зеленую. В случае высокого содержания серы в навеске тон окраски несколько изменяется. Сравнивают с двумя растворами «свидетелями»: раствором одного металлоиндикатора в тех же условиях и раствором металлоиндикатора с двумя каплями раствора хлорида бария. Таким же образом проводят холостое определение.

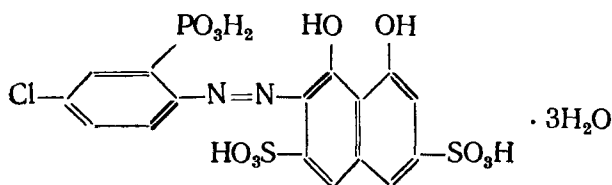
Для контроля арсеназо III и других 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты весьма желательно применять по крайней мере два метода. Наиболее надежные результаты получаются при применении методов спектрофотометрического и потенциометрического титрования.

Свойства. Арсеназо III представляет собой темно-красный, почти черный порошок, умеренно растворимый в воде или кислотах, хорошо растворимый в подщелоченной бикарбонатом натрия или содой воде и не растворяющийся в насыщенных растворах NaCl, ацетоне, спирте, эфире. Как в сухом виде, так и в виде нейтральных растворов реагент вполне устойчив и хранится без изменения

свойств неограниченно долгое время. Окислители и сильные восстановители разрушают реагент. Окраска нейтральных растворов — фиолетовая, щелочных — синяя, в концентрированной H_2SO_4 — зеленая.

ХЛОРФОСФОНАЗО I [44]

2-(4-Хлор-2-фосфонбензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Хлорфосфоназо I получают сочетанием диазотированной 5-хлор-2-аминобензолфосфоновой кислоты с хромотроповой кислотой в молярном отношении 1:1.

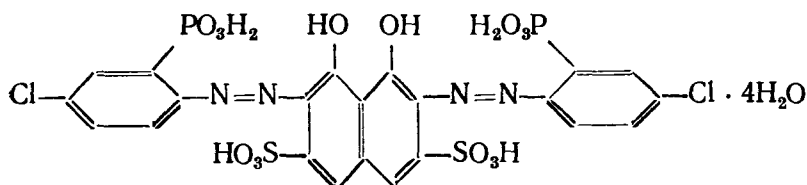
К 2,07 г (0,01 моля) 5-хлор-2-аминобензолфосфоновой кислоты прибавляют 30 мл воды, 2 мл концентрированной соляной кислоты и при температуре 0—7° по каплям прибавляют раствор 0,85 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученный раствор 5-хлор-2-диазобензолфосфоновой кислоты прибавляют к 5 мл (0,01 моля) хромотроповой кислоты, растворенной в 75 мл 10%-ного раствора ацетата натрия. После перемешивания в течение 10—15 мин реакционную смесь подкисляют соляной кислотой (пл. 1,18) до кислой реакции по конго. Выделившееся вещество отфильтровывают, снова растворяют при нагревании в 50 мл воды и после охлаждения раствора добавляют 25 мл соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают 5%-ным раствором соляной кислоты и высушивают при 90—100°. Выход 2,6 г.

Хлорфосфоназо I содержит три молекулы кристаллизационной воды, которая удаляется при температуре 160°.

Хлорфосфоназо I хорошо растворим в воде, нейтральные и кислые растворы имеют красную окраску, щелочные — фиолетовую. Реагент применяется для фотометрического определения урана.

ХЛОРФОСФОНАЗО III [45]

2,7-Бис-(4-хлор-2-фосфонбензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



Хлорфосфозазо III получают диазотированием 2-амино-5-хлорбензолфосфоновой кислоты и сочетанием полученной диазосоли с хромотроповой кислотой в молярном отношении 2:1.

Получение 2-амино-5-хлорбензолфосфоновой кислоты. В 800 мл борфтористоводородной кислоты (пл. 1,24) растворяют при нагревании (50°) 80 г о-нитроанилина. Раствор охлаждают до 3° и при интенсивном перемешивании диазотируют, добавляя 40 г нитрита натрия при температуре от 3 до 8°. По мере добавления нитрита натрия начинает выпадать светло-желтый кристаллический осадок. После добавления всего нитрита натрия смесь выдерживают 30 мин при —1°. Полученный осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой (~50 мл), диэтиловым эфиром (~50 мл) и сушат на воздухе до постоянного веса. Получают 118,5 г борфторида диазония о-нитроанилина.

К смеси 635 мл абсолютного этилацетата, 155 мл (1,75 моля) треххлористого фосфора и 25 г однохлористой меди при 30° добавляют порциями смесь 118,5 г (0,5 моля) борфторида диазония о-нитроанилина с 25 г однохлористой меди. При этом температура поднимается и при 50° начинается выделение азота. После внесения всего борфторида температуру реакционной массы постепенно по мере прекращения выделения азота повышают до 65° и выдерживают при этой температуре 3 ч. На следующий день к реакционной массе при 15—35° добавляют 10 мл воды и вновь нагревают 1 ч при 50—60°. Затем, поддерживая температуру в пределах 45—60°, добавляют 590 мл воды, прибавляют карбонат натрия до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до 45° и после охлаждения отфильтровывают выпавший осадок медного соединения. Из водного слоя фильтрата выделяют дополнительное количество медного соединения путем добавления этилацетата. Осадки объединяют, промывают водой и сушат при 100°. Получают 32 г вещества зеленоватого цвета. Его растворяют в разбавленной соляной кислоте 1:2, осаждают медь сероводородом, отфильтровывают сульфид меди. К фильтрату добавляют уголь, после чего упаривают с углем до половинного объема, отфильтровывают уголь, к фильтрату добавляют карбонат натрия до pH 3. При этом выпадает белый аморфный осадок. Его отфильтровывают, промывают ледяной водой (~75 мл) и сушат при 120°. Получают 11 г (10%) белого аморфного вещества.

2-Амино-5-хлорбензолфосфоновая кислота растворяется в воде и этаноле, кристаллизуется из разбавленной соляной кислоты и подкисленного этанола в виде хорошо образованных мелких игл.

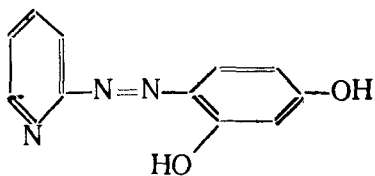
Получение хлорфосфозазо III. К 4,55 г (0,022 моля) 2-амино-5-хлорбензолфосфоновой кислоты прибавляют 60 мл воды, 4 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают снаружи льдом до 0—7° и при перемешивании по каплям прибавляют 1,7 г нитрита натрия, растворенного в 10 мл воды. Полученный раствор 2-диазо-5-хлорбензолфосфоновой кислоты приливают к раствору 4,5 г (0,01 моля) хромотроповой кислоты в 50 мл 10%-ного раство-

ра едкого натра. рН смеси доводят до 9 и размешивают в течение 2 ч, периодически прибавляя раствор едкого натра до рН 8—9. Затем добавляют концентрированную соляную кислоту до сильно-кислой реакции по конго. Выделившийся продукт отфильтровывают, дважды промывают 25%-ным раствором соляной кислоты и растворяют в 100 мл 2%-ного раствора едкого натра. Полученный раствор подкисляют, добавляя концентрированную соляную кислоту до сильнокислой реакции по конго. Выделившийся продукт отфильтровывают, промывают два раза соляной кислотой и высушивают при 80°.

Хлорфосфоназо III кристаллизуется с 4 молекулами воды (она удаляется при высушивании нагреванием до 160°).

Хлорфосфоназо III представляет собой кристаллический порошок интенсивного темно-красного, почти черного цвета. Он хорошо растворим в воде, не растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и диэтиловом эфире, плохо растворяется в ацетоне и несколько лучше в этаноле.

4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИН [46]



4-(2-Пиридилазо)-резорцин получают сочетанием 2-диазопиридина и резорцина в среде абсолютного этанола.

Получение натриевой соли 2-диазопиридина. В 150 мл абсолютного этанола растворяют 4,8 г (0,21 моля) металлического натрия. К полученному раствору прибавляют 20 г (0,21 моля) 2-аминопиридина и 24 г (0,21 моля) свежеполученного амилнитрита (см. ниже). Смесь кипятят 5 ч в колбе с обратным холодильником на водяной бане; при этом она через некоторое время темнеет. По охлаждении к реакционной смеси прибавляют пятикратное количество (по объему) диэтилового эфира. Выделившийся осадок отфильтровывают с отсасыванием и промывают 3—4 раза сухим эфиром. При стоянии фильтрата в закрытом сосуде выделяется еще немного вещества. Всего получается ~20 г продукта, представляющего собой натриевую соль 2-диазопиридина. Это соединение хорошо растворимо в воде.

Получение амилнитрита. Необходимый для синтеза амилнитрит получают следующим образом. Смесь 30,8 мл (0,22 моля) изоамилового спирта, 25,9 г нитрита натрия и 50 мл воды охлаждают в ванне со льдом и поваренной солью. Затем прибавляют 30,8 мл концентрированной соляной кислоты по каплям из капельной воронки. Температура не должна повышаться до 5°.

Реакционную смесь переносят в делительную воронку, несколько раз промывают раствором карбоната натрия и затем водой до нейтральной реакции по конго. Полученный амилнитрит сушат 24 ч безводным хлоридом кальция.

Очищать амилнитрит перегонкой не обязательно. Если нужно, то его перегоняют в вакууме под давлением 50—60 мм рт. ст. при сильном охлаждении приемника (температура кипения 30°).

Сочетание 2-диазопиридина и резорцина. К 3,3 г (0,03 моля) резорцина, растворенного в 150 мл абсолютного этанола, прибавляют 4,5 г (0,03 моля) натриевой соли 2-диазопиридина. При взбалтывании она постепенно переходит в раствор. Смесь оставляют на ночь, при этом из раствора постепенно выделяется объемистый осадок 4-(2-пиридилазо)-резорцина. Затем в смесь периодически, с промежутками 1 ч, пропускают слабый ток CO_2 в течение 3—4 ч. Реакционную смесь оставляют на ночь, при этом количество выделившегося азосоединения увеличивается. Раствор с осадком следует оставить стоять еще на два дня, затем его насыщают CO_2 и нагревают до кипения.

Выделившееся азосоединение отфильтровывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой при отсасывании и обрабатывают на фильтре кипящим этанолом; при этом остается остаток оранжевого цвета.

Полученный этанольный фильтрат упаривают (лучше оставить при комнатной температуре на несколько дней для испарения большей части этанола); при этом медленно выделяется азосоединение оранжевого цвета. Его отфильтровывают, промывают холодным этанолом и высушивают.

Остаток на фильтре, полученный после обработки этанолом, обрабатывают водой. Нерастворимый порошок оранжевого цвета отсасывают досуха и высушивают. Таким путем получают еще некоторое количество азосоединения.

Полученный при этом сильно окрашенный водный раствор оранжевого цвета подкисляют бόльшой кислотой; выпадающий осадок в виде блестящих красных иголочек представляет свободное основание азосоединения.

Полученный из этанола и воды препарат представляет собой моонатриевую соль 4-(2-пиридилазо)-резорцина и содержит одну молекулу кристаллизационной воды.

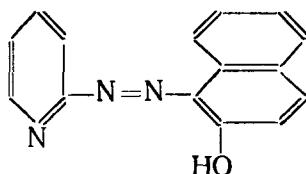
Препарат, полученный выпариванием этанольного фильтрата, перекристаллизовывают из этанола. Для этого его растворяют в кипящем этаноле, раствор фильтруют и фильтрат упаривают на водяной бане для удаления большей части этанола. После охлаждения при стоянии выделяются иголки оранжевого цвета. Их отфильтровывают и высушивают (температура плавления 186—188°).

Натриевая соль растворима в холодной воде, лучше в горячей (растворы имеют оранжевую окраску) и сравнительно мало в горячем этаноле. При охлаждении этанольного раствора веще-

ство выделяется очень медленно. Натриевая соль легко растворима в растворах щелочей и карбоната натрия. Водные растворы устойчивы более года.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин применяется как индикатор при комплексонометрическом титровании различных ионов и как реагент для фотометрического определения ряда элементов.

1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛ [46]

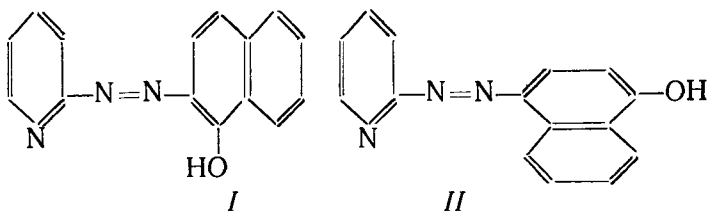


1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол получают аналогично 4-(2-пиридилазо)-резорцину. Берут 4,32 г 2-нафтола и 4,5 г натриевой соли 2-диазопиридина.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол представляет собой оранжево-красный порошок с температурой плавления 137°. Он не растворим в воде и холодных растворах едких щелочей.

Применяется как комплексонометрический индикатор и как реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов.

2-(2-ПИРИДИЛАЗО)-1-НАФТОЛ и 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-4-НАФТОЛ [47, 48]



При сочетании пиридилдiazотата натрия с 1-нафтолом образуются 2-(2-пиридилазо)-1-нафтол (*I*) и 1-(2-пиридилазо)-4-нафтол (*II*), которые могут быть разделены.

Азосочетание. Размешивают 17 г пиридилдiazотата натрия, полученного из 2-аминопиридина, этилата натрия и изоамилнитрита (см. стр. 68), с 75 мл абсолютного этанола, добавляют 17,3 г 1-нафтола и перемешивают 2 ч. Затем смесь выдерживают 24 ч при температуре 5°. Добавляют твердую CO_2 до образования густой массы и оставляют до полного испарения CO_2 . Выделившееся азосоединение отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз водой и слегка высушивают. Полученный продукт представляет собой смесь двух изомеров.

Выделение 1-(2-пиридилазо)-4-нафтола. Полученную смесь изомеров растворяют при нагревании в 230 мл этанола. При охлаждении выпадают кристаллы желтого цвета 1-(2-пиридилазо)-4-нафтола в форме длинных тонких волокон. Их отсасывают на нутч-филт্রে и перекристаллизовывают из диметилформамида и воды. Температура плавления 200°. Выход 4 г (23%).

Выделение 2-(2-пиридилазо)-1-нафтола. К фильтрату после выделения 1-(2-пиридилазо)-4-нафтола при постоянном перемешивании добавляют воду до появления едва заметной не исчезающей мути и оставляют для кристаллизации. Через некоторое время выпадают блестящие игольчатые кристаллы красного цвета, которые отжимают на нутч-филт্রে и промывают водой. Для очистки вещество растворяют в этаноле и выделяют, добавляя воду. Препарат высушивают на воздухе. Температура плавления 123—125°. Выход 4,1 г (24%).

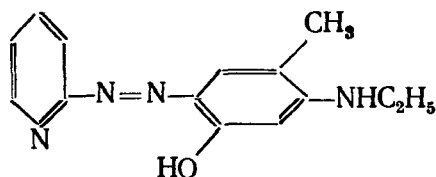
Свойства. Оба изомера мало растворимы в воде и хорошо в этаноле, диоксане, хлороформе, бензоле, диметилформамиде.

2-(2-Пиридилазо)-1-нафтол образует с ионами многих металлов при различных pH окрашенные комплексные соединения.

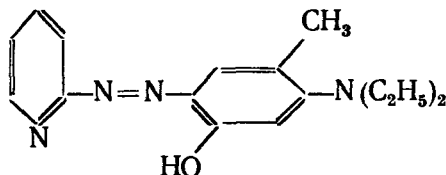
1-(2-Пиридилазо)-4-нафтол реагирует только с ионами меди, ртути при $pH > 5$ и в кислых растворах с ионами палладия.

ПИРИДИН-(2'-АЗО-6)-3-ЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛФЕНОЛ [48, 49]

5-(2-Пиридилазо)-2-этиламино-*n*-крезол



ПИРИДИН-(2'-АЗО-6)-3-ДИЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛФЕНОЛ [48, 49]



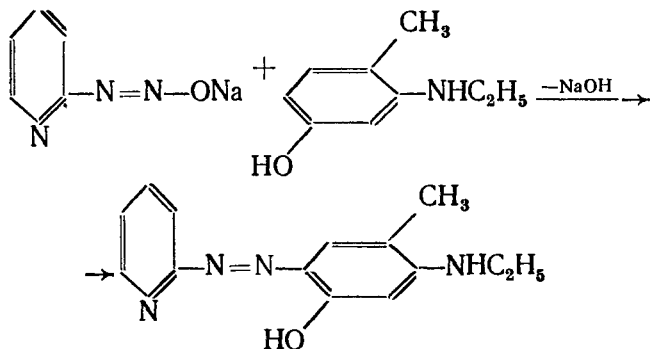
Реагенты получают сочетанием пиридилдiazотата натрия с 3-этиламино-*n*-крезолом или 3-диэтиламино-*n*-крезолом в среде абсолютного спирта при медленном пропускании через раствор CO_2 .

Пиридилдiazотат натрия получают, исходя из 2-аминопиридина, амида натрия и изоамилнитрита (см. стр. 69).

Натриевую соль пиридилдiazотата сочетают с 3-этиламино-*n*-крезолом (или 3-диэтиламино-*n*-крезолом) следующим образом. Растворяют 1,25 г 3-этиламино-*n*-крезола в 30 мл абсолютного этанола и прибавляют 1,2 г натриевой соли пиридилдiazотата, предварительно растворенной в абсолютном спирте. Появляется красное окрашивание. Для ускорения сочетания через раствор периодически пропускают ток CO₂. Через сутки к смеси добавляют 100—200 мл воды; при этом выделяется азосоединение красного цвета. Его отфильтровывают и очищают, растворяя в этаноле и добавляя воду, сушат на воздухе. Выход 1,6 г (80%).

Вещество представляет собой кристаллы кирпично-красного цвета с температурой плавления 223°. Оно хорошо растворимо в метаноле и этаноле, изоамиловом спирте, диоксане, хлороформе, умеренно растворимо в бензоле, ксилоле, толуоле, дихлорэтане, CCl₄ и мало растворимо в воде. Водно-этанольные растворы в кислой среде (pH 2—3) имеют светло-желтый цвет, слабощелочной среде (pH 8—10) — желтый, в сильнощелочной среде (pH > 12) — оранжево-розовый.

Пиридин - (2'-азо-6) - 3-этиламино-4-метилфенол получают по схеме:

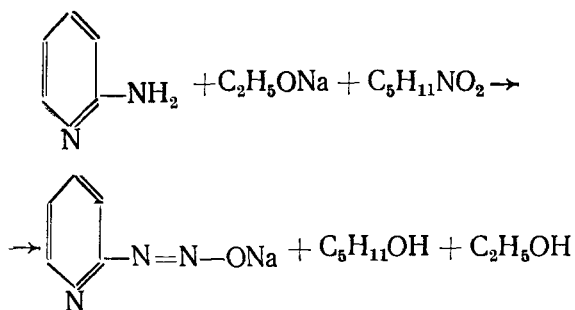


В стакан емкостью 200 мл помещают 10 г пиридилдiazотата натрия и 45 мл абсолютного этанола, перемешивают 1 ч, затем добавляют небольшими порциями 10 г 3-моноэтиламино-*n*-крезола. Размешивают в течение 2 ч и оставляют стоять на сутки при 5°. Затем при перемешивании вносят твердую CO₂ до загустевания. После испарения CO₂ к густой массе добавляют двойное количество воды. Выпавшие кристаллы азосоединения отфильтровывают через воронку Бюхнера. Препарат перекристаллизуют из минимального объема этанола с последующим добавлением воды. Температура плавления 123°.

Аналогично получают 5-(5-хлор-2-пиридилазо)-3-этиламино-*n*-крезол; кристаллы оранжевого цвета с температурой плавления 267—268°. Они хорошо растворимы в этаноле, диметилформамиде, плохо в воде.

Таким же путем получают 5-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-3-этиламино-*n*-крезол.

Пиридилдiazотат натрия удобно получать по следующей схеме:



Аналогично получают 5-хлор-, 5-бром- и 3,5-дибромпиридилдiazотат натрия.

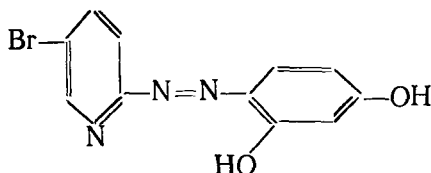
Для синтеза пиридилдiazотата натрия в круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 150 мл абсолютного этанола и небольшими порциями 10 г металлического натрия. К полученному этилату натрия, охлажденному до комнатной температуры, прибавляют 87,5 г (1,4 моля) свежеперегнанного изоамилнитрита и 70,5 г 2-аминопиридина, перемешивают, кипятят на песочной бане с обратным холодильником 6 ч. При окончании реакции на стенках колбы появляется осадок diaзосоли. К полученной массе, перенесенной в стакан, прибавляют трехкратное количество (по объему) абсолютного диэтилового эфира. Выделившуюся diaзосоль отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают эфиром и сушат на воздухе до удаления эфира. Выход 56 г (50%).

3,5-Дибром-2-аминопиридин получают [50] бромированием 5-бром-2-аминопиридина в этанольном растворе при температуре 60—70°.

В стакан емкостью 200 мл помещают 20 г 5-бром-2-аминопиридина, добавляют 50 мл 96%-ного этанола, нагревают на водяной бане до температуры 60°. Затем в раствор при постоянном перемешивании из капельной воронки по каплям прибавляют бром (5,3 мл) с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 70°. Бромирование идет гладко. После добавления всего брома из раствора выпадает кристаллический осадок бромистоводородной соли, который отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают этанолом. Соль растворяют при нагревании в небольшом количестве воды и выделяют свободное основа-

ние, прибавляя 10%-ный раствор едкого натра. Основание перекристаллизовывают из 50%-ного этанола. Температура плавления 106—107°. Выход 50%.

4-(5-БРОМ-2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИН [51, 52]



Диазотат 5-бром-2-аминопиридина, полученного действием амида натрия в среде абсолютированного диэтилового эфира на 5-бром-2-аминопиридин, сочетают с резорцином в среде абсолютированного этанола. 5-Бром-2-аминопиридин получают бромированием 2-аминопиридина.

Бромирование 2-аминопиридина. В 43,7 мл H_2SO_4 (пл. 1,14) растворяют 10 г 2-аминопиридина, медленно (по каплям) прибавляют 19,5 г брома при энергичном перемешивании. В конце реакции раствор нагревают на водяной бане до исчезновения окраски брома. Продукт реакции подщелачивают раствором NaOH , осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Осадок обрабатывают дважды горячим петролевым эфиром, остаток, являющийся 5-бром-2-аминопиридином, перекристаллизовывают из горячего бензола.

Получение 4-(5-бром-2-пиридилазо)-резорцина. В круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, помещают 1,2 г (0,03 моля) NaNH_2 , растертого в порошок, добавляют 25 мл абсолютированного диэтилового эфира и из капельной воронки прибавляют раствор 5,2 г 5-бром-2-аминопиридина (0,03 моля) в абсолютированном диэтиловом эфире. После прибавления всего раствора смесь кипятят 30 мин на водяной бане, затем из той же капельной воронки прибавляют 30 мл свежеперегнанного изоамилнитрита. Смесь кипятят еще 1 ч на водяной бане. Осадок диазотата отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают эфиром и высушивают в вакуум-экссикаторе. В 40 мл абсолютированного этанола растворяют 2 г резорцина и прибавляют 3,9 г диазотата 5-бром-2-аминопиридина, растворенного в 100 мл абсолютированного этанола. Через раствор периодически пропускают ток CO_2 . На следующий день к раствору прибавляют 200 мл воды, при этом выделяется азосоединение оранжевого цвета, которое перекристаллизовывают из водно-этанольной смеси.

Реагент — порошок оранжевого цвета, растворимый в водно-этанольных смесях, этаноле, метаноле, ацетоне, диметилформами-

де, не растворимый в неполярных растворителях. В зависимости от кислотности раствора существует в нескольких формах:

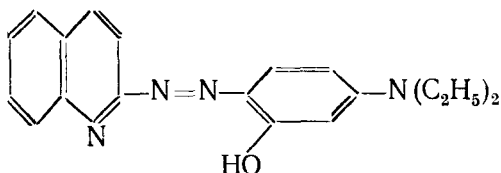
Максимум светопоглощения, $m\mu$

конц. HCl	H_3R^+	470
pH = 1,7	H_2R	390
pH = 8 — 10	HR^-	420
pH = 11 — 13	R^{2-}	510

Является двуосновной кислотой: $pK_1 = 5,27 \pm 0,14$; $pK_2 = 11,41 \pm 0,13$; в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л реагент мономерен.

ХИНОЛИН-(2'-АЗО-6)-3-ДИЭТИЛАМИНОФЕНОЛ [53]

2-(2-Хинолилазо)-5-диэтил-*м*-аминофенол



Реагент получают сочетанием диазотированного 2-аминохинолина с диэтил-*м*-аминофенолом.

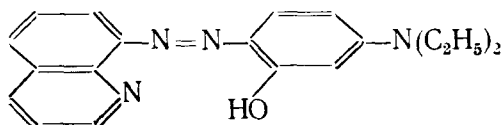
В круглодонную колбу емкостью 300 мл помещают 50 мл абсолютного этанола и прибавляют небольшими порциями 3 г металлического натрия. К полученному этилату натрия, охлажденному до комнатной температуры, прибавляют 21,5 г 2-аминохинолина и 17,5 г свежеперегнанного изоамилнитрита, перемешивают и кипятят 8 ч на песочной бане с обратным холодильником. По охлаждении выпадает осадок диазотата светло-желтого цвета. К полученной массе добавляют трехкратное количество (по объему) абсолютного диэтилового эфира. Смесь оставляют при 5° на 12 ч. Диазотат отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и сушат на воздухе до удаления запаха эфира. Выход 12 г.

В ступке смешивают 2 г (0,01 моля) хинолилдiazотата с 1,65 г (0,01 моля) диэтил-*м*-аминофенола. Смесь растворяют при небольшом нагревании в 50 мл абсолютного этанола и через раствор пропускают 2 ч ток CO_2 . Затем прибавляют двойное количество воды. Выпадает мелкий игольчатый осадок реагента. Его отфильтровывают, промывают и высушивают. Вещество очищают многократной перекристаллизацией из этанола и воды. Температура плавления 232°.

Полученное мелкокристаллическое вещество кирпичного цвета хорошо растворимо в хлороформе, диоксане, дихлорэтаноле, диметилформамиде и умеренно в этаноле.

ХИНОЛИН-(8'-АЗО-6)-3-ДИЭТИЛАМИНОФЕНОЛ [53]

2-(8-Хинолилазо)-5-диэтил-м-аминофенол

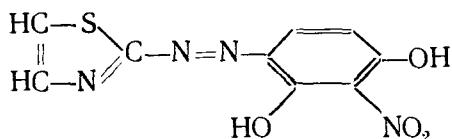


Этот реагент получают сочетанием диазотированного 8-аминохинолина с диэтил-м-аминофенолом.

В 20 мл 2 н. раствора HCl растворяют 2,64 г (0,02 моля) 8-аминохинолина. Раствор охлаждают до температуры 5° и по каплям добавляют 1,4 г (0,02 моля) нитрита натрия в 20 мл воды. После диазотирования раствор оставляют на 1 ч при постоянном перемешивании, затем вводят 3,3 г (0,02 моля) диэтил-м-аминофенола, растворенного в 20 мл 2 н. раствора HCl. К образовавшемуся азосоединению добавляют раствор ацетата натрия до появления желтого осадка. Раствор с осадком оставляют при комнатной температуре; осадок отфильтровывают через фильтр Шотта и перекристаллизовывают из этанола и воды. Температура плавления 124°. Выход 50%.

Полученное мелкокристаллическое вещество кирпичного цвета хорошо растворимо в хлороформе, диоксане, дихлорэтаноле, диметилформамиде и умеренно в этаноле.

4-(2-ТИАЗОЛИАЗО)-2-НИТРОРЕЗОРЦИН [54]



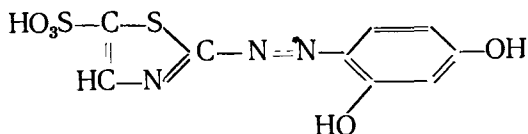
Реагент получают диазотированием 2-аминотиазола с последующим сочетанием с соответствующей азосоставляющей.

В 10 мл 6 н. раствора HCl растворяют 2 г 2-аминотиазола, охлаждая раствор до -7—-10°. При перемешивании этого раствора по каплям добавляют охлажденный до 0° раствор NaNO₂ (1,38 г NaNO₂ в 3 мл воды). После прибавления NaNO₂ смесь выдерживают 10 мин при перемешивании. К полученной соли диазония маленькими порциями прибавляют охлажденный раствор 2-нитрорезорцина (3,1 г в 10 мл 50%-ной водно-этанольной смеси) или же в виде мелкоизмельченной взвеси в воде.

Реакционную смесь выдерживают 40 мин при перемешивании. Образовавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой, эфиром и спиртом. Высушенный продукт дважды перекристаллизовывают из этилового спирта.

4-(2-Тиазолилазо)-2-нитрорезорцин — порошок, кирпично-красного цвета, плохо растворим в воде, ограниченно в спирте и ацетоне, хорошо в диметилформамиде. $pK_1=2,44\pm0,10$; $pK_2=7,93\pm0,04$.

4-(5-СУЛЬФО-2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-РЕЗОРЦИН [54]

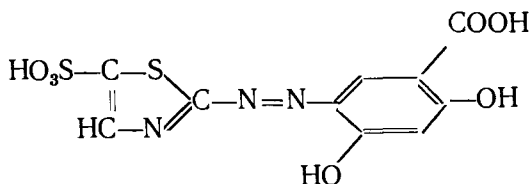


В растворе 2 г Na_2CO_3 и 10 мл воды растворяют 3,6 г 5-сульфо-2-аминотиазола, добавляют 1,4 г NaNO_2 , охлаждают смесь до -7 — -10° . Добавляют по каплям при тщательном перемешивании 10 мл 8 н. раствора HCl , чтобы температура не поднималась выше 0° . Полученную соль диазония сразу же сочетают с резорцином, приливая его по каплям (2,4 г резорцина в 5 мл воды). Смесь выдерживают в холодильнике 1 ч, предварительно подкислив раствор до pH 3—4.

Образовавшиеся шелковистые кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом. Перекристаллизовывают продукт из водно-этанольной смеси 1:1.

4-(5-Сульфо-2-тиазолилазо)-резорцин — коричневый порошок, сравнительно хорошо растворим в воде и спирте. $pK_1=5,85\pm0,04$; $pK_2=8,72\pm0,03$.

4-(5-СУЛЬФО-2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2,4-ДИОКСИБЕНЗОИННАЯ КИСЛОТА [54]

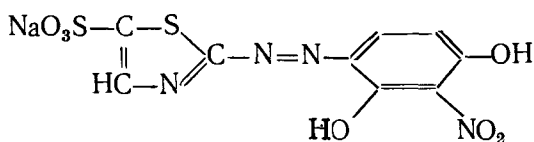


В 2 г Na_2CO_3 и 10 мл воды растворяют 3,6 г 5-сульфо-2-аминотиазола, добавляют по каплям 10 мл 8 н. раствора HCl , контролируя температуру (-7 — -10°). Среда после диазотирования должна быть кислой.

Соль диазония приливают к содовому раствору β-резорцило-вой кислоты (3,4 г препарата и 1,4 г Na_2CO_3 в 10 мл воды). Ярко окрашенный раствор азосоединения подкисляют соляной кислотой и выдерживают в холодильнике 1 ч. Полученную кислоту промывают спиртом и эфиром, перекристаллизовывают из водно-этанольной смеси 1:1.

Реагент — красный порошок, хорошо растворимый в воде.

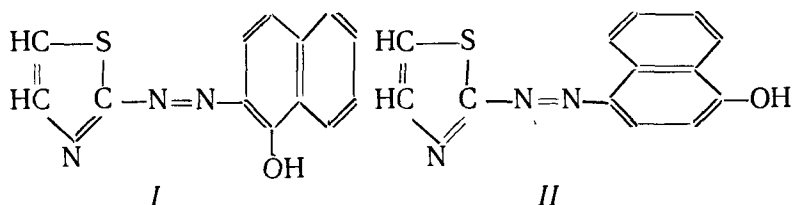
**4-(5-СУЛЬФО-2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2-НИТРОРЕЗОРЦИН
(НАТРИЕВАЯ СОЛЬ) [54]**



В 2 г Na_2CO_3 и 10 мл воды растворяют 3,6 г 5-сульфо-2-аминотиазола, добавляют 1,4 г NaNO_2 , охлаждают смесь до -7 — -10° , прибавляют по каплям 10 мл 8 н. раствора HCl при тщательном перемешивании, чтобы температура не поднималась выше 0° . Соль диазония приливают к содовому раствору 2-нитро-резорцина (3,2 г препарата + 2 г соды в 5 мл воды). Смесь выдерживают 15 мин, предварительно подкислив соляной кислотой, а потом высаливают хлоридом натрия.

Светло-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом. Продукт перекристаллизовывают из водно-этанольной смеси 1:1.

2-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-1-НАФТОЛ И 4-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-1-НАФТОЛ [48]



Смесь этих веществ образуется при сочетании 1-нафтола с сульфатом тиазолилдiazония.

К 23 мл нитрозилсерной кислоты прибавляют при размешивании и охлаждении льдом 1 г (0,01 моля) 2-аминотиазола в 15 мл диметилформамида с такой скоростью, чтобы температура смеси находилась в пределах 15 — 18° . Образовавшуюся соль диазония выдерживают 2 ч при температуре не выше 5° , добавляют 0,6 г мочевины и через 10 мин вносят 1,44 г (0,01 моля) 1-нафтола, растворенного в 8 мл диметилформамида; все размешивают 1 ч при 0 — 5° . Затем приливают раствор 60 г ацетата натрия в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и слегка подсушивают.

Для приготовления нитрозилсерной кислоты вносят при 20° и размешивании 1,4 г (0,02 моля) растертого в порошок нитрита натрия в раствор, состоящий из 15 мл концентрированной серной кислоты и 8 мл воды.

Выделение 2-(2-тиазолилазо)-1-нафтола (I). Смесь изомеров растворяют в небольшом количестве 96%-ного

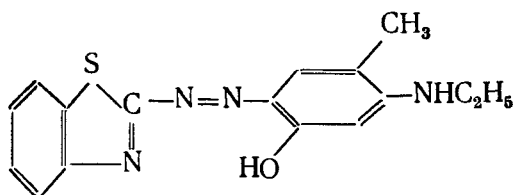
этанол и добавляют воду до появления исчезающей мути. Через некоторое время выделяется смола, содержащая 2-(2-тиазолилазо)-1-нафтол. Его извлекают петролевым эфиром при кипячении в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем нерастворимую смолу отфильтровывают и вновь к ней добавляют петролевый эфир и повторяют экстрагирование. Петролевый эфир отгоняют на водяной бане. Остаток растворяют при нагревании в минимальном количестве этанола и добавляют воду. При охлаждении выпадают игольчатые кристаллы вишневого цвета. Их перекристаллизовывают из этанола и воды. Температура плавления 134—135°. Выход 0,2 г (14%).

Выделение 4-(2-тиазолилазо)-1-нафтола (II). После отделения смолы, содержащей 2-(2-тиазолилазо)-1-нафтол, раствор нагревают почти до кипения, добавляют воду до едва заметной мути. При охлаждении выпадают игольчатые кристаллы коричневого цвета. Их отфильтровывают на нутч-филт্রে и перекристаллизовывают из этанола и воды. Температура плавления 180—181°. Выход 0,6 г (42%).

Оба реагента растворимы в этаноле и диметилформамиде.

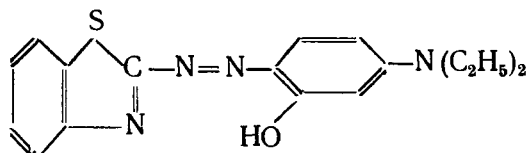
БЕНЗТИАЗОЛ-(2'-АЗО-6)-3-ЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛФЕНОЛ [53]

5-(2-Бензтиазолилазо)-2-этиламино-*n*-крезол



БЕНЗТИАЗОЛ-(2'-АЗО-6)-3-ДИЭТИЛАМИНОФЕНОЛ [53]

2-(2-Бензтиазолилазо)-5-диэтил-*m*-аминофенол



Эти реагенты получают сочетанием диазотированного 2-аминобензтиазола с этиламино-*n*-крезолом или диэтиламино-*m*-фенолом.

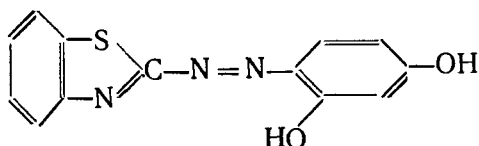
К нитрозилсерной кислоте (1,4 г нитрита натрия растворяют в смеси 15 мл серной кислоты и 8 мл воды), охлажденной до 10°, добавляют раствор 1,5 г (0,01 моля) 2-аминобензтиазола в 15 мл

диметилформамида при непрерывном перемешивании, поддерживая температуру 18°. Затем все оставляют на 2 ч в охлаждающей смеси, прибавляют раствор 0,01 моля этиламино-*p*-крезола или диэтиламино-*m*-фенола. Тотчас происходит азосочетание; растворы окрашиваются в темно-вишневый цвет.

Кислые растворы азосоединений вносят в раствор ацетата натрия (60 г в 100 мл воды). Через 1 ч выпавшие осадки азосоединений отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают водой для удаления солей, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из этанола и воды. Бензтиазол-(2'-азо-6)-3-диэтиламинофенол дополнительно очищают перекристаллизацией из петролейного эфира. Выход очищенных веществ 33%.

Вещества плохо растворимы в воде, умеренно в спирте и хорошо в других органических растворителях.

4-(2-БЕНЗТИАЗОЛИЛАЗО)-РЕЗОРЦИН [52, 55]



2-Аминобензтиазол диазотируют в среде нитрозилсерной кислоты, а затем сочетают с резорцином в среде карбоната натрия.

Получение 2-аминобензтиазола. 7,5 г монофенилтиомочевины смешивают с 75 мл хлороформа. К полученной взвеси прибавляют раствор 13,0 г брома в 25 мл хлороформа. Раствор заметно разогревается, а через некоторое время выпадают красно-оранжевые кристаллы. По охлаждении их отфильтровывают и обесцвечивают 40 мл 20%-ного раствора NaHSO_3 . Полученную бромистоводородную соль 2-аминобензтиазола отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве теплой воды и добавляют аммиак. При этом выделяется основание в виде блестящих тонких пластинок, которое перекристаллизовывают из горячей воды. Температура плавления 127—128°.

Получение 4-(2-бензтиазолилазо)-резорцина. В стакан емкостью 100 мл помешают 15,2 мл концентрированной H_2SO_4 и 7,6 мл воды, охлаждают до -5°, медленно при перемешивании прибавляют 1,4 г (0,02 моля) NaNO_2 . К полученной нитрозилсерной кислоте прибавляют по каплям раствор 1,5 г (0,01 моля) 2-аминобензтиазола в 7,6 мл пиридина. Постепенно образуется Diazotat желтого цвета, который перемешивают при -5° в течение 3 ч.

В 300 мл воды в присутствии 50 г Na_2CO_3 растворяют 1,1 г резорцина (0,01 моля) и к раствору по каплям прибавляют азосоединение. Сочетание идет мгновенно. Раствор и осадок красного цвета выдерживают при перемешивании 30 мин. На сле-

дующий день смесь подкисляют концентрированной HCl по конго. Выпавший реагент отфильтровывают и, не высушивая, перекристаллизовывают сначала из 70 мл диметилформамида, а затем из 50 мл пиридина.

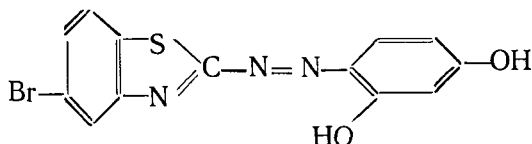
Реагент — порошок красно-оранжевого цвета, умеренно растворим в воде, хорошо в диметилформамиде, ацетоне, метаноле, этаноле. Является двухосновной кислотой, в зависимости от кислотности в растворах находится в различных формах:

Максимум светопоглощения, нм

конц. HCl — pH = 2	H_3R^+	460
pH = 2 — 5	H_2R	440
pH = 5 — 9	HR^-	500
pH = 9 — 13	R^{2-}	520

$$pK_1 = 5,79 \pm 0,08; pK_2 = 10,27 \pm 0,23.$$

4-(6-БРОМ-2-БЕНЗТИАЗОЛИАЗО)-РЕЗОРЦИН [52, 56]



6-Бром-2-аминобензтиазол диазотируют нитрозилсерной кислотой и сочетают с резорцином в среде ацетата натрия.

Получение 6-бром-2-аминобензтиазола. К 45 мл хлороформа и 4,5 г монофенилтиомочевины при перемешивании и слабом нагревании до 20—25° в течение 2 ч добавляют раствор 11,5 г брома в 22 мл хлороформа. После энергичного перемешивания в течение 1 ч при 20—25° получившийся ярко-оранжевый продукт бромирования отфильтровывают и нагревают с 90 мл воды до 50—60°. Раствор фильтруют для удаления мути, нагревают до 90—100° и подщелачивают 25%-ным раствором NH_4OH до pH 9. Чтобы избежать соосаждения небромированного 2-аминобензтиазола, выпавший 6-бром-2-аминобензтиазол отсасывают горячим. Осадок на фильтре промывают дважды горячей водой. Температура плавления сухого препарата 208°.

Получение 4-(6-бром-2-бензтиазолилазо)-резорцина. В разбавленную серную кислоту (15 мл концентрированной H_2SO_4 и 8 мл воды) при перемешивании и охлаждении вводят небольшими порциями 1,4 г $NaNO_2$, поддерживая температуру 0—5°. К полученному раствору нитрозилсерной кислоты прибавляют раствор 2,29 г 6-бром-2-аминобензтиазола в 15 мл диметилформамида. Размешивают 2 ч при 0—5° и прибавляют 0,8 г сульфаминовой кислоты для удаления избытка нитрита натрия. Затем прибавляют раствор 1,1 г резорцина в 8 мл диметилформамида. Смесь сразу же окрашивается в темно-крас-

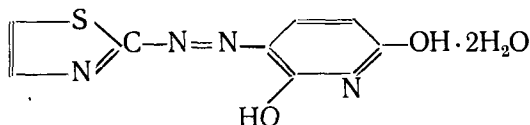
ный цвет. После перемешивания в течение 1 ч к раствору с температурой 0—5° прибавляют раствор 60 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды и перемешивают еще 2 ч. Осадок отфильтровывают на воронке с пористым дном, отмывают водой от неорганических солей, затем этанолом и перекристаллизовывают из диметилформамида. Препарат высушивают при 40—50°.

Реагент — порошок темно-красного цвета, растворимый в ацетоне, метаноле, этаноле, диметилформамиде, нерастворимый в неполярных растворителях. Является двухосновной кислотой; $pK_1 = 5,85 \pm 0,34$; $pK_2 = 10,01 \pm 0,52$. В зависимости от кислотности раствора может находиться в различных формах:

Максимум светопоглощения, нм

конц. H_2SO_4	H_3R^+	460
pH = 2 — 5	H_2R	470
pH = 5 — 9	HR^-	500
pH = 9 — 12	R^{2-}	520

5-(2-ТИАЗОЛИАЗО)-2,6-ДИОКСИПИРИДИН [57]



Диазотированный нитрозилсерной кислотой 2-аминотиазол сочетают с 2,6-диоксипиридином в среде карбоната натрия. 2,6-Диоксипиридин получают из 2,6-диаминопиридина.

Получение 2,6-диоксипиридина. Смесь 5 г 2,6-диаминопиридина и 35 г 65%-ной H_2SO_4 (пл. 1,555) кипятят 4,5 ч в колбе с обратным холодильником. Раствор не должен давать заметной фиолетовой окраски при прибавлении к нему нескольких капель FeCl_3 (отсутствие 2-амино-6-оксипиридина). Смесь разбавляют 60 мл воды, дают некоторое время постоять при 7—10°. Осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Получают сернокислую соль 2,6-диоксипиридина.

Получение 5-(2-тиазолилазо)-2,6-диоксипиридина. В стакан помещают 8,33 мл H_2SO_4 2:1, охлаждают до —5°, медленно (по каплям) прибавляют 10 мл раствора, содержащего 0,47 г NaNO_2 , при непрерывном его перемешивании. К полученной нитрозилсерной кислоте прибавляют по каплям раствор 0,33 г 2-аминотиазола в 2 мл перегнанного пиридина, при охлаждении и перемешивании выдерживают смесь 3 ч. Раствор диазосоли светло-желтого цвета прибавляют по каплям к раствору 1 г диоксипиридина и 11,7 г Na_2CO_3 в 50 мл воды, перемешивают и выдерживают 30 мин. Осадок красного цвета отфильтровывают на пористой пластинке и высушивают. Для очистки вещество перекристаллизовывают сначала из этанола, а затем из диэтилового эфира.

Реагент представляет собой порошок оранжевого цвета, мало растворимый в воде, хорошо в этаноле, ацетоне и диметилформамиде. Является двухосновой кислотой, в зависимости от кислотности раствора может существовать в различных формах:

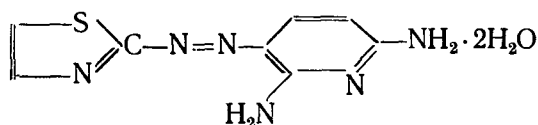
Максимум светопоглощения, нм

pH = 1,9	H_2R^+	440
молекулярная форма	H_2R	390
анион	HR^-	420
анион	R^{2-}	490

$$K_1 = (3,03 \pm 2,05) \cdot 10^{-3}; K_2 = (1,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$$

При концентрации реагента $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л, ионной силе 0,1 — 1,5 и pH 1,0 — 9,8 реагент мономерен.

5-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2,6-ДИАМИНОПИРИДИН [58]

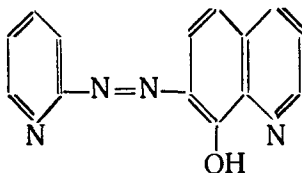


2-Аминотиазол диазотируют нитрозилсерной кислотой, затем сочетают с 2,6-диаминопиридином в среде карбоната натрия.

В стакан емкостью 250 мл к 50 мл H_2SO_4 2:1, охлажденной до -5° , при постоянном перемешивании прибавляют 20 мл раствора, содержащего 2,5 г (0,04 моля) $NaNO_2$, следя за тем, чтобы не выделялись окислы азота. К полученной нитрозилсерной кислоте прибавляют по каплям при перемешивании раствор 2 г (0,02 моля) 2-аминотиазола в 10 мл перегнанного пиридина. При -5° и постоянном перемешивании раствор выдерживают 3 ч. Окрашенный в светло-желтый цвет раствор диазосоли прибавляют по 1 ялям к раствору, содержащему 2,18 г (0,02 моля) 2,6-диаминопиридина и 70 г Na_2CO_3 в 300 мл воды. На второй день образовавшийся осадок темно-красного цвета отфильтровывают на пластинку с пористым дном № 4 и высушивают на воздухе. Для очистки вещество перекристаллизовывают сначала из воды, затем из этанола и высушивают на воздухе. Выход $\sim 1,5$ г.

Реагент представляет собой порошок красного цвета, не растворимый в диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, мало растворимый в ацетоне и уксусноэтиловом эфире и хорошо в воде и этаноле. Растворы в концентрированной H_2SO_4 и в концентрированной HCl имеют максимумы светопоглощения при 500 и 470 нм, в водных растворах с pH 2—12 — при 480 нм. В интервале концентраций $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л, pH 1,0—11,5 и ионной силе 0,1—1,5 реагент мономерен.

7-(2-ПИРИДИЛАЗО)-8-ОКСИХИНОЛИН [59]



7-(2-Пиридилазо)-8-оксихинолин получают сочетанием натриевой соли 2-диазопиридина и 8-оксихинолина в среде абсолютного этанола.

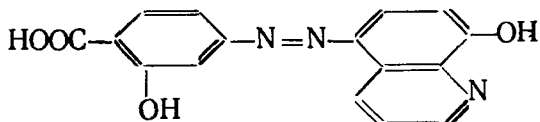
Растворяют 1,45 г (0,01 моля) возопнанного 8-оксихинолина в 25 мл абсолютного этанола. К полученному раствору прибавляют раствор 1,45 г (0,01 моля) натриевой соли 2-диазопиридина в 25 мл абсолютного этанола (приготовление 2-диазопиридина см. стр. 63).

Смесь оставляют стоять в закрытой колбе. Через некоторое время она краснеет и начинает густеть. Время от времени через смесь пропускают CO_2 . Через 3—4 дня в реакционной массе прибавляют 250—300 мл диэтилового эфира; при этом выпадает образовавшееся азосоединение красного цвета и непрореагировавший 8-оксихинолин. Выделившееся вещество отфильтровывают и удаляют 8-оксихинолин промыванием бензолом до отрицательной реакции с раствором соли железа (III). Полученное азосоединение перекристаллизовывают из этанола и высушивают на воздухе. Выход 0,55 г.

7-(2-Пиридилазо)-8-оксихинолин представляет собой порошок красно-коричневого цвета, умеренно растворимый в воде, хорошо в этаноле, метаноле, бутаноле, метилэтилкетоне, ацетоне, диоксане и не растворим в диэтиловом эфире, бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде.

7-(2-Пиридилазо)-8-оксихинолин применяют в виде 0,1%-ного водно-этанольного раствора как индикатор при комплексонометрическом определении меди и таллия (III).

5-(4'-САЛИЦИЛАЗО)-8-ОКСИХИНОЛИН [60]



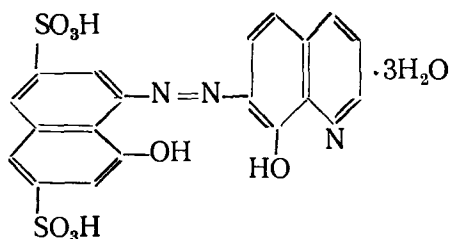
В 50 мл 10%-ного раствора едкого калия растворяют 1,74 г (0,012 моля) 8-оксихинолина. Раствор охлаждают до 10° и прибавляют к нему за один раз охлажденный до -5° раствор хлорида диазония, полученного из 1,53 г (0,010 моля) *n*-аминосалициловой кислоты. Тотчас выпадает вещество красного цвета.

Прибавляют столько 20%-ного раствора едкого кали, чтобы осадок только растворился. Темно-красный раствор после 3,5 ч стояния при комнатной температуре подкисляют ледяной уксусной кислотой. Осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют во влажном состоянии в 40 мл горячего 10%-ного раствора карбоната натрия и 60 мл горячей воды и прибавляют животный уголь. По охлаждении фильтрата выделяется кристаллическая натриевая соль. Ее отфильтровывают с отсасыванием, промывают ледяной водой и метанолом. Получается 1,3 г (33%) коричневых кристаллов, которые не плавятся при температуре до 320°.

Вещество суспендируют в 30 мл метанола и подкисляют вычисленным количеством ледяной уксусной кислоты; при этом получается 1,05 г (34%) кристаллов красного цвета, которые не плавятся при температуре до 320°. Дальнейшую очистку вещества производят, растворяя в растворе карбоната натрия и подкисляя уксусной кислотой.

АЗОКСИН-АШ [61]

8-Окси-3,6-нафталиндисульфокислота- $\langle 1\text{-азо-7} \rangle$ -8-оксихинолин



Реагент синтезируют диазотированием аш-кислоты с последующим сочетанием полученного диазосоединения с 8-оксихинолином.

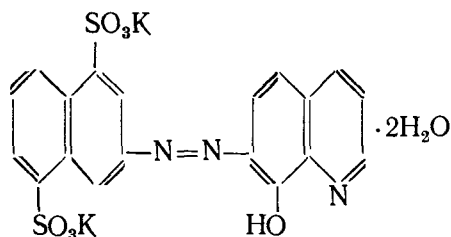
В стакан емкостью 200 мл помещают 7,36 г (0,02 моля) мононатриевой соли аш-кислоты, суспендируют в 20 мл воды, добавляют насыщенный водный раствор Na_2CO_3 до полного растворения аш-кислоты, вводят 1,4 г NaNO_2 (0,02 моля) и охлаждают, прибавляя 20 г льда. Полученную смесь медленно вводят в стакан емкостью 250—300 мл, содержащий 22 мл HCl 1:1 и 40—50 г льда. Через 15—20 мин реакция диазотирования заканчивается. Выпавший желтый осадок диазония отфильтровывают на воронке Бюхнера, но не промывают. Продукт суспендируют в 30 мл воды и охлаждают введением 40—50 г льда. В суспензию диазония при перемешивании быстро вливают раствор 2,9 г (0,02 моля) 8-оксихинолина и 2,9 г KOH в 30 мл воды. Смесь оставляют стоять на 10—12 ч. Азосоединение осаждают 7—8 мл HNO_3 1:1 и через 2—3 ч отфильтровывают. Выход 60%.

Вещество очищают многократным переосаждением из водного раствора ацетоном. Для этого его растворяют в горячей воде (90°) и раствор фильтруют. В охлажденный фильтрат прибавляют равный объем ацетона. Осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат на воздухе.

Азоксин Аш — темное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в воде и спирте, менее в ацетоне. Кислый раствор имеет коричневатую окраску.

АЗОКСИН Ц [61]

4,8-Нафталиндисульфокислота-(2-азо-7)-8-оксихинолин,
калиевая соль



Реагент синтезируют диазотированием аминокислоты и сочетанием полученного диазосоединения с 8-оксихинолином.

В 35 мл воды растворяют 12,12 г (0,04 моля) аминокислоты, прибавляют 0,7—0,8 мл концентрированной H_2SO_4 и охлаждают, прибавляя 30—40 г мелкого льда. К смеси при энергичном перемешивании приливают небольшими порциями охлажденный раствор 2,8 г (0,04 моля) $NaNO_2$ в 10 мл воды (во время реакции в смеси должны находиться кусочки льда). Полученный желтовато-коричневый диазоний отфильтровывают и суспендируют в минимальном количестве воды. В охлажденную на льду суспензию диазония вливают раствор 5,8 г (0,04 моля) 8-оксихинолина и 5,8 г KOH в 35 мл воды. Смесь оставляют на 10—12 ч для более полного сочетания. Азосоединение осаждают 4—5-кратным количеством ацетона, оставляют на 1—2 ч, а затем отфильтровывают. Выход 65%.

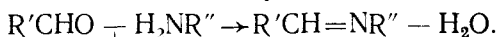
Реагент очищают многократным переосаждением из водного раствора ацетоном. Для этого его растворяют в минимальном количестве кипящей воды и раствор фильтруют, затем из охлажденного фильтрата осаждают ацетоном. Осадок через 2—3 ч отфильтровывают и сушат при 30—40°.

Азоксин Ц — красное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в воде и спирте, менее в ацетоне. Кислый водный раствор имеет соломенно-желтую окраску.

ОКСИАЗОМЕТИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ОСНОВАНИЯ ШИФФА)

САЛИЦИЛАЛАМИНЫ

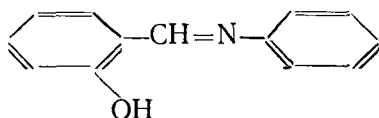
Салицилаламины (основания Шиффа) получают сливанием этанольных растворов салицилового альдегида и ароматического или алифатического амина и нагреванием полученной смеси:



Салицилаламины — чаще всего твердые вещества, иногда — маслянистые жидкости, не растворимые в воде, но довольно хорошо растворимые в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе и других органических растворителях. К щелочам они обычно устойчивы, с кислотами образуют соли; при кипячении с водными концентрированными растворами неорганических кислот гидролизуются, распадаясь на исходные компоненты.

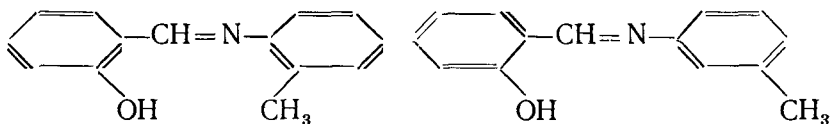
Салицилаламины дают окрашенные в вишнево-фиолетовый цвет растворимые в воде внутрикомплексные соли с солями железа (III) и окрашенные в желто-зеленый цвет растворимые или малорастворимые соли меди (II).

САЛИЦИЛАЛАНИЛИН [62]



На водяной бане в колбе с воздушным холодильником нагревают 30 мин 1,5 г анилина и 2 г салицилового альдегида в 10 мл этанола. После охлаждения выделившиеся желтые кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера и промывают несколько раз этанолом. Салицилаланилин, перекристаллизованный из этанола, получается в виде желтых иголочек с температурой плавления 52°. Он практически не растворим в воде, хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе.

САЛИЦИЛАЛ-О-ТОЛУИДИН И САЛИЦИЛАЛ-М-ТОЛУИДИН [62]

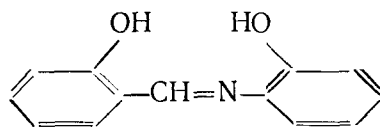


В 10 мл этанола растворяют 1,07 г о-толуидина, прибавляют 1,2 г салицилового альдегида и нагревают на водяной бане. После охлаждения получается красно-оранжевый раствор, из которого при стоянии в эксикаторе над серной кислотой выделяются кри-

сталлы. Салицил-*о*-толуидин практически не растворим в воде, хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе.

Салицилал-*м*-толуидин получают аналогично. После перекристаллизации из бензола имеет температуру плавления 42°

САЛИЦИЛИДЕН-2-АМИНОФЕНОЛ [63]

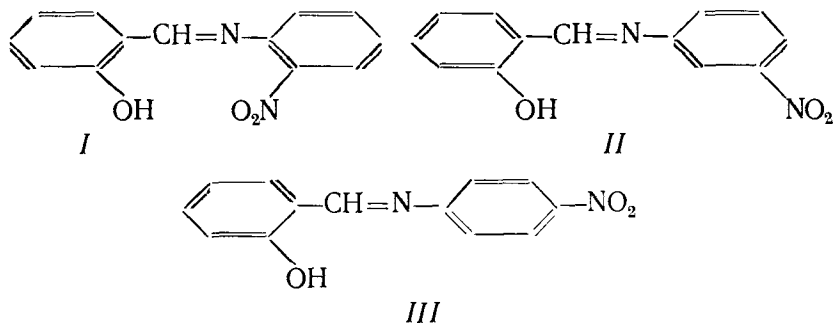


Салицилиден-2-аминофенол получают конденсацией *о*-аминофенола и салицилового альдегида, которая протекает очень легко.

Смешивают 1,09 г *о*-аминофенола и 1,12 г салицилового альдегида; при этом немедленно образуется твердое вещество красного цвета. Смесь нагревают несколько минут на водяной бане. Полученное вещество перекристаллизовывают из горячего этанола. При охлаждении фильтрата выделяются тонкие красные иголки салицилиден-2-аминофенола с температурой плавления 175°.

Салицилиден-2-аминофенол мало растворим даже в горячей воде, растворим в этаноле и диэтиловом эфире.

САЛИЦИЛАЛ-*о*-НИТРОАНИЛИН, САЛИЦИЛАЛ-*м*-НИТРОАНИЛИН И САЛИЦИЛАЛ-*п*-НИТРОАНИЛИН [62]



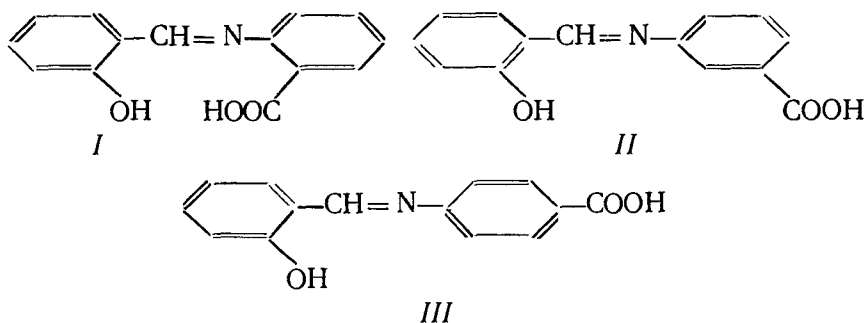
Для получения салицилал-*о*-нитроанилина (I) растворяют 2,26 г *о*-нитроанилина в 15 мл этанола и прибавляют 2 г салицилового альдегида. Реакция начинает идти с заметным выделением тепла, смесь сразу окрашивается в оранжевый цвет. Ее нагревают 30 мин на водяной бане с воздушным холодильником и после охлаждения отфильтровывают салицилал-*о*-нитроанилин. Его перекристаллизовывают из воды. Игольчатые кристаллы оранжевого цвета имеют температуру плавления 61°. Вещество

хорошо растворимо в воде, этаноле, эфире, хлороформе, бензоле, пиридине.

Аналогично получают салицилал-*м*-нитроанилин (*II*). Его перекристаллизовывают из бензола. Золотистые игольчатые кристаллы имеют температуру плавления 128°. Он растворяется в этаноле при нагревании, хорошо растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле.

Салицилал-*п*-нитроанилин (*III*) получают как и салицилал-*о*-нитроанилин. Его перекристаллизовывают из бензола. Оранжевый мелкий порошок имеет температуру плавления 159°. Вещество растворяется в этаноле, лучше в бензоле и хлороформе.

САЛИЦИЛАЛ-АНТРАНИЛОВАЯ, САЛИЦИЛАЛ-*м*-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ И САЛИЦИЛАЛ-*п*-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТЫ [62]



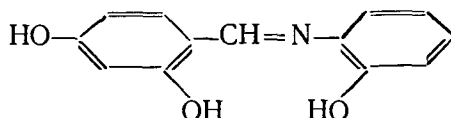
Для получения салицилал-антраниловой кислоты (*I*) растворяют 2 г антраниловой кислоты в этаноле и к раствору прибавляют 2 г салицилового альдегида. Сразу выделяются оранжево-красные кристаллы. Смесь нагревают 1 ч в колбе с воздушным холодильником на водяной бане. После охлаждения отфильтровывают кристаллы с отсасыванием на воронке Бюхнера и промывают их этанолом. Эту кислоту перекристаллизовывают из этанола. Получают оранжево-красный кристаллический порошок с температурой плавления 193°. Выход 3,75 г.

Салицилал-антраниловая кислота плохо растворима в воде, лучше в этаноле, бензоле и пиридине.

Аналогично получают салицилал-*м*-аминобензойную кислоту (*II*). Ее перекристаллизовывают из этанола. Получается светло-желтый порошок с температурой плавления 186°. Эта кислота растворяется в этаноле, хлороформе, пиридине.

Салицилал-*п*-аминобензойную кислоту (*III*) получают при таких же условиях, как салицилал-антраниловую кислоту. Ее перекристаллизовывают из этанола. Получаются светло-желтые листочки с температурой плавления 272°. Кислота растворима в этаноле, диэтиловом эфире, плохо в хлороформе.

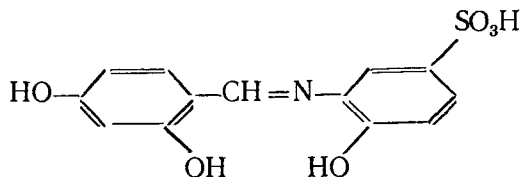
РЕЗОРЦИЛИДЕН-*o*-АМИНОФЕНОЛ [64]



Смешивают горячие растворы 4 г 2,4-диоксибензальдегида в 30 мл воды и 3,3 г чистого *o*-аминофенола в 125 мл 20%-ной уксусной кислоты. Тотчас выделяется желто-бурый хлопьевидный осадок, который отфильтровывают с отсасыванием, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из смеси 50 мл этанола и 200 мл толуола. После промывания эфиром получают 4 г желто-бурого микрокристаллического порошка, который при 190° темнеет и при нагревании до 230° обугливается без плавления.

Вещество хорошо растворимо в этаноле, мало в толуоле и практически не растворимо в воде.

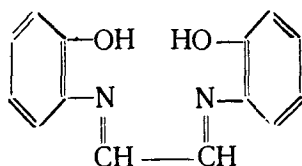
РЕЗОРЦИЛИДЕН-*o*-АМИНОФЕНОЛ-*n*-СУЛЬФОКИСЛОТА [64]



Смешивают горячие растворы 4 г 2,4-диоксибензальдегида в 10 мл этанола и 6 г *o*-аминофенол-*n*-сульфокислоты в 200 мл 50%-ного раствора этанола. Из раствора оранжевого цвета тотчас выделяется кристаллическое вещество светло-желтого цвета, которое после охлаждения смеси отфильтровывают с отсасыванием, промывают водой и этанолом и перекристаллизовывают из 750 мл 25%-ной уксусной кислоты. Выход 7,5 г.

Вещество при 270° начинает темнеть и при 315° разлагается. В бензоле, ледяной уксусной кислоте, ацетоне и диоксане оно растворимо в едва заметных количествах, лучше в этаноле и разбавленной уксусной кислоте.

ГЛИОКСАЛЬ-БИС-(2-ОКСИАНИЛ) [65]

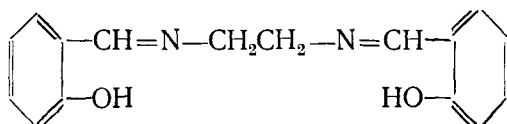


Глиоксаль-бис-(2-оксанил) образуется при взаимодействии глиоксаля с *о*-аминофенолом.

В 1 л воды при 80° растворяют 4,4 г *о*-аминофенола (химически чистый препарат), прибавляют 2,95 г 40%-ного водного раствора глиоксаля и выдерживают в течение 30 мин при 80°. Затем помещают на 12 ч в ящик, охлаждаемый льдом, или холодильник. Выделившиеся бесцветные иглы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола. Температура плавления 204° (после высушивания в течение 12 ч при 60° над P₂O₅ при откачивании водоструйным насосом). Выход 4,4 г (91%).

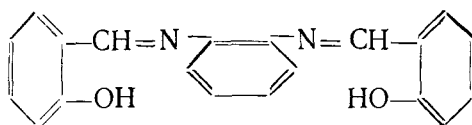
Вещество легко растворимо в метаноле, этаноле, диметилформамиде, пиридине и ацетоне, умеренно в воде и хлороформе. Устойчиво при pH 1,5—11. В качестве реагента применяют приготавлиаемый ежедневно метанольный или этанольный раствор глиоксаль-бис-(2-оксанила) (при стоянии растворы несколько темнеют).

САЛИЦИЛАЛ-ЭТИЛЕНДИАМИН [62, 66]



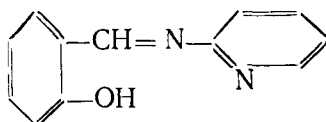
В 10 мл этанола растворяют 2,40 г салицилового альдегида и прибавляют 0,6 г этилендиамина. Смесь нагревают 1 ч в колбе с воздушным холодильником на водяной бане. После охлаждения выделяется салицилал-этилендиамин в виде ярко-желтых листочков. Его перекристаллизовывают из этанола. Температура плавления 126°. Вещество растворимо в этаноле, диэтиловом эфире и хлороформе.

САЛИЦИЛАЛ-*о*-ФЕНИЛЕНДИАМИН [62, 66]



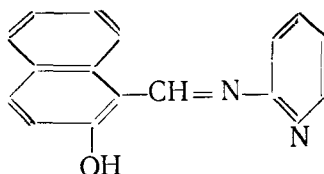
В 25 мл этанола растворяют 1,08 г *о*-фенилендиамина, прибавляют 2,4 г салицилового альдегида в 10 мл этанола и нагревают в колбе с воздушным холодильником на водяной бане 1 ч. После охлаждения выделяется желтый кристаллический осадок. Его перекристаллизовывают из этанола. Температура плавления 165°. Вещество растворяется в этаноле и пиридине.

САЛИЦИЛАЛ- α -АМИНОПИРИДИН [62, 67]



В 30 мл этанола растворяют 1,5 г α -аминопиридина и прибавляют 2 г салицилового альдегида. Смесь нагревают 1 ч в колбе с воздушным холодильником на водяной бане. После охлаждения выделяются блестящие светло-коричневые кристаллы. Вещество перекристаллизовывают из бензола. Температура плавления 65°. Оно хорошо растворимо в этаноле, бензоле, хлороформе, диэтиловом эфире и пиридине.

β -ОКСИНАФТИЛАЛ- α -АМИНОПИРИДИН [67]

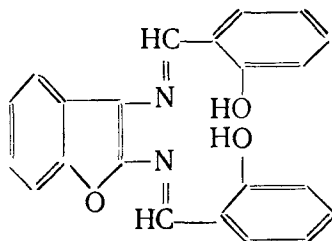


β -Оксинафтилал- α -аминопиридин получают взаимодействием β -оксинафтольного альдегида и α -аминопиридина.

В 50 мл этанола растворяют при нагревании 3,5 г β -оксинафтольного альдегида и 2 г α -аминопиридина по отдельности каждый. Затем растворы сливают вместе и смесь нагревают 30 мин на водяной бане. По охлаждении выпавший желтый кристаллический осадок отфильтровывают через 1—2 ч, промывают его 3—4 раза этанолом и перекристаллизовывают из горячего этанола. Температура плавления 175°. Выход 75%.

В качестве реагента применяют 0,5%-ный раствор вещества в смеси 1 : 1 ацетона и этанола.

N,N'-БИС-САЛИЦИЛИДЕН-2,3-ДИАМИНОБЕНЗОФУРАН [68]

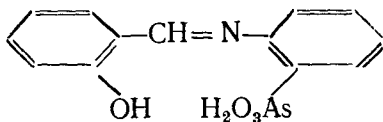


Реагент получают, исходя из салицилового альдегида. Смешивают 50 мл салицилового альдегида и 80 мл этанола и про-

пускают 20 мин через смесь ток азота для удаления кислорода. Затем прибавляют 15 мл концентрированного аммиака. Немедленно выделяется белый или лимонно-желтый осадок. Смесь помещают в ледяную ванну и прибавляют при перемешивании 6 г цианида калия, растворенного в 9 мл воды. В процессе реакции лимонно-желтый осадок переходит в оранжево-желтый. Примерно через 2 ч получается твердая масса. Ее измельчают и прибавляют 50 мл этанола. Когда пройдет еще 90 мин, прибавляют 15 мл концентрированного аммиака и продолжают перемешивать еще 30 мин. Желтый или оранжевый продукт отфильтровывают и хорошо промывают смесью 1:1 метанола и воды для удаления цианида, затем — метанолом, пока фильтрат не будет светло-желтым. Остаток снимают с фильтра, растирают с 300 мл метанола и фильтруют. Вещество высушивают в вакууме над безводным хлоридом кальция. Оно имеет температуру плавления 181—183°. Выход 2,95 г (90%, считая на цианид калия).

Полученный препарат пригоден для аналитических целей, но при необходимости его можно перекристаллизовать из бензола — легкого петролейного эфира или диоксана — воды.

САЛИЦИЛАЛ-*o*-АМИНОФЕНИЛАРСОНОВАЯ КИСЛОТА [69]

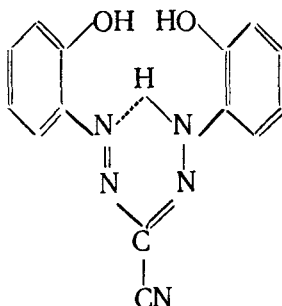


К раствору 2,5 г *o*-аминофениларсоновой кислоты в 100 мл воды прибавляют 3—4 г салицилового альдегида и смесь энергично перемешивают. Через несколько минут выпадает светло-желтый кристаллический осадок. Выход ~3,3 г. Вещество перекристаллизовывают из горячей воды. Выделяются светло-желтые иголки. Оно мокнет при температуре 211° и плавится при 214°; при нагревании растворяется в воде и метиловом спирте, на холоду в воде почти не растворимо.

При прибавлении к водной суспензии полученного вещества капли раствора соли тория или титана возникает яркая желтая окраска.

ЦИАНФОРМАЗАНЫ

N,N'-ДИ-(2-ОКСИФЕНИЛ)-С-ЦИАНФОРМАЗАН [70]

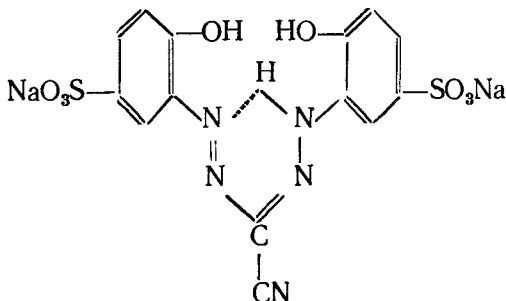


N,N'-Ди-(2-оксифенил)-С-цианформазан получают сочетанием diaзониевой соли, приготовленной из 2,5 г (0,023 моля) *o*-аминофенола, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 1,6 г нитрита натрия в 50 мл метанола, с раствором 1,2 г (0,011 моля) циануксуснокислого натрия в 20%-ном растворе едкого натра. По окончании сочетания раствор выдерживают в течение ночи в холодильнике, затем подкисляют уксусной кислотой до прекращения выделения черно-фиолетового осадка. Его отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола.

Реагент представляет собой фиолетово-черные с зеленым металлическим блеском иглы с температурой плавления 187—188°. Выход 1,1 г (36%).

Формазан растворим в этаноле, ацетоне, бензоле, диэтиловом эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, этилацетате и метилэтилкетоне; в воде растворяется мало, причем лучше в щелочных, чем кислых средах. Растворы формазана в кислых средах имеют желтый цвет, в щелочных — красновато-фиолетовый

N,N'-ДИ-(2-ОКСИ-5-СУЛЬФОФЕНИЛ)-С-ЦИАНФОРМАЗАН [71]



Реагент получают при взаимодействии диазотированной 2-амино-1-фенол-4-сульфоуксусной кислоты с циануксуснокислым натрием.

В 6 мл концентрированной соляной кислоты суспендируют 6,0 г (0,031 моля) 2-амино-1-фенол-4-сульфоуксусной кислоты и диазотируют при комнатной температуре раствором 3,0 г нитрита натрия в 10 мл воды.

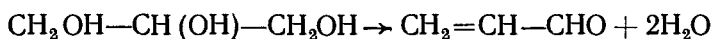
В 30 мл 20%-ного раствора едкого натра растворяют 3,4 г (0,032 моля) циануксуснокислого натрия и сочетают при комнатной температуре с диазотированной *o*-аминофенолсульфоуксусной. Раствор оставляют на ночь, после чего его подкисляют ледяной уксусной кислотой до прекращения выделения красного осадка. Последний отфильтровывают, высушивают на воздухе на пористой пластинке и перекристаллизовывают из разбавленного 1:1 спирта. Полученный продукт кипятят 10 мин с ледяной уксусной кислотой, вновь перекристаллизовывают из разбавленного спирта и высушивают при 120°. Получают 2,9 г (36%) формазана в виде динатриевой соли.

Вещество представляет собой тонкие коричнево-красные гигроскопические иглы, не плавящиеся до 250°, хорошо растворимые в воде и спирте и не растворимые в эфире, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде и хлороформе. Кислые растворы соединения имеют оранжевую, щелочные — фиолетовую окраску.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

АКРОЛЕИН [72]

Акролеин получают дегидратацией глицерина:



Дегидратацию производят нагреванием со смесью безводных сульфатов и бисульфатов калия и натрия.

Для получения акролеина необходим аппарат, показанный на рис. 1. Колбу 1 погружают в масляную баню. Аппарат поме-

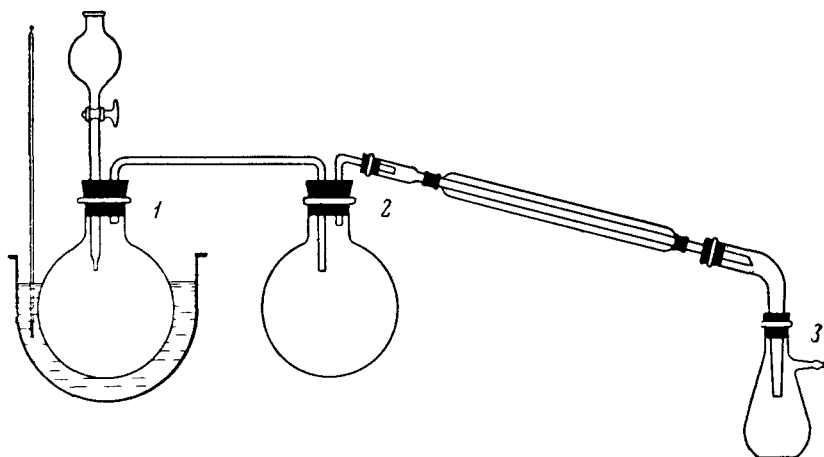


Рис. 1. Прибор для получения акролеина:
1, 2 — круглодонные колбы емкостью 1 л, 3 — приемник

щают под тягой. В колбу 1 помещают смесь 100 г обезвоженного глицерина, 80 г бисульфата калия в порошке и 20 г безводного прокаленного сульфата натрия, в колбу 2—1 г гидрохинона. Содержимое колбы 1 нагревают на масляной бане до 180—190°. Продукты реакции—вода, акролеин и другие вещества—поступают в колбу 2, где конденсируются примеси и большая часть воды, а акролеин поступает в прием-

ник 3. Когда начнется отгонка, в колбу 1 вводят постепенно еще 100 г глицерина из капельной воронки. Реакция продолжается 4—5 ч. При этом температуру масляной бани постепенно повышают до 250° и коптящим пламенем слегка подогревают колбу 2.

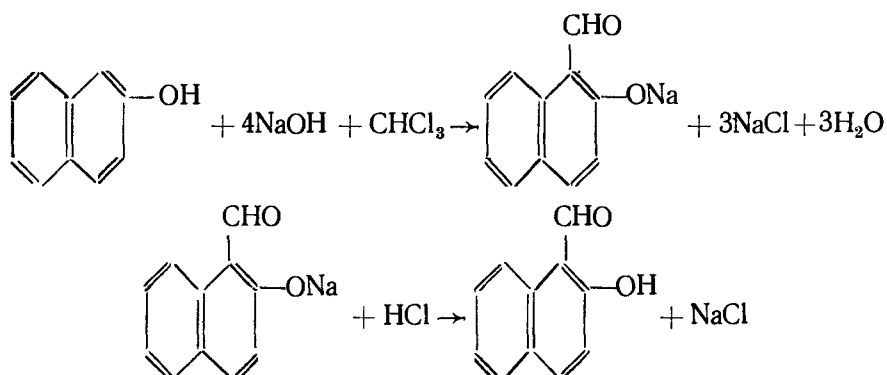
Жидкость в приемнике разделяется на два слоя; нижний — раствор акролеина в воде, верхний желто-зеленого цвета — раствор акролеина в акролеине. В приемник прибавляют хлорид натрия для высаливания акролеина, затем отделяют верхний слой. Промывание полученного продукта раствором карбоната натрия лучше исключить, так как это приводит к его потерям.

Отделенный акролеин сушат плавным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию от 52 до 55°. К чистому продукту необходимо прибавить 0,2 г гидрохинона для замедления полимеризации (в этом случае сохраняется месяцами). Выход 18—20% (от теоретического).

Акролеин представляет собой простейший из ненасыщенных альдегидов. Температура кипения 52,4°, плотность 0,84. В 100 частях воды при 20° растворяется 6,66 частей акролеина.

2-ОКСИ-1-НАФТОЙНЫЙ АЛЬДЕГИД [73]

2-Окси-1-нафтойный альдегид получают по схеме:

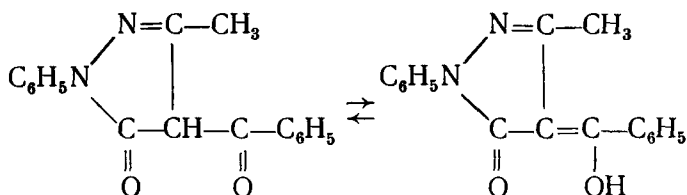


В круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную обратным холодильником длиной 1 м, мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой, помещают 84 г 2-нафтола и 270 мл 96%-ного этанола. Пускают в ход мешалку и быстро прибавляют раствор 180 г едкого натра в 360 мл воды. Полученную смесь нагревают на водяной бане до 70° и прибавляют по каплям 60 мл хлороформа в течение 2 ч. Реакция протекает с выделением теплоты. Скорость прибавления хлороформа регулируют так, чтобы температура реакционной смеси была 65°. Окончание реакции узнают по переходу синей окраски в светло-красную. На последней стадии процесса выпадает натриевая соль 2-окси-1-нафтойного альдегида. Этанол и избыток хлороформа отгоняют на водяной

бане. Кашеобразную массу подкисляют разбавленной 1:3 соляной кислотой до конгорот (расходуется 500—600 мл соляной кислоты). Выделившийся в форме масла 2-окси-1-нафтойный альдегид извлекают эфиром. Эфирный раствор сушат безводным сульфатом натрия и эфир отгоняют. Остаток перегоняют при температуре 139—142° в вакууме (при 4 мм рт. ст.). При охлаждении 2-окси-1-нафтойный альдегид застывает. Выход 60—65 г

Для аналитических целей препарат перекристаллизовывают из этанола, при этом получается 35 г чистого вещества с температурой плавления 79—80°.

1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-БЕНЗОИЛПИРАЗОЛОН-5 [74]

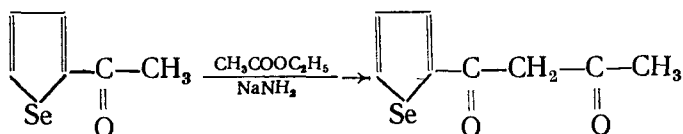


1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 получают взаимодействием 1-фенил-3-метилпиразолон-5 с хлористым бензоилом.

Навеску 60 г тщательно растертого в фарфоровой ступке 1-фенил-3-метилпиразолон-5 растворяют в 300 мл диоксана и переносят раствор в трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой. Нагревают раствор до температуры 50° и при интенсивном перемешивании вносят в колбу 48 г мелко растертого гидрата окиси кальция. Затем по каплям при перемешивании прибавляют в течение 1 мин 39,6 мл хлористого бензоила (смесь разогревается). Смесь нагревают еще 30 мин, затем охлаждают и выливают в большой стакан, содержащий 300 мл метанола, 200 мл концентрированной HCl и 200 г льда. Оставляют стакан на ночь в холодильнике, затем собирают выпавший осадок на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают два раза из смеси метанола с водой.

СЕЛЕНЕНОИЛ-2-АЦЕТОН [75]

Селененоил-2-ацетон синтезируют по следующей схеме:



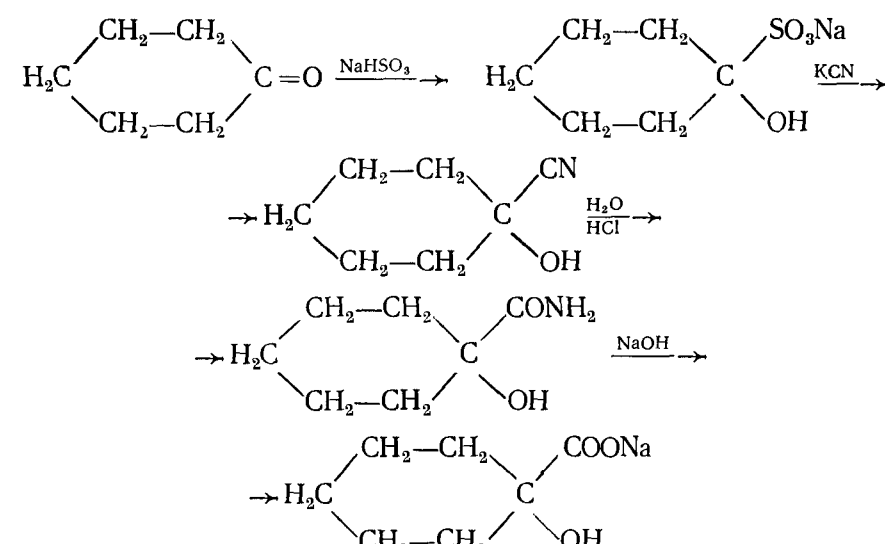
В трехгорлую колбу с мешалкой, холодильником и капельной воронкой к амиду натрия, полученному из 8,6 г натрия [76],

добавляют 300 мл абсолютного эфира при перемешивании при 20°. Затем прибавляют раствор 30 г (0,17 г·моль) метил-(селененоил-2)-кетона в 25 мл абсолютного эфира и раствор 40 г (0,45 г·моль) абсолютного уксусноэтилового эфира в 40 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивают 15 мин при 20° и 3 ч при нагревании на водяной бане. После охлаждения к ней прибавляют смесь льда (~400 г) с 90 мл концентрированной соляной кислоты, селененоил-2-ацетон экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты высушивают безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 26 г (71%) вещества с температурой кипения 146—146,5° при 7 мм рт. ст. Оно представляет собой вязкое масло соломенно-желтого цвета, закристаллизовывающееся в приемнике. Температура плавления 33—33,5° (из спирта). Препарат выдерживают до достижения практически постоянного веса.

Genomic map of the 100 kb region on chromosome 10p12.3. The top track shows the gene structure of PTPN22 with exons as boxes and introns as lines. The bottom track shows the genomic context with various features and coordinates. The PTPN22 gene is located at approximately 10,000,000 to 10,000,000 bp on chromosome 10.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

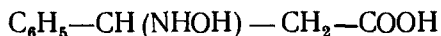
1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1039-1043.



К 50 г свежеперегнанного циклогексанона добавляют избыток насыщенного раствора бисульфита натрия и перемешивают, пока не образуется густая кристаллическая масса. Бисульфитное соединение отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и прибавляют при энергичном перемешивании насыщенный раствор цианида калия (25 г). Через 20—30 мин после окончания реакции отделяют нитрил циклогексанол-1-карбоновой кислоты в делительной воронке. Нитрил нагревают 3—5 ч с 4-кратным количеством соляной кислоты на кипящей водяной бане. Выделившееся после охлаждения белое кристаллическое вещество представляет амид циклогексанол-1-карбоновой кислоты. Последний нагревают на водяной бане 2 ч с небольшим избыт-

ком 10%-ного водного раствора едкого натра до прекращения выделения аммиака. После охлаждения раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившуюся белую кристаллическую циклогексанол-1-карбоновую кислоту перекристаллизовывают из воды. Температура плавления 107°.

β-ГИДРОКСИЛАМИН-β-ФЕНИЛПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА [78]



К 1 молю коричной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH—COOH}$) прибавляют спиртовый раствор 2 молей хлоргидрата гидроксиламина; при этом выделяется объемистое кристаллическое вещество. При кипячении оно переходит в раствор. После кипячения в течение 2 ч на водяной бане с обратным холодильником раствор охлаждают; при этом выделяются белые иглообразные кристаллы. Полученное вещество перекристаллизовывают из большого количества горячего спирта. Температура плавления 165° (с разложением).

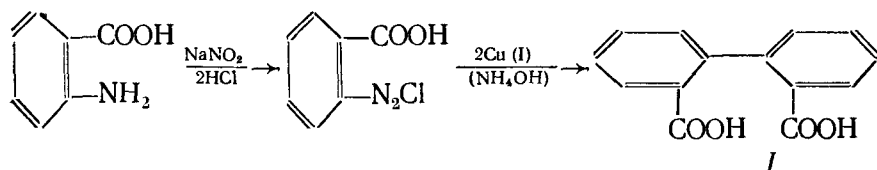
β-Гидроксиламин-β-фенилпропионовая кислота мало растворима в метиловом спирте, эфире, воде, хлороформе; очень легко растворяется в аммиаке и растворе карбоната натрия.

Реагент применяют в форме натриевой соли. Чистый препарат кислоты растворяют в минимальном количестве 1 н. раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой. Раствор фильтруют и доводят pH до 5,5—6, прибавляя разбавленную уксусную кислоту, затем добавляют дистиллированную воду в таком количестве, чтобы полученный раствор был 1%-ным.

ДИФЕНОВАЯ КИСЛОТА [79]

2,2'-Дифенилдикарбоксикислота

Схема синтеза:



Диазотирование антраниловой кислоты. В ступке с 150 мл воды и 92 мл концентрированной соляной кислоты растирают 50 г (0,365 моля) антраниловой кислоты (т. пл. 143—144°). Суспензию переносят в круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную механической мешалкой и погруженную в баню с ледяной водой. По охлаждении содержимого колбы до 0—5° из капельной воронки добавляют в течение 30 мин раствор 26,3 г (0,38 моля) нитрита натрия в 350 мл воды. Полу-

ченный раствор диазония сохраняют при температуре ниже 5°. Если он не совершенно прозрачен, его фильтруют с отсасыванием через охлаждаемую воронку Бюхнера непосредственно перед использованием.

Получение восстановителя. В стакане емкостью 2 л с 500 мл воды растворяют 126 г (0,505 моля) кристаллического сульфата меди и добавляют 210 мл концентрированного водного аммиака. Раствор охлаждают до 10°. Отдельно готовят раствор 42 г (0,256 моля) технического сульфата гидроксиламина или 35,6 г (0,512 моля) хлоргидрата гидроксиламина в 120 мл воды и охлаждают до 10°; к нему добавляют 85 мл 6 М раствора едкого натра. Полученный раствор гидроксиламина, если он не прозрачен, фильтруют с отсасыванием. Его немедленно прибавляют к аммиачному раствору сульфата меди при размешивании от руки. Тотчас происходит восстановление, причем выделяется газ, и раствор становится светло-голубым. Если этот раствор не применяется немедленно, то его следует предохранить от действия воздуха.

Синтез дифеновой кислоты (I). Раствор восстановителя в стакане емкостью 2 л помещают в ледяную баню и поддерживают его температуру при 10°. Стакан снабжают механической мешалкой. К цилиндрической капельной воронке емкостью 100 мл присоединяют стеклянную трубку, нижний конец которой погружают в раствор. Этот конец должен быть загнут вверх и оттянут так, чтобы диаметр отверстия был равен 2 мм. Такое устройство ловушки препятствует преждевременной реакции раствора диазония с аммиаком, которая иначе имела бы место в ножке воронки, причем реакция распространилась бы вверх под действием поднимающихся пузырьков азота. В воронку помещают 80—90 мл раствора диазония, который добавляют со скоростью 10 мл/мин. Оставшийся раствор диазония приливают с той же скоростью, и перемешивание продолжают еще 5 мин.

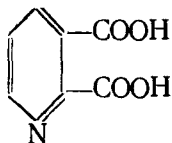
Затем раствор быстро нагревают до кипения и осторожно подкисляют 250 мл концентрированной соляной кислоты. Дифеновая кислота выпадает в виде светло-бурых кристаллов. После стояния раствора в течение ночи кристаллы отсасывают и на фильтре отмывают от маточника 50 мл холодной воды. После высушивания получают продукт с температурой плавления 222—227° (исправлено). Выход 39—40 г (88—91% от теоретического).

Сырой продукт суспендируют в 200 мл воды и добавляют 40 г твердого бикарбоната натрия. Полученный раствор фильтруют без отсасывания и затем кипятят с 0,1 г животного угля. Смесь фильтруют и желтовато-бурый фильтрат еще в горячем состоянии подкисляют избытком 6 М раствора соляной кислоты. Выделившуюся дифеновую кислоту отфильтровывают и на фильтре промывают 40 мл холодной воды. После высушивания

при температуре 100° продукт плавится при 225—228° Выход кристаллов светло-кремового цвета достигает 32—37 г (72—84% от теоретического)

ХИНОЛИНОВАЯ КИСЛОТА [80]

2,3-Пиридиндикарбоновая кислота

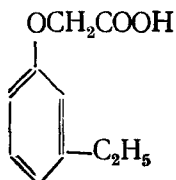


Хинолиновую кислоту получают осторожным окислением 8-оксихинолина дымящей азотной кислотой (пл. 1,52).

В колбу емкостью 1 л с длинным обратным воздушным холодильником помещают 50 г 8-оксихинолина и прибавляют 5 мл воды. Затем добавляют по каплям в течение 8 ч 100 г азотной кислоты (пл. 1,52) при одновременном охлаждении водой и оставляют стоять на ночь. На следующий день содержимое колбы нагревают на водяной бане до прекращения сильного выделения окислов азота и после охлаждения прибавляют еще 150 г азотной кислоты по каплям. Раствор снова нагревают, добавляют 250 мл азотной кислоты и нагревают 8 ч на водяной бане. Содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и выпаривают до появления кристаллов. После охлаждения все растирают в ступке; кристаллическое вещество отфильтровывают через стеклянный фильтр и промывают последовательно 30%-ной азотной кислотой и водой. Некоторое количество хинолиновой кислоты получают выпариванием фильтрата.

Для очистки хинолиновую кислоту растирают в порошок и растворяют в 100 мл 40%-ной уксусной кислоты при нагревании на водяной бане. После охлаждения кристаллы отфильтровывают и промывают водой. Выход 50—55 г.

м-ЭТИЛФЕНОКСИУКСУСНАЯ КИСЛОТА [81]



м-Этилфеноксиуксусную кислоту получают взаимодействием м-этилфенола и монохлоруксусной кислоты в присутствии едкого натра.

м-Этилфенол, монохлоруксусную кислоту и едкий натр в молярном отношении 1:1:2 растворяют в минимальном количестве воды. Раствор нагревают 3—6 ч при температуре 100°, после охлаждения подкисляют и затем экстрагируют *м*-этилфеноксиуксусную кислоту эфиром. Кислоту переводят из эфирного экстракта в водный раствор встряхиванием с разбавленным раствором карбоната натрия. Добавляя соляную кислоту к полученному раствору, выделяют *м*-этилфеноксиуксусную кислоту и перекристаллизовывают ее из воды до достижения постоянной температуры плавления 75°. Чистоту кислоты контролируют определением эквивалентного веса.

В качестве реагента применяют 2%-ный водный раствор.

Аналогично, исходя из соответствующего фенола, могут быть получены другие феноксиуксусные кислоты.

АМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

АНТРАНИЛ-*N,N*-ДИУКСУСНАЯ КИСЛОТА [82]

Антранил-*N,N*-диуксусную кислоту получают при взаимодействии натриевой соли фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты и монохлоруксусной кислоты при pH ~7:



К 1 г-моль моноватриевой соли фенилглицин-*о*-карбоновой кислоты прибавляют 500 мл воды и раствор NaOH до pH 7.

К 1,5 г-моль монохлоруксусной кислоты прибавляют 300 мл воды и эквивалентные количества безводного Na₂CO₃, растворенного в 200 мл воды.

Оба раствора смешивают, при этом pH смеси должно быть ~7. Смесь кипятят 3 ч в колбе емкостью 2 л с обратным холодильником. Если pH изменяется, то добавляют раствор NaOH до pH 7.

Содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане, поддерживая pH 4—5, до появления кристаллов. После этого к раствору коричневого цвета осторожно прибавляют HCl до pH 2. Антранил-*N,N*-диуксусная кислота выделяется в виде кристаллов (листочки) светло-коричневого цвета. Нужно избегать избытка HCl, так как выделившиеся кристаллы снова будут растворяться. Затем кристаллы отфильтровывают при отсасывании, промывают холодной водой (охлаждаемой льдом) для удаления HCl. Промывные воды вначале имеют

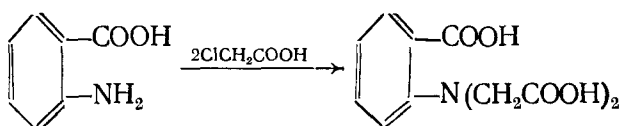
коричневую окраску, в конце промывания они становятся слабо-желтыми. Синяя флуоресценция первых порций промывных вод постепенно исчезает к концу промывания; это можно использовать для контроля промывания.

Для дальнейшей очистки полученное вещество растворяют в кипящей воде, кипятят с животным углем и фильтруют. Из желтого фильтрата по охлаждению постепенно выделяются бесцветные кристаллы в виде листочков (через несколько часов) с температурой плавления 212° (с разложением). Водные и этанольные растворы реагента не флуоресцируют.

Перекристаллизованный реагент высушивают в вакууме над CaCl_2 до постоянного веса.

Реагент мало растворим в воде при комнатной температуре, но легко растворяется в растворах щелочей с образованием динатриевой соли (pH 5).

Антранил-N, N-диуксусную кислоту можно получить по схеме:

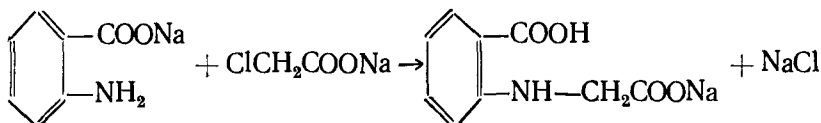


Смесь 200 г кристаллического карбоната натрия, 1000 мл воды, 60 г антраниловой кислоты и 100 г монохлоруксусной кислоты кипятят 8 ч в колбе с обратным холодильником. Слегка щелочную реакцию смеси поддерживают, добавляя карбонат натрия.

Далее поступают так же, как в предыдущем случае.

ФЕНИЛГЛИЦИН-о-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА [83]

Реагент получают по схеме:



Метод I. Замешивают 137 г (1 моль) антраниловой кислоты с небольшим количеством воды и точно нейтрализуют ~ 120 г едкого натра (водный раствор с плотностью 1,38).

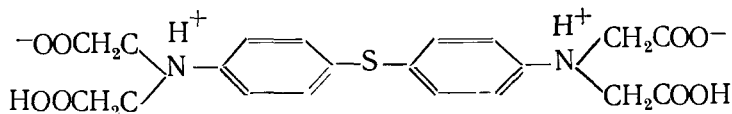
В 200 мл воды растворяют 94,5 г (1 моль) монохлоруксусной кислоты и осторожно при перемешивании точно нейтрализуют ~ 55 г безводного карбоната натрия.

Оба раствора смешивают и оставляют на 4 суток при температуре 40° . Выкристаллизовавшуюся моноватриевую соль фенил-

глицин-о-карбоновой кислоты отфильтровывают с отсасыванием на нутч-филт্রে, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают до постоянного веса в паровом сушильном шкафу. Выход ~75%.

Метод II. Смесь 13,6 г антралиновой кислоты, 11,4 г монохлоруксусной кислоты и 17 г безводного карбоната натрия нагревают со 100 мл воды на водяной бане 3 ч. Затем ее охлаждают и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Выделившееся вещество бурого цвета отфильтровывают через 24 ч и перекристаллизуют из воды. Фенилглицин-о-карбоновая кислота представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 209°.

4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДТЕТРАУКСУСНАЯ КИСЛОТА [84]



Реагент получают конденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфида с монохлоруксусной кислотой при pH 7—8.

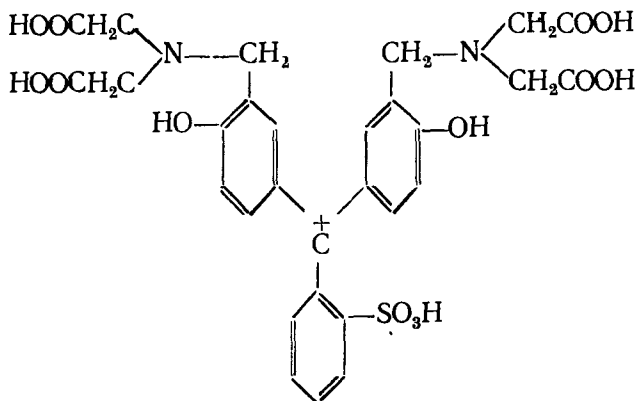
В 160 мл дистиллированной воды растворяют 18,3 г (0,194 моля) монохлоруксусной кислоты и прибавляют безводный карбонат натрия до pH 8. Раствор помещают в трехгорлую колбу, прибавляют туда 5,7 г (0,026 моля) 4,4'-диаминодифенилсульфида [85] ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$), нагревают на водяной бане при температуре 95—99°. Добавляют по каплям при перемешивании 20%-ный раствор едкого натра, поддерживая pH 7—8 (по индикаторной бумаге). Через 4 ч раствор фильтруют. К фильтрату при охлаждении льдом и перемешивании по каплям добавляют 10%-ную соляную кислоту до pH 1. Выделившееся вещество отфильтровывают и промывают несколько раз минимальными порциями воды. Затем его растворяют в 1 М растворе едкого натра ($\text{pH} \leq 5$), добавляют воду до 150 мл, прибавляют по каплям 10%-ную соляную кислоту для выделения продукта реакции. Осадок промывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора (осадок хлорида серебра отличается по виду от серебряной соли получаемой кислоты). Препарат сушат сначала в вакуум-эксикаторе два дня, затем в сушильном шкафу при 60° еще 3 ч. Выход 9,4 г (79%, считая на 4,4'-диаминодифенилсульфид).

Чистая 4,4'-диаминодифенилсульфидтетрауксусная кислота представляет собой белый порошок. Она не растворима в воде, спирте, бензоле и ацетоне.

АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

ФТАЛЕКСОН S [86]

3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-фенолсульфопталеин



Фталексон S получают взаимодействием фенолового красного с избытком иминодиуксусной кислоты и формальдегида в уксуснокислой среде при температуре 40—50°.

В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают 9 г иминодиуксусной кислоты (0,06 моля), 15 мл 40%-ного раствора едкого натра и после перемешивания 50 мл ледяной уксусной кислоты. К мутному раствору иминодиацетата натрия прибавляют 7,0 г фенолового красного (0,02 моля). Некоторое время смесь перемешивают при комнатной температуре до растворения фенолового красного и прибавляют 6 мл 40%-ного формалина (0,06 моля). Смесь нагревают при температуре 40° в течение нескольких дней.

Реакцию считают законченной, если капля смеси, разбавленная 50—100 мл дистиллированной воды, образует с ионами тория или циркония ярко-малиновое окрашивание, а изобутиловые экстракты не окрашиваются в желтый цвет, что показывает отсутствие исходного фенолового красного.

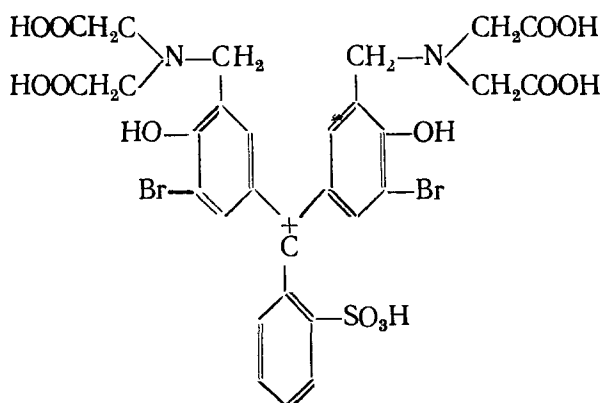
После окончания реакции конденсации черную реакционную массу фильтруют через неплотный бумажный фильтр в 500 мл сухого ацетона; фталексон S выпадает в виде ярких оранжевых хлопьев. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают на фильтре несколько раз ацетоном, сушат в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. Очистку проводят осаждением ацетоном из уксуснокислых растворов высушенного пре-

парата. Полученное соединение представляет собой тринатриевую соль фталексона S.

Фталексон S — порошок оранжевого цвета, хорошо растворимый в воде, образует устойчивые комплексные соединения с ионами многих поливалентных металлов. Вещество очень гигроскопично, поэтому в каждой партии полученного препарата определяют содержание влаги и учитывают ее при приготовлении растворов. Препарат не рекомендуется высушивать, нагревание до 105° приводит к ухудшению свойств реагента.

БРОМФТАЛЕКСОН S [87]

3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-
5,5'-дибромфенолсульфофталейн



Бромфталексон S образуется при взаимодействии бромфенолового красного с избытком иминодиуксусной кислоты и формальдегида при нагревании до 50°. Повышение температуры и употребление эквивалентных количеств реагентов приводит к получению преимущественно монозамещенного производного бромфенолового красного.

В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, перемешивают 1,2 г иминодиуксусной кислоты (0,009 моля) в 2 мл 40%-ного раствора едкого натра. К мутному раствору прибавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1,8 г бромфенолового красного (0,0035 моля). Смесь несколько часов перемешивают для растворения бромфенолового красного и прибавляют по каплям 1 мл 40%-ного раствора формальдегида (0,01 моля). Смесь нагревают на водяной бане в течение 5 дней при 50°. Для поддержания постоянного избытка иминодиуксусной кислоты в реакционной смеси прибавляют еще 0,6 г иминодиуксусной кислоты, растворенной в 40%-ном растворе едкого натра, и соответствующее количество формалина. Смесь нагревают еще 5 дней при 50°.

Реакцию можно считать законченной, если одна капля реакционной смеси, разбавленная 50—100 мл дистиллированной воды, образует с ионами тория или циркония ярко-малиновое окрашивание, а изобутиловые экстракты этих комплексов не окрашиваются в желтый цвет. Последнее свидетельствует об отсутствии исходного бромфенолового красного в реакционной смеси.

Реакционную смесь фильтруют через неплотный бумажный фильтр в 200 мл изобутилового спирта. Выпадает черный осадок. Последний отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают эфиром и сушат в вакууме при комнатной температуре. Выход 3,5 г.

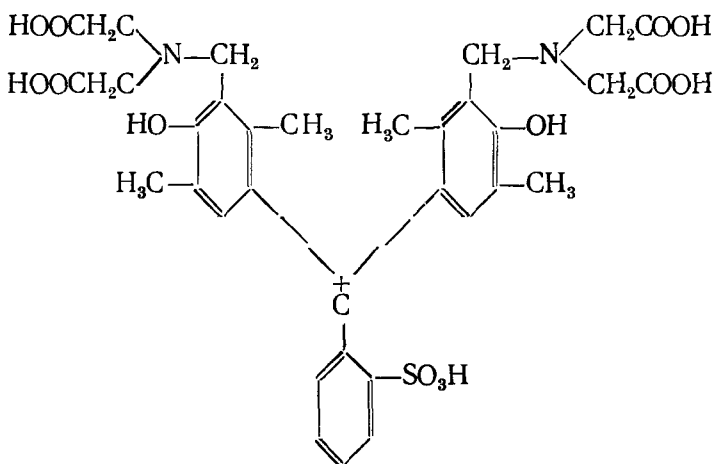
Для очистки полученный препарат растворяют в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты и осаждают изобутиловым спиртом, как указано выше. Очистку проводят 2—3 раза.

Полученное вещество является тринатриевой солью бромфталексона S и представляет собой порошок коричневого цвета, очень хорошо растворимый в воде.

Бромфталексон S очень гигроскопичен. Нагревание до 105° в термостате для удаления влаги приводит к ухудшению свойств реагента. Поэтому для каждой партии определяют содержание влаги, которую учитывают при приготовлении растворов. В кислой среде бромфталексон S образует прочные окрашенные комплексы с многими поливалентными металлами.

***n*-КСИЛЕНОЛФТАЛЕКСОН S [88]**

3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-
n-ксиленсульфофталеин



n-Ксиленолфталексон S получают конденсацией *n*-ксиленолсульфоталейна с избытком иминодиуксусной кислоты и формальдегида в уксуснокислой среде при температуре 50°. Повышение температуры до 85—95° приводит к образованию монозамещенного производного — семи-*n*-ксиленолфталексона S.

Реагент дает с ионами тория комплексы, окрашенные в красный цвет, тогда как двухзамещенный продукт — *n*-ксиленолфталексон S дает с ионами тория комплексы ярко-синего цвета.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 9 г иминодиуксусной кислоты (0,06 моля), 10 мл 40%-ного раствора едкого натрия. Смесь слегка нагревают до растворения иминодиуксусной кислоты, приливают 50 мл ледяной уксусной кислоты и 8,2 г *n*-ксиленолсульфоталейна (0,02 моля). После его растворения прибавляют по каплям 5 мл 40%-ного раствора формальдегида (0,08 моля).

Смесь нагревают при механическом перемешивании при температуре 50° в течение нескольких дней до отрицательной реакции на *n*-ксиленолсульфоталейн с азотной кислотой. Если капля реакционной смеси, разбавленная 50—100 мл дистиллированной воды, не дает красного окрашивания от прибавления 5 мл 1 н. раствора азотной кислоты, то реакцию можно считать оконченной.

Черную реакционную массу фильтруют через бумажный фильтр в 1000 мл сухого ацетона. Выпадает бурый осадок, его отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. Выход почти количественный. Бурый порошок очищают 2—3-кратной кристаллизацией из раствора ледяной уксусной кислоты при осаждении ацетоном.

Полученный продукт является тринатриевой солью *n*-ксиленолфталексона S.

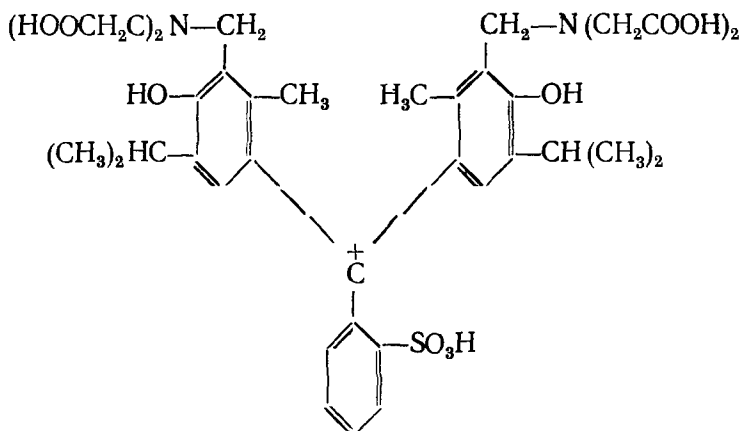
Натриевая соль *n*-ксиленолфталексона представляет собой гигроскопичный порошок оранжевого цвета, хорошо растворимый в воде.

Высушивание при 105° в термостате приводит к частичному разложению реагента, поэтому для каждой партии реагента определяют влажность, которая учитывается при приготовлении растворов.

n-Ксиленолфталексон S в кислой среде образует прочные окрашенные комплексы со многими поливалентными металлами.

ТИМОЛФТАЛЕКСОН S [89]

3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-
тимолсульфоталенн, метилтимоловый синий



Тимолфталексон S получается при конденсации тимолового синего с избытком иминодиуксусной кислоты и формальдегида при температуре не выше 40°. В этих условиях образуется почти чистый тимолфталексон S с очень небольшой примесью монозамещенного производного.

Описаны синтезы метилтимолового синего при конденсации тимолового синего с формальдегидом и иминодиуксусной кислотой при температуре 50—60°, 70—90°, 70—100°. Получаемый такими способами метилтимоловый синий оказался смесью двух соединений, одно из них — тимолфталексон S образует комплексы с рядом ионов металлов, окрашенные в синий или фиолетовые цвета. Эти комплексы не экстрагируются органическими растворителями, например изобутиловым спиртом. Второе соединение — семитимолфталексон S (монозамещенное производное) дает комплексы с теми же самыми ионами металлов

В трехгорлую колбу емкостью 300—400 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 12 г иминодиуксусной кислоты (0,095 моля) и 18 мл 40%-ного раствора NaOH. Смесь немного нагревают. К слегка мутному раствору иминодиацетата натрия прибавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и затем 9,3 г тимолового синего (0,02 моля). Смесь перемешивают несколько часов для растворения тимолового синего и прибавляют по каплям 8 мл 35—40%-ного раствора формальдегида (0,08 моля).

Реакционную массу выдерживают при температуре не выше 40° и энергичном перемешивании до прекращения появления красного окрашивания при добавлении 1 н. раствора азотной кислоты. Для этого каплю реакционной массы растворяют в 50—100 мл дистиллированной воды, к окрашенному в желтый

цвет раствору прибавляют 5—10 мл 1 н. раствора HNO_3 . Для окончания реакции требуется 1—2 недели. Реакционную смесь фильтруют через неплотный бумажный фильтр в стакан с 1000 мл изобутилового спирта. Выпадает осадок бурого цвета. Его отфильтровывают в вакууме через стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 3, промывают диэтиловым эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе на чашке Петри при комнатной температуре. Выход почти количественный. Если осадок оставить сушить на воздухе, то через несколько минут он превратится в вязкую смолообразную массу.

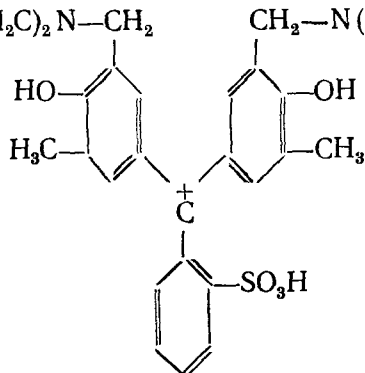
Препарат очищают следующим способом. Высушенный и измельченный тимолфталексон S растворяют в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор фильтруют в изобутиловый спирт. Выпадает осадок оранжевого цвета. Осадок обрабатывают, как указано выше. Чистоту препарата контролируют следующим образом. Небольшое количество тимолфталексона S растворяют в таком количестве дистиллированной воды, чтобы образовался раствор желтого цвета. К нему добавляют несколько капель раствора нитрата тория. К синему раствору комплекса тория прибавляют изобутиловый спирт. Если при встряхивании изобутиловый спирт становится розовым, очистку повторяют.

При синтезе получается тринатриевая соль тимолфталексона S. Содержание атомов натрия в молекуле тимолфталексона S может меняться в зависимости от числа переосаждений.

Натриевая соль тимолфталексона S представляет собой оранжевый порошок, очень гигроскопичный. Высушенный в вакууме при комнатной температуре, он содержит 10—18% H_2O . При нагревании до 105° и выше происходит частичное превращение в красную форму. Поэтому для каждой партии определяют содержание влаги.

o-КРЕЗОЛФТАЛЕКСОН S [90]

3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-
o-крезолсульфоталеин, ксиленоловый оранжевый
(HOOCCH_2C)₂N—CH₂ CH₂—N(CH₂COOH)₂



При взаимодействии крезолового красного с иминодиуксусной кислотой и формальдегидом могут образоваться одно- и двухзамещенные соединения. Ксиленоловый оранжевый является смесью этих веществ. Описанные в литературе синтеза ксиленолового оранжевого проводились при температуре 70—80°, 70—100°, 50—75°.

Двухзамещенное соединение — *о*-крезолфталексон S получается при конденсации крезолового красного с большим избытком иминодиуксусной кислоты и формальдегида при температуре не выше 50°.

Повышение температуры и эквимолекулярные количества реагирующих веществ приводят к образованию преимущественно однозамещенного производного — семи-*о*-крезолфталексона S.

В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, смешивают 6 г иминодиуксусной кислоты (0,045 моля) с 10 мл 40%-ного раствора едкого натра и затем 50 мл ледяной уксусной кислоты. К мутному раствору иминодиацетата натрия прибавляют 7,6 г крезолового красного (0,02 моля). После его растворения прибавляют по каплям при механическом перемешивании 4 мл 40%-ного раствора формальдегида (0,04 моля). Смесью нагревают на водяной бане при температуре не выше 40° в течение 8 дней. Спустя 3 и 6 дней от начала опыта добавляют к реакционной смеси еще по 1,5 г иминодиуксусной кислоты, растворенной в щелочи, и по 1 мл формалина.

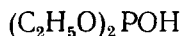
Реакцию считают законченной, если капля реакционной смеси, растворенная в 50—100 мл дистиллированной воды, дает ярко-малиновое окрашивание с избытком ионов тория или циркония, а изобутиловые экстракты не окрашиваются в желтый цвет. Последнее свидетельствует об отсутствии в реакционной смеси исходного крезолового красного.

Реакционную массу фильтруют через неплотный бумажный фильтр в 1000 мл сухого ацетона. Осаждается смолообразный продукт. Его отделяют и растворяют в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты и осаждают ацетоном, как было указано выше. Очистку повторяют 3—4 раза. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. Выход почти количественный. *о*-Крезолфталексон S получается в виде тринатриевой соли.

Натриевая соль *о*-крезолфталексона S — порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в воде, очень гигроскопичен. Высушенная в вакууме при комнатной температуре натриевая соль содержит 10—18% H₂O. Высушивание при 105° приводит к частичному изменению реагента, поэтому для каждой партии полученного реагента определяют содержание влаги и учитывают ее при приготовлении растворов.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРИСТОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

ДИЭТИЛФОСФОРИСТАЯ КИСЛОТА И ЕЕ НАТРИЕВАЯ СОЛЬ [91]



Диэтилфосфористую кислоту получают взаимодействием треххлористого фосфора и безводного этанола.

В колбу Кляйзена емкостью 500 мл помещают 250 мл абсолютированного этанола. При охлаждении смесью льда и хлорида натрия и хорошем перемешивании прибавляют медленно по каплям из капельной воронки, которая находится в боковом отростке колбы, вычисленное количество треххлористого фосфора (берут 1 моль треххлористого фосфора на 3 моля этанола). Во время этой операции, продолжающейся не менее 4 ч, пропускают через боковую трубку струю CO_2 . Образующийся хлористоводородный газ и CO_2 уходят через направляющую трубку мешалки. Затем присоединяют колбу к водоструйному насосу. При откачивании выделяются значительные количества хлористоводородного газа. Через ~ 2 ч производят перегонку в атмосфере CO_2 под уменьшенным давлением. Выход чистого продукта, не содержащего хлора, после двухкратной перегонки в вакууме составляет 60—70%. Температура кипения при 10 мм рт. ст. 71—71,5°. Чистый препарат не имеет запаха (в противоположность ранним данным).

Натриевую соль диэтилфосфористой кислоты получают следующим образом. Отвешенное количество металлического натрия, распыленного по Брюлю с использованием толуола, после охлаждения в трехгорлой колбе с обратным холодильником покрывают слоем абсолютированного эфира. Затем прибавляют по каплям абсолютированный этанол в количестве, эквивалентном количеству натрия. Вначале колбу охлаждают водой. Когда начнется выделение алкоголята натрия, регулируют скорость добавления этанола по каплям таким образом, чтобы не происходило кипение эфира. Эта операция продолжается не более 2 ч, если было взято 1 моль натрия и 1 моль этанола. Все оставляют стоять на ночь. Затем прибавляют по каплям эквивалентные количества диэтилфосфористой кислоты. Алкоголят натрия белого цвета переходит в раствор с выделением теплоты; получается прозрачный раствор натриевой соли диэтилфосфористой кислоты.

Диалкилфосфористые кислоты $(\text{RO})_2\text{PONH}$ с радикалами метил-, *n*-бутил-, изобутил-, *n*-пропил-, изопропил-, изомил- и другие получают взаимодействием треххлористого фосфора и соответствующего безводного спирта так же, как диэтил-

фосфористую кислоту [92]. Натриевые или калиевые соли диалкилфосфористых кислот получают их взаимодействием с соответствующими алкоголятами.

Для повышения выхода диалкилфосфитов высших спиртов [93] проводят реакцию между спиртом и треххлористым фосфором в среде четыреххлористого углерода и удаляют образовавшийся хлористый водород продуванием сухого воздуха.

Для получения дионилфосфита к раствору 432,7 г нонилового спирта в 200 мл сухого четыреххлористого углерода при перемешивании и продувании сухого воздуха в течение 20 мин при 70° добавляют 137 г треххлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают при той же температуре и продувании воздуха еще 1 ч. Затем все переносят в колбу Кляйзена и выдерживают при комнатной температуре в вакууме водоструйного насоса также при продувании сухого воздуха до установления постоянного показания манометра (15—20 мм рт. ст.). Фракционированием в вакууме выделяют 278 г (83%) дионилфосфита. Температура кипения 200—202° (2 мм рт. ст.), $d_4^{20} = 0,8982$.

ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛФОСФИНИСТАЯ КИСЛОТА [94]



Эту кислоту получают взаимодействием диметиланилина с треххлористым фосфором.

Смешивают 8 г свежеперегнанного N-диметиланилина с 3 г треххлористого фосфора (молярные отношения 3:1) и нагревают 1 ч на водяной бане при защите от влаги. К полученному твердому продукту реакции прибавляют теплую воду; при этом в водный раствор переходят дихлордиметиламинофенилфосфин и ди-(диметиламинофенил)-хлоридфосфин. Смесь фосфинов переводят в натриевые соли фосфинистых кислот, добавляя концентрированный раствор едкого натра (но не едкого кали) до щелочной реакции. Непрореагировавший диметиланилин удаляют отгонкой с водяным паром. По охлаждении раствора в осадок переходит натриевая соль ди-(диметиламинофенил)-фосфинистой кислоты; в растворе остается натриевая соль диметиламинофенилфосфинистой кислоты. Содержимое дистилляционной колбы после охлаждения фильтруют и из фильтрата выделяют $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—PO}_2\text{H}_2$ в виде натриевой соли следующим образом. Фильтрат выпаривают досуха и остаток обрабатывают 96%-ным этанолом. Из полученного экстракта выделяется натриевая соль в виде хорошо образованных кристаллов.

Для получения свободной кислоты получают свинцовую соль путем добавления к водному раствору натриевой соли вычисленного количества раствора ацетата свинца. Выделившийся белый осадок хорошо промывают водой, высушивают при 100°, суспен-

дируют в этаноле и пропускают сероводород. При выпаривании этанольного фильтрата выделяется кислота с температурой плавления 162°.

ДИАЛКИЛФОСФАТЫ [95]



Диалкилфосфаты получают с хорошими выходами окислением диалкилфосфитов $(RO)_2POH$ при помощи окислов азота. Реакция протекает легко. Получаемые вещества не загрязнены нейтральными веществами и многоосновными кислотами.

В широкую пробирку с термометром, хлоркальциевой трубкой и опущенным до конца барботером помещают 15—20 мл диалкилфосфита. К барботеру присоединяют U-образную трубку, наполненную P_2O_5 и стеклянной ватой, наливают 5 мл жидких окислов азота. При комнатной температуре окислы азота постепенно испаряются и током инертного газа вводятся в реакционный сосуд. При охлаждении содержимого пробирки снегом и солью пропускают двуокись азота в токе инертного газа с такой скоростью, чтобы температура в пробирке была 20—30°. Окончание реакции устанавливают по появлению зеленого окрашивания в растворе. После стояния 4—5 ч избыточные окислы азота выдувают сухим инертным газом. Переносят вещество в колбу Вюрца и выдерживают в вакууме водоструйного насоса (просасываемый воздух высушиванием в колонке с P_2O_5). Через 7—10 ч вещество становится практически чистым. Выход близок к количественному.

При окислении дицетилфосфита реакцию ведут в растворе четыреххлористого углерода.

Соединения, содержащие радикалы от C_1 до C_7 , являются жидкостями, из которых некоторые удается перегнать в глубоком вакууме. Диалкилфосфаты, содержащие радикалы от C_8 и выше, представляют собой твердые вещества, кристаллизующиеся из обычных органических растворителей.

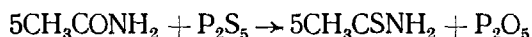
Свойства диалкилфосфатов приведены ниже:

R	Температура кипения при 10^{-4} мм рт. ст. или температура плавления	d_4^{20}
CH_3	78 — 80° (т. кип.)	1,3451
C_2H_5	93 — 95° (т. кип.)	1,1041
C_3H_7	133 — 138° (т. кип.)	1,0180
C_4H_9	—	1,0023
C_8H_{17}	29 — 30° (т. пл.)	—
$C_{10}H_{21}$	46 — 47° (т. пл.)	—
$C_{16}H_{33}$	68 — 70° (т. пл.)	—

ТИОАМИДЫ

ТИОАЦЕТАМИД [96]

Тиоацетамид получают по реакции:

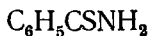


В трехгорлой круглодонной колбе емкостью 5 л, снабженной мощной мешалкой, обратным холодильником и термометром, нагревают 3,5 л бензола до 70°. К горячему растворителю прибавляют 150 г технического ацетамида и перемешивают 5 мин до полного растворения. Затем прибавляют медленно (в течение 5—10 мин) 110 г растертого технического пентасульфида фосфора при энергичном перемешивании. Раствор продолжают нагревать еще 30 мин; при этом первоначально зеленый цвет переходит в интенсивно-желтый. Перемешивание прекращают и декантируют раствор желтого цвета в стакан емкостью 4 л, погруженный в холодную воду, заботясь о том, чтобы в стакан не попало маслянистое вещество темного цвета, которое всегда образуется при реакции. Тиоацетамид в форме иглообразных кристаллов выделяется сразу же после охлаждения бензольного раствора. После стояния 2 ч вещество отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе.

Бензольный фильтрат переводят в дистилляционную колбу с колонкой и отгоняют $\frac{2}{3}$ бензола; по охлаждении содержимого колбы выделяется еще 5—15% кристаллического тиоацетамида, который отфильтровывают. После отгонки 90% бензола остаток в перегонной колбе отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси толуола и петролейного эфира, а затем из 95%-ного этилового спирта.

Температура плавления тиоацетамида 109—111°. Общий выход 35—40%.

Тиоацетамид применяют в качественном анализе без дальнейшей очистки.



Тиобензамид наиболее удобно получать нагреванием бензамида и пентасернистого фосфора.

На водяной бане нагревают 15 мин 12,5 г бензамида и 5 г пентасернистого фосфора, хорошо перемешивая. Образующаяся при этом темно-красная прозрачная густая маслянистая жидкость имеет запах горьких миндалей и застывает с уменьшением интенсивности окраски. К кристаллической массе желтовато-коричневого цвета прибавляют достаточное количество диэтилового эфира и растирают в ступке. Не вошедшие в реакцию бензамид и пентасернистый фосфор мало растворимы в эфире и находятся в остатке. Эфирный раствор тиобензамида отделяют и выпаривают эфир на водяной бане. Остающееся маслообразное вещество кипятят с водой и горячий водный раствор фильтруют. Из фильтрата после охлаждения выделяются иглы желтого цвета. Тиобензамид еще раз перекристаллизовывают из воды. Температура плавления 115° (с разложением).

В качестве реагента применяют 1%-ный раствор тиобензамида в 60%-ном этаноле. Реагент образует с ионами ряда металлов (медь и другие) внутрикмоплексные соединения.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

ФОРМАМИДИНСУЛЬФИН [98]

Двуокись тиомочевины, формамидинсульфиновая кислота



Формамидинсульфин образуется при взаимодействии тиомочевины с перекисью водорода в нейтральном водном растворе.

К 230 мл 6%-ной водной перекиси водорода прибавляют постепенно в течение 1 ч 15 г растертой тиомочевины, все время охлаждая реакционную смесь в ледяной ванне. Тиомочевина растворяется. Через 1 ч формамидинсульфин выкристаллизовывается в форме бесцветных игл. Его отфильтровывают и извлекают непрореагировавшую тиомочевину кипящим этанолом, высушивают в вакууме над серной кислотой. Выход 9 г.

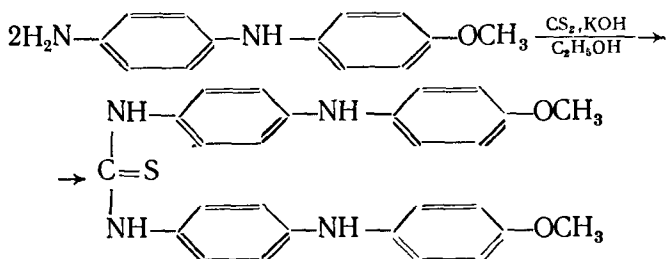
Формамидинсульфин заметно растворим в воде. Свежеприготовленный водный раствор имеет почти нейтральную реакцию, при его стоянии увеличивается кислотность. Соединение быстро разлагается в кипящей воде и обладает восстановительными свойствами. В щелочных растворах формамидинсульфин разлагается с образованием неустойчивой соли сульфоксиловой кисло-

ты, обладающей сильными восстановительными свойствами. В слабых растворах формамидинсульфин довольно легко окисляется до формамидинсульфоновой кислоты $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSO}_3\text{H}$.

Формамидинсульфин применяется для количественного определения палладия, платины, родия и т.д.

N,N'-Бис-(*n, n'*-диметоксидифениламин)-тиокарбамид [99]

N, N'-Бис-(*n, n'*-диметоксидифениламин)-тиокарбамид получают по схеме:



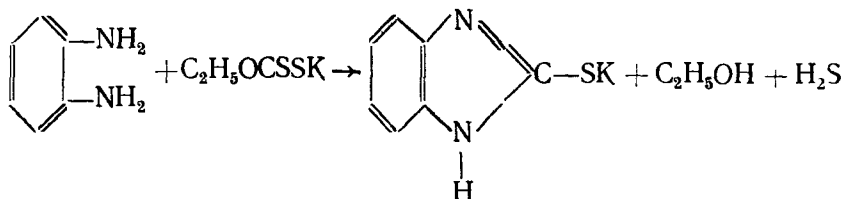
Растворяют 5 г 4-амино-4'-метоксидифениламина (вариаминбляу) [100] в этаноле при температуре кипения, прибавляют 0,2 г растертого КОН и 1 г сероуглерода и кипятят 20 мин. К горячему раствору прибавляют уголь и быстро фильтруют. При охлаждении фильтрата выделяются кристаллы светло-желтого цвета. Их отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают два раза из этанола. Температура плавления 160°.

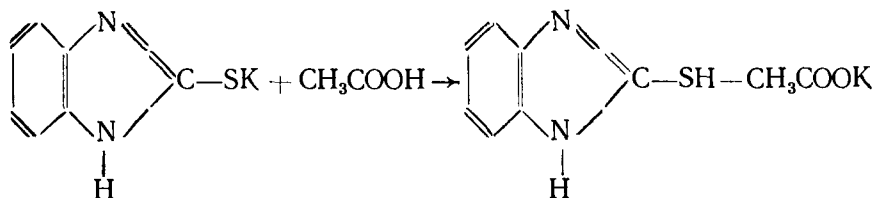
N, N'-Бис-(*n, n'*-диметоксидифениламин)-тиокарбамид растворим на холоду в четыреххлористом углероде, хлороформе, пиридине и при нагревании в этаноле. Он применяется в форме 0,1%-ного раствора в пиридине как редокс-индикатор при титрованиях в среде уксусной кислоты.

2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛ [101]

2-Бензимидазолтиол, 2-бензимидазолмеркаптан, о-фенилентиомочевина, 2-тиобензимидазолон

2-Меркаптобензимидазол получают по схеме:





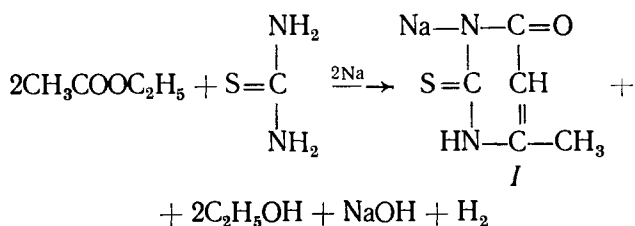
В колбу емкостью 1 л помещают 32,4 г (0,3 моля) *о*-фенилендиамина (или соответствующее количество *о*-аминофенола), 52,8 г (0,33 моля) ксантогената калия, 300 мл 95%-ного этилового спирта и 45 мл воды. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником 3 ч, после чего осторожно прибавляют 12 г активированного березового угля, нагревают еще 10 мин и уголь отфильтровывают. Фильтрат нагревают до 60—70°, прибавляют к нему 300 мл теплой (60—70°) водопроводной воды, а затем при энергичном перемешивании приливают раствор 25 мл уксусной кислоты в 50 мл воды. Продукт реакции выпадает в осадок в виде блестящих бесцветных кристаллов; для завершения кристаллизации смесь помещают на 3 ч в холодильный шкаф. Препарат отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в течение ночи при 40°. Температура плавления 2-меркаптобензимидазола 303—304°. Выход 37,8—39 г (84—86% от теоретического).

Препарат можно перекристаллизовать из 95%-ного этанола (температура плавления не изменяется).

Взамен ксантогената калия можно взять 19 г КОН и 26 г (21 мл, 0,34 моля) сероуглерода.

МЕТИЛТИОУРАЦИЛ [102]

Метилтиоурацил (*I*) получают конденсацией этилацетата с тиомочевинной при помощи металлического натрия:



К 360 г этилацетата прибавляют при перемешивании тонконарезанный металлический натрий порциями 4—5 г (всего 37 г) при нагревании в течение 5 ч до 65—70°. Затем прибавляют 10 г тиомочевины и через 30 мин еще 20 г тиомочевины. Нагревают до 75°, добавляют еще 44 г тиомочевины. Реакция продолжается 1,5—2 ч. Когда реакционная смесь загустеет, прекращают перемешивание и продолжают нагревание еще 3—4 ч при 75°. Избы-

ток этилацетата и образовавшийся этанол отгоняют (в приемнике должно получиться не менее 100 г отгона). Проверяют на отсутствие металлического натрия, прибавляют 50 мл 1%-ного раствора едкого натра. Раствор охлаждают до 30°, добавляют 400 мл воды, нагревают до 80°, пропуская через него водяной пар, прибавляют 1 г активированного угля и фильтруют через 30 мин. К фильтрату при 25° добавляют 30%-ную соляную кислоту до pH 2—3; при этом выделяется метилтиоурацил. Через 30 мин его отфильтровывают, промывают холодной водой до полного удаления тиомочевины. Для очистки продукт растворяют в 1%-ном растворе едкого натра и выделяют, добавляя соляную кислоту. Температура плавления 299—303°.

МЕРКАПТОКИСЛОТЫ

ТИОГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЕЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА [103]

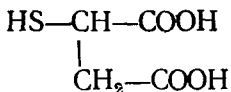
Раствор тиогликолевой кислоты получают гидролизом псевдотиогидантоиновой кислоты.

К 14—15 г псевдотиогидантоиновой кислоты прибавляют 10 г едкого натра в 50 мл воды, кипятят 15 мин и после охлаждения разбавляют до 1 л 2%-ным раствором сульфита натрия (для предотвращения окисления тиогликолевой кислоты). Получается 0,1 н. раствор. Его сохраняют в бутылки из коричневого стекла. В случае необходимости этот раствор разбавляют 2%-ным раствором сульфита натрия.

Раствор тиогликолевой кислоты стандартизируют его титрованием раствором соли ртути (II) в присутствии тиофлуоресцеина.

Псевдотиогидантоиновую кислоту можно легко получить следующим образом. Раствор 200 г монохлоруксусной кислоты в 750 мл воды нагревают до 30°; к нему прибавляют горячий раствор 160 г тиомочевины в 750 мл воды и затем при перемешивании горячий раствор 90 г едкого натра в 300 мл воды. Полученная смесь должна иметь pH ~5. После охлаждения выделившуюся псевдотиогидантоиновую кислоту отфильтровывают с отсасыванием, хорошо промывают водой и высушивают при 50°. Выход ~240 г.

ТИОЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА [104]

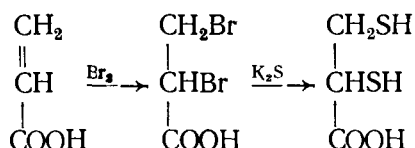


Тиояблочную кислоту получают взаимодействием натриевой соли фумаровой или малеиновой кислоты с избытком гидросульфида натрия при кипячении. Молярные отношения между реагирующими компонентами 1:5.

В раствор 60 г едкого натра в 168 мл воды пропускают сероводород до увеличения веса на 51 г. Полученный раствор гидросульфида натрия прибавляют по каплям в течение 1 ч при перемешивании к нагреваемому на водяной бане раствору 34,8 г малеиновой (или фумаровой) кислоты и 24 г едкого натра в 60 мл воды. Затем смесь кипятят 20 ч в колбе с обратным холодильником. После подкисления разбавленной 1:2 серной кислотой экстрагируют тиояблочную кислоту эфиром; экстракт промывают водой, сушат его безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир в вакууме. Получают 35,5 г (79%) тиояблочной кислоты с температурой плавления 150—151°. После перекристаллизации из воды температура плавления препарата поднимается до 152—153°.

2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА [105]

Эту кислоту получают взаимодействием калиевой соли 2,3-дибромпропионовой кислоты (синтезируемой бромированием акриловой кислоты) с сульфидом калия:



2,3-Дибромпропионовая кислота. К водному раствору акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ при сильном охлаждении (в ванне из снега и поваренной соли) добавляют по каплям бром. Вещества берут в эквимольных количествах. Реакция протекает с выделением теплоты. Раствор 2,3-дибромпропионовой кислоты $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{COOH}$ слегка упаривают на водяной бане. После охлаждения жидкая 2,3-дибромпропионовая кислота кристаллизуется в форме бесцветных кристаллов с температурой плавления 62,5—63,5°.

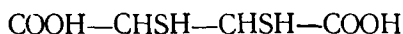
2,3-Дибромпропионовая кислота при попадании на кожу вызывает сильные ожоги, поэтому обращаться с ней надо осторожно.

2,3-Димеркаптопропионовая кислота. В раствор 40 г КОН в 30 мл воды при температуре —5° пропускают сероводород до насыщения. Если при этом образуется осадок сульфида железа, то его отфильтровывают. К полученному раствору сульфида калия прибавляют по каплям при перемешивании раствор калиевой соли 2,3-дибромпропионовой кислоты (20 г 2,3-дибромпропионовой кислоты в 15 мл воды нейтрализуют кар-

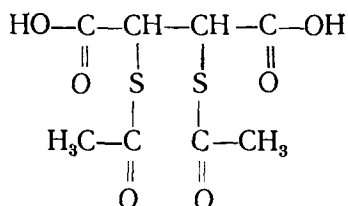
бонатом калия) при температуре $\sim 0^\circ$ (охлаждение снегом). Смесь оставляют стоять 3 ч, прибавляют концентрированную соляную кислоту до pH 2 и пропускают CO_2 для удаления сероводорода. Полученный раствор упаривают до $\frac{1}{3}$ первоначального объема в вакууме. Осадок бромида калия отфильтровывают, из фильтрата экстрагируют 2,3-димеркаптопропионовую кислоту хлороформом шесть раз порциями по 50 мл. После удаления хлороформа и высушивания получают 5 г 2,3-димеркаптопропионовой кислоты. Выход 42%.

Для очистки 2,3-димеркаптопропионовую кислоту перекристаллизовывают из хлороформа. Температура плавления $74,5-75,5^\circ$.

2,3-ДИМЕРКАПТОЯНТАРНАЯ КИСЛОТА [106]



К раствору 5,8 г ацетилендикарбоновой кислоты $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ в 15 мл безводного этилацетата прибавляют 7,6 г тиоуксусной кислоты. При облучении солнечным светом реакция протекает с выделением теплоты. При охлаждении из раствора выделяется 6,5 г (выход 48%) 2,3-диацетдимеркаптоянтарной кислоты

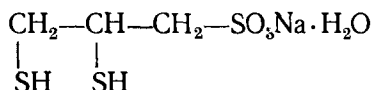


Температура плавления $171-173^\circ$ после перекристаллизации из ацетона.

В колбе с обратным холодильником в токе CO_2 кипятят 1 ч 3 г 2,3-диацетдимеркаптоянтарной кислоты и 25 мл 1%-ной соляной кислоты. При охлаждении выделяется 1,1 г (33%) 2,3-димеркаптоянтарной кислоты. Температура плавления $190-192^\circ$ (с разложением после перекристаллизации из 50%-ного метанола).

2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПАНСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ [107]

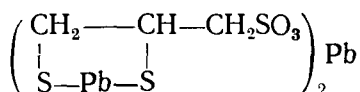
Унитиол



Взаимодействием 2,3-дибромпропансульфоната натрия с гидросульфидом калия получают реакционную смесь, содержащую

2,3-димеркаптопропансульфокислоту. Ее выделяют в форме свинцовой соли. Разложением последней получают чистый 2,3-димеркаптопропансульфонат.

2,3-Свинецдимеркаптопропансульфонат свинца



В колбе с обратным холодильником нагревают 155 г бромистого аллила и 176 г свежеприготовленного сульфита натрия* в 1 л воды. К полученному раствору аллилсульфоната натрия прибавляют по каплям бром до появления слабо-желтой окраски раствора (~206 г брома) при температуре 10—15° и хорошем перемешивании. Избыток брома вреден. Часть образующегося 2,3-дибромпропансульфоната натрия выделяется в осадок. После нейтрализации бикарбонатом натрия к полученной густой массе прибавляют 20%-ный водный раствор гидросульфида калия (1200 мл). Через трое суток или после нагревания в течение 40 мин при 50° к раствору прибавляют уксусную кислоту до кислой реакции на лакмус и пропускают ток CO₂ до удаления сероводорода.

Раствор, содержащий 2,3-димеркаптопропансульфокислоту, нагревают до 60° и медленно при размешивании прибавляют его к теплomu раствору 500 г ацетата свинца в 2 л воды (прибавление ацетата свинца к раствору 2,3-димеркаптопропансульфокислоты недопустимо), затем выдерживают в бане при 60° до коагуляции желтого осадка. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой до отрицательной реакции на ионы брома, затем промывают этанолом. Выход 2,3-свинецдимеркаптопропансульфоната свинца 385 г (52% по расходу брома).

2,3-Димеркаптопропансульфонат натрия. 1. Через хорошо растертую свинцовую соль 2,3-свинецдимеркаптопропансульфокислоты (20 г) в 100 мл этилового спирта в течение 1 ч умеренной струей пропускают сероводород. Сульфид свинца отделяют на нутч-филтре. Через нагретый до 50° фильтрат пропускают ток CO₂ для удаления сероводорода.

Раствор, содержащий дитиолкислоту, нагревают до 60—70°, нейтрализуют бикарбонатом натрия и фильтруют в горячем состоянии для удаления небольшой взвеси. При охлаждении из фильтрата выделяется соль в виде тонких бесцветных пластинок.

После перекристаллизации из спирта получают 2,9 г чистого 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия (C₃H₇O₃S₃Na). Соль высушивают в приборе Фишера при обогреве парами ацетона. Температура разложения 235°.

* Сульфита натрия можно брать немного меньше. Его получение см. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955, стр. 396.

2. В течение 2 ч разлагают сероводородом 20 г свинцовой соли в 100 мл воды, как в первом случае. Раствор упаривают в вакууме (20 мм рт. ст.) при температуре бани 70° до концентрации кислоты ~65%, затем при хорошем размешивании нейтрализуют содой. После охлаждения льдом кристаллы отжимают на нутч-филтре и дважды перекристаллизуют из спирта. Выход чистого препарата 2,2 г (23%, считая на свинцовую соль). Соль содержит одну молекулу кристаллизационной воды.

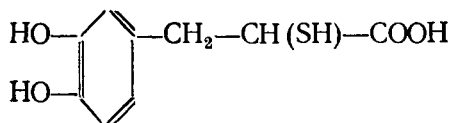
3. К 66 г свинцовой соли 2,3-свинедиимеркаптосульфокислоты, увлажненной 100 мл воды, прибавляют 90 мл 20%-ного раствора серной кислоты. Смесь размешивают 15 мин, оставляют на ночь, осадок сульфата свинца отделяют на нутч-филтре. В фильтрате находится 18 г (78%) дитиокислоты и 2 г серной кислоты. Фильтрат упаривают в вакууме при 80° до концентрации 45%. Из него, как во втором способе, после первой кристаллизации из спирта получается 6 г соли 98,5%-ной чистоты.

Раствор 10 г чистой натриевой соли в 100 мл воды нагревают до 60°, к нему прибавляют 200 мл теплого 10%-ного раствора ацетата натрия. Желтый осадок отделяют на нутч-филт্রে, промывают горячей водой и спиртом. Температура разложения 202°. Выход количественный (21 г).

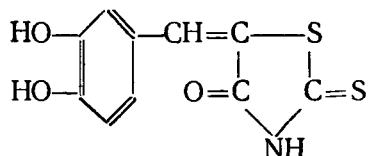
Из чистой свинцовой соли получают 8%-ный раствор 2,3-димеркаптопропансульфонокислоты путем пропускания сероводорода в раствор 4 г соли в 20 мл метанола.

Для получения 2,3-димеркаптопропансульфоната калия к 5 мл 8%-ного раствора 2,3-димеркаптопропансульфокислоты в метаноле, полученного из чистой свинцовой соли, по каплям прибавляют ацетат калия (0,3 г в 3 мл метанола). Осадок отделяют, промывают метанолом и высушивают над фосфорным ангидридом. Выход 0,4 г.

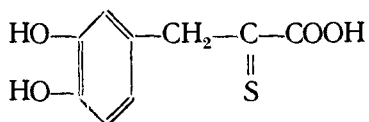
β-(3,4-ДИОКСИФЕНИЛ)-α-МЕРКАПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА [108]



Путем конденсации протокатехового альдегида и роданина получают 3,4-диоксibenзилиденроданин



Его подвергают гидролизу и таким образом получают β -(3,4-диоксифенил)- α -тиопропионовую кислоту



При ее восстановлении в водном растворе при помощи амальгамы натрия образуется β -(3,4-диоксифенил)- α -меркаптопропионовая кислота.

3,4-Диоксибензилиденроданин. В колбе с обратным холодильником 30 мин кипятят 5 г протокатехового альдегида, 5 г роданина, 7,5 г ацетата натрия и 20 мл ледяной уксусной кислоты. К смеси прибавляют 100 мл воды, нагревают на водяной бане 10 мин. Твердый оранжево-красный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Температура плавления 315—319° (с разложением). Выход 8,7 г.

β -(3,4-Диоксифенил)- α -тиопропионовая кислота. На водяной бане нагревают 15 мин 8,5 г роданина с 70 мл 10%-ного водного раствора едкого натра. Интенсивно красно-фиолетовый раствор охлаждают в смеси льда и соли, быстро подкисляют соляной кислотой 1:1. Осадок ярко-желтого цвета (7,1 г) отфильтровывают, переосаждают из раствора в карбонате натрия и перекристаллизовывают из метанола.

β -(3,4-Диоксифенил)- α -тиопропионовая кислота имеет температуру плавления 281—285°.

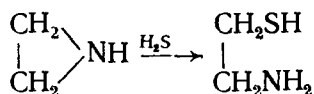
β -(3,4-Диоксифенил)- α -меркаптопропионовая кислота. В 100 мл воды суспендируют 5 г полученной тиокислоты, прибавляют 130 г (4%) амальгамы натрия и нагревают при перемешивании на водяной бане 2 ч в атмосфере CO_2 . После фильтрования раствор охлаждают в смеси льда и соли, подкисляют соляной кислотой. Выделившееся смолообразное вещество растворяют в хлороформе, обрабатывают животным углем, концентрируют. Полученная кислота (1,1 г) представляет собой твердое вещество кремового цвета с температурой плавления 166—170°.

АМИНОМЕРКАПТАНЫ

β -АМИНОЭТИЛМЕРКАПТАН [109]

β -Меркаптоэтиламин

β -Аминоэтилмеркаптан получают взаимодействием этиленмина и сероводорода в этанольной среде при охлаждении:



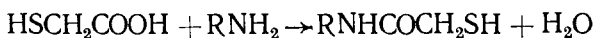
Охлажденный раствор 91,1 г (2,1 моля) этиленимина в 819 мл абсолютного этанола добавляют по каплям в течение 3—4 ч к 200 мл этанола, охлаждаемого снаружи льдом, и одновременно пропускают ток сероводорода при хорошем перемешивании. Затем раствор концентрируют выпариванием под уменьшенным давлением до объема 50—75 мл в отсутствие воздуха, чтобы избежать окисления β-аминоэтилмеркаптана. Остаток охлаждают; при этом β-аминоэтилмеркаптан выделяется в виде белой массы. Ее высушивают на воздухе, промывают петролейным эфиром и снова высушивают. Температура плавления 97—98,5° (исправлено). Выход 139 г (85%).

Свободное основание имеет неприятный запах, при хранении на воздухе окисляется до дисульфида.

Хлоргидрат β-аминоэтилмеркаптана представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 70—70,5° (исправлено).

ТИОГЛИКОЛЬАНИЛИДЫ [110]

Тиогликольанилиды получают конденсацией тиогликолевой кислоты с первичными аминами (см. табл. на стр. 123):

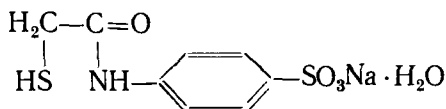


В пробирке на глицериновой бане при температуре 110—120° в медленном токе CO₂ нагревают смесь эквимольных количеств тиогликолевой кислоты и соответствующего первичного амина. Нагревание продолжают 2—2,5 ч, пока реакционная масса не затвердеет или же капля ее будет затвердевать при охлаждении до комнатной температуры или при встряхивании с 1—2 мл воды.

Реакционную массу затем переносят в стакан с водой и хорошо перемешивают; при этом твердое вещество собирается в комки. Последние измельчают и промывают разбавленной соляной кислотой и затем водой для удаления не вошедшего в реакцию амина и тиогликолевой кислоты. Дальнейшую очистку производят перекристаллизацией из разбавленного этанола.

Взятые для синтеза первичные амины и некоторые свойства полученных тиогликольанилидов приведены в таблице. О свойствах других синтезированных тиогликольаминов смотри в оригинальной работе.

n-(МЕРКАПТОАЦЕТАМИД)-БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ [111]



Некоторые синтезированные тиогликольанилиды $\text{RNHCOCH}_2\text{SH}$

Исходный амин	Полученный тиогликольанилид	
	т пл, °C	свойства
Сульфаниламид (<i>п</i> -аминобензолсульфамид, $\text{п-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$)	201—202	Белые иголки; не растворимы в холодной воде и разбавленной HCl , растворимы в этаноле
Сульфалиридин (2-сульфаниламинопиридин)	195	То же
Сульфатиазол	197	»
<i>м</i> -Нитроанилин	91—92	Светло-розовые кристаллы; растворимы в холодном аммиаке, едком натре, горячей воде, разбавленной уксусной кислоте, хорошо растворимы в этаноле
<i>о</i> -Хлоранилин	61	Белые иголки; не растворимы в разбавленных HCl , уксусной кислоте, едком натре хорошо растворимы в этаноле или ацетоне
<i>м</i> -Аминобензойная кислота	210	Белые кристаллы; не растворимы в разбавленной кислоте; растворимы в разбавленных щелочах и этаноле
<i>о</i> -Аминобензойная кислота	159	То же
<i>м</i> -Тулоидин	150	Бесцветные кристаллы; не растворимы в воде и разбавленной HCl ; растворимы в этаноле и ацетоне
<i>п</i> -Тулоидин	125	Бесцветные кристаллы; не растворимы в воде и разбавленной HCl , растворимы в этаноле и ацетоне
<i>м</i> -Хлоранилин	75	То же
<i>п</i> -Хлоранилин	126	»
<i>п</i> -Аминобензойная кислота	221	Растворима в холодных разбавленных растворах щелочей
<i>о</i> -Анизидин	65—66	Белые без запаха кристаллы; не растворимы в воде и разбавленной HCl ; хорошо растворимы в этаноле и ацетоне
<i>п</i> -Анизидин	115	То же
<i>п</i> -Нитроанилин	181	Светло-желтые кристаллы; растворимость такая же
1-Нафтиламин	180	Белый порошок, не растворимый в воде и разбавленной HCl ; растворим в этаноле и ацетоне

К 9,7 г дважды перекристаллизованного и высушенного сульфанилата натрия прибавляют 6 мл 80%-ной тиогликолевой кислоты. Реакция экзотермична. Смесь нагревают на масляной бане (температура последней поддерживается при 120—130°) с коротким воздушным холодильником. Над реакционной смесью непрерывно пропускают струю CO₂. Масса начинает пениться и пары воды, образующейся при реакции, уносятся током CO₂. Через 3 ч масса затвердевает. Удаляют воздушный холодильник и продолжают нагревание 30 мин для отгонки непрореагировавшей тиогликолевой кислоты. Твердую массу извлекают, растворяют до тонкого порошка в ступке с 99%-ным этанолом и отфильтровывают с отсасыванием. Затем продукт реакции кипятят с большим количеством 99%-ного этанола и фильтруют в горячем состоянии с отсасыванием. Последнюю операцию повторяют. Таким путем удаляют полностью примесь тиогликолевой кислоты. Препарат высушивают при 120°. Выход 8 г.

n-(Меркаптоацетамид)-бензолсульфонат натрия представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и очень мало в этаноле, ацетоне и других органических растворителях. Оно количественно окисляется раствором йода до дисульфида, что можно использовать для установки титра растворов реагента.

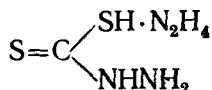
Реагент применяют в виде 1%-ного свежеприготовленного водного раствора. Растворы устойчивы в течение 6 ч. В твердом виде реагент очень устойчив; в растворе он медленно окисляется кислородом воздуха до дисульфида.

ПРОИЗВОДНЫЕ ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ



Производные дитиокарбаминаовой кислоты получают взаимодействием соответствующих аминов и сероуглерода.

ДИТИОКАРБАЗИНОВОКИСЛЫЙ АММОНИЙ [112]



Дитиокарбазиновокислый аммоний получают взаимодействием гидразингидрата и сероуглерода на холоду.

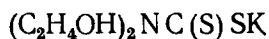
Растворяют 13 г гидразинсульфата и 11,2 г КОН в 50 мл дистиллированной воды. К раствору прибавляют 150 мл метанола или этанола и отфильтровывают выделившийся сульфат калия. К охлажденному до 0° фильтрату постепенно прибавляют

охлажденный до 0° раствор сероуглерода в метаноле (или этаноле). Выпавший белый кристаллический осадок дитиокарбазиновоокислого гидразина отделяют от раствора на воронке с отсасыванием, промывают его метанолом (или этанолом) и переносят еще влажным в банку с притертой пробкой. Продолжительность синтеза 20—30 мин. Температура плавления 124° (с разложением).

Дитиокарбазиновоокислый гидразин довольно хорошо растворим в воде. Его водный раствор медленно разлагается уже на холоду, быстрее при нагревании с выделением сероуглерода.

Реагент применяется для обнаружения ионов ряда металлов.

ДИЭТАНОЛДИТИОКАРБАМИНАТ КАЛИЯ [113]



Диэтанолдитиокарбаминат калия образуется при взаимодействии сероуглерода и метанольного раствора диэтанолamina в присутствии КОН.

Раствор 35 мл диэтанолamina в 35 мл метанола охлаждают до температуры 5—10°, добавляют 25 мл сероуглерода в 25 мл метанола и перемешивают 15—20 мин. Затем содержимое колбы подогревают на водяной бане до температуры 35—40° и осторожно по каплям добавляют 60 мл 40%-ного раствора КОН в метаноле (окраска раствора при этом изменяется от коричневой до желто-зеленой). Раствор с выпавшим осадком охлаждают до температуры 10°, осадок промывают декантацией 3—4 раза метанолом порциями по 30—35 мл. Промытый осадок диэтанолдитиокарбамината калия перекристаллизовывают из метанола, высушивают и хранят в банке из темного стекла. Полученный таким образом препарат содержит некоторое количество примесей, но вполне пригоден для фотометрического определения меди и для других целей.

2,2'-ДИОКСИДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТ 2,2'-ДИОКСИДИЭТИЛАММОНИЯ [114]

Бис-(2-оксиэтил)-дитиокарбаминат бис-(2-оксиэтил)-аммония

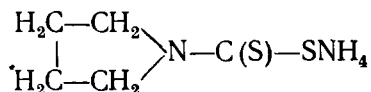


2,2'-Диоксидиэтилдитиокарбаминат 2,2'-диоксидиэтиламмония получают взаимодействием сероуглерода и диэтанолamina.

К раствору 15 г диэтанолamina в 300 мл метанола прибавляют при перемешивании 15 мл сероуглерода, 5 мл концентрированного аммиака, оставляют стоять на несколько минут и прибавляют 200 мл эфира. Выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывают и промывают небольшими порциями метанола и эфира.

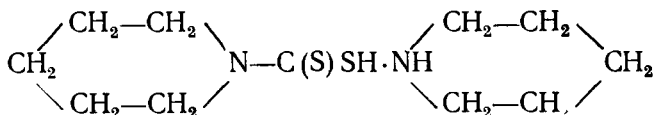
Применяемый для титрования ионов ртути (II) 0,02 М раствор 2,2'-диоксидиэтилдитиокарбамината 2,2'-диоксидиэтиламмония может быть приготовлен следующим образом. К 100 мл изопропилового спирта прибавляют 1,52 г сероуглерода и 8,40 г диэтанолamina и затем разбавляют до объема 1 л изопропиловым спиртом. Полученный раствор стандартизируют по раствору хлорида ртути (II).

ПИРРОЛИДИНДИТИОКАРБАМИНАТ АММОНИЯ [115]



В колбочке Эрленмеера емкостью 300 мл растворяют 45 мл чистого пирролидина в 100 мл этилового спирта, присоединяют обратный холодильник и содержимое колбы охлаждают льдом. Через 30 мин прибавляют через холодильник тремя порциями при перемешивании 30 мл сероуглерода и затем, также через холодильник, прибавляют 75 мл 8 н. раствора аммиака. Уже при добавлении сероуглерода наблюдается сильное разогревание, поэтому смесь охлаждают льдом. После полного охлаждения выделяются белые кристаллы. Их отфильтровывают и промывают на нутч-филтре чистым этиловым спиртом. Выход 45 г (50% от теоретического). После трех перекристаллизаций из спирта полученное вещество имеет температуру плавления 128—130°.

ПЕНТАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМИНАТ ПИПЕРИДИНИЯ [116]

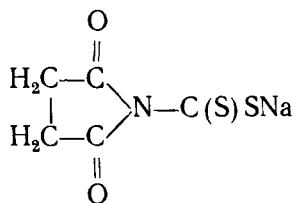


Пентаметилендитиокарбаминат пиперидиния образуется при взаимодействии пиперидина и сероуглерода в среде петролейного эфира.

К раствору 7,6 г (0,1 моля) перегнанного сероуглерода в 100 мл петролейного эфира прибавляют при непрерывном перемешивании по каплям охлажденный до -15° раствор 17 г (0,2 моля) перегнанного пиперидина в 100 мл петролейного эфира с температурой кипения 40—60°. Образовавшийся осадок белого цвета отфильтровывают и хорошо промывают петролейным эфиром, высушивают его просасыванием сухого воздуха и сохраняют в вакууме в эксикаторе. Температура плавления 160° (с разложением). Чистота препарата достаточна для аналитических целей.

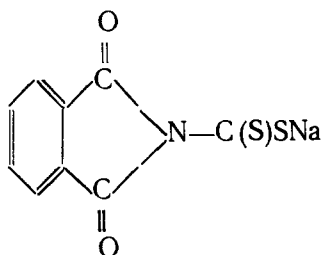
Пентаметилендитиокарбаминат пиперидиния легко растворим в воде. В форме 0,1%-ного водного раствора применяется для фотометрического определения меди.

СУКЦИНИМИДДИТИОКАРБАМИНАТ НАТРИЯ [115, 116]



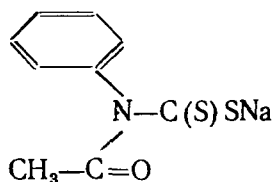
Смесь 0,1 моля сероуглерода, 0,1 моля едкого натра и 0,1 моля сукцинимиды, растворенного в 50 мл этилового спирта, нагревают несколько минут в колбе с обратным холодильником на водяной бане. Затем удаляют спирт отгонкой при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывают из *n*-пропилового спирта. Температура плавления 92—93°. Выход 45% (от теоретического).

ФТАЛЬМИДДИТИОКАРБАМИНАТ НАТРИЯ [115]



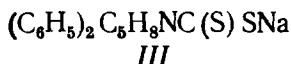
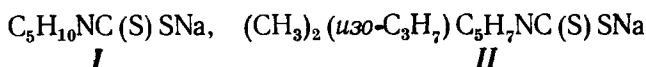
Смесь 0,1 моля сероуглерода, 0,1 моля едкого натра и 0,1 моля фталымиды, растворенного в 100 мл этилового спирта, кипятят 5—6 ч в колбе с обратным холодильником на водяной бане (после охлаждения не должен выделяться не вступивший в реакцию фталымид). Отгоняют под уменьшенным давлением спирт и остаток перекристаллизовывают из *n*-пропилового спирта. Температура плавления 193°. Выход 60% (от теоретического).

АЦЕТАНИЛИДДИТИОКАРБАМИНАТ НАТРИЯ [115]



Смесь 0,1 моля сероуглерода, 0,1 моля едкого натра и 0,1 моля ацетанилида, растворенного в 100 мл этилового спирта, нагревают 30 мин на водяной бане, затем отгоняют спирт под уменьшенным давлением и остаток перекристаллизуют из уксусноэтилового эфира. Выход 37% (от теоретического).

ПИПЕРИДИН-, 3,3-ДИМЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛПИПЕРИДИН- И 3,4-ДИФЕНИЛПИПЕРИДИНДИТИОКАРБАМИНАТЫ НАТРИЯ [117]

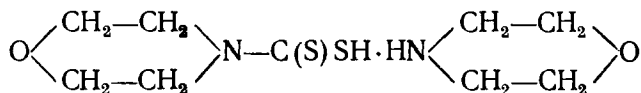


В 15 мл диоксана растворяют 0,09 моля пиперидина, 3,3-диметил-2-изопропилпиперидина или 3,4-дифенилпиперидина и при охлаждении добавляют порциями через холодильник раствор 6 мл (0,1 моля) сероуглерода в 5 мл диоксана. При охлаждении полученной смеси и энергичном встряхивании добавляют 10 мл 40%-ного раствора едкого натра. Выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывают с отсасыванием и промывают эфиром. После трехкратного переосаждения соли эфиром из этанола и высушивания в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом получают чистые натриевые соли с выходом 80—95%.

Пиперидин- (*I*), 3,3-диметил-2-изопропилпиперидин- (*II*) и 3,4-дифенилпиперидиндителиокарбаминат (*III*) натрия разлагаются при температуре соответственно 248—250°, 257—259° и 277—280°. Названные соединения представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и этаноле, но не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и этилацетате.

МОРФОЛИН-N-ДИТИОКАРБАМИНАТ МОРФОЛИНИЯ [118]

Морфолин-N-дителиокарбаминовая кислота, соль морфолина



Реагент получают взаимодействием морфолина с сероуглеродом в среде CCl_4 .

Смешивают равные объемы 2 М раствора морфолина в CCl_4 и 1 М раствора сероуглерода в CCl_4 . Тотчас выделяется белое кристаллическое вещество. Его отфильтровывают с отсасыванием досуха. Вещество начинает сублимировать при температуре 105°. Получающееся при этом слегка желтоватое вещество не нуждается в

дальнейшей очистке и пригодно для стандартизации растворов кислот. Молекулярный вес 250,37.

Вещество легко растворимо в воде. Водные растворы его имеют нейтральную реакцию. На воздухе неограниченно устойчиво; не гигроскопично.

ГЛИЦИНДИТИОКАРБАМИНАТ АММОНИЯ [119]



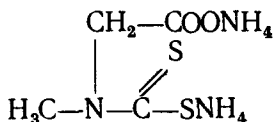
Глициндитиокарбаминат аммония получают взаимодействием глицина (аминоуксусная кислота, гликокол) с сероуглеродом в присутствии аммиака в среде этанола.

Суспендируют 1 моль глицина в этаноле, прибавляют 1 моль сероуглерода и затем пропускают газообразный аммиак. Реакция идет с выделением теплоты, поэтому стакан с содержимым охлаждают льдом. При насыщении аммиаком из слабо-желтого раствора выделяются почти бесцветные кристаллы, которые тотчас отфильтровывают с отсасыванием и промывают этанолом для удаления примесей (тритиокарбонат аммония и дитиокарбаминат аммония). Получают белую кристаллическую массу. Ее промывают безводным диэтиловым эфиром. Таким путем получают устойчивый продукт, который сохраняется в эксикаторе неограниченное время. Для дальнейшей очистки вещество перекристаллизуют из горячей воды. Выделяются белые шестиугольные листочки.

Для аналитических целей готовят 1 %-ный водный раствор.

ДИАММОНИЕВАЯ СОЛЬ САРКОЗИНДИТИОКАРБАМИНАТА [120]

N-Метил-глициндитиокарбаминат диаммония, N-метил-глициндитиокарбаминат диаммония, саркозиндитиокарбаминат диаммония

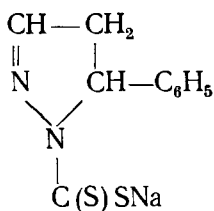


Синтез реагента протекает в одну стадию при взаимодействии саркозина с сероуглеродом в присутствии аммиака.

Для получения диаммониевой соли саркозиндитиокарбамината 8,9 г (0,1 моля) саркозина растворяют в 30 мл 25 %-ного аммиака, добавляют 10 мл воды и 9,5 г сероуглерода (0,125 моля). В закрытом реакционном сосуде смесь перемешивают 12 ч, отделяют непрореагировавший сероуглерод экстракцией толуолом, к водной фазе добавляют этанол до появления исчезающей опалесценции и оставляют стоять 12 ч. Осадок, образовавшийся при этом, отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают пять раз этанолом порциями по 35 мл и сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Выход 12,5 г, т. е. 65 % (от теоретического).

Диаммониевая соль саркозиндителиокарбамината представляет собой белое мелкокристаллическое вещество с температурой разложения 139°, хорошо растворима в воде; $\lambda_{\text{макс}} = 255$ и 285 нм ; $\lg \epsilon = 3,944; 3,954$ (в воде).

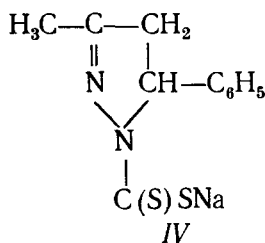
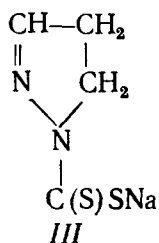
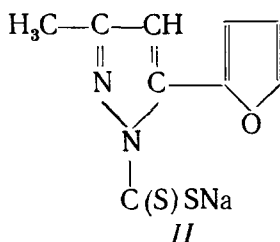
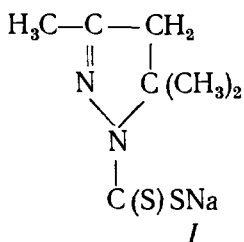
5-ФЕНИЛПИРАЗОЛИН-1-ДИТИОКАРБАМИНАТ НАТРИЯ [121]



К смеси 260 г коричневого альдегида и 150 мл бутилового спирта при кипячении прибавляют по каплям 104 г гидразингидрата. Затем смесь кипятят 1 ч и отгоняют воду и бутиловый спирт, пока температура смеси не достигнет 150°. Остаток растворяют в 1000 мл ацетона, прибавляют 200 мл 40%-ного раствора едкого натра и затем медленно при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям 175 мл сероуглерода. Реакционную массу перемешивают 2 ч и выделившийся осадок отфильтровывают с отсасыванием. После перекристаллизации из смеси ацетон — метанол 2:1 получают 199 г (41%) чистой натриевой соли 5-фенилпиразолин-1-дитиокарбаминовой кислоты.

5-Фенилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия применяется для фотометрического определения молибдена в присутствии больших количеств вольфрама.

ДРУГИЕ ДИТИОКАРБАМИНАТЫ ПИРАЗОЛИНОВОГО РЯДА [122]



3,5,5-Триметилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия (I). К раствору 5,6 г свежеперегнанного 3,5,5-триметилпиразолина в 15 мл бензола прибавляют 1,5 мл 35%-ного водного раствора едкого натра и затем при энергичном перемешивании 4,6 г сероуглерода. Выпавшие при охлаждении кристаллы перекристаллизовывают из ацетона. Получается 9,2 г (88%). Вещество не имеет четкой температуры плавления (разлагается при температуре выше 200°).

3-Метил-5-(фурил-2)-пиразолин-1-дитиокарбаминат натрия (II). При действии сероуглерода и щелочи на 3-метил-5-(фурил-2)-пиразолин получают с выходом 85% натриевую соль, которую очищают осаждением эфиром из метанольного раствора.

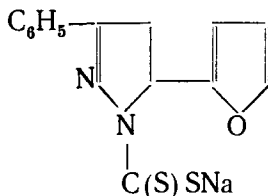
5-Метилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия (III). Циклизацией ацетальдазина получают 5-метилпиразолин, из которого, как указано выше, синтезируют натриевую соль. Выход 58%. Для очистки ее растворяют в этаноле и осаждают дробным добавлением бензола.

3-Метил-5-фенилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия (IV). Получают из 3-метил-5-фенилпиразолина. Выход 55%. Очищают осаждением из этанольного раствора добавлением эфира.

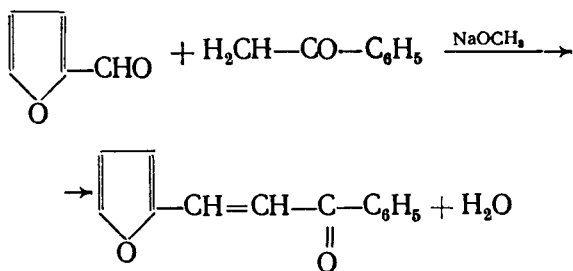
Аналогично могут быть получены и очищены осаждением эфиром из раствора в ацетоне: 5-метил-3,5-диэтилпиразолин-1-дитиокарбаминат с выходом 44%; 4-изопропил-5-изобутилпиразолин-1-дитиокарбаминат с выходом 38%; 3-метил-5,5-пентаметилпиразолин-1-дитиокарбаминат с выходом 61%, 3,5-дифенилпиразолин-1-дитиокарбаминат с выходом 69% и 4,4-диметил-5-изопропилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия с выходом 34%.

3-ФЕНИЛ-5-(ФУРИЛ-2)-ПИРАЗОЛИН-1-ДИТИОКАРБАМИНАТ НАТРИЯ [123]

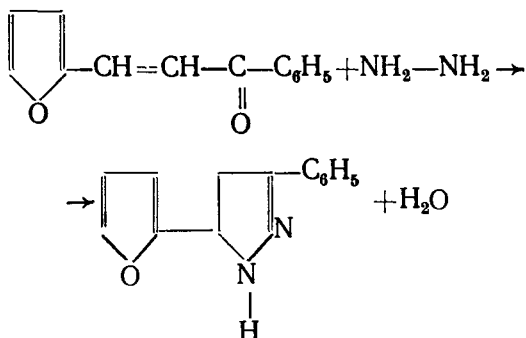
3-Фенил-5-(фурил-2)-1-дитиокарбокси-пиразолинат натрия,
1-дитиокарбокси-3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолинат натрия



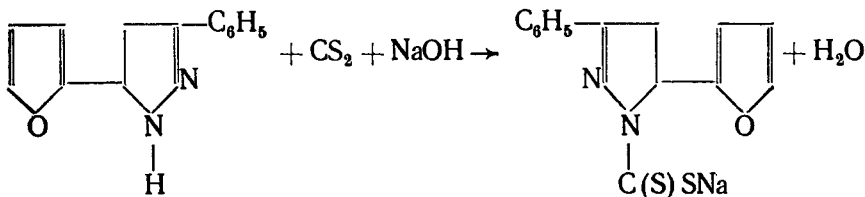
Для синтеза исходного 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолина необходим фурфуральацетофенон, который получают из ацетофенона и фурфуrolа:



Полученный фурфуральацетофенон реагирует с гидразингидратом с образованием производного пиразолина:



Поскольку производное пиразолина легко окисляется на воздухе, его целесообразно сразу же растворить в индифферентном органическом растворителе и использовать для получения дитиокарбамината:



Для получения исходного фурфурилиденацетофенона 1 моль свежеперегнанного фурфуrolа (83 мл) и 1 моль ацетофенона (120 мл) растворяют в 100 мл метанола. К смеси, охлаждаемой льдом с солью, при перемешивании прибавляют раствор метилата натрия (3,6 г металлического натрия в 50 мл метанола), продолжают перемешивать при охлаждении 4 ч, добавляют 330 мл воды и нейтрализуют по лакмусу концентрированной уксусной кислотой. Осадок фурфурилиденацетофенона желтого цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат на воздухе.

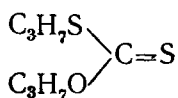
Производное пиразолина получено следующим образом. В колбе емкостью 500 мл с обратным холодильником и капельной воронкой нагревают до кипения смесь 61 г (0,3 моля) фурфуриден-ацетофенона и 60 мл метанола. К смеси по каплям прибавляют 27 мл гидразингидрата с такой скоростью, чтобы она кипела за счет выделяющегося тепла. Затем нагревают смесь еще 1,5 ч. Избыток метанола, воды и гидразина отгоняют. Получено 53 г 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолина в виде масла.

Для синтеза соли 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолиндитиокарбамината натрия полученное вещество немедленно растворяют в 60 мл бензола, переносят в стакан, который помещают в баню со льдом, при энергичном перемешивании прибавляют по каплям 0,25 моля CS_2 и затем 0,25 моля водного раствора NaOH . Выпадают желтые игольчатые кристаллы 3-фенил-5-(фурил-2)-пиразолин-1-дитиокарбамината натрия. Их отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из смеси бензола и ацетона 4:1. Выход 53% (от теоретического).

Полученная соль растворима в воде и в смеси хлороформ-изоамиловый спирт 1:1. При растворении реагента сначала добавляют хлороформ, перемешивают, а затем добавляют изоамиловый спирт. Вещество малорастворимо в CCl_4 , CHCl_3 и других неполярных растворителях; $\lambda_{\text{макс}} = 331$ и 340 нм; $\lg \epsilon = 4,43$; $4,45$ (в воде).

ПРОИЗВОДНЫЕ ДИТИОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

ДИБУТИЛОВЫЙ ЭФИР O,S-ДИТИОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ [124]



Реагент получают взаимодействием бутилксантогената калия с бутилбромидом или бутилхлоридом в среде ацетона.

В ацетоне растворяют 1 моль бутилксантогената калия и прибавляют 1 моль бутилбромиды или бутилхлорида, нагревают ~2 ч в колбе с обратным холодильником, прибавляют воду и встряхивают с *n*-гексаном. Экстракт отделяют и отгоняют *n*-гексан. Жидкий продукт перегоняют в вакууме.

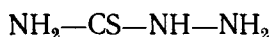
Для синтеза рекомендуется брать избыток 10% бутилксантогената, так как он остается в водной фазе. Выход реагента почти количественный. Его чистоту контролируют хроматографическим методом.

Дибутиловый эфир O,S-дитиоугольной кислоты представляет собой маслянистое вещество (пл. 1,000) с температурой кипения 110—112° при давлении 2 мм рт. ст.; затвердевает при температуре ~30°.

Для аналитических целей готовят 5%-ный раствор реагента в абсолютном этаноле.

ТИОСЕМИКАРБАЗИДЫ И НЕКОТОРЫЕ РОДСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

ТИОСЕМИКАРБАЗИД [125]



Тиосемикарбазид легко получается взаимодействием кислого серноокислого гидразина с роданидом калия при нагревании.

К 50 г (1 моль) сульфата гидразина $\text{NH}_2\text{—NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ прибавляют 200 мл воды, нагревают и добавляют 27 г (0,5 моля) безводного карбоната натрия. При этом образуется легкорастворимый кислый серноокислый гидразин $(\text{NH}_2\text{—NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 . Затем прибавляют 40 г (1 моль) роданида калия и кипятят несколько минут. Для более полного выделения сульфата калия прибавляют после некоторого охлаждения смеси 200—300 мл горячего этанола и выделившиеся кристаллы отфильтровывают с отсасыванием.

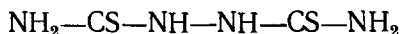
Фильтрат, содержащий роданистоводородную соль гидразина, освобождают от этанола нагреванием и затем достаточно энергично кипятят в открытой чашке на голом огне при непрерывном перемешивании до тех пор, пока сиропобразная жидкость не начнет сильно пузыриться. Температура не должна превышать 125°. Если будет происходить слишком энергичное разложение, то добавляют немного холодной воды.

При охлаждении образуется каша кристаллов тиосемикарбазида. После добавления небольших количеств воды кристаллическое вещество отфильтровывают с отсасыванием. Фильтрат, в котором находится еще много роданистоводородной соли гидразина, выпаривают до сиропобразного состояния, как указано. Эту операцию повторяют 5—6 раз. В результате получают ~25 г тиосемикарбазида. Выход — 70%.

Тиосемикарбазид перекристаллизовывают из кипящей воды. Вещество представляет собой белые длинные иглы и удлиненные пластинки. Температура плавления 182—184° (с разложением).

ГИДРАЗОДИТИОКАРБАМИД [126]

2,5-Дитиобимочевина, дитиокарбамидогидразин



Гидразодитиокарбамид образуется при длительном кипячении водного раствора 1 моля моногидразинсульфата с 2 молями роданида аммония.

Смесь 130,1 г (1 моль) моногидразинсульфата, 152 г (2 моля) роданида аммония и 100 мл воды нагревают 4 ч в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, на кипящей водяной бане. Через несколько минут после начала нагревания раствор становится светло-желтым и начинается энергичная реакция с выделением сероводорода и аммиака. Через 40—50 мин из раствора выпадает белый кристаллический осадок, при этом кипячение затрудняется и содержимое колбы необходимо время от времени перемешивать. После нагревания 4 ч на кипящей водяной бане раствор с выпавшим осадком нагревают еще 15—20 мин на воздушной бане до кипения. Затем в колбу прибавляют 200 мл воды; по охлаждении осадок отфильтровывают и промывают водой. Промытый осадок при нагревании растворяют в воде и горячий раствор фильтруют. Выпавшие по охлаждению кристаллы 2—3 раза промывают водой декантацией. Препарат еще раз перекристаллизуют из воды. После высушивания при 100—105° вес препарата составляет 50 г. Температура плавления 204°.

Вместо роданида аммония для получения гидразодитиокарбамида можно взять роданид калия. Выход готового продукта в этом случае остается тот же.

В случае замены гидразинсульфата гидразингидрохлоридом продукт реакции получается менее чистым; он кристаллизуется из воды в виде мелких кристаллов с температурой плавления 199—200°.

ТИОКАРБОГИДРАЗИД [127]

Тиокарбогидразид получают взаимодействием дитиокарбаминовокислого гидразина с гидроокисью свинца:



Необходимый для синтеза раствор гидразингидрата получают добавлением к сульфату гидразина концентрированного раствора едкого кали (на 1 моль сульфата гидразина берут точно 2 моля едкого кали).

Полученный концентрированный раствор гидрата гидразина фильтруют и охлаждают льдом. К нему при энергичном перемешивании прибавляют по каплям сероуглерод в несколько большем количестве, чем вычислено (на 2 моля гидразингидрата берут несколько больше 1 моля сероуглерода). Образовавшийся дитиокарбаминовокислый гидразин выделяется в форме белого кристаллического порошка. Он очень хорошо растворим в горячей воде и может быть перекристаллизован из нее (получаются большие блестящие призмы).

Чистый тиокарбогидразид с хорошим выходом получают, нагревая на водяной бане водный раствор дитиокарбаминовокислого гидразина и постепенно добавляя при энергичном перемешивании гидроокись свинца. При охлаждении фильтрата выделяется тиокарбогидразид белого цвета с температурой плавления 169° (с разложением).

Тиокарбогидразид кристаллизуется из воды в виде блестящих прозрачных игл и пластинок с температурой плавления 168° (с выделением газов).

Вещество хорошо растворимо в горячей, менее в холодной воде, очень мало в горячем этаноле, легко растворимо в кислотах и основаниях.

Водный раствор тиокарбогидразида дает с нитратом серебра белый осадок, растворимый в азотной кислоте. Осадок постепенно чернеет на холоду и немедленно при нагревании или добавлении аммиака. С раствором ацетата меди получается буро-черный осадок.

1-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИД [128]



1-Фенилтиосемикарбазид получают взаимодействием тиомочевины и основания фенилгидразина или же взаимодействием хлоргидрата фенилгидразина и роданида аммония.

Способ I. В круглодонную колбу помещают 76 г тиомочевины (1 моль) и 162 г фенилгидразина (1,5 моля). Колба снабжена обратным холодильником и термометром, опущенным в смесь реагирующих веществ. Содержимое колбы нагревают в течение 1,5—2 ч. Когда температура достигнет 100—110°, из смеси начинает выделяться аммиак и сероводород с энергичным вскипанием. В процессе реакции нагревание следует регулировать так, чтобы температура не поднималась выше 145—148°. После нагревания 1,5—2 ч еще теплую реакционную смесь выливают в стакан с холодной водой, подкисленной соляной кислотой, для удаления избытка фенилгидразина. Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, несколько раз промывают разбавленным раствором HCl, а потом водой. Промытый осадок перекристаллизуют из воды или уксусной кислоты. Выход препарата с температурой плавления 197—198° достигает 40—42 г.

Если брать фенилгидразин в избытке (2,5 моля), то выход готового продукта увеличивается до 80 г.

Способ II. 1-Фенилтиосемикарбазид получают из тиомочевины и фенилгидразина в растворе бромбензола. Берут 152 г (2 моля) сухой растертой в тонкий порошок тиомочевины, 108 г (1 моль) свежеперегнанного фенилгидразина и 160 мл бромбензола.

Смесь нагревают 2—3,5 ч в колбе с обратным холодильником до слабого кипения. При этом тиомочевина почти полностью переходит в раствор, который окрашивается в коричневый цвет, и начинается выделение аммиака и сероводорода. К концу нагревания из раствора выделяется объемистый кристаллический осадок, а по охлаждении весь объем раствора заполняется образовавшимися кристаллами 1-фенилтиосемикарбазида. Полученный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают сначала водой, подкисленной HCl, а потом небольшим количеством этанола и перекристаллизовывают из воды. Выход перекристаллизованного из воды препарата с температурой плавления 197° составляет 40—42 г.

Для практических целей готовят 0,01 М раствор 1-фенилтиосемикарбазида в уксусной кислоте.

Способ III. В колбу емкостью 500 мл вносят 152 г роданида аммония (2 моля), 144 г (1 моль) хлоргидрата фенилгидразина и 200 мл уксусной кислоты. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают 2 ч на кипящей водяной бане. Содержимое колбы периодически взбалтывают, при этом роданид аммония и хлоргидрат фенилгидразина полностью переходят в раствор. В процессе реакции выделяется сероводород.

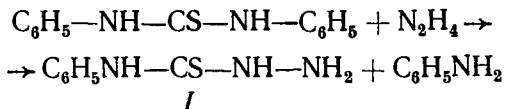
По окончании нагревания к раствору прибавляют 250—300 мл воды. При охлаждении выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Количество перекристаллизованного продукта после высушивания в термостате при 105—110° составляет ~60 г; температура плавления 197—198° (с разложением).

1-Фенилтиосемикарбазид хорошо растворим в этаноле, уксусной кислоте, хуже — в воде и бензоле.

Получение 1-фенилтиосемикарбазида можно проводить в водной среде при нагревании смеси исходных веществ до кипения в течение 2 ч. Выход готового продукта в этом случае будет несколько меньшим. Вместо роданида аммония можно взять роданид калия.

4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИД [129]

4-Фенилтиосемикарбазид (I) образуется при нагревании дифенилтиомочевины (тиокарбанилид) с гидразингидратом в этанольном растворе:

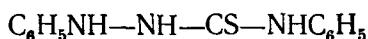


Смешивают 10 г дифенилтиомочевины, 5 г продажного 50%-ного водного раствора гидразингидрата и ~50 мл этанола. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником. При этом жидкость сначала окрашивается в желтый, затем — темно-бурый,

зеленый и к концу операции снова в желтый цвет. После кипячения в течение 4 ч практически вся дифенилтиомочевина вступает в реакцию. Реакционная жидкость пахнет аммиаком. При ее охлаждении выделяется немного серы. При дальнейшем стоянии выделяются иголки желтоватого цвета. Их перекристаллизовывают из этанола. Полученный 4-фенилтиосемикарбазид плавится при температуре 140°.

Из маточного раствора после упаривания можно получить еще некоторое количество загрязненного 4-фенилтиосемикарбазида. Выход ~50% (от теоретического).

1,4-ДИФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИД [130]

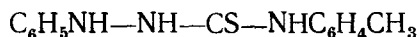


Способ I. В 100 мл бензола растворяют 13,5 г (0,1 моля) фенилизотиоцианата, полученного из дифенилтиомочевины путем нагревания ее с соляной кислотой. К бензольному раствору фенилизотиоцианата небольшими порциями при перемешивании прибавляют 10,8 г (0,1 моля) фенилгидразина. При смешивании реагирующих веществ тотчас начинается реакция. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают 30—40 мин на водяной бане до кипения. По охлаждении выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола, при этом получается препарат в виде длинных бесцветных игл с температурой плавления 174—175°. Выход количественный.

Способ II. В колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят 4 ч 6,9 г (0,03 моля) дифенилтиомочевины (тиокарбанилид) и 4 мл (4,3 г или 0,04 моля) фенилгидразина в 50 мл спирта. После охлаждения реакционной массы выпавший осадок отфильтровывают и промывают спиртом.

Полученный таким образом 1,4-дифенилтиосемикарбазид представляет собой блестящие призмы с температурой плавления 177°. Выход 6,7 г (92% от теоретического).

1-ФЕНИЛ-4-О-ТОЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗИД [130]



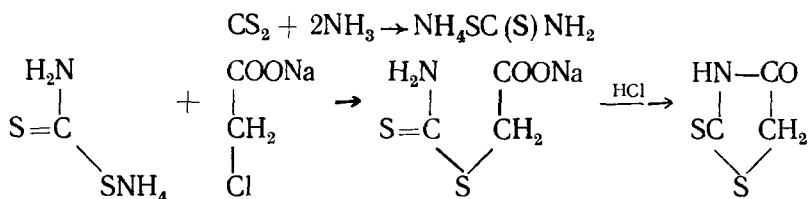
В 50 мл бензола растворяют 5,4 г (0,05 моля) фенилгидразина. К полученному раствору прибавляют 7,5 г (0,05 моля) *о*-толилизотиоцианата, синтезированного путем перегонки ди-*о*-толилтиомочевины с соляной кислотой. Реакция начинается уже на холоду, причем через несколько минут выделяется обильный осадок. Для доведения реакции до конца к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают еще 20—30 мин на кипящей водяной бане. По охлаждении осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Температура плавления 165—166°. Выход количественный.

РОДАНИНЫ

РОДАНИН [131]

4-Оксо-2-тион-тиазолидин

Роданин получают взаимодействием дитиокарбамината аммония с натриевой солью монохлоруксусной кислоты и циклизацией полученной тиокарбаминалтиогликолевой кислоты в присутствии соляной кислоты:



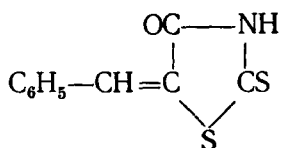
Дитиокарбаминат аммония получают взаимодействием сероуглерода и аммиака в среде этанола или метанола. Дитиокарбаминат аммония значительно лучше растворим в метаноле, чем в этаноле, поэтому при применении метанола выход продукта меньше.

В коническую колбу емкостью 1 л, погруженную в баню со льдом, помещают 250 мл 95%-ного этанола и пропускают в него газообразный аммиак до тех пор, пока увеличение в весе не составит 39 г (2,3 моля). К этому раствору, все еще охлаждая его в бане со льдом, прибавляют хорошо охлажденную смесь 76 г (60 мл, 1 моль) сероуглерода и 200 мл эфира. Колбу неплотно закрывают пробкой, чтобы замедлить улетучивание аммиака, и оставляют на 2—3 ч в бане со льдом, а затем на ночь при комнатной температуре. Затем смесь вновь охлаждают в бане со льдом и выделившиеся кристаллы дитиокарбамината аммония, содержащие минимальные количества тритиокарбамината аммония, отфильтровывают (в вытяжном шкафу), досуха отсасывают и промывают на фильтре двумя порциями по 50 мл эфира. В течение 5 мин через кристаллы просасывают воздух, чтобы удалить большую часть эфира, после чего препарат используют немедленно. Дитиокарбаминат аммония относительно мало устойчив, поэтому не следует пытаться тщательно высушивать его перед применением. Вес твердого вещества лимонно-желтого цвета составляет 80—90 г, в зависимости от полноты удаления растворителя.

Прежде чем отфильтровывать дитиокарбаминат аммония, готовят раствор натриевой соли монохлоруксусной кислоты. Для этого 71 г (0,75 моля) монохлоруксусной кислоты растворяют в 150 мл воды в широкогорлой круглодонной колбе емкостью 1 л и нейтрализуют, добавляя при перемешивании 40 г (0,38 моля) безводного карбоната натрия. Раствор охлаждают в бане со льдом,

а затем при непрерывном перемешивании прибавляют к нему в течение 5 мин свежеприготовленный дитиокарбаминат аммония. Немедленно после прибавления первой порции дитиокарбамината аммония раствор сильно темнеет. После того как был прибавлен весь карбаминат, баню со льдом удаляют и перемешивание прекращают. Раствор оставляют стоять на 20—30 мин; в течение этого времени цвет его становится светло-желтым. Затем в стакане емкостью 1 л нагревают до кипения 400 мл 6 н. раствора соляной кислоты и медленно прибавляют к нему при перемешивании указанный выше прозрачный раствор. (Если этот раствор не прозрачен и не свободен от твердых примесей, то его следует профильтровать до прибавления к кислоте.) Нагревание продолжают до тех пор, пока температура жидкости не достигнет 90—95°, после чего дают ей медленно охладиться до комнатной температуры. Роданин выделяется в виде почти бесцветных длинных пластинчатых кристаллов, которые отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают. Температура плавления роданина 167—168°. Перекристаллизация из кипящей ледяной уксусной кислоты (2 мл кислоты на 1 г роданина) приводит к повышению температуры плавления до 168—168,5°. Выход 83—89 г (83—89%, считая на монохлоруксусную кислоту).

БЕНЗИЛИДЕНРОДАНИН [132]

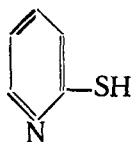


Бензилиденроданин получают конденсацией роданина с бензальдегидом в присутствии ледяной уксусной кислоты и ацетата натрия. В этом случае получается более чистый продукт, чем при конденсации в присутствии концентрированной серной или соляной кислоты.

В колбе с обратным холодильником кипятят 1 ч 2,66 г (0,02 моля) роданина, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 2,5 г безводного ацетата натрия и 3,2 г (0,03 моля) бензальдегида. Из первоначально прозрачного раствора выпадает черно-бурый кристаллический осадок. После охлаждения прибавляют 15 мл воды для растворения ацетата натрия; осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты с добавлением активированного угля. Получается 4,4 г (99% от теоретического) светло-желтых кристаллов с температурой плавления 202°. Вещество растворимо в разбавленных растворах едкого натра.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕРКАПТАНЫ

2-МЕРКАПТОПИРИДИН [133]



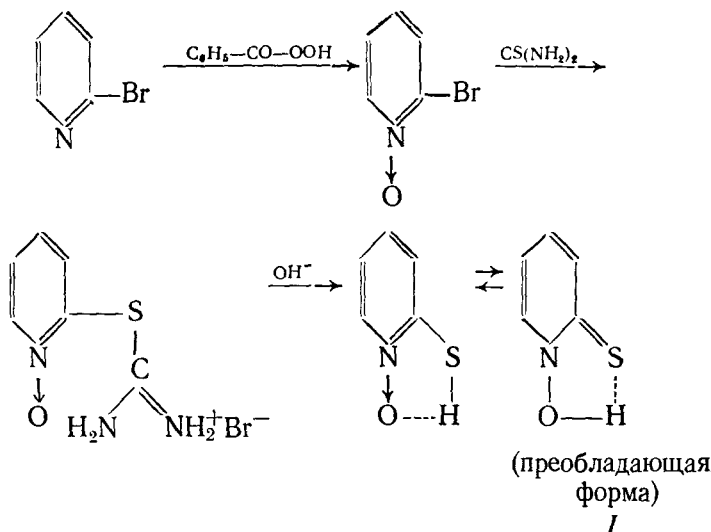
2-Меркаптопиридин получают взаимодействием 2-бромпиридина с гидросульфидом калия в среде пропиленгликоля.

Пропускают сероводород в 100 г (1,5 молей) КОН (чистота 85%) и 25 мл воды до насыщения. Выделяющиеся небольшие количества сульфида железа отфильтровывают. Фильтрат выпаривают досуха в вакууме при нагревании на масляной бане при температуре 100—170°. Белый кристаллический осадок сульфида калия растворяют в 250 мл пропиленгликоля. Раствор нагревают при температуре 170—175° в колбе с обратным холодильником, добавляя 79 г (0,5 моля) 2-бромпиридина с такой скоростью, чтобы происходило умеренное кипение. Перемешивание и нагревание продолжают 20 ч при 150—175°. Выделившийся бромид калия отфильтровывают и промывают 150 мл этанола (порциями). Фильтрат и промывные воды выпаривают досуха под вакуумом. Остаток растворяют в 150 мл воды, прибавляют 5 г норита при температуре кипения, фильтруют. Фильтрат осторожно подкисляют ледяной уксусной кислотой. 2-Меркаптопиридин выделяется в виде ярко-желтых кристаллов. После охлаждения до 5° их отфильтровывают, промывают 200 мл ледяной воды. Получается ~40 г вещества с температурой плавления 121—124°. Препарат достаточно чист для большинства целей. При перекристаллизации из бензола происходят большие потери (т. пл. 128°).

Дополнительно получают ~ 7 г вещества (т. пл. 125—128°) экстракцией из фильтрата хлороформом, отгонкой его и перекристаллизацией остатка из бензола.

2-МЕРКАПТОПИРИДИН-N-ОКИСЬ [134]

Для получения 2-меркаптопиридин-N-окиси (I) переводят 2-бромпиридин в 2-бромпиридин-N-окись окислением пербензойной или перуксусной кислотой. При взаимодействии 2-бромпиридин-N-окиси с тиомочевинной образуется гидробромид 2-пиридил-N-окись-изотиомочевины. При обработке последнего водным раствором карбоната натрия получается 2-меркаптопиридин-N-окись



Реагент также получают при взаимодействии 2-бромпиридин-N-окиси с сульфидом натрия или гидросульфидом натрия при сравнительно мягких условиях.

2-Бромпиридин-N-окись (гидрохлорид). 1. Получение окислением пербензойной кислотой. 35 г (0,22 моля) 2-бромпиридина добавляют к хлороформному раствору пербензойной кислоты, содержащему ее 20%-ный избыток. Через 4 дня стояния при комнатной температуре извлекают 2-бромпиридин-N-окись из хлороформного раствора тремя последовательными порциями по 150 мл 20%-ным раствором HCl. Кислотные экстракты выпаривают досуха в вакууме и остаток перекристаллизовывают, добавляя к этанольному раствору вещества диэтиловый эфир. Получаются бесцветные кристаллы с температурой плавления 135—136°. Выход 28 г (60%).

2. Получение окислением перуксусной кислотой. 150 г (0,75 моля) 40%-ной перуксусной кислоты медленно прибавляют к 79 г (0,5 моля) 2-бромпиридина при температуре 10—15°. Температура смеси быстро поднимается; охлаждают так, чтобы температура была ниже 40°. Затем раствор нагревают 24 ч до температуры 40—45°. Раствор выпаривают наполовину при давлении 2—3 мм рт. ст. (температура ванны 30°). Остаток добавляют к толченому льду и сильно подщелачивают, прибавляя 40%-ный раствор КОН и сохраняя температуру 5°. Вещество извлекают тремя порциями по 300 мл CHCl_3 . Объединенные хлороформные растворы затем экстрагируют тремя порциями по 300 мл 20%-ным раствором HCl. Водный раствор выпаривают досуха при пониженном давлении и остаток обрабатывают, как в предыдущем методе. Температура плавления 130—135°. Выход 61 г (70%).

2-Меркаптопиридин-N-окись. 1. Получение по реакции с тиомочевиной. Раствор 19,4 г (0,1 моля) гидрохлорида 2-бромпиридин-N-окиси и 9,7 г (0,1 моля) тиомочевины в 300 мл абсолютного этанола кипятят 1 ч в колбе с обратным холодильником. Осадок гидробромида 2-пиридил-N-окись-тиомочевины начинает выделяться почти немедленно. Его отфильтровывают. Температура плавления 160—160,5° (с разложением). Выход 18 г (72%).

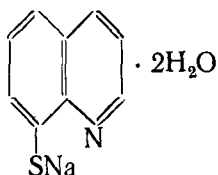
Раствор 12,5 г (0,05 моля) гидробромида 2-пиридил-N-окись-тиомочевины и 10 г карбоната натрия в 125 мл воды оставляют стоять 4 ч при комнатной температуре. Его подкисляют 20%-ным раствором HCl. Температура плавления 65—67°. Выход 5 г (78%).

2. Получение по реакции с гидросульфидом натрия. 60 г (0,32 моля) 2-бромпиридин-N-окиси (гидрохлорид) в 75 мл воды нейтрализуют 25%-ным раствором едкого натра. Прибавляют раствор 32 г гидросульфида натрия в 150 мл воды порциями при нагревании (паровая баня) в течение 1 ч. Затем продолжают нагревать еще 30 мин, охлаждают, фильтруют и подкисляют 6 н. раствором HCl. Выделяется кристаллический осадок с температурой плавления 65—68°. Выход 24 г (61%). После перекристаллизации из водного этанола вещество плавится при 68—70°.

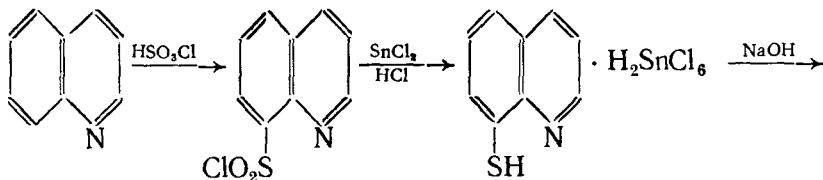
2-Меркаптопиридин-N-окись дает глубокое синее окрашивание с хлоридом железа (III); $pK_a = 4,65$.

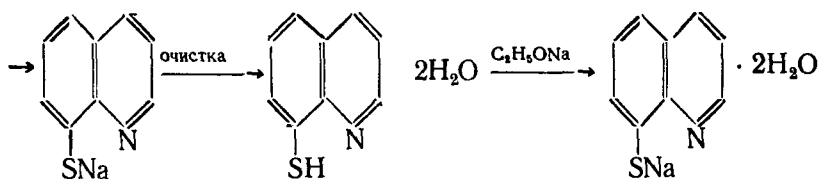
8-МЕРКАПТОХИНОЛИН [135]

Тиооксин, натриевая соль



Натриевую соль тиооксина получают через хинолин-8-сульфохлорид, который восстанавливают хлоридом олова (II) до хлороловянной соли тиооксина. Из последней, действуя едким натром, получают техническую натриевую соль. Для очистки реагента от олова и других тяжелых металлов натриевую соль переводят в дигидрат свободного тиооксина, из которого действием этанольного раствора NaOH получают чистую натриевую соль:





Получение хинолин-8-сульфохлорида. В колбу емкостью 2 л из термостойкого стекла, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 430 г хлорсульфоновой кислоты и при работающей мешалке из капельной воронки добавляют в течение 15—20 мин 50 г хинолина (работать в вытяжном шкафу!). Затем смесь нагревают 5,5 ч на масляной бане при 145—150°. После этого оставляют ее на ночь для охлаждения. На другой день реакционную смесь выливают тонкой струей в фарфоровый стакан емкостью 5 л, содержащий 3,3 кг льда и 1 л воды, при постоянном перемешивании механической мешалкой (120—150 об/мин).

Выделившийся хинолин-8-сульфохлорид (под микроскопом напоминает стеклянные осколки) отсасывают на нутч-филт্রে и промывают 250 мл дистиллированной воды, а затем тщательно отжимают с отсасыванием.

После отсасывания влажный хинолин-8-сульфохлорид не подлежит длительному хранению, так как при воздействии влаги быстро разлагается, вследствие чего должен быть немедленно использован для следующей стадии синтеза — восстановления. Раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимый для восстановления, а также соляную кислоту для растворения сульфохлорида следует приготовить заранее.

Восстановление хинолин-8-сульфохлорида. В стакане емкостью 2 л растворяют 200 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл концентрированной соляной кислоты. В другом стакане емкостью 1 л растворяют полученный в предыдущей стадии хинолин-8-сульфохлорид в 330 мл концентрированной HCl . (Вещество в растворе неустойчиво, его растворяют непосредственно перед восстановлением!). Небольшие комочки сульфохлорида измельчают стеклянной палочкой и, не дожидаясь их полного растворения, выливают полученный раствор тонкой струей и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой в заранее приготовленный раствор хлорида олова (II). Смесь при этом разогревается и выпадает лимонно-желтый кристаллический (под микроскопом отдельные ромбы и образованные ими дендриты) осадок хлороловянной соли 8-меркаптохинолина. После охлаждения до комнатной температуры хлороловянную соль отсасывают на нутч-филт্রে, промывают 100 мл HCl (разбавленную 1:1) и 2 раза водой по 100 мл и тщательно отжимают с отсасыванием.

Получение сырой натриевой соли тиоксина. Полученную хлороловянную соль тщательно взмучивают при постоянном перемешивании механической мешалкой в 500 мл ди-

стиллированной воды. Во взвесь вносят 73 г NaOH и 65 г среднего тартрата натрия. При этом смесь сильно разогревается и происходит разложение хлороловянной соли.

Для полного разложения смесь нагревают до кипения и затем охлаждают до комнатной температуры.

После охлаждения осадок собирают на нутч-филт্রে. Филтром служат хлопчатобумажная ткань (нижний слой) и фильтровальная бумага малой плотности (верхний слой). Осадок на филт্রে промывают 100 мл раствора, содержащего 5 г NaOH и 30 г среднего тартрата натрия, и тщательно отжимают с отсасыванием. Прозрачный филтрат отбрасывают.

Получение чистого дигидрата тиюксона. Начиная с этой стадии следует соблюдать максимальную чистоту, избегая соприкосновения реакционных смесей и продуктов с металлическими поверхностями и загрязнения соединениями тяжелых металлов (железа и т. д.).

В стакан емкостью 3 л, снабженный стеклянной пропеллерной мешалкой, наливают 1,5 л дистиллированной воды и при работающей мешалке вносят полученную в предыдущей стадии натриевую соль тиюксона. После растворения натриевой соли возможен небольшой осадок, состоящий в основном из неразложившейся хлороловянной соли. Этот осадок отфильтровывают через нутч-филтр с двойным филтром средней плотности. Затем филтрат переносят в чистый стакан емкостью 3 л, снабженный стеклянной пропеллерной мешалкой.

Буровато-желтый раствор доводят до pH 5,5—6,0, осторожно добавляя при интенсивно работающей мешалке концентрированную HCl (в.ч. или х.ч.) и непрерывно контролируя pH (универсальной индикаторной бумагой). Уже при pH 8 начинает выпадать ярко-красный дигидрат тиюксона, постепенно образуя густеющую кашу. Расход соляной кислоты равен ~50 мл. Для полного осаждения примесей тяжелых металлов смесь оставляют на 14 ч без перемешивания.

На следующий день к дигидрату небольшими порциями приливают концентрированный аммиак при работающей мешалке до полного растворения красного осадка дигидрата (возможен небольшой осадок грязно-серого цвета, содержащий в основном дисульфид и тиюксинаты тяжелых металлов); при этом получается красновато-оранжевый раствор. На растворение дигидрата обычно требуется 75—80 мл концентрированного аммиака. При дальнейшем прибавлении аммиака раствор приобретает желтую окраску, что нежелательно, так как при этом могут частично раствориться выпавшие примеси металлов. Полученный раствор филтрируют на нутч-филт্রে через двойной филтр из хроматографической бумаги (например марки С). Филтрируют дважды через один и тот же филтр.

Быстро мутнеющий филтрат (окисление) вносят в стакан емкостью 3 л, снабженный стеклянной пропеллерной мешалкой, и

при интенсивно работающей мешалке осторожно нейтрализуют соляной кислотой (в. ч.) до рН 5,5—6,0 по универсальной индикаторной бумаге.

Получается густая каша чистого дигидрата тиюоксина. Расход соляной кислоты ~75 мл.

Полученный дигидрат отфильтровывают на нутч-филт্রে через хроматографическую бумагу, промывают 100 мл бидистиллированной воды и тщательно отжимают с одновременным отсасыванием.

Получение чистой натриевой соли тиюоксина. В коническую широкогорлую колбу емкостью 0,5 л наливают 250 мл этанола (высшей очистки, пищевой) и вносят полученный в предыдущей стадии дигидрат. При легком нагревании (25—30°) дигидрат растворяется в этаноле. Раствор фильтруют на нутч-филт্রে через двойной фильтр из хроматографической бумаги. Полученный раствор переносят в колбу емкостью 1 л из термостойкого стекла.

В другой колбе емкостью 0,7 л готовят раствор этилата натрия, растворяя 5,5 г металлического натрия в 400 мл этанола.

Содержимое обеих колб осторожно доводят до кипения и затем добавляют к кипящему содержимому первой колбы кипящий раствор этилата натрия до полного пожелтения смеси, на что требуется сначала ~350 мл, а затем еще ~30 мл раствора этилата.

Горячий спиртовый раствор тиюоксината натрия быстро фильтруют на горячем нутч-филт্রে через хроматографическую бумагу. (При охлаждении возможно закупоривание нутч-филтра!).

Из лимонно-желтого филтрата при охлаждении выпадают ярко-желтые кристаллы тиюоксината натрия, которые после охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают на нутч-филт্রে через хроматографическую бумагу, промывают четыре раза хлороформом по 100 мл и затем два раза эфиром (для наркоза) по 50 мл.

Чистый тиюоксинат натрия переносят на фильтровальную бумагу для испарения эфира на воздухе.

Выход 24—27 г чистого тиюоксината натрия, или 21—25% (от теории, считая по хинолину).

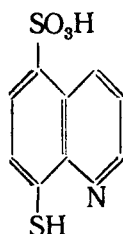
Хранить препарат следует в стеклянной таре с притертой пробкой.

Безводный тиюоксин представляет собой темно-синюю густоватую жидкость. Из водных растворов выпадает мезоонная (биполярная) форма в виде ярко-красного дигидрата. Соли щелочных металлов — желтые. Дигидрат легко отщепляет воду (59°) и окисляется на воздухе.

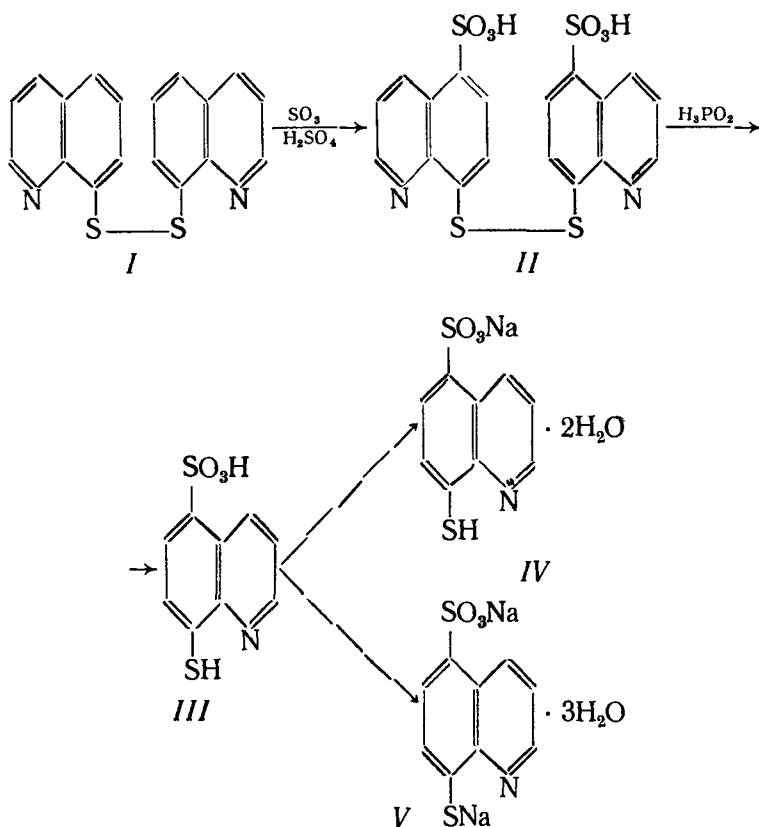
Наиболее устойчивой и удобной для практического применения формой является натриевая соль. Водные растворы натриевой соли постепенно окисляются и мутнеют вследствие образования 8,8'-ди-хинолилдисульфида.

5-СУЛЬФО-8-МЕРКАПТОХИНОЛИН [136]

5-Сульфотиооксин



5-Сульфо-8-меркаптохинолин получают сульфированием 8,8'-дихинолилдисульфида с последующим восстановлением 8,8'-дихинолилдисульфид-5,5'-дисульфокислоты фосфорноватистой кислотой:



В 20 мл концентрированной серной кислоты вносят 10 г 8,8'-дихинолилдисульфида (I) небольшими порциями. К получен-

ной смеси добавляют 10 мл 60%-ного олеума, перемешивают до полного растворения твердой фазы, затем при охлаждении в ледяной бане добавляют последовательно две порции 60%-ного олеума по 10 мл каждая. Полученную смесь выдерживают в течение ночи при комнатной температуре и выливают на 200 г льда. Через 2 ч выпавший осадок отфильтровывают с отсасыванием, промывают на фильтре 100 мл воды и высушивают на воздухе. Получают 14 г (87% от теоретического) дигидрата 8,8'-дихинолилдисульфид-5,5'-дисульфокислоты (II).

Полученное вещество суспендируют в 150 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 7,0 г кристаллического гипофосфата натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и кипятят 15 мин. Раствор из желтого переходит в оранжевый. Прибавляют 150 мл горячей воды, охлаждают до комнатной температуры и выдерживают в холодильнике 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают 30 мл ледяной воды, двумя порциями этанола по 30 мл и двумя порциями диэтилового эфира по 40 мл. Высушивают на воздухе.

Получают 12 г (80% от теоретического) 5-сульфо-8-меркаптохинолина.

Для получения моонатриевой соли (IV) в 40 мл воды суспендируют 10 г 5-сульфо-8-меркаптохинолина и нагревают до 50°. К смеси добавляют 1,82 г едкого натра (х.ч.), растворенного в 10 мл воды. Полученный вишнево-красный раствор охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие красные кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и высушивают в вакуумном шкафу при комнатной температуре. Получают ~7 г дигидрата моонатриевой соли 5-сульфо-8-меркаптохинолина.

Для получения динатриевой соли (V) в 160 мл горячей воды вносят 30 г 5-сульфо-8-меркаптохинолина и прибавляют 30 мл 40%-ного раствора едкого натра (х.ч.). Раствор фильтруют через обогреваемую воронку и прибавляют 500 мл этанола. Выпавшие лимонно-желтые кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают двумя порциями этанола по 50 мл, двумя порциями диэтилового эфира по 50 мл и высушивают на воздухе. Получают 39,5 г (91% от теоретического) динатриевой соли 5-сульфо-8-меркаптохинолина.

Описан также метод синтеза 5-сульфо-8-меркаптохинолина из 5-сульфо-8-аминохинолина посредством замены аминогруппы на меркаптогруппу через диазосоединение. Однако этот метод менее хорошо разработан.

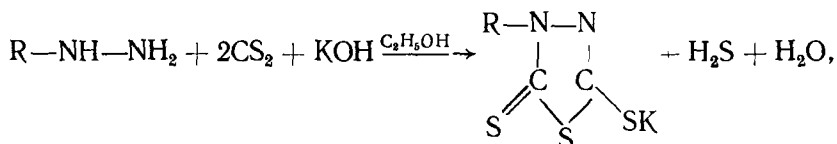
Для 5-сульфо-8-меркаптохинолина найдено $pK_{\text{SH}}=7,50$ ($\mu=0,01$) и $pH_{\text{NH}^+}=0,92$ ($\mu=0,1$); растворимость в воде 0,91 г, моонатриевой соли 14,37 г и динатриевой соли 12,04 г в 100 мл.

Внутрикомплексные соединения 5-сульфо-8-меркаптохинолина, в отличие от 8-меркаптохинолина, растворимы в воде и не экстрагируются инертными экстрагентами.

ПРОИЗВОДНЫЕ 2,5-ДИМЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА [137]

Висмутолы

Производные 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, замещенные в положении 3, синтезируются при многочасовом кипячении смеси первичных ароматических или алифатических гидразинов с сероуглеродом в этанольном растворе КОН:



где R—Cl, Br, CH₃, CH₃C₆H₄, CH₃OC₆H₄, α-C₁₀H₇, β-C₁₀H₇,

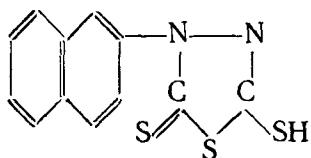
Висмутол I (2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол) и висмутол II (5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиадиазолтион-2) синтезируют соответственно из гидразин-гидрата и фенилгидразин-основания в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой со шлифом для медленного введения в реакционную смесь сероуглерода. Содержимое нагревают на водяной бане с закрытой спиралью.

Необходимые для синтеза производные гидразина получают диазотированием соответствующих аминов и восстановлением диазосоединений.

Таким образом, синтез реагента включает следующие стадии: получение производного гидразина диазотированием соответствующего амина;

получение калиевой соли производного 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола кипячением смеси производного гидразина с сероуглеродом в этанольном растворе едкого кали.

5-Меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтион-2



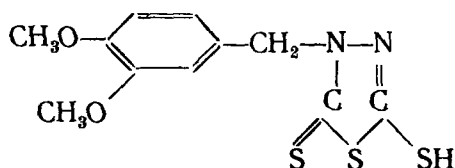
Получение β-нафтилгидразина. В 50 мл соляной кислоты (пл. 1,19) растворяют 25 г тонкоизмельченного β-нафтиламина и затем добавляют еще 200 мл соляной кислоты. Эту смесь в стакане емкостью 1 л помещают в баню со льдом и охлаждают до 0°. Медленно при постоянном перемешивании механической мешалкой по каплям вводят раствор 12 г нитрита натрия в 25 мл

воды. Избыток азотистой кислоты разлагают введением 1 г мочевины. По окончании диазотирования охлажденный раствор диазосоединения быстро фильтруют через воронку Бюхнера. Фильтрат охлаждают до 0° и при энергичном перемешивании вводят 125 г хлорида олова (II) в 100 мл соляной кислоты (пл. 1,19). Смесь оставляют на 1 ч и затем отфильтровывают солянокислый β-нафтилгидразин через воронку Бюхнера, тщательно промывают на фильтре соляной кислотой (пл. 1,19) и отжимают. Продукт перекристаллизовывают из горячей воды и сушат на воздухе*.

Получение калиевой соли 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтиона-2. Собирают прибор, состоящий из трехгорлой колбы, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой. В колбу помещают 14 г солянокислого β-нафтилгидразина в 70 мл этанола. Из капельной воронки по каплям при перемешивании прибавляют 21 г перегнанного сероуглерода. Смесь нагревают 30 мин на водяной бане, помещенной на плитку с закрытой спиралью, затем вводят раствор 21 г КОН в 100 мл этанола. Реакционную смесь выдерживают на кипящей водяной бане 8—9 ч. Затем горячую смесь выливают в сухой стакан, по охлаждению выделяются желтые кристаллы калиевой соли 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтиона-2. Продукт отсасывают от маточника на воронке Бюхнера, отжимают на фильтре и перекристаллизовывают из этанола. Выход сухой калиевой соли 15 г (58% теоретического).

Калиевая соль хорошо растворима в воде, устойчива на воздухе. Водные растворы при стоянии мутнеют вследствие окисления реагента до дисульфида. При обработке водных растворов калиевой соли разбавленной соляной кислотой выделяется кислотная форма реагента, практически не растворимая в воде, легко растворимая в бензоле, хлороформе. При стоянии на воздухе желтеет ввиду окисления до дисульфида. Н-форма, перекристаллизованная из бензола, имеет температуру плавления 157—158°.

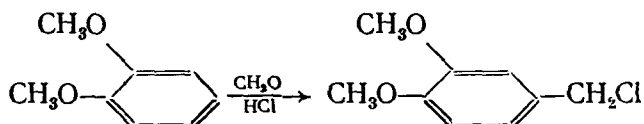
5-Меркапто-3,(3,4-диметоксибензил)-1,3,4-тиадиазолтион-2
 5-Меркапто-3-вератрил-1,3,4-тиадиазолтион-2



* Основание β-нафтилгидразина выделяют, добавляя раствор едкого натра к горячему раствору β-нафтилгидразина до щелочной реакции. β-Нафтилгидразин (основание) представляет собой мелкие, быстро розовеющие на воздухе кристаллы с температурой плавления 124—125°.

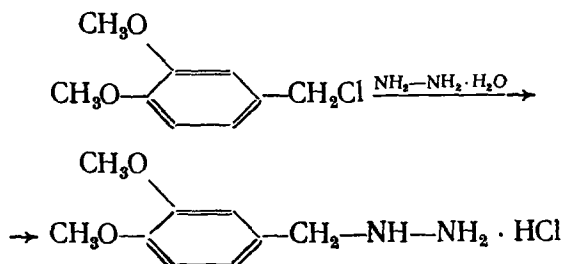
Реагент получают по описанной выше схеме из 3,4-диметоксибензилгидразина (вератрилгидразина). Вместо основания в реакционную смесь вводят солянокислый вератрилгидразин, представляющий собой блестящие бесцветные иглы.

3,4-Диметоксибензилгидразин (вератрилгидразин) [138]. Необходимый для синтеза вератрилгидразин получают взаимодействием гидразингидрата и вератрилхлорида. Вератрилхлорид получают хлорметилированием вератрола по следующей схеме:



В сосуд, снабженный термометром, механической мешалкой, газопроводной трубкой, опущенной до дна сосуда, и хлоркальциевой трубкой, помещают 120 г сухого параформа, 414 г вератрола и 1600 мл сухого бензола, перемешивают и пропускают ток сухого хлористого водорода в течение 10 ч. В первые 5 ч ток должен быть быстрым, затем его можно замедлить. Температуру внутри сосуда поддерживают в пределах от -5 до 0° . Непрореагировавший параформ отфильтровывают, раствор трижды промывают ледяной водой и высушивают прокаленным хлоридом кальция. Необходимо встряхивать раствор с хлоридом кальция 10 мин для быстрого освобождения от воды, а затем можно оставить стоять на ночь. Из осушенного раствора при атмосферном давлении отгоняют бензол, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 300—310 г (55% от теоретического) вератрилхлорида, перегоняющегося при $135-155^\circ$ (8 мм рт. ст.). После второй перегонки получается более чистое вещество с температурой кипения $144-148^\circ$ (12 мм рт. ст.). При стоянии вещество полностью закристаллизовывается. Вератрилхлорид неустойчив и разлагается постепенно даже при хранении в холодильнике.

Вератрилгидразин синтезируют следующим образом:



В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и механической мешалкой, помещают 156 г

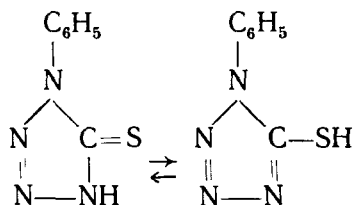
гидразингидрата и в течение 2 ч при перемешивании прибавляют 56 г вератрилхлорида, растворенного в 200—250 мл CCl_4 или трихлорэтилена. Реакционная смесь при этом разогревается до 35—40°. Перемешивание продолжают еще 2 ч, поддерживая температуру ~40°. Нижний слой отделяют, верхний 5—6 раз экстрагируют CCl_4 (или трихлорэтиленом). Нижний слой и экстракт объединяют, растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 42 г (77% от теоретического) вератрилгидразина, перегоняющегося в интервале 165—180°. При стоянии продукт полностью закристаллизовывается. Не следует перегревать перегонную колбу в конце перегонки, так как может произойти быстрое разложение остатка. После второй перегонки получается чистый вератрилгидразин с температурой кипения 165—168° (6 мм рт. ст.) и температурой плавления 32—34°. Вещество хорошо растворимо в воде и спирте, ограничено — в эфире и гидразингидрате.

Солянокислую соль вератрилгидразина (ветразин) получают смешиванием спиртового раствора вератрилгидразина с концентрированной соляной кислотой. В 200 мл спирта растворяют 40 г вератрилгидразина и к этому раствору при перемешивании постепенно прибавляют 30 мл соляной кислоты (пл. 1,18). Смесь охлаждают ледяной водой. Отфильтровывают образовавшиеся кристаллы ветразина. После перекристаллизации из спирта вещество имеет температуру плавления 177—178°. Выход ~40 г.

5-Меркапто-3-(3,4-диметоксибензил)-1,3,4-тиадиазолтион-2. Калиевую соль реагента получают из солянокислого вератрилгидразина. В трехгорлую колбу помещают 9 г солянокислого вератрилгидразина в 50 мл этанола. Из капельной воронки при перемешивании по каплям приливают 8 мл сероуглерода. Смесь нагревают 30 мин в колбе с обратным холодильником на водяной бане, помещенной на плитку с закрытой спиралью, а затем из той же капельной воронки вводят 6 г КОН в 30 мл этанола. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане 8—9 ч. Из прозрачной реакционной смеси по охлаждению выделяется незначительное количество калиевой соли реагента. После добавления раствора разбавленной соляной кислоты до кислой реакции (рН 1—2) выделяется желтая кристаллическая масса реагента в кислотной форме. Последняя практически нерастворима в воде, хорошо растворима в бензоле, хлороформе. После перекристаллизации из горячего бензола вещество имеет температуру плавления 112—113°. Вещество многократно перекристаллизуют из бензола до постоянной температуры плавления. Чистоту препарата контролируют методом тонкослойной хроматографии и элементарным анализом. Для получения калиевой соли Н-форму, растворенную в этаноле, обрабатывают этанольным раствором КОН.

Для аналитических целей используют как водные растворы калиевой соли, так и хлороформные или бензольные кислотной формы.

1-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛИН-5-ТИОН [139]



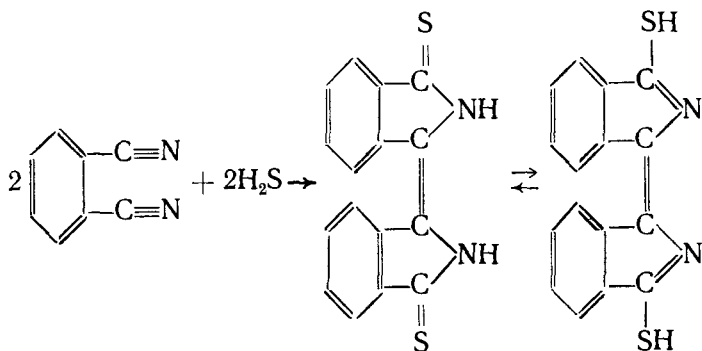
1-Фенилтетразолин-5-тион образуется при взаимодействии фенилизотиоцианата и азиды натрия в водной среде.

Смесь 0,05 моля фенилизотиоцианата C_6H_5NCS , 0,075 моля азиды натрия и 100 мл воды кипятят 4 ч в колбе с обратным холодильником, охлаждают и отфильтровывают нерастворимые вещества. Из фильтрата экстрагируют непрореагировавший фенилизотиоцианат двумя порциями эфира. Водную фазу охлаждают и подкисляют, добавляя концентрированную соляную кислоту до pH 3 (по бумажке конгорот). Выделившийся 1-фенилтетразолин-5-тион отфильтровывают, промывают водой и очищают перекристаллизацией из этанола. Температура плавления 150° . Выход 96%.

Водный раствор реагента готовят по точной навеске. Реагент применяют для количественного определения кадмия, цинка, свинца, висмута.

ДИТИО- β -ИЗОИНДИГО [140]

Дитио- β -изоиндиго получают взаимодействием динитрила о-фталевой кислоты с сероводородом:



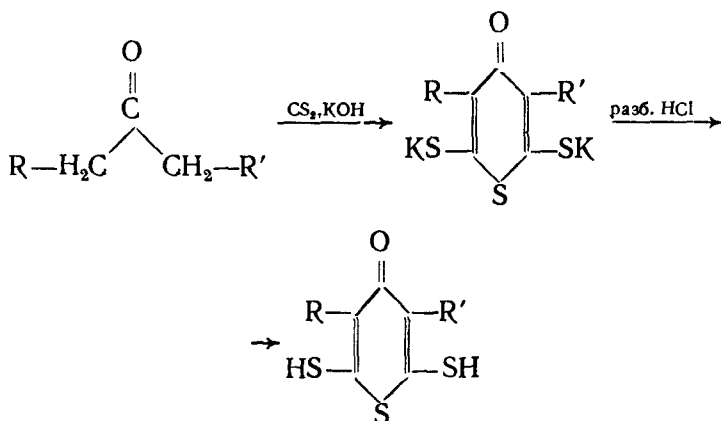
В горячий раствор 9 г динитрила о-фталевой кислоты (фталодинитрил) в 300 мл 96%-ного этанола и 10 мл 25%-ного аммиака пропускают сероводород. Выделившийся осадок промывают большим количеством горячей воды, а затем — небольшим количеством этанола. Полученное вещество красно-бурого цвета высушивают и измельчают. Выход $\sim 80\%$.

Дитио- β -изоиндиго не растворим или едва растворим в эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде и бензоле, несколько лучше растворяется в *n*-бутаноле, *n*-амиловом спирте и нитробензоле, чем в этаноле.

Для выполнения аналитических реакций раствор готовят следующим образом. В 1 л горячего *n*-бутанола при подогревании растворяют 150 мг дитио- β -изоиндиго, охлаждают и фильтруют. Полученный раствор имеет интенсивно-красную окраску (при добавлении аммиака появляется черно-красная окраска).

ДИМЕРКАПТОТИОПИРОНЫ [141]

Димеркаптопироны получают взаимодействием кетонов, сероуглерода и KOH; вещества выделяют из реакционной среды подкислением и затем очищают:



R	R'	T. пл., °C
CH ₃	C ₃ H ₇	89 — 91
H	C ₆ H ₁₃	118 — 119
H	H ₂ CC ₆ H ₅	152 — 154
H	C ₃ H ₇	126 — 129
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	131 — 132

Смесь кетона (бутилэтилкетон, метилгептилкетон, бензилацетон, метилбутилкетон, диамилкетон, дибутилкетон), сероуглерода и порошкообразного KOH (сероуглерод и KOH берут в небольшом избытке против стехиометрического количества) помещают в колбу с обратным холодильником и нагревают 2 ч на водяной бане до слабого кипения, после чего оставляют на сутки при комнатной температуре. Содержимое колбы периодически перемешивают. По мере стояния смесь буреет и превращается в твердую массу. По окончании реакции избыток сероуглерода и непрореагировав-

ший кетон сливают, а твердую массу растворяют в воде. Остатки сероуглерода и кетона экстрагируют диэтиловым эфиром. Затем осторожно при хорошем охлаждении из водного раствора осаждают димеркаптотиопирон сначала уксусной, а затем разбавленной соляной кислотой. При этом выделяется много сероводорода и CO_2 . Полученный сырой продукт представляет собой буровато-оранжевый осадок. Вещество очищают переосаждением из 0,4 М раствора KOH или ацетата натрия подкислением разбавленной HCl . После двух—пяти переосаждений чистый продукт высушивают 5—6 ч при температуре 70—80°.

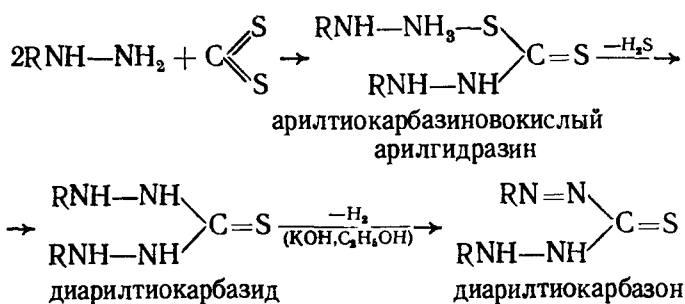
Полученные производные димеркаптотиопирона (выход 5—25%) представляют собой кристаллические вещества — желтые, красные, оранжевые или желто-коричневые иглы. Они хорошо растворимы в щелочах, ацетате натрия, этаноле, диоксане, хлороформе, этилацетате, хуже — в бензоле, толуоле, ксилоле и уксусной кислоте; практически нерастворимы в гексане и петролейном эфире.

ДИАРИЛДИТИОКАРБАЗОНЫ [142—144]

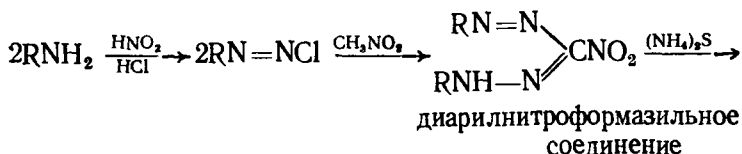
1,5-ДИФЕНИЛТИОКАРБАЗОНЫ

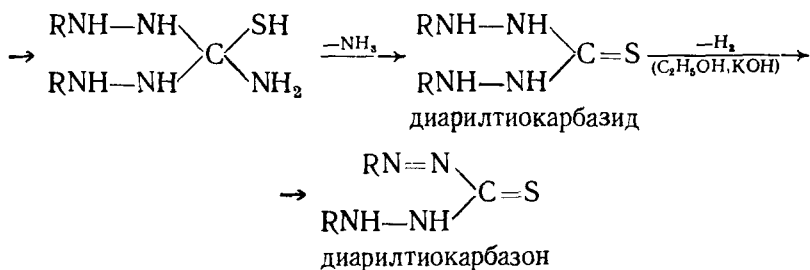
Симметричные производные дитизона могут быть получены двумя методами.

1. Методом Э. Фишера, исходя из соответствующих гидразинов:

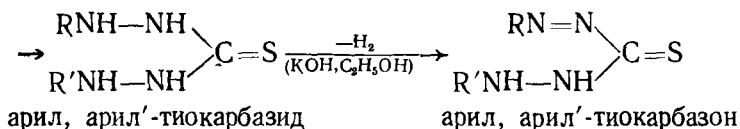
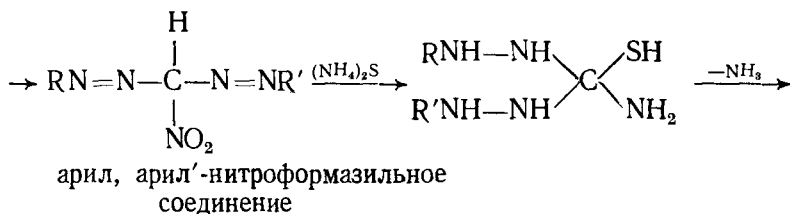
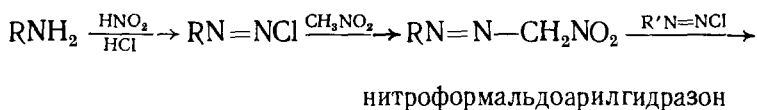


2. Фомазильным методом, исходя из соответствующих аминов:





Синтез несимметричных производных дитизона осуществляется по следующим стадиям:



Местонахождение двойной связи в несимметричных тиокарбазонх неизвестно.

1,5-ДИ-(*o*-, *p*-ТОЛИЛ)-ТИОКАРБАЗОНЫ

Метильные производные дитизона получают формазильным методом. Реакцию сочетания солей диазония с нитрометаном проводят в смеси ледяной уксусной кислоты с ацетатом натрия в молярном отношении 1:1,5. Это значительно повышает выход нитроформазильных соединений (60—90%).

В 20 мл соляной кислоты 1:1 растворяют 2 г *p*-толуидина, охлаждают до 0° и диазотируют добавлением 1,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. Полученный раствор прибавляют при перемешивании механической мешалкой к смеси 80 г ацетата натрия и 40 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь окрашивается в желто-зеленый цвет. Через 10 мин, не прекращая перемешивания, к смеси прибавляют 2 г нитрометана. Через 10—15 мин после его прибавления смесь окрашивается в красный цвет, а через 30 мин начинает вы-

падать красный осадок нитроформазильного соединения. Перемешивание продолжают еще 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, затем небольшим количеством этанола. Нитроформазильное соединение очищают однократным осаждением из этанольного раствора КОН, добавляя разбавленную серную кислоту. Осадок сушат в эксикаторе. Полученное соединение представляет собой порошок красного цвета.

В круглодонной колбе в 100 мл этанола суспендируют 1 г нитроформазильного соединения, пропускают газообразный аммиак до насыщения и затем сероводород (из аппарата Киппа) до полного растворения нитроформазильного соединения и перехода красного цвета раствора в желто-оранжевый или желтый (10—15 мин).

Газообразный аммиак получают нагреванием концентрированного водного раствора.

Раствор охлаждают льдом, выпавший при охлаждении кристаллический желто-оранжевый осадок тиокарбазида отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают дистиллированной водой.

Осадок тиокарбазида переносят в стакан и обрабатывают 20 мин при комнатной температуре при небольшом перемешивании 2%-ным этанольным раствором КОН. В результате окисления кислородом воздуха тиокарбазид переходит в тиокарбазон. Красный щелочной раствор тиокарбазона фильтруют и выделяют тиокарбазон, добавляя при перемешивании 1%-ный раствор серной кислоты до кислой реакции по конго.

Ди-(*о*-толил)-тиокарбазон выпадает в виде мелких хлопьев ярко-зеленого цвета. В компактном виде он представляет собой фиолетово-черное вещество с металлическим блеском. Осадок тиокарбазона отфильтровывают, промывают водой и очищают трехкратным переосаждением из этанольного раствора КОН, добавляя 1%-ный раствор серной кислоты, и сушат в эксикаторе над серной кислотой.

Вещество имеет температуру плавления 148—149° (с разложением). Выход чистого тиокарбазона составляет 30% (от теоретического, считая на *n*-толуидин).

Ди-(*n*-толил)-тиокарбазон легко растворяется в бензоле, хлороформе, ацетоне, четыреххлористом углероде, значительно меньше в этаноле и метаноле. Растворы в органических растворителях имеют интенсивную ярко-зеленую окраску с синим оттенком, а в этаноле и метаноле — желто-оранжевую.

Как и все тиокарбазоны, ди-(*n*-толил)-тиокарбазон не растворим в воде. В водных растворах щелочей он растворим несколько меньше, чем дитизон.

Ди-(*о*-толил)-тиокарбазон получают аналогично. Берут 2 г *о*-толуидина. Нитроформазильное соединение в этом случае представляет собой осадок карминово-красного цвета. Соответствующий тиокарбазид выпадает при небольшом охлаждении в виде

желтого осадка. Ди-(*о*-толил)-тиокарбазон выделяется в виде хлопьев зеленого цвета. В компактном виде он представляет вещество черного цвета без металлического блеска. Тиокарбазон очищают трехкратным переосаждением из 2%-ного этанольного раствора КОН, добавляя 1%-ный раствор серной кислоты.

Вещество имеет температуру плавления 168—169° (с разложением). Выход 25% (от теоретического, считая на *о*-толуидин).

Ди-(*о*-толил)-тиокарбазон растворим в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде; растворы имеют сине-зеленую окраску. Растворы в метаноле имеют желтую окраску.

1,5-ДИ-(*о*- *п*-АНИЗИЛ)-ТИОКАРБАЗОНЫ

Метоксипроизводные дитизона могут быть получены аналогично метильным производным. Берут 2 г соответствующего анизидина. *п*-Анизилнитроформазильное соединение выпадает через 15 мин после добавления нитрометана в виде осадка вишневого цвета. Ди-(*п*-анизил)-тиокарбазид выпадает только при сильном охлаждении раствора смесью льда и соли в виде мелкого кристаллического осадка светло-бурого цвета. Соответствующий карбазон осаждается в виде зеленых хлопьев при медленном добавлении щелочного раствора ди-(*п*-анизидил)-тиокарбазона к 1%-ному раствору серной кислоты. В компактном виде тиокарбазон имеет черный цвет. Ди-(*п*-анизил)-тиокарбазон очищают двукратным переосаждением из этанольного раствора КОН. Температура плавления очищенного тиокарбазона 136°. Выход 28% (от теоретического, считая на *п*-анизидин).

Ди-(*о*-анизил)-нитроформазильное соединение — вещество темно-красного цвета. Ди-(*о*-анизил)-тиокарбазид выпадает при сильном охлаждении раствора в виде осадка желто-оранжевого цвета. Ди-(*о*-анизил)-тиокарбазон осаждается в виде мелких темно-зеленых хлопьев. В компактном виде он черного цвета без металлического блеска. Тиокарбазон очищают двукратным переосаждением из этанольного щелочного раствора, добавляя 1%-ный раствор серной кислоты. Вещество имеет температуру плавления 163—164° (с разложением). Выход 22% (от теоретического).

Ди-(*п*-, *о*-анизил)-тиокарбазиды выделяются только при очень сильном и длительном охлаждении раствора смесью льда и соли.

При очистке ди-(*п*-, *о*-анизил)-тиокарбазонов смешиванием этанольного раствора КОН и 1%-ного раствора серной кислоты большое влияние на выход тиокарбазона оказывает порядок добавления растворов. Значительно лучшие результаты получаются, если щелочной раствор тиокарбазона медленно и при перемешивании добавляют к достаточному объему 1%-ного раствора серной кислоты. При обратном порядке смешивания растворов происходит частичное разложение ди-(*п*-, *о*-анизил)-тиокарбазонов.

Ди-(*п*-, *о*-анизил)-тиокарбазоны растворяются в органических растворителях с зеленой окраской, в метаноле — с желто-оранжевой окраской.

1,5-ДИ-(α , β -НАФТИЛ)-ТИОКАРБАЗОНЫ

Нафтильные производные дитизона можно получить формазильным методом аналогично. Для синтеза берут по 1,5 г соответствующих нафтиламиннов.

Ди- α -нафтил-нитроформазильное соединение имеет коричневый цвет. Ди- α -нафтил-тиокарбазид выделяется при небольшом охлаждении раствора в виде кристаллического осадка кирпичного цвета. Для перевода в тиокарбазон осадок ди- α -нафтил-тиокарбазид обрабатывают небольшим объемом 5%-ного раствора КОН в этаноле в течение 15 мин при комнатной температуре. Красный щелочной раствор тиокарбазона прибавляют при перемешивании к 1%-ному раствору серной кислоты. Ди- α -нафтил-тиокарбазон выпадает в виде мелкого голубовато-зеленого осадка. В компактном виде он черного цвета с небольшим металлическим блеском. Для очистки тиокарбазон два раза переосаждают из этанольного раствора КОН. Вещество имеет температуру плавления 167—168° (с разложением). Выход 40% (от теоретического, считая на α -нафтиламин).

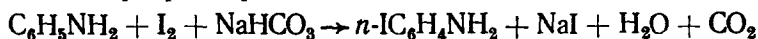
β -Нафтилнитроформазильное соединение имеет темно-красный цвет. Соответствующий тиокарбазид представляет собой кристаллический осадок темно-фиолетового цвета. Ди- β -нафтил-тиокарбазон имеет голубовато-зеленый цвет, в компактном виде — черный с металлическим блеском. Температура плавления очищенного ди- β -нафтил-тиокарбазона 182—183° (с разложением). Выход 41% (от теоретического, считая на β -нафтиламин).

Нафтильные производные дитизона растворяются в органических растворителях с темно-зеленой окраской, в метаноле — с оранжевой окраской. В водных растворах щелочей нафтильные производные дитизона растворяются значительно меньше по сравнению с его другими производными.

ГАЛОИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИТИЗОНА

Ди-(*п*-хлорфенил)-, ди-(*п*-бромфенил)- и ди-(*о*-, *п*-йодфенил)-дитиокарбазоны могут быть получены формазильным методом аналогично метильному производному дитизона.

Ди-(*о*-, *п*-йодфенил)-тиокарбазон. *п*-Йоданилин получают по методу Брюстера:

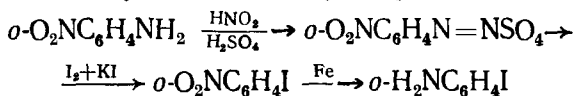


В стакан емкостью 250 мл помещают 6 г анилина, 7 г бикарбоната натрия и 50 мл воды. Смесь охлаждают до 12—15°, затем прибавляют при перемешивании механической мешалкой 13 г

мелкоистертого йода небольшими порциями через 2—3 мин. Продолжают перемешивание 1 ч. За это время реакция заканчивается и окраска от йода практически исчезает. *n*-Йоданилин выпадает в виде темной кристаллической массы. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе. Выход *n*-йоданилина количественный. Дальнейшая очистка его не требуется.

Для синтеза ди-(*n*-йодфенил)-тиокарбазона берут 1,5 г *n*-йоданилина. Ди-(*n*-йодфенил)-нитроформазильное соединение имеет вишневую окраску. Соответствующий тиокарбазид выпадает очень легко при небольшом охлаждении раствора в виде кристаллического осадка светло-розового цвета. Ди-(*n*-йодфенил)-тиокарбазон выпадает в виде темно-зеленого осадка. В компактном виде он имеет черный цвет с металлическим блеском. Для очистки производят трехкратное переосаждение из этанольного раствора КОН, добавляя 1%-ный раствор серной кислоты. Температура плавления очищенного тиокарбазина 157—158° (с разложением). Выход 40% (от теоретического, считая на *n*-йоданилин).

o-Йоданилин получают по методу Баера:



К 10 г *o*-нитроанилина в 100 мл воды добавляют при перемешивании 30 мл концентрированной серной кислоты. Прозрачный раствор охлаждают до 5° и диазотируют, прибавляя 5 г нитрита натрия в 20 мл воды; при этом температура не должна подниматься выше 10°. Раствор диазосоединения вливают небольшими порциями при перемешивании в смесь 20 г йодида калия, 20 г кристаллического йода и 20 мл воды. После прекращения вспенивания смесь нагревают 15 мин на водяной бане. Избыток йода удаляют восстановлением сульфитом натрия. На дне стакана находится *o*-йоднитроанилин в виде темно-красной жидкости. При небольшом охлаждении он застывает в кристаллическую массу темно-желтого цвета. Продукт получается чистым и с количественным выходом.

o-Йоданилин получают восстановлением *o*-нитроидбензола железными опилками в уксуснокислой среде следующим образом. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, помещают 100 мл воды и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревают до кипения и при энергичном перемешивании вносят в три приема 30 г обезжиренных железных опилок. Через 15 мин при продолжающемся кипячении и перемешивании постепенно прибавляют 15 г *o*-нитроидбензола. Восстановление заканчивается через 1 ч. Реакционную смесь охлаждают до 70—75°, прибавляют 2,5 г карбоната натрия и затем нагревают до кипения. *o*-Йоданилин отгоняют с водяным паром; при небольшом охлаждении дистиллята он выделяется в виде легкого белого осадка. Его отфильтровывают, промывают водой и высушивают.

Для синтеза берут 2 г *o*-йоданилина. Ди-(*o*-йодфенил)-тиокарбазон имеет вишнево-красный цвет. Ди-(*o*-йодфенил)-тиокарбазид представляет собой кристаллический светло-желтый осадок. Соответствующий тиокарбазон — мелкий темно-зеленый осадок, в компактном виде — черного цвета с небольшим металлическим блеском. Выход *o*-йодфенилтиокарбазона, очищенного двухкратным переосаждением из этанольного раствора КОН добавлением 1%-ного раствора серной кислоты, составляет 28% (от теоретического, считая на *o*-йоданилин). Температура плавления 128°.

Ди-(*n*-, *o*-йодфенил)-тиокарбазоны растворяются в органических растворителях с желто-зеленой окраской, в метаноле — желто-оранжевой окраской.

1,5-Ди-(*n*-бромфенил)-тиокарбазон. Для синтеза берут 2 г *n*-броманилина. *n*-Бромнитроформазильное соединение выпадает в виде ярко-красного осадка. Ди-(*n*-бромфенил)-тиокарбазид — кристаллический осадок розового цвета. Тиокарбазон — темно-зеленый осадок, в компактном виде — черного цвета без металлического блеска. Выход очищенного тиокарбазона 30%. Его очищают двухкратным переосаждением из этанольного раствора КОН. Температура плавления 154—155°.

Ди-(*n*-бромфенил)-тиокарбазон растворяется в органических растворителях с темно-зеленой окраской.

1,5-Ди-(*n*-хлорфенил)-тиокарбазон. Это соединение получают формазильным методом, исходя из 2 г *n*-хлоранилина. *n*-Хлорфенилнитроформазильное соединение — осадок темно-красного цвета. Соответствующий тиокарбазид — кристаллический желтый осадок. Тиокарбазон — темно-зеленое вещество, в компактном виде черного цвета с металлическим блеском. Температура плавления очищенного тиокарбазона 147—148°. Выход 46%.

1,5-(*n*-Хлорфенил)-тиокарбазон растворяется в метаноле и этаноле с желтой окраской. Растворы в других органических растворителях имеют зеленую окраску.

Все галоидозамещенные дитизона легче растворяются в водных растворах щелочей, чем производные с электродонорными заместителями.

1,5-ДИ-(*n*-НИТРОФЕНИЛ)-ТИОКАРБАЗОН

Получить ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазон формазильным методом по обычной схеме не удастся.

Ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазон получают, исходя из *n*-нитрофенилгидразина.

В 50 мл 95%-ного этанола растворяют 2 г *n*-нитрофенилгидразина и 10 мл химически чистого сероуглерода и кипятят в колбе с обратным холодильником на водяной бане. Через 10—15 мин начинает бурно выделяться сероводород, реакционная смесь окрашивается в темно-красный цвет. Кипячение раствора продолжают 50 ч с перерывами; при этом выделение сероводорода практически

прекращается (проба с плюмбитной бумагой). Осадок ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазида оранжевого цвета обычно не выделяется. Он выделяется при охлаждении этанольного раствора льдом. Обильный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают водой. Затем в течение 15 мин при комнатной температуре осадок тиокарбазида обрабатывают 2%-ным раствором КОН в этаноле. Щелочной раствор ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазида красно-вишневого цвета при хорошем перемешивании выливают в достаточный объем 1%-ного раствора серной кислоты (конечный раствор должен быть кислым по конго).

Ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазид выпадает в виде коричневого осадка с небольшим металлическим блеском. В компактном виде осадок черного цвета. Его отфильтровывают, очищают двукратным переосаждением из щелочного этанольного раствора при помощи 1%-ного раствора серной кислоты, высушивают в эксикаторе. Окончательно тиокарбазон очищают перекристаллизацией из 50%-ного этанола. При охлаждении выпадают коричневые кристаллы ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазона с температурой плавления 201—202°. Выход очищенного тиокарбазона 30% (от теоретического, считая на *n*-нитрофенилгидразин).

Ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазон растворим в ацетоне, нитробензоле и изоамилацетате с коричневой окраской, мало растворим в эфире и этаноле, не растворим в хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде.

1-ФЕНИЛ-5-(*n*-ТОЛИЛ)-ТИОКАРБАЗОН

В 20 мл соляной кислоты 1:1 растворяют 2 г *n*-толуидина. Раствор охлаждают до 0° и *n*-толуидин диазотируют, добавляя 1,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. К полученному раствору прибавляют медленно при хорошем перемешивании 0,5 г нитроформальдофенилгидразона (его получение см. ниже), растворенного в 50 мл этанола. Реакционную смесь разбавляют водой до 200 мл. При разбавлении выпадает нитроформазильное соединение красно-оранжевого цвета. Затем все оставляют стоять на 30 мин для полноты осаждения, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой. Вещество очищают однократным осаждением из щелочного этанольного раствора при помощи разбавленной серной кислоты. Высушивают в эксикаторе.

В 50 мл этанола суспендируют 1 г нитроформазильного соединения, пропускают газообразный аммиак до насыщения и затем сероводород до перехода красного цвета раствора в желтый и исчезновения твердых частиц нитроформазильного соединения. Раствор охлаждают льдом и выпавший осадок тиокарбазида кремового цвета отфильтровывают и промывают водой.

Тиокарбазид обрабатывают при комнатной температуре 2%-ным раствором КОН в этаноле. Раствор фильтруют и осаждают тиокарбазон, добавляя 1%-ный раствор серной кислоты до

кислой реакции по конго. Тиокарбазон выпадает в виде мелкого желто-зеленого осадка с металлическим блеском. В компактном виде он черного цвета. Тиокарбазон очищают двухкратным переосаждением из щелочного этанольного раствора 1%-ным раствором серной кислоты. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат в эксикаторе. Температура плавления очищенного тиокарбазона 132—133° (с разложением). Выход 15% (от теоретического, считая на *n*-толуидин).

1-Фенил-5-(*n*-толил)-тиокарбазон легко растворяется в органических растворителях с зеленой окраской.

Нитроформальдофенилгидразон ($O_2NCH_2N=NC_6H_5$) получают по методу Бамбергера. Раствор 9,3 г свежеперегнанного анилина в 10 мл соляной кислоты 1:1 при охлаждении до 0° диазотируют, добавляя 5 г нитрита натрия в 20 мл воды. Окончание диазотирования устанавливают йодкрахмальной индикаторной бумагой. Полученный раствор при перемешивании добавляют к равному молярному количеству нитрометана (6,1 г) в 15 мл 1 М раствора едкого натра. Конечный раствор должен иметь $pH \sim 2$ по универсальной индикаторной бумаге. Из более кислых растворов осадок нитроформальдофенилгидразона не выпадает. После добавления раствора диазосоединения к щелочному раствору нитрометана смесь окрашивается в оранжевый цвет и на дне стакана образуется тяжелый красный маслообразный осадок нитроформальдофенилгидразона. Через 10—15 мин он застывает в красно-оранжевую кристаллическую массу. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой, сушат в эксикаторе над серной кислотой. Выход нитроформальдофенилгидразона 55% (от теоретического).

1-(β-НАФТИЛ)-5-(*n*-ТОЛИЛ)-ТИОКАРБАЗОН

Раствор 2 г *n*-толуидина в 10 мл соляной кислоты 1:1 диазотируют при 0°, добавляя 1,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. К полученному раствору диазосоединения прибавляют при хорошем перемешивании 0,5 г нитроформальдонафтилгидразона, растворенного в 50 мл метанола. Реакционную смесь разбавляют водой до 150—200 мл и выпавшее нитроформазильное соединение кирпичного цвета отфильтровывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе. Далее получают тиокарбазид и тиокарбазон аналогично.

1-(β-нафтил)-5-(*n*-толил)-тиокарбазид выпадает при небольшом охлаждении в виде кристаллического осадка светло-коричневого цвета. Соответствующий тиокарбазон осаждается из этанольного раствора КОН при помощи 1%-ного раствора серной кислоты в виде хлопьев голубовато-зеленого цвета. В компактном виде вещество имеет черный цвет с небольшим металлическим блеском. Тиокарбазон очищают двухкратным переосаждением из щелочного этанольного раствора и высушивают в эксикаторе. Температура

плавления очищенного тиокарбазона 186—187°. Выход 22% (от теоретического, считая на *n*-толуидин).

1-(β-Нафтил)-5-(*n*-толил)-тиокарбазон растворим в органических растворителях с темно-зеленой окраской.

Нитроформальдонафтилгидразон получают методом Бамберге-ра аналогично нитроформальдофенилгидразону. 5 г β-нафтиламина в 20 мл соляной кислоты 1 : 1 диазотируют, добавляя 3 г нитрита натрия в 10 мл воды. Раствор диазосоединения прибавляют к 6,5 г нитрометана в 20 мл 1 М раствора едкого натра. Образуется темный маслянистый продукт, который через 15—20 мин застывает в кристаллическую массу вишневого цвета. Нитроформальдонафтилгидразон выделяется только при pH~2. Из более кислых растворов он не выпадает. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе. Выход 45% (от теоретического).

1-(β-НАФТИЛ)-5-(*n*-ЙОДФЕНИЛ)-ТИОКАРБАЗОН

Раствор 2 г йоданилина в 10 мл соляной кислоты 1 : 1 диазотируют, добавляя 1,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. К раствору диазосоединения прибавляют 0,5 г нитроформальдонафтилгидразона, растворенного в 50 мл метанола, прибавляют воду до 200 мл и выпавшее вишневое нитроформазильное соединение отфильтровывают. Соответствующий тиокарбазид выпадает в виде осадка бледно-фиолетового цвета. Тиокарбазон выпадает при подкислении этанольного раствора КОН 1%-ным раствором серной кислоты в виде темно-зеленого осадка. В компактном виде соединение имеет черный цвет с металлическим отливом. Тиокарбазон очищают двукратным переосаждением из этанольного раствора КОН. Температура плавления очищенного тиокарбазона 185—186°. Выход 30% (от теоретического, считая на *n*-йоданилин).

1-(β-Нафтил)-5-(*n*-йодфенил)-тиокарбазон растворим в органических растворителях с желто-зеленой окраской.

3,3'-ДИНИТРОДИФЕНИЛТИОКАРБАЗИД, 2,2'-ДИНИТРОДИФЕНИЛТИОКАРБАЗИД, 4,4'-ДИНИТРОДИФЕНИЛТИОКАРБАЗИД [143]

3,3'-Динитродифенилтиокарбазид. *m*-Нитрофенилгидразин получают, добавляя ацетат натрия к насыщенному водному раствору его гидрохлорида. *m*-Нитрофенилгидразин перекристаллизовывают из бензола.

Растворяют 2 г *m*-нитрофенилгидразина и 10 мл химически чистого сероуглерода в 50 мл 95%-ного этанола и кипятят в колбе с обратным холодильником. Через 15 мин у верхнего конца холодильника появляется сероводород (открывают увлажненной бумажкой с ацетатом свинца). Через 45 мин в реакционной смеси видны небольшие лимонно-желтые кристаллы. Реакционная смесь

слегка темнеет. Через 6 ч выделение сероводорода прекращается. Смеси дают охладиться, выделившееся вещество отфильтровывают. После перекристаллизации из этанола получают лимонно-желтые мелкие кристаллы с температурой плавления 169—171° (с разложением). Выход 26%.

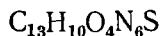
3,3'-Динитродифенилтиокарбазид растворим в ацетоне, мало растворим в этаноле, не растворим в бензоле, эфире и лигроиине. Осаждает ионы одно- и двухвалентной ртути, двухвалентной меди.

2,2'-Динитродифенилтиокарбазид получают так же, как 3,3'-динитродифенилтиокарбазид. Необходимый *о*-нитрофенилгидразин синтезируют, исходя из *о*-нитроанилина [145]. При перекристаллизации из этанола получают оранжево-красные ромбические кристаллы 2,2'-динитродифенилтиокарбазида с температурой плавления 195—197° (с разложением). Выход 45% (от теоретического). 2,2'-Динитродифенилтиокарбазид растворим в ацетоне, мало растворим в этаноле, не растворим в эфире, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и петролейном эфире.

4,4'-Динитродифенилтиокарбазид получают так же, как 2,2'-динитродифенилтиокарбазид. При кипячении в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч выделяются только небольшие количества сероводорода. После кипячения 6 ч сероводород выделяется обильно, но в реакционной смеси еще не появляется твердая фаза. Кипячение продолжают 48 ч с перерывами (в течение 3 дней), затем образовавшийся оранжево-красный осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом и высушивают в вакууме. Выход сырого продукта с температурой плавления 210—212° менее 50% (от теоретического). При перекристаллизации из 50%-ного водного этанола получаются темно-бурые иглы с температурой плавления 205°. Изменение окраски и понижение температуры плавления указывает на образование 4,4'-динитродифенилтиокарбазона. При перекристаллизации из метанола, *n*-пропанола и *n*-бутанола наблюдается такое же явление. Сырое оранжево-красное вещество перекристаллизовывают из нитробензола, при этом получают тонкие оранжево-желтые кристаллы с температурой плавления 213—215° (с разложением). При перекристаллизации теряется 75% сырого вещества.

Оранжево-желтые кристаллы 4,4'-динитродифенилтиокарбазида очень хорошо растворимы в ацетоне, мало — в воде и этаноле, не растворимы в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и петролейном эфире.

4,4'-ДИНИТРОДИФЕНИЛТИОКАРБАЗОН [143]



4,4'-Динитродифенилтиокарбазон получают кипячением 1 г 4,4'-динитродифенилтиокарбазида в течение 10 мин с раствором КОН в этаноле. Раствор нейтрализуют серной кислотой и осадок

отфильтровывают. Продукт перекристаллизовывают из 50%-ного этанола. Темно-бурые иглы плавятся при 205° (с разложением).

4,4'-Динитродифенилдитиокарбазон очень хорошо растворим в ацетоне, мало — в этаноле и воде, не растворим в бензоле, эфире, хлороформе, петролейном эфире и четыреххлористом углероде.

ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ ДИ- α - И ДИ- β -НАФТИЛТИОКАРБАЗОНЫ [146]

ДРУГИЕ ДИТИОКАРБАЗОНЫ

Синтез осуществляют формазильным методом.

1,5-Ди-(4-хлор-1-нафтил)-тиокарбазон ($C_{21}H_{14}N_4SCl_2$). 4-Хлор-1-нафтиламин получают хлорированием α -ацетнафталида в смеси ледяной уксусной кислоты, концентрированной соляной кислоты и хлората калия [147].

Диазотируют 3 г 4-хлор-1-нафтиламина, растворенного в 20 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл воды, 2,6 г нитрита натрия и 6 мл воды при 0°.

К 14,4 мл 25%-ного раствора едкого натра добавляют 36 мл метилового спирта и смесь охлаждают до 0°. К охлажденному раствору приливают 4,8 г нитрометана, выпавший осадок растворяют в 300 мл воды и охлаждают до 0°. Перед добавлением к диазораствору приливают еще 14,4 мл 25%-ного раствора едкого натра. Диазораствор желто-коричневого цвета выливают в охлажденный раствор ацетата натрия (120 г в 300 мл воды) и затем прибавляют щелочной раствор нитрометана. Раствор становится темно-красным. Через 1 ч отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его водой, спиртом и эфиром, сушат при 60° в вакууме. Выход 2,5 г (63,6%).

В 100 мл метилового спирта взмучивают 1 г формазильного производного; через спиртовой раствор пропускают газообразный аммиак и сероводород. Раствор изменяет свою окраску от темно-коричневой до желто-коричневой. Раствор выливают в ледяную воду и выпавший осадок розового цвета отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат при комнатной температуре. Осадок обрабатывают 5%-ным спиртовым раствором едкого кали и раствор фильтруют. Тиокарбазон осаждают из раствора 1%-ной серной кислотой и очищают трехкратным переосаждением 1%-ной серной кислотой из спиртового раствора едкого кали. Мелкие темно-зеленые кристаллы имеют температуру плавления 189—190° (с разложением). Выход 0,2 г (26%).

1,5-Ди-(4-бром-1-нафтил)-тиокарбазон ($C_{21}H_{14}N_4SBr_2$). Исходный 4-бром-1-нафтиламин получают бромированием α -ацетнафталида бромом [148] и последующим омылением концентрированной спиртовой щелочью [149].

Берут 3,3 г 4-бром-1-нафтиламина. Получающееся формазильное производное имеет темно-фиолетовый цвет. Тиокарбазон после

трехкратного переосаждения представляет собой кристаллы синего-черного цвета с температурой плавления $145-146^{\circ}$ (с разложением). Выход 0,65 г (32%).

1,5-Ди-(5-бром-1-нафтил)-тиокарбазон ($C_{21}H_{14}N_4SBr_2$). Исходный 5-бром-1-нафтиламин получают путем восстановления 5-бром-1-нитронафталина [150] хлоридом олова (II) в соляной кислоте [151].

Берут 3,2 г амина. Полученный тиокарбазон дважды переосаждают и выделяют в виде кристаллов черного цвета с температурой плавления $198-199^{\circ}$ (с разложением). Выход 0,39 г (21%).

1,5-Ди-(1-хлор-2-нафтил)-тиокарбазон ($C_{21}H_{14}N_4SCl_2$). Исходный 1-хлор-2-нафтиламин получают хлорированием β -ацетнафталида газообразным хлором и последующим омылением спиртовым раствором концентрированной соляной кислоты [152].

Берут 3 г 1-хлор-2-нафтиламина. Полученный тиокарбазон представляет собой кристаллы черного цвета с температурой плавления $174-175^{\circ}$ (с разложением). Выход 0,7 г (39%).

1,5-Ди-(1-бром-2-нафтил)-тиокарбазон ($C_{21}H_{14}N_4SBr_2$). Исходный 1-бром-2-нафтиламин получают по методу Гельмана и Шмидта [153].

Берут 3,3 г амина. Полученный тиокарбазон очищают трехкратным переосаждением и выделяют в виде кристаллов темно-зеленого цвета с температурой плавления $112-113^{\circ}$ (с разложением). Выход 0,53 г (28%).

1,5 - Ди - (1,6 - дибром - 2 - нафтил) - т и о к а р б а з о н ($C_{21}H_{14}N_4SBr_4$). Исходный 1,6-дибром-2-нафтиламин получают по методу Клауса и Филифсона [154].

Берут 4,25 г 1,6-дибром-2-нафтиламина. После четырехкратного переосаждения тиокарбазон получается в виде кристаллов черного цвета с температурой плавления $117-118^{\circ}$ (с разложением). Выход 0,36 г (18%).

ОРГАНИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

2,2'-ДИНИТРО-5,5'-ДИМЕТИЛДИФЕНИЛДИСУЛЬФИД [155]



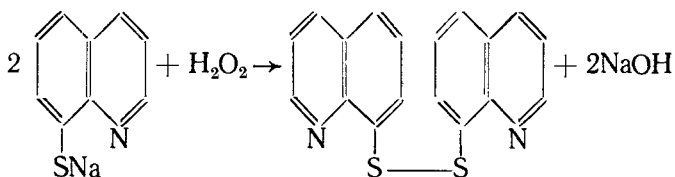
2,2'-Динитро-5,5'-диметилдифенилдисульфид получают взаимодействием 3,4-динитротолуола с дисульфидом натрия.

К 75 г 3,4-динитротолуола, растворенного в 500 мл метанола, добавляют при перемешивании в течение 1 ч 48 г девятиводного сульфида натрия и 7 г серы, растворенных в 25 мл воды и 50 мл

метанола. После стояния в течение 1 ч продукт реакции отфильтровывают и промывают метанолом и водой. Его перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты или бензола. Получают зеленовато-желтые кристаллы с температурой плавления 152°.

8,8'-ДИХИНОЛИЛДИСУЛЬФИД [156]

8,8'-Дихинолилдисульфид получают окислением натриевой соли тиюоксина (8-меркаптохинолина) перекисью водорода:



В стеклянном стакане в 1,5 л бидистиллированной воды растворяют 23 г натриевой соли тиюоксина (ч. д. а.) (получение см. стр. 143) и оставляют на ночь. Через ночь мутный раствор с осадком (от выделяющегося 8,8'-дихинолилдисульфида, вследствие окисления тиюоксина и соосадившихся с дисульфидом тиюоксина тяжелых металлов) фильтруют с отсасыванием через плотную хроматографическую бумагу марки С. К желто-оранжевому постепенно мутнеющему фильтрату приливают по каплям с интенсивным перемешиванием 30%-ную перекись водорода до полного обесцвечивания (~15—20 мл). При этом выпадает бесцветный творожистый осадок 8,8'-дихинолилдисульфида, который отфильтровывают на нутч-фильтре, многократно промывают бидистиллированной водой и высушивают при 110° в стеклянной или фарфоровой посуде.

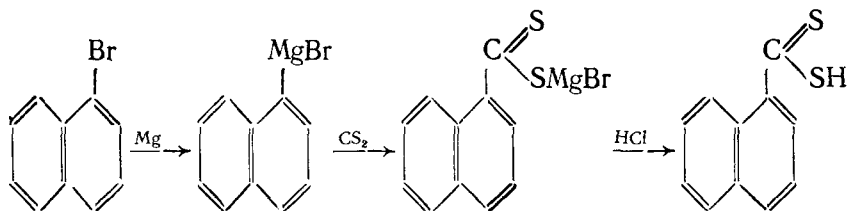
В минимальном объеме хлороформа растворяют 15 г сухого 8,8'-дихинолилдисульфида и фильтруют раствор с отсасыванием через плотную хроматографическую бумагу. К прозрачному фильтрату приливают тройной объем этанола. Через короткое время начинают выпадать блестящие кристаллы 8,8'-дихинолилдисульфида, которые отфильтровывают на нутч-фильтре через 5—6 ч. Полученные кристаллы сушат на воздухе до исчезновения запаха хлороформа и этанола. Выход 60% (10 г) кристаллического 8,8'-дихинолилдисульфида по отношению к натриевой соли тиюоксина.

8,8'-Дихинолилдисульфид представляет собой почти бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 209°. Он не растворим в воде, мало растворим в этаноле и очень хорошо в хлороформе. Является высокоизбирательным реагентом для экстракционно-спектрофотометрического определения меди.

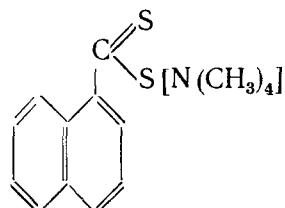
ДРУГИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ

α -ДИТИОНАФТОАТ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ [157]

Синтез α -дитионафтойной кислоты основан на взаимодействии бромистого α -нафтилмагния с сероуглеродом:



Взаимодействием щелочного водного раствора α -дитионафтоата натрия с йодистым тетраметиламмонием получают α -дитионафтоат тетраметиламмония



Синтез α -дитионафтойной кислоты. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 2,4 г магния (в порошке) и кристаллик йода. Колбу нагревают до появления фиолетовых паров йода. Затем колбу охлаждают, приливают 50 мл абсолютного эфира и прибавляют 5—8 мл раствора 20,8 г α -бромнафталина в 50 мл абсолютного эфира. Колбу слабо нагревают на водяной бане до начала реакции, что обнаруживается по закипанию эфира и помутнению раствора. Потом по каплям прибавляют эфирный раствор α -бромнафталина с такой скоростью, чтобы эфир все время равномерно и слабо кипел. После введения всего α -бромнафталина нагревают колбу 1—1,5 ч на водяной бане до прекращения растворения магния.

Затем колбу охлаждают льдом и при перемешивании вносят по каплям 7,8 г сероуглерода в 15 мл абсолютного эфира. Сероуглерод при этом реагирует весьма энергично. Затем колбу с содержимым оставляют при комнатной температуре на 10 ч. В течение этого времени продукт реакции превращается в твердую массу желто-оранжевого цвета.

Полученный бромистый α -дитионафтоат магния разлагают 50 г льда, постепенно (при сильном перемешивании и охлаждении

льдом) подкисляют соляной кислотой (пл. 1,17) до кислой реакции и перемешивают до образования двух слоев. α -Дитионафтойная кислота переходит в эфирный слой, который отделяют при помощи делительной воронки. Водный слой 1—2 раза экстрагируют 20 мл эфира и экстракты присоединяют к первому экстракту. Эфирный экстракт окрашен в темно-красный цвет.

Эфирный экстракт обрабатывают 4—5%-ным водным раствором NaOH. α -Дитионафтоат натрия переходит в водный слой. Образовавшийся осадок $Mg(OH)_2$ отделяют фильтрованием. Для очистки от примесей щелочной раствор α -дитионафтоата натрия два раза промывают 30 мл диэтилового эфира.

Получение α -дитионафтоата тетраметиламмония. В 100 мл воды растворяют при 45° 14 г свежеперекристаллизованного йодистого тетраметиламмония. Затем при перемешивании по каплям прибавляют полученный щелочной водный раствор α -дитионафтоата натрия и охлаждают. Выпавшие игольчатые красно-оранжевые кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из горячего этанола. Вещество имеет температуру плавления 185° (с разложением), растворимость при 21° в воде $5,52 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в этиоле — $4,50 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Выход 65% (от теоретического).

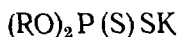
Водные растворы (рН 5—14) α -дитионафтоата тетраметиламмония имеют максимум поглощения при 345 нм и принадлежат α -дитионафтоат-иону. Молярный коэффициент погашения $\epsilon = 12300$.

Этанольный раствор α -дитионафтоата тетраметиламмония устойчив 2—3 месяца, водные растворы менее устойчивы. Устойчивость растворов реагента зависит от чистоты растворителя, воздействия света и температуры.

α -Дитионафтоат-ион в водных растворах образует яркоокрашенные внутрикомплексные соединения с ионами металлов, которые способны к образованию не растворимых в воде сульфидов. Большинство α -дитионафтоатов экстрагируются хлороформом из 4—5 н. раствора HCl или $HClO_4$ до рН 8—9.

ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛДИТИОФОСФАТЫ И ФОСФИТЫ, ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ДИЭТИЛ-, ДИПРОПИЛ-, ДИБУТИЛ-, ДИИЗОАМИЛ- И ДИГЕКСИЛДИТИОФОСФАТЫ КАЛИЯ [158]

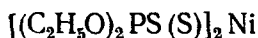


Диарилдитиофосфорные кислоты получают взаимодействием пентасернистого фосфора с соответствующим спиртом. Спирт подвергают сушке и разгонке с дефлегматором. Первый погон отбрасывают, отгонку ведут не до конца. При разгонке контролируют температуру.

Навеску растертого пентасернистого фосфора помещают в колбу с обратным холодильником и прибавляют сухой спирт (с небольшим избытком сверх стехиометрического количества). Реакция начинается на холоду, для окончания реакции содержимое колбы нагревают на водяной бане до прекращения выделения сероводорода. Реакционную массу разбавляют абсолютным эфиром и отфильтровывают непрореагировавший пентасернистый фосфор. Эфирный раствор дитиофосфорной кислоты нейтрализуют карбонатом калия (натриевые соли более растворимы в эфире, чем калиевые). Выпавший осадок дитиофосфата калия отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром, пока он не станет бесцветным, растворяют в ацетоне и избыток карбоната калия отфильтровывают. Ацетоновый раствор упаривают почти досуха и маслянистый осадок дитиофосфата калия несколько раз промывают абсолютным эфиром. Таким путем получают препарат достаточно высокого качества.

Если необходима дополнительная очистка, то дитиофосфат калия растворяют в минимальном количестве ацетона и высаливают абсолютным эфиром. Такая очистка позволяет получить очень чистый продукт, но с удлинением цепи спирта. Выход очищенной соли снижается, а амиловый и высшие дитиофосфаты уже не высаливаются эфиром из ацетонового раствора. Их дополнительная очистка производится промыванием эфиром упаренного ацетонового раствора. Из эфирных промывных растворов после частичного упаривания можно дополнительно извлечь дитиофосфат калия, перешедший в раствор при промывке.

ДИЭТИЛДИТИОФОСФАТ НИКЕЛЯ [159]



Необходимый для синтеза пентасернистый фосфор получают в пробирках осторожным сплавлением серы и фосфора в стехиометрических отношениях (см. стр. 175).

К 252 г мелко растертого пентасернистого фосфора в большой конической колбочке прибавляют 255 мл 96%-ного этилового спирта. Реакция начинается при комнатной температуре с выделением сероводорода. Постепенно скорость реакции увеличивается при одновременном самопроизвольном разогревании и обильном выделении сероводорода, достигает через некоторое время максимума, затем идет на убыль. Если колба была взята недостаточной емкости, то часть реакционной смеси может вылиться (избежать выливания реакционной смеси можно, постепенно прибавляя спирт).

После уменьшения интенсивности реакции содержимое колбы осторожно подогревают, при этом газовыделение усиливается. Затем реакционную смесь оставляют на ночь.

Черную маслянистую жидкость с сильным запахом фильтруют, серый остаток (не вошедший в реакцию пентасернистый фосфор, сера и др.) выбрасывают. К фильтрату прибавляют двойное по объему количество воды, энергично перемешивают, оставляют для расслаивания, отделяют несколько мутный водный слой. Последний центрифугируют и фильтруют через бумажный фильтр.

Для более полного извлечения диэтилдитиофосфорной кислоты к маслянистому слою прибавляют новую порцию воды и повторяют все операции. Обычно после трехкратной обработки водная фаза дает лишь слабое окрашивание с сильно солянокислым раствором молибдата аммония. Маслянистую жидкость отбрасывают.

К прозрачному водному раствору диэтилдитиофосфорной кислоты прибавляют растертый сульфат никеля до насыщения. При этом выделяются фиолетовые кристаллы диэтилдитиофосфата никеля. Кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и сушат на фильтровальной бумаге. Выход сырого продукта ~207 г.

Для дальнейшей очистки 47 г диэтилдитиофосфата никеля растворяют в 190 мл ацетона, полученный раствор фильтруют (на фильтре остается небольшой осадок сульфата никеля). К фильтрату прибавляют 200 мл воды при перемешивании. Немедленно выпадают кристаллы диэтилдитиофосфата никеля, которые отфильтровывают и хорошо отсасывают. Получают ~40 г воздушно-сухого вещества с температурой плавления 105°. Препарат имеет слабый запах.

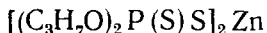
Сырой продукт можно также очистить перекристаллизацией из уксусноэтилового эфира. Другие органические растворители менее пригодны ввиду очень высокой растворимости в них диэтилдитиофосфата никеля.

В качестве реагента применяется водный 0,05 М раствор диэтилдитиофосфата никеля.

Диэтилдитиофосфат никеля применяется для фотометрического определения следов палладия в присутствии платины и других элементов, фотометрического и потенциометрического определения

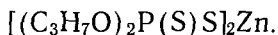
меди в разнообразных объектах, для определения висмута, разделения кадмия и цинка, осмия и рутения, для обнаружения молибдена и т. д.

ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФАТ ЦИНКА [160]



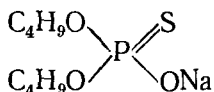
Диизопропилдитиофосфат цинка получают взаимодействием изопропилового спирта с пентасернистым фосфором и нейтрализацией образовавшейся диизопропилдитиофосфорной кислоты окисью цинка.

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 10 г пентасернистого фосфора, прибавляют 100 мл изопропилового спирта, присоединяют обратный холодильник и нагревают 5 мин или больше на водяной бане при периодическом перемешивании; получается однородный раствор. Смесь охлаждают до температуры $\sim 40^\circ$, пропускают 3 мин через жидкость ток азота для удаления сероводорода, прибавляют 4 г чистой окиси цинка, нагревают 10 мин на водяной бане и фильтруют горячую жидкость через стеклянный фильтр № 4. Фильтрат охлаждают, выделившиеся кристаллы отделяют и промывают двумя небольшими порциями охлажденного изопропилового спирта. Вещество перекристаллизовывают два раза из горячего изопропилового спирта. Полученный белый кристаллический продукт высушивают на воздухе. Вещество имеет температуру плавления $145 \pm 2^\circ$. Выход ~ 6 г. По данным анализа состав вещества точно соответствует формуле



Диизопропилдитиофосфат цинка применяется в форме 0,04 или 0,004 %-ного раствора в четыреххлористом углероде для фотометрического определения меди.

О, О-ДИБУТИЛТИОФОСФАТ НАТРИЯ [161]

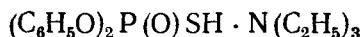


О,О-Дибутилтиофосфорную кислоту получают взаимодействием О,О-дибутилфосфористой кислоты $(C_4H_9O)_2P(O)H$ с элементарной серой.

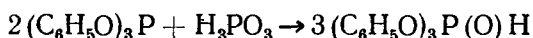
К 10,5 г металлического натрия в 250 мл сухого бензола, помещенного в трехгорлую колбу, защищенную от влаги воздуха, при интенсивном размешивании прибавляют 82 г О,О-дибутилфосфористой кислоты. Через 20 ч избыток натрия удаляют, и в колбу маленькими порциями при хорошем перемешивании и охлаждении добавляют 14,7 г серы в порошке. После внесения всей серы смесь

нагревают 30 мин до 60°, переносят в колбу Вюрца, и в вакууме отгоняют бензол до начала образования кристаллов. Окончательное удаление бензола и кристаллизацию производят в вакуум-эксикаторе. Получают 52 г сырой соли в виде белого кристаллического вещества, расплывающегося на воздухе.

ДИФЕНИЛФОСФОРТИОАТ ТРИЭТИЛАММОНИЯ [162]



Дифенилфосфоротиоат триэтиламмония получают взаимодействием дифенилфосфоната $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ с элементарной серой в присутствии триэтиламина. Необходимый для синтеза дифенилфосфонат получают взаимодействием трифенилфосфита с фосфористой кислотой H_3PO_3 :



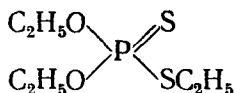
Трифенилфосфит $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$. В реактор помещают 310 г фенола. Реактор снабжен мешалкой, капельной воронкой, термометром и хорошо работающим обратным холодильником. Нагревают фенол до температуры несколько выше температуры его плавления и осторожно прибавляют при перемешивании 137,5 г треххлористого фосфора. В начале прибавления температура несколько повышается, но после насыщения реакционной смеси образующимся хлористоводородным газом происходит понижение температуры и одновременно выделяется хлористоводородный газ. После добавления всего треххлористого фосфора продолжают перемешивание до прекращения охлаждения реакционной смеси, затем осторожно нагревают в колбе с обратным холодильником. Через холодильник пропускают подогретую воду, чтобы избежать закупорки его твердым фенолом. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до тех пор, пока скорость выделения хлористоводородного газа не будет меньше 0,01 моль/ч или же температура не будет оставаться постоянной. Полученная смесь представляет собой раствор главным образом фенола в трифенилфосфите. Эти вещества легко разделяются разгонкой при уменьшенном давлении. Температура кипения 183—184° при 1 мм рт. ст., температура плавления 21—23°. Выход 291 г (94%).

Дифенилфосфонат $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 310 г (1 моль) трифенилфосфита, нагревают до 25° (до расплавления) и прибавляют при перемешивании в атмосфере азота 41,5 г (0,5 молей) фосфористой кислоты. Фосфористая кислота медленно становится жидкой, образуя нижнюю фазу. Реакция слегка экзотермична. Смесь нагревают до 70°. Нижняя фаза, богатая фосфористой кислотой, растворяется при 55° в верхней фазе с образованием прозрачного гомогенного раствора. В этом растворе содержится менее 1% фосфористой кислоты и более

30—40% триарилфосфита. Остающееся вещество представляет смесь фенилфосфоната и дифенилфосфоната. Реакционную смесь нагревают при 130° в течение 4 ч, затем для окончания реакции нагревают до 150°. Вес реакционной массы составляет 351 г.

Дифенилфосфороксиатриметиламмония. Прибавляют 46,8 г (0,2 моля) дифенилфосфоната к суспензии 6,4 г (0,2 моля) серы в 100 мл эфира. При этом реакция не протекает. Добавляют по каплям при перемешивании 21,0 г (0,208 моля) триэтиламина, при этом энергично протекает экзотермическая реакция. Осаждается маслянистое вещество темного цвета. Реакционную смесь охлаждают, отделяют маслянистую фазу и экстрагируют 50 мл эфира. Остаточный эфир удаляют под уменьшенным давлением и остаток перегоняют при 50° и давлении 1 мм рт. ст. В приемнике собирается маслянистое вещество. Выход 63,7 г (86,7%).

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ДИЭТИЛДИТИОФOSFORНОЙ КИСЛОТЫ [159, 163]



Получение P_2S_5 . Смешивают 160 г мелко растертой серы с 62 г порошкообразного сухого красного фосфора. Смесью наполняют жаростойкие пробирки наполовину и осторожно сплавляют, нагревая на газовой горелке.

Получение диэтилдитиофосфорной кислоты. Растирают P_2S_5 до порошкообразного состояния, переносят в термостойкий стакан и обрабатывают небольшими порциями 230 мл этилового спирта. Реакция протекает с выделением H_2S и тепла. После уменьшения интенсивности реакции содержимое стакана осторожно подогревают; при этом выделение газа усиливается. Реакционную смесь оставляют стоять на ночь. Черную маслянистую жидкость фильтруют. К фильтрату в воронке добавляют равный объем воды, энергично встряхивают и после расслаивания отделяют водный мутный раствор. Операцию повторяют 3—4 раза. Водный раствор оставляют стоять на ночь, после чего фильтруют через бумажный фильтр.

Получение свинцовой соли диэтилдитиофосфорной кислоты $\text{Pb}[\text{S}(\text{S})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$. Прозрачный раствор диэтилдитиофосфорной кислоты разбавляют в ~3 раза и ведут осаждение из отдельных порций раствора диэтилдитиофосфорной кислоты раствором $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, добавляя сухую соль ацетата свинца до четкого просветления раствора. Диэтилдитиофосфат свинца выделяется в виде белого творожистого осадка. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают на листах фильтровальной бумаги. Сухую соль помещают в аппарат Сокслета и извлекают абсолютным эфиром чистый пре-

парат, который из горячего эфира при медленном охлаждении кристаллизуется в виде крупных призматических агрегатов с температурой плавления 73—74° (литературные данные 74°). Выход 140 г (35% от теоретического).

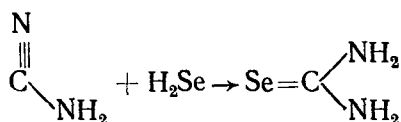
Получение этилового эфира диэтилдитиофосфорной кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещают 140 г очищенной соли, добавляют 35 мл йодистого этила, не содержащего I_2 . Смесь нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения оранжево-желтых кристаллов. Когда температура бани достигает 60°, все содержимое колбы превращается в гомогенную желтоватую жидкость. Если прекратить нагревание, то содержимое застывает в массу лимонно-желтых кристаллов с температурой плавления 73° ($Pb[(C_2H_5O)_2P(S)SC_2H_5]_2 \cdot C_2H_5I$). Эта соль легко распадается в двух направлениях: при обработке эфиром и лигроином удаляется C_2H_5I ; при нагревании выше температуры плавления в присутствии избытка C_2H_5I образуются PbI_2 и этиловый эфир диэтилдитиофосфорной кислоты. Нагревают колбу до прекращения выделения оранжево-желтых кристаллов.

Полученные кристаллы промывают эфиром в аппарате Сокслета, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Температура кипения 128° при 20 мм рт. ст. Выход 75 мл (65% от теоретического).

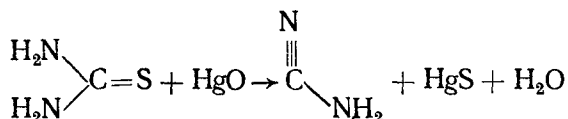
СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ

СЕЛЕНОМОЧЕВИНА [164]

Селеномочевину получают взаимодействием цианамид и селеноводорода:



Необходимый для синтеза цианамид получают взаимодействием тиомочевины и окиси ртути:



В колбе емкостью 3 л смешивают 900 мл дитилового эфира, 35 мл воды, 112 г мелко растертой в фарфоровой чашке тиомочевины и немного чистого песка для обеспечения хорошего перемешивания. Затем в течение 1 ч вносят небольшими порциями 470 г окиси ртути при энергичном встряхивании колбы с обратным холодильником. При добавлении первых порций окиси ртути смесь окрашивается в черный цвет вследствие образования сульфида ртути. Реакция протекает в водной фазе, а образовавшийся цианамид извлекается эфиром.

Осадок отфильтровывают с отсасыванием и промывают тремя порциями эфира. Фильтрат помещают в делительную воронку и отделяют водную фазу от эфирной фазы. Цианамид, оставшийся в водном растворе, экстрагируют новой порцией эфира. Объединенные эфирные экстракты сушат безводным сульфатом натрия. Затем эфир отгоняют под легким вакуумом (40—50 мм рт. ст.). Если вода была полностью удалена, то получается кристаллический цианамид. Температура плавления цианамида 40—44°.

Полученный цианамид растворяют в 1,2—1,5 л воды в колбе емкостью 2 л. Колбу закрывают пробкой с вводной трубкой, входящей до дна, и отводной трубкой.

Хорошо перемешанную смесь порошков 200 г селена и 25 г алюминия в шамотовом тигле поджигают магниевой лентой (эту операцию проводят не в помещении). Тигель после поджигания смеси накрывают крышкой. Полученный селенид алюминия переносят в колбу Вюрца, закрывают пробкой с капельной воронкой. При добавлении воды по каплям выделяется селеноводород, который пропускают в раствор цианамиды при температуре 50° в течение 3—10 ч (тяга!).

Полученный раствор селеномочевинны упаривают до небольшого объема под вакуумом ~15 мм рт. ст. Раствор перед упариванием фильтровать не нужно. Выкристаллизовавшуюся селеномочевину отфильтровывают, высушивают и запаивают в ампулы. В таком виде в темном месте селеномочевина может храниться длительное время.

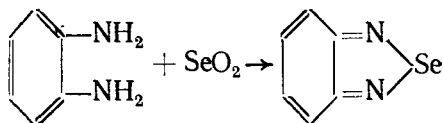
Маточник после отделения селеномочевинны можно прибавить к следующей порции раствора цианамиды для получения селеномочевинны или же можно маточник упарить и выделить некоторое количество селеномочевинны с примесью цианамиды.

Процесс фильтрования, кристаллизации и высушивание следует проводить в темноте, так как на свету водные растворы селеномочевинны и влажный продукт очень неустойчивы и быстро краснеют вследствие выделения селена.

3,4-БЕНЗО-1,2,5-СЕЛЕНОДИАЗОЛ [165]

Пиаселенол

3,4-Бензо-1,2,5-селенодиазол (пиаселенол) образуется при взаимодействии *о*-фенилендиамин и селенистой кислоты:

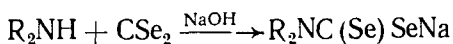


К водному раствору 0,1 моля *о*-фенилендиамин прибавляют при перемешивании раствор 0,1 моля селенистой кислоты в небольшом количестве воды. Подогревают до 60° и оставляют стоять на 2 ч. Выделившиеся желтовато-белые иголки отфильтровывают и промывают их водой. Препарат перекристаллизовывают 2—3 раза. Получают иголки белого цвета с температурой плавления 76°.

Пиаселенол устойчив на воздухе. Растворяется в метаноле, этаноле, бензоле, мало растворим в воде.

СОЛИ N,N-ДИАЛКИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ [166]

Натриевые соли N,N-диалкилдиселенокарбаминовых кислот получают взаимодействием селеноуглерода и вторичных аминов в присутствии едкого натра в водно-диоксановой среде:



При добавлении растворов натриевых солей N,N-диалкилдиселенокарбаминовых кислот к раствору сульфата цинка получают кристаллические соединения $[R_2NC(Se)Se]_2Zn$.

При окислении натриевых солей при различных условиях получаются эквимольные смеси бис-(N,N-диалкилдиселенокарбамоил)-моно- и триселенидов; диселениды практически не образуются.

Для предотвращения полимеризации селеноуглерода в присутствии вторичного амина нужно медленно прибавлять раствор селеноуглерода в диоксане к энергично перемешиваемому водно-щелочному раствору вторичного амина при низкой температуре. Необходимо избегать повышения локальной концентрации селеноуглерода в реакционной смеси. При соблюдении выработанных условий удается получать натриевые соли N,N-диалкилдиселенокарбаминовых кислот с высоким выходом.

Цинковые соли N,N-диалкилдиселенокарбаминовых кислот представляют собой кристаллические вещества светло-бурого или желтого цвета, не растворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. При этом их растворимость увеличивается с увеличением молекулярного веса алкильной группы.

Диэтилдиселенокарбаминат меди интенсивно красного цвета количественно образуется при встряхивании раствора цинковой соли N,N-диэтилдиселенокарбаминовой кислоты в хлороформе или метиленхлориде с водным раствором сульфата меди.

Растворы натриевых солей N,N-диалкилдиселенокарбаминатов. Раствор селеноуглерода (2,11 г, 0,0124 моля) в диоксане (20 мл) прибавляют к перемешиваемому раствору едкого натра (0,5 г, 0,0124 моля) и вторичного амина (0,0124 моля) в воде (20 мл) при температуре -10° в течение 30 мин в атмосфере азота. Раствор фильтруют и немедленно используют.

Добавление раствора амина (например диметиламина) к раствору селеноуглерода в диоксане приводит к понижению выхода вследствие образования нерастворимого полимера.

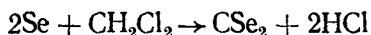
Диметилдиселенокарбаминат цинка. Раствор диметилдиселенокарбамината натрия, полученного как указано выше, добавляют быстро к раствору сульфата цинка (1,80 г, 0,0062 моля) в 10 мл воды при 0° . Выделившийся осадок отфильтровывают. Выход 3,03 г (97%). Температура плавления $236-239^\circ$. После перекристаллизации из толуола получают кристаллы светло-бурого цвета с температурой плавления $242-243^\circ$.

Диэтилдиселенокарбаминат цинка. Эту соль получают аналогично. Отфильтрованное вещество желтого цвета (3,07 г, 90%) с температурой плавления $154-154,5^\circ$ перекристаллизуют из ацетона. Получают соль желтого цвета с температурой плавления $154,5-155^\circ$.

Дибутилдиселенокарбаминат цинка. Выделившееся вещество имеет оранжевый цвет с температурой плавления 66—67°. После перекристаллизации из водно-ацетоновой смеси получают соль светло-бурого цвета с температурой плавления 68—68,5°.

Диэтилдиселенокарбаминат меди. Раствор диэтилдиселенокарбамината цинка (0,498 г) в хлороформе (20 мл) встряхивают с раствором сульфата меди (10 г) в воде (100 мл). Хлороформенный раствор интенсивно красного цвета выпаривают. Полученное вещество черного цвета (0,50 г, 100%) имеет температуру плавления 222—223°. После перекристаллизации из смеси ацетона и хлороформа получают кристаллы черного цвета с температурой плавления 225—226°. Максимумы поглощения растворов в метилхлориде находятся при 290 нм ($\epsilon=34\,800$), 324 нм ($\epsilon=17\,000$) и при 495 нм ($\epsilon=11\,780$).

Получение селеноуглерода [167]. Селеноуглерод получают взаимодействием элементарного селена с хлористым метиленом:



Синтез осуществляют в приборе, показанном на рис. 2. Круглодонная колба 1 емкостью 500 мл снабжена мешалкой 2 с ртутным затвором; 3 —

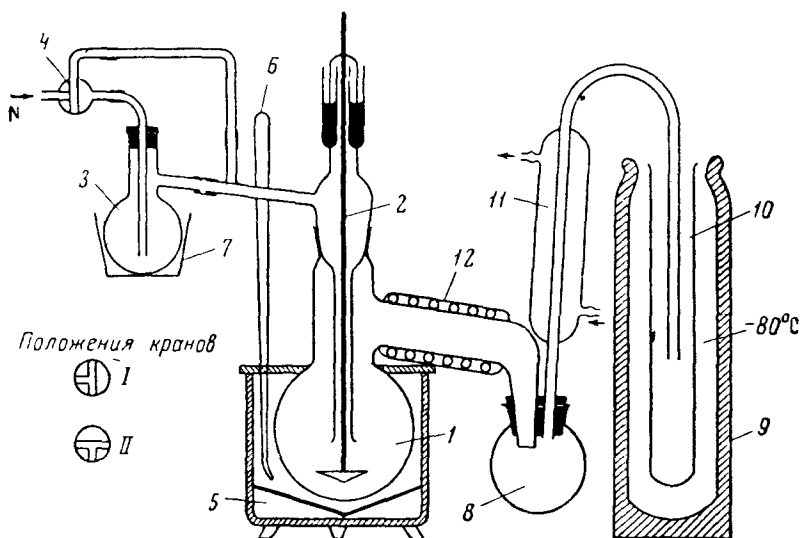


Рис. 2. Прибор для синтеза селеноуглерода:

1 — колба емкостью 500 мл; 2 — мешалка с ртутным затвором; 3 — колба с хлористым метиленом; 4 — трехходовой кран; 5 — электроплитка; 6 — термопара; 7 — водяная баня; 8 — колба для сбора селеноуглерода; 9 — сосуд Дюроа; 10 — пробирка для улавливания селеноуглерода; 11 — холодильник Либиха; 12 — нагреватель

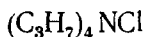
ным затвором. В колбу 1 помещают 100 г элементарного селена. В другую колбу 3 помещают 150 мл хлористого метилена и в сосуд Дюара 9 смесь сухого льда с ацетоном. После этого через холодильник Либиха 11 пропускают ток охлаждающей воды. Через прибор пропускают ток азота со скоростью 2 л/ч (положение 1 крана 4) и включают обогрев колб 1 и 3. Колбу 1 нагревают электроплиткой до температуры 300—350°, следя за температурой термпарой 6. Колбу 3 нагревают на водяной бане 7 до температуры 40—41°. После достижения указанных температур кран 4 переводят в положение 11; при этом пары хлористого метилена переносятся медленным током азота в колбу 1. Температуру колбы 1 резко повышают до 540—550° и включают обогрев отводной трубки 12 (~200°). Необходимость обогрева отводной трубки вызывается тем, что в противном случае наблюдается сильный унос красной селеновой пыли в колбу 8. Расплавленный селен медленно (~30 об/мин) перемешивают мешалкой 2. Сырой селеноуглерод вместе с непрореагировавшим хлористым метиленом собирается в колбу 8 и частично в пробирку 10. Колбу 8 охлаждают при —20°. После окончания реакции выключают электроплитку и охлаждают аппаратуру током азота (положение 1 крана 4). Жидкости в колбе 8 и в пробирке 10 соединяют и элементарный селен отделяют фильтрованием. Затем для удаления соляной кислоты и хлористого метилена полученный продукт промывают водой. Промытый продукт высушивают хлоридом кальция и селеноуглерод перегоняют при 45,5—46,5° и 50 мм рт. ст. при помощи ректификационной колонки (25 см). Для предохранения вакуумного насоса от паров селеноуглерода перед ним включают кварцевую трубку ($d=5$ мм), наполненную платинированным асбестом и нагретую до температуры 700°, и две трубки ($l=300$ мм), из которых одна наполнена гранулированным едким калием, а другая активированным углем.

Полученный селеноуглерод ($D_4^{20}=2,682$) имеет золотисто-желтый цвет. Его выход по селену 69%.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ

ХЛОРИД ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ (ОЧИСТКА) [168]



Хлорид тетрабутиламмония для полярографических целей очищают перекристаллизацией из диметилформамида.

В 20 мл свежеперегнанного диметилформамида растворяют при нагревании до температуры 90—100° ~60 г продажного хлорида тетрабутиламмония. Получают раствор, близкий к насыщенному при температуре 50°. При необходимости горячий раствор фильтруют. Охлаждают до температуры 0—5°. Выпавшие из раствора кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на стеклянном фильтре, переносят в пистолет для сушки под вакуумом и выдерживают при 2—5 мм рт. ст. в расплавленном состоянии при 100° в течение 5—6 ч. Получают 46 г перекристаллизованного вещества. Выход 77%.

При необходимости вещество перекристаллизовывают.

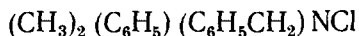
Хлорид тетрабутиламмония гигроскопичен, его необходимо хранить в эксикаторе над P_2O_5 . При использовании перекристаллизованного препарата в качестве фонового электролита разряд на ртутном катоде начинается при потенциале от —2,5 до —2,6 в.

ЙОДИД N,N-ДИМЕТИЛПИПЕРИДИНИЯ [169]

К йодистому метилу по каплям прибавляют пиперидин; при этом энергично протекает реакция и сразу же выделяются кристаллы белого цвета. После окончания взаимодействия йодистого метила с пиперидином добавляют небольшое количество этилового спирта, перемешивают и кристаллическое вещество отфильтровывают. Последнее перекристаллизовывают из спирта. Полученные белые кристаллы высушивают в вакууме. При хранении кристаллы с поверхности желтеют, поэтому препарат лучше всего хранить в банке из темного стекла.

Йодид N,N-диметилпиперидиния растворим в воде, мало растворим в спирте.

ХЛОРИД ДИМЕТИЛФЕНИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ [170]

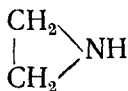


Хлорид диметилфенилбензиламмония получают, смешивая эквимольные количества хлористого бензила и диметиланилина. Смесь оставляют стоять при комнатной температуре до прекращения образования кристаллической массы. Полученный продукт промывают диэтиловым эфиром для удаления не вошедших в реакцию хлористого бензина и диметиланилина. Белое кристаллическое вещество получают, если продукт реакции растворить в этаноле и затем выделить добавлением этилацетата. Температура плавления 110° .

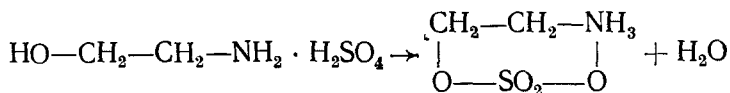
Хлорид диметилфенилбензиламмония хорошо растворим в воде. Применяется в форме 5%-ного водного раствора, который не изменяется при хранении в бутылки из темного стекла в течение нескольких месяцев.

АМИНОСОЕДИНЕНИЯ И АМИДОСОЕДИНЕНИЯ

ЭТИЛЕНИМИН [171]



Сначала получают β -аминоэтилсульфокислоту термическим разложением сульфата моноэтаноламина:



β -Аминоэтилсульфокислоту подвергают затем дистилляции с едким натром.

Эквимольную смесь моноэтаноламина и серной кислоты быстро нагревают на голом пламени до начала обугливания (до температуры $\sim 250^\circ$). Начинаящееся обугливание указывает на необходимость прекращения нагревания. Для синтеза берут 61 г моноэтаноламина (1 моль) и 102 г 96%-ной серной кислоты. Каждый из компонентов сначала смешивают с равным объемом воды, а затем смешивают полученные растворы и кипятят для удаления избытка воды.

По охлаждении нагретой до 250° реакционной смеси, которая представляет собой водянистую прозрачную бурюю жидкость, образуется твердая белая кристаллическая масса. Ее растирают в ступке с половинным (по весу) количеством 60%-ного этанола,

фильтруют с отсасыванием и промывают этанолом. Выход 100 г (71%).

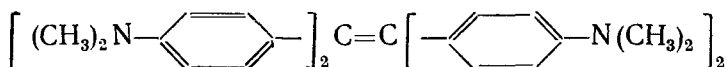
Из колбочки емкостью 300 мл дистиллируют 28,2 г β-аминоэтилсульфокислоты с 88 г 40%-ного раствора едкого натра. Незадолго до достижения температуры кипения наступает реакция, вследствие чего реакционная смесь кипит несколько минут. В это время нагревание прекращают. По прекращении реакции смесь подогревают. Эту операцию продолжают до тех пор, пока не будет получено в общем 24 мл дистиллята (~45 мин).

К дистилляту прибавляют КОН; при этом выделяется 6,5 мл основания. Его высушивают повторно едким кали, затем натрием и подвергают фракционированной перегонке с применением эффективной колонки, поскольку сырой продукт содержит более высококипящие побочно образовавшиеся вещества. Температура кипения этиленимина 55—56,5°. Выход 2,3 г (26%).

Работать с этиленимином нужно под хорошей тягой. Применяется для синтеза β-аминоэтилмеркаптана (стр. 121).

ТЕТРА-(*n*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-ЭТИЛЕН [172]

Октаметилтетрааминтетрафенилэтилен

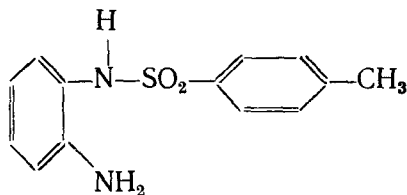


Тетра-(*n*-диметиламинофенил)-этилен получается при взаимодействии кетона Михлера с металлическим оловом в солянокислом растворе.

Растворяют 5 г кетона Михлера в 75 мл концентрированной соляной кислоты и прибавляют 9 г станиоля. Через ~2 ч жидкость загустевает вследствие образования кристаллической массы двойной соли олова. Остаток металлического олова растворяют путем подогревания. Затем к смеси добавляют воду, встряхивают и прибавляют избыток едкого натра. Тетра-(*n*-диметиламинофенил)-этилен извлекают горячим хлороформом. Хлороформенный слой имеет красную окраску, если экстрагент содержит свободный хлор. Раствор дает в ультрафиолетовом свете зеленую флуоресценцию. С помощью делительной воронки отделяют хлороформенный экстракт, к последнему прибавляют примерно равное количество дистиллированной воды и подкисляют. При встряхивании в делительной воронке продукт переходит в водный слой. После отделения хлороформа к водному раствору прибавляют едкий натр до щелочной реакции, при этом выпадает обильный осадок тетра-(*n*-диметиламинофенил)-этилена. Его отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Препарат имеет слабую желто-зеленоватую окраску.

Тетра-(*n*-диметиламинофенил)-этилен применяется для определения небольших количеств свободного хлора (фиолетовое окрашивание).

***o*-(*p*-ТОЛИЛСУЛЬФОНАМИДО)-АНИЛИН [173]**



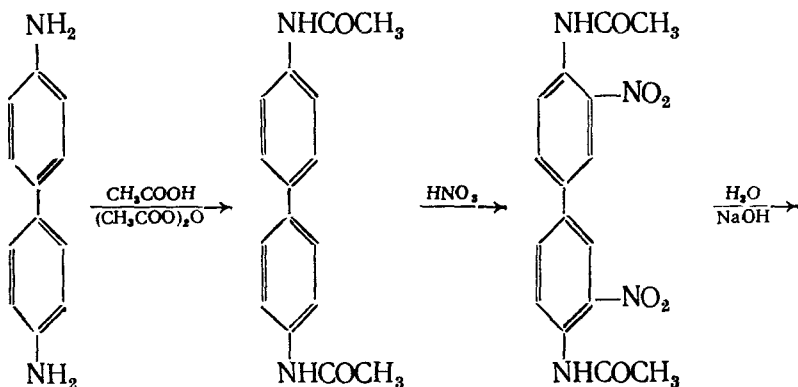
В трехгорлую колбочку емкостью 100 мл помещают 5 г (0,046 моля) *o*-фенилендиамина и растворяют его в 30 мл пиридина. Колбочку, снабженную механической мешалкой, помещают в водяную баню со льдом, прибавляют 9 г *p*-толуолсульфохлорида небольшими порциями в течение 2 ч к хорошо перемешиваемому раствору. Затем реакцию смесь выливают в 60 мл холодной воды при энергичном перемешивании. При этом выделяется масло черного цвета. Жидкость над маслом декантируют. Маслообразное вещество растворяют в смеси 1:1 95%-ного этанола и воды, нагревают после добавления животного угля и фильтруют. Фильтрату дают охладиться и выделившийся продукт перекристаллизовывают из смеси 1:1 этанола и воды. Получают препарат белого цвета с температурой плавления 135—136°. Выход 8,9 г (80%).

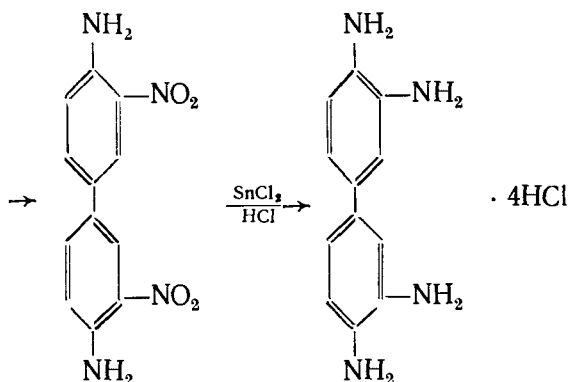
Для аналитических целей готовят 0,5%-ный раствор следующим образом: 1 г препарата растворяют в 140 мл 95%-ного этанола и затем прибавляют 60 мл воды.

3,3'-ДИАМИНОБЕНЗИДИН СОЛЯНОКИСЛЫЙ [174]

3,4,3',4'-Тетрааминодифенил

3,3'-Диаминобензидин получают по следующей схеме:





Сначала получают 3,3'-динитробензидин последовательным ацелированием бензидина и нитрованием полученного диацетилбензидина при 100° в среде уксусной кислоты и уксусного ангидрида при помощи азотной кислоты (пл. 1,35). Затем выделенный 3,3'-динитробензидин восстанавливают до 3,3'-диаминобензидина хлоридом олова (II).

К смеси 250 мл уксусного ангидрида и 350 мл ледяной уксусной кислоты в трехгорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником прибавляют при интенсивном перемешивании 50 г (0,27 моля) тонкорастертого бензидина (основание)! Смесь нагревают 2—3 ч на кипящей водяной бане, охлаждают до 60—70° и вводят 50 мл азотной кислоты (пл. 1,35, 0,6 моля) в течение 15—20 мин. Смесь приобретает темно-оранжевый цвет. Нагревают вновь до 100° и продолжают энергичное перемешивание еще 20—30 мин. Смесь приобретает яркий оранжево-желтый цвет. Ее охлаждают до 20—30°, отфильтровывают 3,3'-динитро-N,N'-диацетилбензидин и промывают его 20—50 мл уксусной кислоты и 100—200 мл теплой воды.

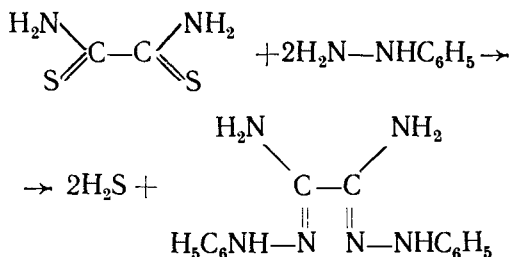
Оранжево-желтый 3,3'-динитро-N,N'-диацетилбензидин переносят в ту же колбу, добавляют 200—300 мл этанола и размешивают до получения однородной массы, нагревают до 70—80° и при возможно более энергичном перемешивании прибавляют за один прием 80 мл 40%-ного раствора едкого натра. Взвешенный осадок немедленно растворяется, а из полученного темно-оранжевого раствора выделяется ярко-красный 3,3'-динитробензидин. Перемешивание продолжают еще 30—40 мин, охлаждают до 10—20° и 3,3'-динитробензидин отфильтровывают, промывают 30—50 мл этанола и 200—400 мл теплой воды, высушивают при температуре не выше 70°. Температура плавления 275°. Выход 70 г.

Восстановление 3,3'-динитробензидина производят следующим образом. Растворяют 27,5 г хлорида олова (II) в 25 мл 10 М раствора HCl, нагревают на водяной бане и прибавляют 5 г полученного динитробензидина небольшими порциями. Нагревание продолжают еще 2 ч для окончания реакции восстановления.

К полученной реакционной смеси прибавляют 50 мл 10 М раствора HCl и дают постоять. Выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывают, затем растворяют в 200 мл воды и пропускают сероводород для осаждения олова. Осадок сульфида олова отфильтровывают, к фильтрату прибавляют концентрированную соляную кислоту до концентрации 3 моль. Через 30 мин 3,3'-диаминобензидин солянокислый практически количественно выделяется в осадок. Его отфильтровывают, высушивают в вакууме и сохраняют в темном месте. Вещество сохраняется без изменения длительное время.

ДИФЕНИЛГИДРАЗОНОКСАЛАТДИАМИД [175]

Дифенилгидразонксалатдиамид образуется при взаимодействии рубеановодородной кислоты (диамид дитиошавелевой кислоты, дитиооксамид) с фенолгидразином:



В круглодонную колбу емкостью 200 мл отвешивают 6,0 г (0,05 моля) рубеановодородной кислоты, 16,5 г (0,15 моля) фенолгидразина (основания) и приливают 50 мл бензола или бромбензола. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане до легкого вскипания смеси вследствие выделения сероводорода и аммиака. Через 30—35 мин после начала нагревания рубеановодородная кислота полностью переходит в раствор, и из раствора начинают постепенно выделяться мелкие желтые кристаллы. Спустя 2 ч 30 мин смесь охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола. Получают кристаллы желтого цвета. Выход 12 г.

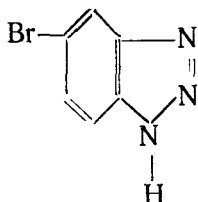
При нагревании вещество полностью разлагается при температуре ~196—197°. Вещество легко растворяется в спиртах, уксусной кислоте, бензоле, хлороформе, CCl₄, пиридине, хуже — в воде.

Синтез дифенилгидразонксалатдиамида можно проводить также и в растворе хлороформа. В этом случае в реакционную колбу к 6 г рубеановодородной кислоты и 30 мл хлороформа при нагревании из капельной воронки добавляют 12 г фенолгидразина, растворенного в 12 мл хлороформа. После нагревания 3 ч хлороформ отгоняют на водяной бане, а остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 15 г.

ТРИАЗОЛЫ

БРОМАЗИМИДОБЕНЗОЛ [176]

Бромбензотриазол



Для получения бромазимидобензола нитруют ацетпараброманилид, восстанавливают бромнитроацетанилид, диазотируют полученный бромамидоацетанилид и омыляют ацетилбромазимидобензол при помощи соляной кислоты.

Получение ацетпараброманилида $C_6H_4BrNHCOCH_3$. Растворяют 5 г ацетанилида в 40 мл ледяной или 90%-ной уксусной кислоты и постепенно прибавляют при сильном взбалтывании и охлаждении холодную воду и 3 г (~1,3 мл) брома. Когда бром исчезнет и раствор приобретет желтоватую окраску, содержимое в реакционном сосуде сильно разбавляют холодной ледяной водой (~200 мл). При разбавлении водой выпадает обильный хлопьевидный, белоснежный осадок. Через 20—30 мин стояния осадок отфильтровывают и хорошо промывают холодной ледяной водой. Сухое чистое вещество плавится при температуре 167—168°.

Получение бромнитроацетанилида $C_6H_3BrNO_2NH \times COCH_3$. Полученный ацетпараброманилид переносят в стакан емкостью 300 мл и прибавляют постепенно 30—40 мл охлажденной азотной кислоты (пл. 1,52), насыщенной окислами азота. Смесь все время помешивают и охлаждают холодной водой в течение 8 мин и приливают ~250 мл холодной воды. При разведении выделяется обильный, кристаллический лимонно-желтый осадок. Через 10—12 мин стояния осадок отфильтровывают, промывают холодной ледяной водой и сушат. Выход 4,1 г из 5 г анилида. Сухое не перекристаллизованное вещество плавится при температуре 102—103°.

Применение для нитрования азотной кислоты с плотностью 1,51 и продажной с плотностью 1,52 не ведет к желаемым результатам. В этом случае реакция нитрования не идет до конца и выпадает слизистый бело-желтый осадок. Мы пользовались азотной кислотой с плотностью 1,52, насыщенной окислами азота, и только в этом случае получали большой выход бромнитроацетанилида с температурой плавления 102—103°. Для получения такой кислоты двуокись азота, легко получаемую при окислении крах-

мала разбавленной азотной кислотой, пропускают в охлаждаемую льдом концентрированную азотную кислоту.

Восстановление бромнитроацетанилида и диазотирование бромаминоацетанилида. В стакан емкостью 150 мл помещают 2 г бромнитроацетанилида, 15 мл 30%-ного этанола и нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем прибавляют 2 г железного порошка и разбавленную 1:1 уксусную кислоту. Уксусную кислоту прибавляют, не прекращая нагревание, небольшими порциями, до начала бурной реакции. После окончания реакции восстановления прибавляют ~50 мл горячей воды и, не прекращая нагревания, осаждают ионы железа концентрированным горячим раствором Na_2CO_3 . Осадок основного карбоната железа и железного порошка быстро отфильтровывают. Фильтрат собирают в стакан, поставленный в воду со льдом. При охлаждении фильтрата выделяется бромаминоацетанилид в виде хлопьевидного осадка, который легко окисляется воздухом и темнеет. Собранный фильтрат тотчас подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции и, не прекращая охлаждения, прибавляют необходимое количество кристаллического нитрита натрия. Через некоторое время выпадает хлопьевидный осадок розовато-белого цвета — ацетилбромазимидабензол. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и хорошо промывают холодной ледяной водой.

Выход ~60% по отношению к взятому количеству бромнитроацетанилида.

Омыление ацетилбромазимидабензола. Ацетильное производное омыляют кипячением с концентрированной соляной кислотой. Ацетилбромазимидабензол помещают в круглодонную колбочку и кипятят на асбестовой сетке с избытком концентрированной соляной кислоты. Горло колбочки должно быть закрыто часовым стеклом. После омыления колбочку переносят на водяную баню, снимают часовое стекло и выпаривают избыток кислоты почти досуха до образования густой кристаллической массы. Почти сухой остаток растворяют в разбавленном аммиаке. Образующуюся красно-бурую жидкость нейтрализуют уксусной кислотой до слабокислой реакции. При этом выпадает розоватобелый хлопьевидный осадок бромазимидабензола, который отфильтровывают, промывают хорошо холодной водой и сушат.

После перекристаллизации из бензола получают чистый кристаллический продукт в виде бесцветных прямоугольных пластинок. Температура плавления бромазимидабензола 158—159°.

Бромазимидабензол представляет собой твердое кристаллическое вещество; перекристаллизованный из бензола — бесцветные прямоугольные пластинки. Он мало растворим в воде. В этаноле и уксусной кислоте растворим легко. Его кислые свойства проявляются более значительно, чем у азимидабензола.

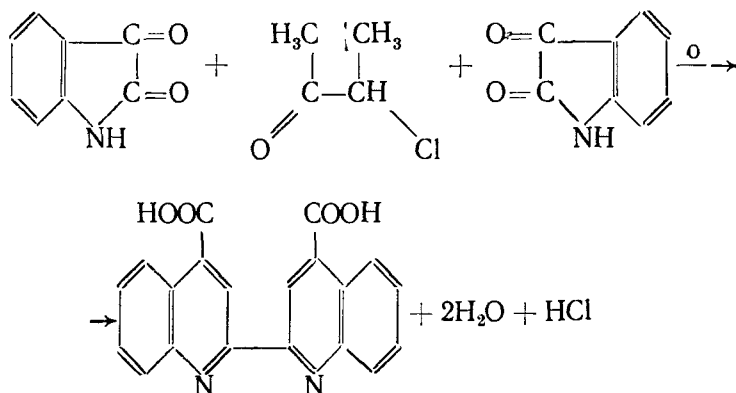
Бромазимидабензол применяют для микроопределения сереб-

ра гравиметрическим и потенциометрическим методами, для определения меди и палладия.

ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНОЛИНА

2,2'-БИЦИНХОНИНОВАЯ КИСЛОТА [177]

Способ I. 2,2'-Бицинхониновая кислота получается при взаимодействии изатина и 3-хлорбутанон-2:



Растворяют 20 г изатина в 150 мл 40%-ного раствора КОН и нагревают 1 ч до слабого кипения в колбе с обратным холодильником и мешалкой. Затем прибавляют по каплям 9 мл 3-хлорбутанон-2 и нагревают 2 ч. Уже при добавлении половины 3-хлорбутанон-2 начинает выпадать соль бицинхониновой кислоты. После охлаждения соль отфильтровывают, промывают на фильтре концентрированным раствором КОН до бесцветного фильтрата, отжимают вещество и растворяют его в 250 мл горячей воды. Раствор подкисляют уксусной кислотой, отделяют выделившийся осадок и тщательно промывают его водой. Выход 11 г (47% от теоретического).

2,2'-Бицинхониновая кислота представляет собой слегка желтый порошок, хорошо растворимый в щелочах и диметилформамиде. В качестве реактива применяется раствор 0,1 г 2,2'-бицинхониновой кислоты в 100 мл 2%-ного раствора КОН.

2,2'-Бицинхониновая кислота представляет селективный реагент для фотометрического определения меди.

Способ II. 2,2'-Бицинхониновую кислоту можно получить, исходя из изатина и ацетона.

Смесь 40 г (0,27 моля) изатина, 12,5 г (0,14 моля) ацетона, 200 г 33%-ного раствора КОН нагревают 24 ч при 100°. По охла-

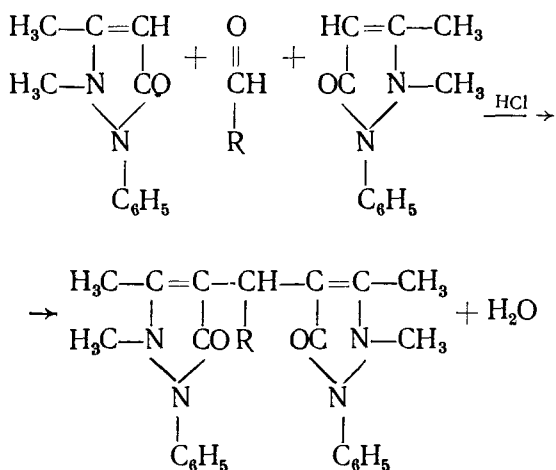
ждении выделяется натриевая соль 2,2'-бицинхониновой кислоты. Ее отфильтровывают, растворяют в горячей воде и раствор подкисляют добавлением уксусной кислоты. Вес высушенного вещества составляет 28 г (58%).

Для очистки препарат растворяют в растворе едкого натра и осаждают добавлением уксусной кислоты. Температура плавления 367° (исправлено).

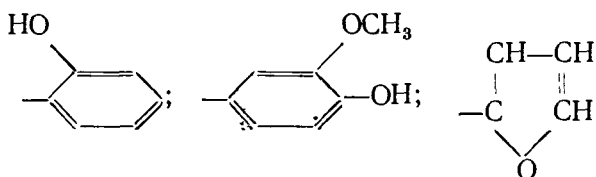
2,2'-Бицинхониновая кислота не растворима в воде и в обычных органических растворителях.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОНА

Антипирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5) вступает в реакцию конденсации с различными альдегидами в присутствии соляной кислоты:

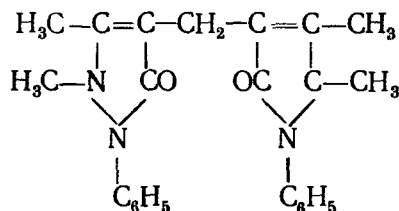


где R—H; CH₃; CH₃CH₂CH₂;



Образующиеся при этом производные антипирина применяются для обнаружения, количественного определения различными методами большого числа элементов.

ДИАНТИПИРИЛМЕТАН [178]



Растворяют 100 г антипирина в 150 мл воды в стакане, добавляют 15—20 мл концентрированной соляной кислоты, 200—250 мл 40%-ного формалина, накрывают часовым стеклом и нагревают 3—4 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения прибавляют 10—20%-ный раствор аммиака до появления слабого запаха. Выпавшее основание отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Полученный препарат пригоден для аналитических целей.

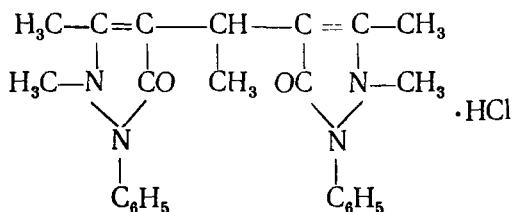
Для дальнейшей очистки от примесей солей и формальдегида выделившееся основание после отфильтровывания и промывания на фильтре водой переносят в стакан, прибавляют 400—500 мл воды и нагревают 1—2 ч на водяной бане, охлаждают, выделившееся вещество отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе или в эксикаторе. Диантипирилметан кристаллизуется с одной молекулой воды.

Для получения диантипирилметана высокой степени чистоты его перекристаллизовывают из этанола с добавлением небольших количеств водного раствора соли алюминия и затем аммиака; выделившаяся при этом гидроокись алюминия играет роль коллектора.

При быстром высушивании диантипирилметан иногда может слегка пожелтеть. В этом случае его необходимо снова растворить в 1—2 н. растворе соляной кислоты и осадить основание, добавляя раствор аммиака. При отсутствии загрязняющих примесей препарат уже не будет иметь окраски.

Если реагенты (особенно формалин) загрязнены железом, то для того, чтобы не проводить дополнительной очистки диантипирилметана, рекомендуется после проведения конденсации прибавлять более разбавленный аммиак медленно до pH~2 (по индикаторной бумаге). При этой величине pH выделяется большая часть диантипирилметана, практически свободного от железа. Его отфильтровывают. Из фильтрата можно осадить оставшийся диантипирилметан (2—3%). Эта фракция будет загрязнена железом.

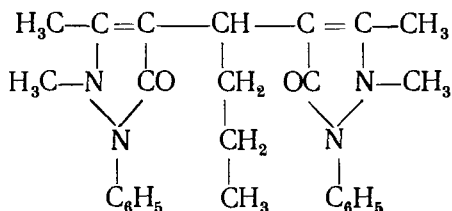
ДИАНТИПИРИЛМЕТИЛМЕТАН (ХЛОРГИДРАТ) [179]



В небольшом количестве воды растворяют 5 г антипирина, прибавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл уксусного альдегида. Смесь нагревают 30—40 мин на водяной бане (70—80°). По охлаждении получается кристаллическая масса, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой.

Хлоргидрат диантипирилметилметана перекристаллизовывают из горячей воды (100 мл), подкисленной соляной кислотой (10 капель концентрированной соляной кислоты), и высушивают в эксикаторе. Температура плавления 153°.

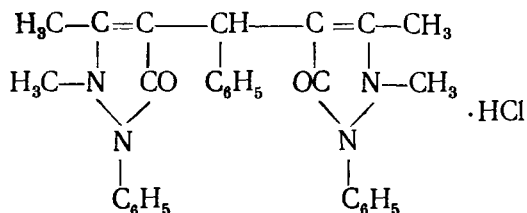
ДИАНТИПИРИЛПРОПИЛМЕТАН [180]



В небольшом количестве воды растворяют 5 г антипирина, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл свежеперегнанного масляного альдегида. Смесь нагревают 30 мин на водяной бане, после чего разбавляют водой до объема 200 мл и нейтрализуют аммиаком 1:1, при этом выделяется маслянистая жидкость, быстро закристаллизовывающаяся.

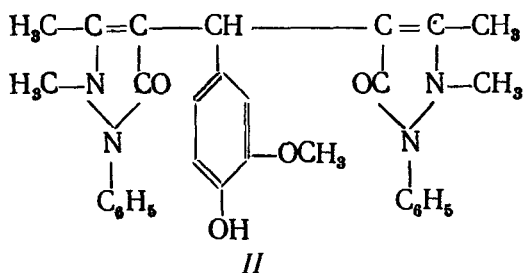
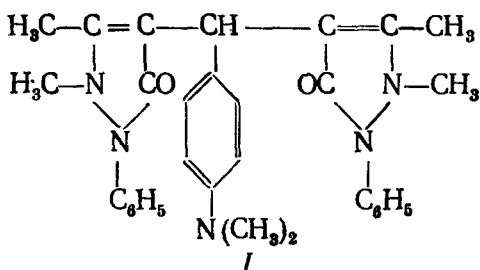
Диантипирилпропилметан перекристаллизовывают из метанола. Температура плавления 155—156°. Выход практически количественный.

ДИАНТИПИРИЛФЕНИЛМЕТАН (ХЛОРГИДРАТ) [181]



К 20 г антипирина, смешанного с 10 мл этанола, прибавляют 5,5 г бензальдегида и затем 10 мл концентрированной соляной кислоты. Все быстро переходит в раствор. Через 15—20 мин происходит закристаллизовывание массы. К полученному соединению прибавляют 100 мл воды. Белый кристаллический осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 400 мл кипящей воды с добавлением 1 мл концентрированной соляной кислоты. Выход хлоргидрата диантипирилфенилметана 24 г.

**ДИАНТИПИРИЛ-*n*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛМЕТАН (I) И
1-(ДИАНТИПИРИЛ)-3-МЕТОКСИ-4-ОКСИФЕНИЛМЕТАН (II) [182]**



Названные реагенты получают конденсацией антипирина с *n*-диметиламинобензальдегидом и 3-метокси-4-оксибензальдегидом (ванилин) в солянокислой среде при нагревании.

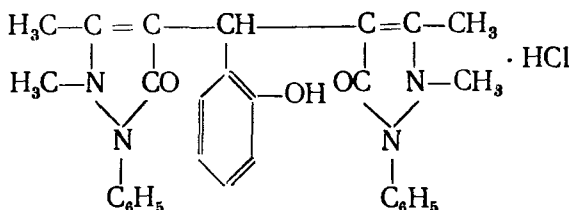
В небольшом объеме смеси 2:1 воды и этанола растворяют 5 г антипирина, прибавляют 1—1,5 мл концентрированной соляной кислоты и 2 г соответствующего альдегида, размешивают до растворения и нагревают 40—50 мин на водяной бане. Раствор охлаждают, нейтрализуют аммиаком и выпавший осадок белого цвета отфильтровывают, несколько раз промывают холодной водой и перекристаллизовывают из этанола.

Диантипирил-*n*-диметиламинофенилметан — порошок розового цвета, хорошо растворим в этаноле.

1-(Диантипирил)-3-метокси-4-оксифенилметан — белый порошок с температурой плавления 130°, хорошо растворим в этаноле.

Реагенты применяются в форме 1—3%-ных растворов в этаноле.

ДИАНТИПИРИЛ-*o*-ОКСИФЕНИЛМЕТАН (ХЛОРГИДРАТ) [183]



К 15 г антипирина, смоченного 10 мл этанола, прибавляют 5 г салицилового альдегида и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Через 2 ч к полученному вязкому желтоватому раствору добавляют при помешивании 500 мл воды; при этом выпадает белая кристаллическая масса. Хлоргидрат диантипирил-*o*-оксифенилметана отфильтровывают с отсасыванием через воронку Бюхнера, промывают 0,5 н. раствором соляной кислоты и высушивают при 60—70°. Выход почти количественный.

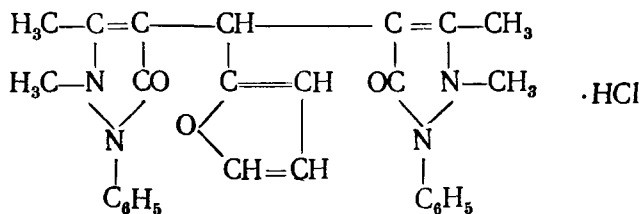
Хлоргидрат диантипирил-*o*-оксифенилметан представляет белое кристаллическое вещество, слегка розовеющее при хранении. Растворим в этаноле (5,5%); при подкислении растворимость сильно возрастает.

Для получения свободного основания добавляют к хлоргидрату 20%-ный раствор едкого натра, декантируют образующийся маслянистый осадок, промывают его водой и разлагают натриевое производное пропусканием CO_2 . Основание перекристаллизовывают из ксилола. Температура плавления 191—192°.

Свободное основание легко получается из хлоргидрата диантипирил-*o*-оксифенилметана при действии пиридина, уротропина, антипирина и других органических веществ щелочного характера.

Основание не растворимо в этаноле, бензоле, уксусноэтиловом эфире.

ДИАНТИПИРИЛ- α -ФУРИЛМЕТАН (ХЛОРГИДРАТ) [184]

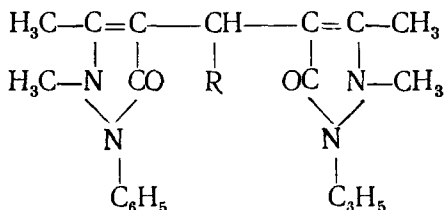


В 50—60 мл воды растворяют 18,8 г антипирина и прибавляют 1—2 мл концентрированной соляной кислоты. После нагревания раствора до 80—90° к нему добавляют водный раствор 4,8 г фурфурола (α -фурилальдегид) в 50—60 мл воды. Полученную смесь нагревают на водяной бане 20—25 мин, охлаждают до 30—

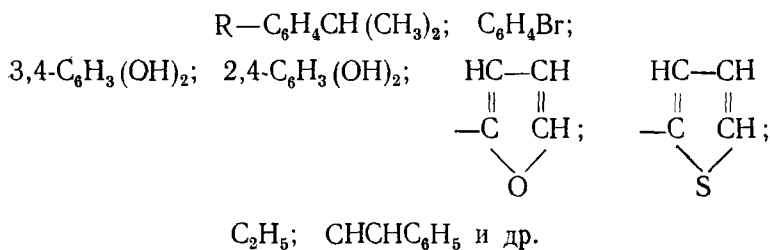
40° и вливают медленно при энергичном перемешивании в 1 л 2 н. раствора соляной кислоты. Диантипирил- α -фурилметан (хлоргидрат) после высушивания в эксикаторе над серной кислотой пригоден для использования в аналитических целях.

Для дальнейшей очистки диантипирил- α -фурилметан (хлоргидрат) после промывания раствором соляной кислоты еще влажным растворяют в небольшом количестве этанола и затем выделяют, добавляя этот раствор к водному раствору 2 н. соляной кислоты.

**ДИАНТИПИРИЛ-4-ИЗОПРОПИЛФЕНИЛМЕТАН,
ДИАНТИПИРИЛ-4-БРОМФЕНИЛМЕТАН,
ДИАНТИПИРИЛ-3,4-ДИОКСИФЕНИЛМЕТАН,
ДИАНТИПИРИЛ-2,4-ДИОКСИФЕНИЛМЕТАН,
ДИАНТИПИРИЛФУРИЛМЕТАН, ДИАНТИПИРИЛТИОФЕНМЕТАН,
ДИАНТИПИРИЛЭТИЛЕНМЕТАН, 3,3'-ДИАНТИПИРИЛ-1-
ФЕНИЛПРОПИЛЕН-1,2 [185]**



где



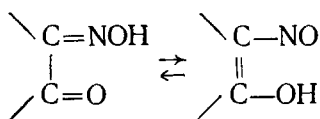
Названные реагенты синтезированы конденсацией антипирина с соответствующим альдегидом в кислой среде.

К 3,76 г (0,02 моля) антипирина добавляют 0,01 моля необходимого альдегида (т. е. 0,96 г фурфурола, 1,32 г коричневого альдегида, 1,85 г 4-бромбензойного альдегида, 1,4 г протокатехового или резорцилового альдегидов, 1,5 г куминового альдегида, 0,55 г акролеина или 1,1 г тиофенового альдегида). Компоненты перемешивают, добавляют 20 мл HCl (пл. 1,17) и смесь осторожно нагревают при перемешивании на водяной бане. При конденсации антипирина с ароматическими альдегидами реакционная масса, как правило, быстро загустевает, что свидетельствует об окончании реакции. При работе с фурфуролом следует соблюдать

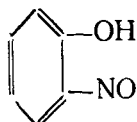
осторожность, не допуская осмоления вещества при нагревании. Через 1 ч растворы разбавляют водой до объема 200—300 мл, осторожно нейтрализуют аммиаком до слабого запаха и оставляют в темном месте на ночь. Затем выпавшие вещества отфильтровывают с отсасыванием и перекристаллизовывают производные ароматических альдегидов, а также тиофенового альдегида и фурфуrolа из 3%-ного раствора HCl, а остальные — из 50%-ного этанола. Выпавшие осадки отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают в эксикаторе над CaCl₂.

НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ И НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

о-Оксинитрозосоединения существуют в двух формах:



о-НИТРОЗОФЕНОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ [186]



Смешивают раствор 2 г пентацианоаминоферрата (II) натрия * Na₃[Fe^{II}(CN)₅NH₃]·3H₂O в 100 мл дистиллированной воды, 25 мл бензола и 50 мл лигроина и все охлаждают в воде со льдом. Затем прибавляют 2 г хлоргидрата гидроксиламина; при этом коричневое окрашивание переходит в зеленое. Прибавляют 4 мл 30%-ной перекиси водорода. Зеленое окрашивание переходит в интенсивное буровато-фиолетовое. Уже через несколько минут после добавления перекиси водорода органическая фаза окрашивается в зеленый цвет от о-нитрозофенола. После энергичного встряхивания в течение 1 ч бензольно-лигроиновая фаза окрашена в интенсивный зеленый цвет вследствие образования больших количеств о-нитрозофенола. Органическую фазу зеленого цвета отделяют. Водную фазу пускают в дальнейшую работу (см. ниже).

Полученную органическую фазу промывают ледяной водой, затем встряхивают ее с разбавленным раствором сульфата меди. При этом образуется воднорастворимая медная соль о-нитрозофе-

* Пентацианоаминоферрат (II) натрия может быть получен взаимодействием нитропруссиды натрия с аммиаком в водном растворе. См. «Руководство по сравнительной неорганической химии». Перевод с немецкого. Под ред. Г. Брауера. М., ИЛ, 1956, стр. 692.

нола интенсивно-красного цвета, а смесь бензола и лигроина становится практически бесцветной.

Эту смесь прибавляют к первой водной фазе (см. выше), встряхивают 1—2 ч. Полученный лигроино-бензольный раствор интенсивно-зеленого цвета отделяют и *o*-нитрозофенол переводят в медную соль, как это делалось выше.

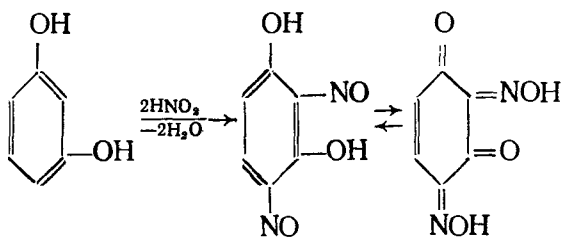
Водную фазу разбавляют водой до 100 мл и все операции повторяют несколько раз, до тех пор, пока органическая фаза будет окрашиваться только в слабо-зеленый цвет.

Водные растворы медной соли *o*-нитрозофенола объединяют и в присутствии петролейного эфира подкисляют соляной кислотой. Раствор *o*-нитрозофенола интенсивно-зеленого цвета в петролейном эфире промывают водой для удаления избытка кислоты. Он сохраняется в защищенном от света месте на холоду без изменения неделями.

Гомологи *o*-нитрозофенола получают аналогично с различным выходом; вместо бензола берут толуол, этилбензол, ксилол, фенилацетилен, хлор- или бромбензол.

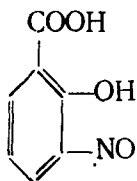
2,4-ДИНИТРОЗОРЕЗОРЦИН [187]

Резорциновый зеленый



В толстостенном стакане емкостью 500 мл растворяют 5,5 г резорцина в 250 мл воды со льдом. Полученный раствор смешивают при температуре 0° с раствором 6,9 г нитрита натрия в 10 мл воды. К смеси при механическом размешивании приливают в течение 20 мин холодный раствор 6 мл концентрированной серной кислоты в 75 мл воды. Во время реакции температура жидкости не должна превышать 5° (при необходимости к смеси прибавляют лед). Буровато-желтый осадок 2,4-динитрозорезорцина отфильтровывают с отсасыванием, промывают ледяной водой и высушивают при комнатной температуре на пористой тарелке или на фильтровальной бумаге. Выход $\sim 7,5$ г ($\sim 90\%$).

2,4-Динитрозорезорцин при нагревании до температуры 155° темнеет и при температуре 165° разлагается со вспышкой.



К кипящей воде прибавляют бензойную кислоту до насыщения, раствор охлаждают до комнатной температуры и к 500 *мл* холодного профильтрованного раствора прибавляют 1 *г* сульфата меди, 4 *г* хлоргидрата гидроксилamina и 5 *мл* 30%-ной перекиси водорода. После добавления перекиси водорода голубая окраска раствора переходит в интенсивно-красную. Смесь энергично встряхивают и оставляют стоять на 24—48 ч на льду.

Образовавшуюся о-нитрозосалициловую кислоту лучше всего экстрагировать следующим образом. К 50 *мл* реакционной смеси интенсивно-красного цвета в делительной воронке прибавляют 126 *мл* 2 М раствора HCl и 30 *мл* петролейного эфира, очищенного при помощи перманганата калия, энергично встряхивают 2 *мин* и разделяют фазы. Экстракцию новыми порциями петролейного эфира повторяют до тех пор, пока реакционная смесь не приобретет янтарный цвет.

Окрашенные в зеленый цвет экстракты в петролейном эфире объединяют и промывают дважды перегнанной холодной водой. Затем промытый экстракт встряхивают один раз с 10 *мл* и два раза с порциями по 5 *мл* насыщенного профильтрованного раствора гидроокиси кальция; при этом о-нитрозосалициловая кислота переходит в водную фазу в виде растворимой кальциевой соли красного цвета.

В форме полученного раствора кальциевой соли реагент хранят непосредственно до использования.

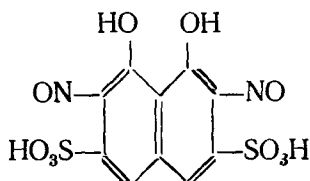
Для аналитических применений получают свободную о-нитрозосалициловую кислоту следующим образом. К 20 *мл* раствора кальциевой соли прибавляют 2 *мл* 2 М раствора HCl и 4 *мл* очищенного петролейного эфира и встряхивают, отделяют экстракт и повторяют экстракцию дважды порциями по 2 *мл* петролейного эфира. Таким путем получают ~80 *мл* очищенного раствора реагента, если было переработано все 500 *мл* первоначальной исходной смеси. Раствор о-нитрозосалициловой кислоты имеет чисто зеленый цвет.

Для испытания раствора о-нитрозосалициловой кислоты на чистоту встряхивают 1 *мл* раствора в петролейном эфире с 5 *мл* 1%-ного раствора сульфата меди; при этом петролейный эфир должен полностью обесцветиться.

Для проверки концентрации в течение 1 *мин* встряхивают 3 *мл* раствора в петролейном эфире с 5 *мл* раствора сульфата ме-

ди, содержащего 1 мг сульфата меди на 100 мл дистиллированной воды. Водная фаза должна быть окрашена в розовый цвет, а раствор в петролейном эфире должен иметь отчетливое зеленое окрашивание.

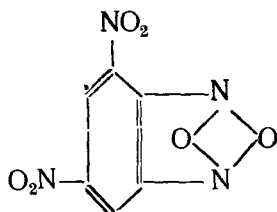
ДИНИТРОХРОМОТРОПОВАЯ КИСЛОТА [189]



В колбу емкостью 1 л помещают 36,4 г (0,1 моль) хромотроповой кислоты (натриевая соль) и 80 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу охлаждают в ледяной бане, прибавляют 17 г (0,2 моля) нитрита натрия в 100 мл воды медленно в течение 20—30 мин при энергичном перемешивании. В процессе добавления температура должна быть не выше 10°. Получается красно-бурый раствор. Его перемешивают еще 1 ч, затем фильтруют. К фильтрату прибавляют этанол при перемешивании до прекращения выделения вещества. Осадок шоколадного цвета отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают.

Динитрохромотроповую кислоту очищают, растворяя в минимальном количестве воды и осаждая путем добавления этанола. Эту операцию повторяют несколько раз.

2,4-ДИНИТРОБЕНЗФУРОКСАН [190]



Пикрилхлорид (2-хлор-1,3,5-тринитробензол, $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}$) переводят в пикрилазид путем добавления азидата натрия. При кипячении пикрилазида с ксилолом происходит отщепление азота и образуется 2,4-динитробензфуроксан.

К 0,65 г азидата натрия (0,01 моля) прибавляют 20 мл этанола и по каплям воду до растворения азидата. Прибавляют этанольный раствор 2,5 г пикрилхлорида (0,01 моль), смесь кипятят 2 мин. При охлаждении выделяют кристаллы пикрилазида. Его перекристаллизовывают из абсолютного этанола и таким путем избавляются от примеси хлорида натрия. Из маточного раствора

можно выделить еще некоторое количество нечистого пикрилазида, добавляя воду. При перекристаллизации из абсолютированного этанола пикрилазид получается в виде желтых призм, растворимых также в ксилоле, бензоле или хлороформе. Пикрилазид не растворим в лигроиине и петролейном эфире. Температура плавления 93° .

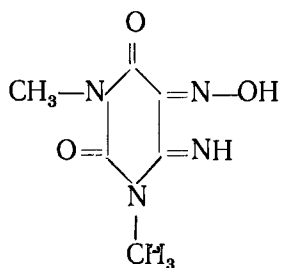
Растворяют 5 г пикрилазида в бензоле или *n*-ксилоле и нагревают до кипения; при этом легко отщепляется часть азота. После отгонки большей части растворителя под уменьшенным давлением при охлаждении выделяются иголки красно-желтого цвета, содержащие кристаллизационный бензол или ксилол. При хранении происходит потеря бензола или ксилола и образуется желтый порошок. При перекристаллизации из этанола получают иголки желтого цвета с температурой плавления 172° .

2,4-Динитробензфуроксан обладает кислотными свойствами и в форме натриевой соли применяется для обнаружения ионов калия, рубидия и цезия.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАМИНА

1,3-ДИМЕТИЛ-4-ИМИНО-5-ОКСИМИНОАЛЛОКСАН [191]

1,3-Диметилаллоксанимид-4-оксим-5



В 240 мл безводного этанола осторожно растворяют 9,6 г металлического натрия в форме небольших кусочков, прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании 22,6 г свежеперегнанного этилцианоацетата $(C_2H_5O)C(O)CH_2CN$ и 12 г высушенной мочевины. Смесь кипятят 3 ч на водяной бане с обратным холодильником, отфильтровывают белый осадок после охлаждения, высушивают его просасыванием воздуха и растворяют в 60—80 мл воды. Устанавливают pH 5—6, добавляя 50%-ную уксусную кислоту и используя универсальную индикаторную бумагу. Осадок 2,6-диоксо-4-иминогексагидропиримидина отфильтровывают, промывают двумя порциями по 10 мл холодной воды и высушивают его при комнатной температуре.

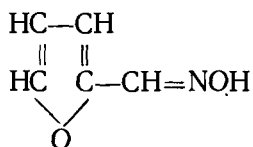
К водной суспензии 12,7 г 2,6-диоксо-4-иминогексагидропиримидина прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании 23,8 мл диметилсульфата и 25 мл 40%-ного раствора едкого натра. Реакционная смесь должна иметь рН 8—9. Когда смесь разогрелась, то ее охлаждают. Перемешивают 2 ч, отфильтровывают выделившийся 1,3-диметил-2,6-диокси-4-иминогексагидропиримидин, промывают его тремя порциями по 20 мл воды и высушивают при комнатной температуре.

В 300 мл кипящей воды растворяют 11,6 г 1,3-диметил-2,6-диокси-4-иминогексагидропиримидина. Горячий раствор фильтруют, прибавляют 6,2 г нитрита натрия. Смесь оставляют стоять на 30 мин, прибавляют 5,6 мл ледяной уксусной кислоты. Жидкость постепенно приобретает темно-бордовый цвет и осаждается 1,3-диметил-4-имино-5-оксиминоальдоксим в виде кристаллов темно-красного цвета. Для более полного выделения продукта смесь охлаждают в ледяной ванне. Его отфильтровывают и высушивают при 100°. Выход 30%.

Препарат для аналитических целей перекристаллизовывают из горячей воды.

1,3-Диметил-4-имино-5-оксиминоаллоксан практически не растворим в хлороформе, спиртах, эфире, диоксане, очень мало в ацетоне, воде и хорошо в диметилформамиде. Он растворяется в растворах щелочей. Реагент применяется в форме 0,05 М (~1%-ного) раствора в формамиде для фотометрического определения меди.

β-ФУРФУРАЛЬДОКСИМ [192]



β-Фурфуральдоксим образуется при взаимодействии фурфуrolа с гидросиламином.

Солянокислый гидросиламин (двойное количество против теоретического) растворяют в минимальном количестве теплой воды, затем к полученному раствору прибавляют медленно при перемешивании рассчитанное количество фурфуrolа. Стакан с реакционной смесью охлаждают проточной водой. Через некоторое время начинает выделяться β-фурфуральдоксим в виде игольчатых кристаллов. Для ускорения кристаллизации смесь изредка перемешивают. Затем прибавляют двойное (по объему) количество воды. Выделившееся вещество отфильтровывают через 6—10 ч после начала кристаллизации, хорошо промывают холодной водой и перекристаллизовывают из кипящего 10%-ного раствора этилового спирта при добавлении небольших количеств животного угля. Горячий раствор β-фурфуральдоксима фильтруют и оставляют

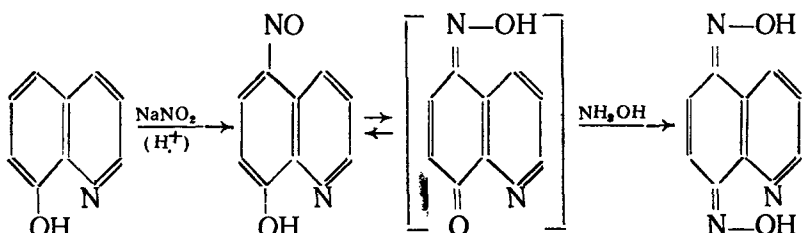
стоять на ночь; выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат в вакуум-эксикаторе. Температура плавления 92° . Выход — 50—60%.

В 100 мл воды при 25° растворяется 1,1 г β -фурфуральдоксима, в 100 мл горячей воды — 3,5 г.

ХИНОЛИНДИОКСИМ-5,8 [193]

5,8-Хинолиндииондиоксим

Хинолиндииоксим-5,8 получают по схеме:



В 200 мл 2 М раствора соляной кислоты растворяют 10 г возогнанного 8-оксихинолина и прибавляют кристаллический нитрит натрия до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. Образовавшийся 5-нитрозо-8-оксихинолин пепельно-желтого цвета быстро отфильтровывают с отсасыванием, несколько раз промывают горячей водой, кипятят 10—20 мин с этанолом, охлаждают, снова отфильтровывают с отсасыванием и высушивают (перемешиванием палочкой после отжатия между листами фильтровальной бумаги). Выход 6—7 г.

Перекристаллизованное из кипящего этанола и высушенное при 110° вещество начинает разлагаться при температуре 218° (окончание разложения — при 242°).

К 3—3,5 г 5-нитрозо-8-оксихинолина в стакане прибавляют 200 мл воды и 25—50 мл этанола, нагревают до кипения, добавляют при перемешивании 10 г кристаллического хлоргидрата гидроксилamina и кипятят до его полного растворения; после этого раствор упаривают до объема 50 мл. При охлаждении выпадают друзы иголок желто-зеленого цвета. Выход 2—2,5 г. Перекристаллизованные из горячего 0,1 М раствора соляной кислоты в присутствии хлоргидрата гидроксилamina кристаллы представляют собой хлоргидрат хинолиндииоксима-5,8. Он плавится с разложением при температуре $202—204^{\circ}$.

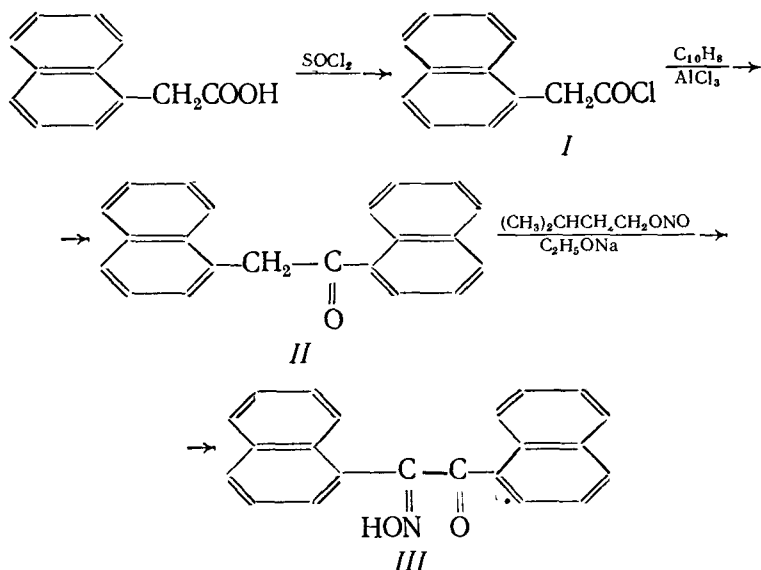
Хлоргидрат хинолиндииоксима-5,8 (содержит также одну молекулу кристаллизационной воды) плохо растворим в холодной воде, хлороформе, изоамиловом спирте, немного лучше в этаноле; хорошо растворим в 0,1 М растворе соляной кислоты в присутствии хлоргидрата гидроксилamina. При кипячении с водой или

изоамиловым спиртом в 100 мл растворяется 100 г реагента. Он имеет склонность образовывать пересыщенные растворы.

Хинолиндиксоксим-5,8 применяется для обнаружения ряда элементов, фотометрического определения кобальта.

МОНООКСИМ 1,1'-ДИНАФТИЛДИКЕТОНА [194]

Монооксим 1,1'-динафтилдикетона получают по следующей схеме:



Получение хлорангидрида 1-нафтилуксусной кислоты (I). В колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и длинной изогнутой трубкой для отвода SO_2 и HCl , помещают 50 г (0,27 моля) 1-нафтилуксусной кислоты, осторожно прибавляют 70 г (0,37 моля) хлористого тионила и смесь нагревают 2 ч 30 мин на водяной бане до видимого прекращения реакции. Затем отгоняют хлористый тионил, не вошедший в реакцию, переливают остаток в колбу для вакуумной перегонки и отгоняют при температуре 174° и давлении 21 мм рт. ст. (или при 139° и 5,5 мм рт. ст.) хлорангидрид 1-нафтилуксусной кислоты. Выход 11—13 г.

Введение в реакцию с 1-нафтилуксусной кислотой пятикратного (в молях) количества хлористого тионила, нагревание смеси 4 ч, перегонка хлорангидрида в более глубоком вакууме, а также замена хлористого тионила треххлористым фосфором повышает выход продукта (при перегонке следует остерегаться перегрева колбы для предотвращения разложения хлорангидрида 1-нафтилуксусной кислоты).

Хлорангидрид 1-нафтилуксусной кислоты представляет собой маслянистую жидкость желтоватого цвета с едким специфичным запахом. Повторно он перегоняется при температуре 137,5° и давлении 5 мм рт. ст., $n_D^{25} = 1,6184$.

Получение 1-(1'-нафтилацетил)-нафталина (II). В погруженную в ледяную воду колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой и делительной воронкой, помещают 18 г (0,13 моля) безводного хлорида алюминия и 20 мл хлорбензола (инертный растворитель). Затем к содержимому колбы из делительной воронки по каплям и при энергичном перемешивании начинают прибавлять смесь 24 г (0,11 моля) полученного хлорангидрида 1-нафтилуксусной кислоты, 17 г (0,13 моля) нафталина и хлорбензола, добавленного до растворения нафталина. Реакция протекает энергично. Окраска смеси постепенно изменяется от зеленой до бурой. Первые 12 ч производят охлаждение в ледяной ванне. Приблизительно через 40 ч реакция заканчивается. Содержимое колбы выливают в смесь 50 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и 15—20 г льда. Из полученного раствора экстрагируют 1-(1'-нафтилацетил)-нафталин и другие вещества при помощи бензола. Из экстракта отгоняют бензол, хлорбензол при пониженном давлении. Из полученного остатка* отгоняют 1-(1'-нафтилацетил)-нафталин при температуре 230—234° и давлении 5 мм рт. ст. Он быстро затвердевает в приемнике.

Перегнанный продукт обрабатывают кипящим эфиром и охлаждают полученный раствор. При этом выделяется чистый 1-(1'-нафтилацетил)-нафталин. Выход 5 г (14%).

Белые чешуйчатые кристаллы 1-(1'-нафтилацетил)-нафталина после перекристаллизации из смеси бензола и этанола имеют температуру плавления 105°. Соединение хорошо растворимо в бензоле, в этаноле (при нагревании), в эфире при кипячении.

Получение монооксима 1,1'-динафтилдикетона (III). Смесь 1 г 1-(1'-нафтилацетил)-нафталина, 0,4 г изоамилнитрита, 3 мл изоамилового спирта и бензола, добавленного до растворения кетона, постепенно при перемешивании и охлаждении льдом прибавляют к этилату натрия, приготовленному из 0,08 г металлического натрия и 1 мл абсолютного этанола (смесь при этом окрашивается в красный цвет). Через день реакционную массу выливают в воду, эмульсию молочного цвета подкисляют и экстрагируют продукт реакции диэтиловым эфиром (эфирный слой при этом окрашивается в желтый цвет). Его отделяют, промывают водой, высушивают при помощи безводного сульфата натрия и отгоняют в вакууме эфир, изоамиловый спирт и бензол. Красный смолообразный остаток растворяют в этаноле, затем к этому раствору добавляют петролейный эфир; сразу выпадают белые мелкие иголочки. Выход 0,7 г.

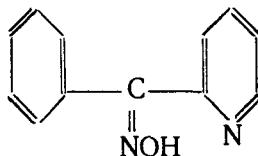
* Выделить соединение из красноватого смолистого остатка кристаллизацией не удается

Если взять четырехкратный избыток изоамилового спирта и алкоголята натрия, то выход продукта несколько повышается.

Моноксим 1,1'-динафтилдикетона мало растворим в воде и петролейном эфире, хорошо в этаноле, хлороформе, бензоле. После перекристаллизации из бензола полученные белые игольчатые кристаллы плавятся при температуре 154°.

Моноксим 1,1'-динафтилдикетона применяется для фотометрического определения кобальта.

ФЕНИЛ- α -ПИРИДИЛКЕТОКСИМ [195]

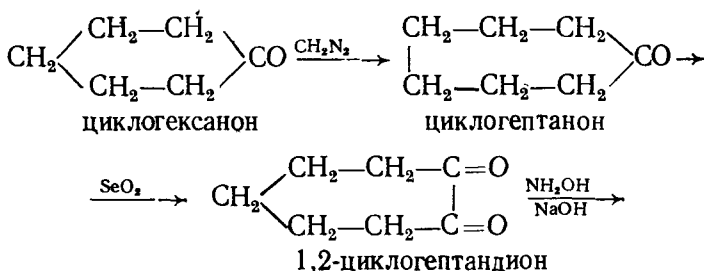


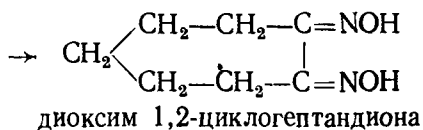
В минимальном количестве воды растворяют 50 г хлоргидрата гидроксилamina и этот раствор прибавляют к 200 мл 10%-ного раствора едкого натра. К полученному раствору прибавляют 20 г 2-бензоилпиридина в виде раствора в 300 мл 95%-ного этанола. Смесь кипятят 8 ч в колбе с обратным холодильником и выпаривают на водяной бане до появления корки; при этом жидкость становится буроватой. Иногда оксим выделяется в виде масла, которое затвердевает при охлаждении. Фуксино-красное вещество отфильтровывают. Сырой продукт (30 г) перекристаллизовывают несколько раз из 95%-ного этанола, пока не будет получен оксим в виде белого кристаллического вещества с температурой плавления 161°. Из маточного раствора выделяют еще две или три порции кристаллического вещества. Суммарный выход составляет 70% (от теоретического).

В качестве реагента применяют 1%-ный раствор фенил- α -кетоксима в 95%-ном этаноле.

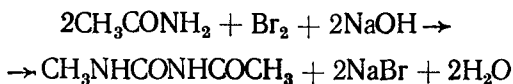
ДИОКСИМ 1,2-ЦИКЛОГЕПТАНДИОНА [196]

Диоксим 1,2-циклогептандиона получают по следующей схеме:

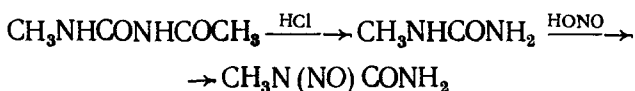




Получение диазометана. Для получения диазометана сначала готовят ацетилметилмочевину:



Ацетилметилмочевину переводят в нитрозометилмочевину:



Из нитрозометилмочевины готовят диазометан в форме раствора.

Для получения ацетилметилмочевины прибавляют 88,5 г (1,5 моля) ацетамида к 132 г брома (42,3 мл) в стакане емкостью 2 л. Смесь осторожно подогревают на горелке до полного растворения ацетамида, затем при перемешивании прибавляют раствор 60 г едкого натра в 240 мл воды. После прибавления едкого натра протекает бурная реакция. Из раствора немедленно начинают выпадать кристаллы (если реакция сразу не начинается, то смесь подогревают до начала реакции). По окончании реакции раствор охлаждают в ванне со льдом 1 ч для более полного выделения ацетилметилмочевины. Ее отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 55 г (60%).

Для получения нитрозометилмочевины смесь 123 г (2,1 моля) ацетилметилмочевины и 250 г концентрированной соляной кислоты недолго нагревают при перемешивании (при этом в остатке находится немного бромида натрия), нагревание продолжают еще 3—4 мин, полученный раствор разбавляют равным объемом воды и охлаждают в ванне со льдом до температуры 10°. К охлажденному раствору при перемешивании прибавляют охлажденный раствор 190 г (2,75 моля) нитрита натрия в 275 мл воды. Смесь оставляют на 15 мин в ванне со льдом. Нитрозометилмочевину отфильтровывают, промывают при помощи воды (0°) и высушивают на воздухе. Выход 97 г (88%).

Для получения диазометана в трехгорлую колбу с механической мешалкой и термометром (третье горло соединено с промывной склянкой с анилином; затвор заполнен анилином) помещают смесь 900 мл эфира и 270 мл 40%-ного раствора КОН. Смесь охлаждают до температуры 5—6° и при непрерывном перемешивании к ней прибавляют небольшими порциями в течение 1 ч 90 г (0,87 моля) нитрозометилмочевины. Затем смесь оставляют стоять

на 20 мин. Раствор диазометана желтого цвета отделяют от водной фазы и высушивают 4 ч над плавленным КОН.

Диазометан способен взрываться и ядовит, поэтому все операции нужно проводить осторожно под тягой.

Получение циклогептанона. Высушенный раствор диазометана (его получение см. выше) помещают в колбу с обратным холодильником, приливают 62,3 мл (58,8 г, 0,6 моля) циклогексанона (свежеперегнанного, температура кипения 157° при 736 мм рт. ст.) и добавляют 1,5 г безводного карбоната калия. Смесь оставляют стоять 16 ч при комнатной температуре; при этом она становится почти бесцветной. Затем отгоняют эфир и метанол при температуре 70° и отфильтровывают карбонат калия; при этом получается смесь кетонов (циклогексанон, циклогептанон и немного циклооктанона), которые нельзя разделить обычной перегонкой ввиду близости их температур кипения. Поэтому рекомендуется сначала окислить смесь кетонов до соответствующих дикетонов и затем уже разделять последние перегонкой при пониженном давлении.

Получение 1,2-циклогептандиона. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают раствор 120 г циклогептанона в 250 мл абсолютного этанола. Колбу помещают в водяную баню. В капельной воронке находится раствор 119,3 г двуокиси селена в смеси 95%-ного этанола (600 мл) и 180 мл абсолютного этанола (1,2-циклогептандион и вода образуют постоянно кипящую смесь; смесь абсолютного этанола и 95%-ного этанола используют для того, чтобы отделить воду от дикетона при перегонке).

Раствор циклогептанона нагревают и затем к нему добавляют раствор двуокиси селена в течение 1 ч 15 мин. После этого смесь нагревают 6 ч и оставляют стоять при комнатной температуре 18 ч. Элементный селен отфильтровывают на воронке Бюхнера, этанол отгоняют при атмосферном давлении. Затем смесь фильтруют и перегоняют при пониженном давлении.

1,2-Циклогептандион представляет собой жидкость темно-желтого цвета с температурой кипения 107—109° при 17 мм рт. ст.

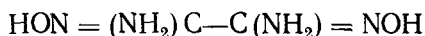
После двухкратной перегонки в вакууме получается 35 г 1,2-циклогептандиона (25%).

Получение диоксима 1,2-циклогептандиона. Для оксимирования берут небольшие количества 1,2-циклогептандиона (2 г). Растворы по отдельности 4,4 г хлоргидрата гидроксилamina в 8 мл воды и 2,54 г едкого натра в 5 мл воды охлаждают до температуры ниже 5° и смешивают друг с другом в широком стакане емкостью 200 мл, который погружен в баню с охлаждающей смесью. К этому раствору добавляют 6,5 мл метанола. Раствор 2 г 1,2-циклогептандиона в 12,5 мл метанола приливают к раствору в стакане. Затем все помещают на 24 ч в холодильник с температурой —10°. Выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывают и высушивают на воздухе. Его перекристалли-

зывают два раза из воды и высушивают на воздухе. После перекристаллизации из воды диоксим 1,2-циклогептандиона содержит одну молекулу кристаллизационной воды. Он имеет температуру плавления 160—162° (с разложением). Выход 50%.

Диоксим 1,2-циклогептандиона представляет собой белое кристаллическое вещество (содержит одну молекулу кристаллизационной воды). Его растворимость в воде составляет 4,8 г на литр (0,031 моля) при 19,5°. Реагент применяется для гравиметрического и фотометрического определения никеля и палладия. (под названием гептоксима).

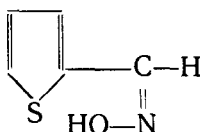
ОКСАМИДОКСИМ [197]



Оксамидоксим получают взаимодействием 0,5 молей дитиоксамида (рубеноводородная кислота) с 1 молем гидроксилamina.

Раствор солянокислого гидроксилamina, нейтрализованного эквивалентным количеством карбоната натрия, добавляют медленно при перемешивании к горячему раствору дитиооксамида в метаноле. После кипячения в течение 30 мин на паровой бане раствор упаривают наполовину и охлаждают. Выделившееся кристаллическое вещество отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды с применением активированного угля. Оксамидоксим представляет собой вещество белого цвета с температурой плавления 202°. Выход 75%.

2-ТИОФЕН-ТРАНС-АЛЬДОКСИМ [198]



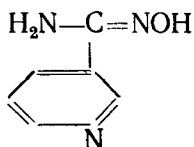
2-Тиофен-транс-альдоксим получают взаимодействием 2-тиофенальдегида и гидроксилamina в присутствии ацетата натрия.

В минимальном количестве воды растворяют отдельно 62,5 г солянокислого гидроксилamina и 125 г кристаллического ацетата натрия. Полученные растворы смешивают с 50 г 2-тиофенальдегида в 200 мл этанола (не содержащего альдегидов) в круглодонной колбе емкостью 1 л. Полученную смесь кипятят 2 ч с обратным холодильником. Выделившиеся блестящие белые кристаллы оксима после охлаждения отфильтровывают с отсасыванием, хорошо промывают холодной водой и два раза перекристаллизовывают из 30%-ного этанола. Температура плавления 132—132,5°. Выход 45 г. Другие изомеры оксима являются жидкими.

Растворимость 2-тиофен-транс-альдоксима составляет при 30° в воде, 0,1 н. растворе и 1 н. растворе HCl соответственно 2,26±

$\pm 0,02$; $4,29 \pm 0,02$ и $10,94 \pm 0,02$ г на литр. Оксим легко растворим в обычных органических растворителях и разбавленных растворах щелочей. В качестве реагента применяют 2%-ный раствор оксима в 95%-ном этаноле. Этот раствор устойчив практически неограниченное время.

НИКОТИНАМИДОКСИМ [199]

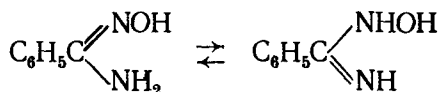


Никотинамидоксим получают взаимодействием 3-цианпиридина и гидросиламина в щелочной (Na_2CO_3), водной или водно-этанольной среде при $70-90^\circ$ под давлением.

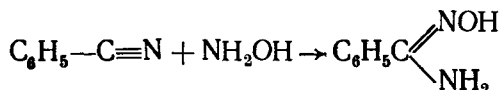
Концентрированный водный раствор 3-цианпиридина смешивают с концентрированным водным раствором солянокислого гидросиламина и кристаллическим карбонатом натрия в эквимольных количествах. Смесь нагревают 8 ч в закрытом сосуде при 70° ; при этом образуется никотинамидоксим. Выпаривают досуха и остаток, состоящий из никотинамидоксима и хлорида натрия, обрабатывают абсолютным этанолом. Хлорид натрия отфильтровывают, из фильтрата удаляют этанол. Полученный никотинамидоксим перекристаллизовывают из горячего хлороформа или из этанола. Температура плавления 128° (без разложения).

Никотинамидоксим легко растворим в воде, этаноле, ацетоне, щелочах и кислотах, мало в эфире, хлороформе и бензоле, не растворим в лигроине. С хлоридом железа (III) дает красное окрашивание.

БЕНЗАМИДОКСИМ [200]



Бензамидоксим синтезируют из бензонитрила и гидросиламина. Реакция проводится в водно-спиртовой среде в присутствии карбоната натрия:

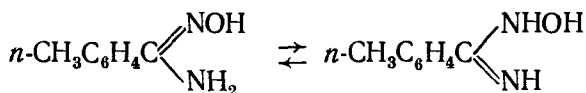


В минимальном объеме воды растворяют 35 г карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, прибавляют 100 мл спиртового раствора

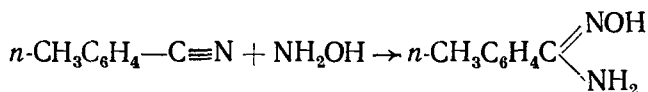
16,9 г солянокислого гидроксиламина, 25 г бензонитрила и этиловый спирт в таком количестве, чтобы раствор стал прозрачным. Смесь переносят в круглодонную колбу и нагревают 18 ч в колбе с обратным холодильником на водяной бане при 80°. Выход 30 г (~90% от теоретического).

Бензамидоксим — бесцветное кристаллическое вещество (призмы) с температурой плавления 79—80°. Он сравнительно мало растворим в холодной воде и хорошо в спиртах, эфире, хлороформе, бензоле. Из бензольного раствора осаждается лигроином. Бензамидоксим легко растворим в кислотах и щелочах, при нейтрализации осаждается. Водный раствор бензамидоксима имеет рН~7.

n-ТОЛУАМИДОКСИМ [200, 201]



n-Толуамидоксим синтезируют из *n*-толунитрила и гидроксиламина. Реакцию проводят в водно-спиртовой среде в присутствии карбоната натрия:



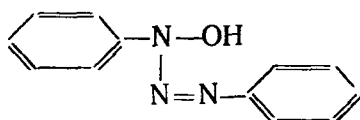
В 120 мл этанола растворяют 25 г *n*-толунитрила, прибавляют 150 мл воды, 14,9 г солянокислого гидроксиламина и 30,6 г карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, хорошо перемешивают. Полученный раствор переносят в круглодонную колбу и с обратным холодильником нагревают 18—25 ч на водяной бане при 80—90°. В процессе реакции образуется темная маслянистая жидкость, которая при охлаждении закристаллизовывается.

Полученные светло-желтые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, перекристаллизовывают из горячей воды. Выход 22,5 г (70% от теоретического).

n-Толуамидоксим — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 147°. Он хорошо растворим в спиртах, эфире, хлороформе, бензоле, кислотах, щелочах.

3-ОКСИ-1,3-ДИФЕНИЛТРИАЗИН [202]

N-фенил-*N*-фенилазогидроксиламин

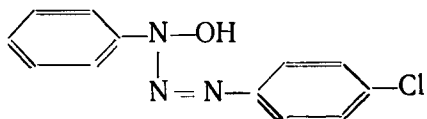


3-Окси-1,3-дифенилтриазин образуется при взаимодействии фенилгидроксиламина и хлорида фенилдиазония.

В 700 мл теплой воды растворяют 22 г свежеприготовленного кристаллического фенилгидроксиламина. Раствор перемешивают мешалкой с достаточным количеством толченого льда для охлаждения до температуры 0°. Одновременно готовят раствор хлорида фенилдиазония из 18,6 г анилина, 60 мл концентрированной соляной кислоты и 13,8 г нитрита натрия. Этот раствор прибавляют медленно при перемешивании мешалкой к раствору фенилгидроксиламина. Время от времени прибавляют небольшими порциями раствор ацетата натрия (100 г на 300 мл воды) для того, чтобы реакционная смесь не стала слишком кислой. По окончании добавления соли диазония прибавляют оставшееся количество раствора ацетата натрия и продолжают перемешивание еще 5 мин. Температуру все время нужно поддерживать при 0°. Выделившийся 3-окси-1,3-дифенилтриазин кремово-желтого цвета отфильтровывают при отсасывании, хорошо промывают водой и перекристаллизовывают два раза из этанола. Получаются кристаллы светло-желтого цвета (20 г) с температурой плавления 119,5—120°.

3-Окси-1,3-дифенилтриазин устойчив при нагревании, на свету и воздухе; сохраняется неограниченное время. Не очень растворим в воде. Избыток реагента удаляют, промывая разбавленным этанолом или нагревая в слабокислой среде; при этом он гидролизуется. В качестве реагента для гравиметрического определения палладия и двухвалентной меди, а также их отделения от других элементов применяют 1%-ный раствор в 95%-ном этаноле.

3-ОКСИ-1-*n*-ХЛОРФЕНИЛ-3-ФЕНИЛТРИАЗИН [203]



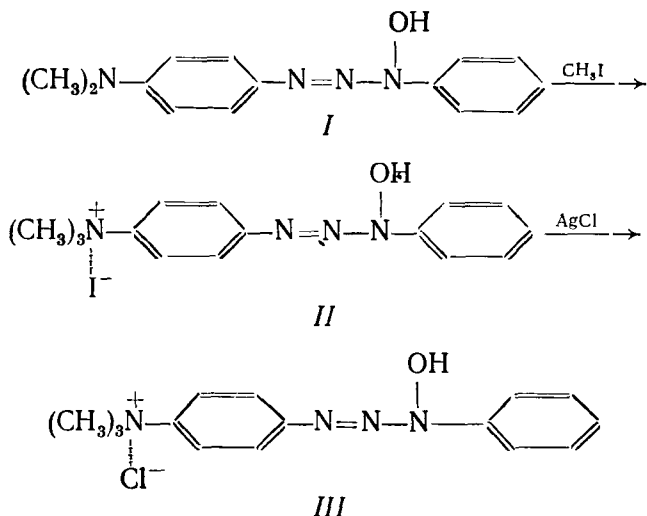
3-Окси-1-*n*-хлорфенил-3-фенилтриазин получают таким же путем, как 3-окси-1,3-дифенилтриазин (см. выше). Вместо анилина берут эквивалентное количество *n*-хлоранилина. Диазотируют 12,7 г *n*-хлоранилина и полученное диазосоединение сочетают с 11 г свежеприготовленного фенилгидроксиламина как обычно.

3-Окси-1-*n*-хлорфенил-3-фенилтриазин перекристаллизовывают два раза из этанола. Температура плавления 140—140,5° (с разложением). Выход 11 г.

Реагент устойчив при нагревании, на свету и к воздействию воздуха, сохраняется неограниченное время. Этанольные растворы имеют максимум поглощения при 235, 281 и 350 мμ. Применяется в виде 1%-ного метанольного раствора для гравиметрического определения титана.

***n*-(3-ОКСИ-3-ФЕНИЛТРИАЗЕНО)-
ФЕНИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИД [204]**

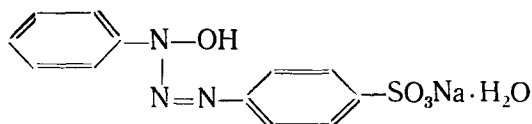
Этот реагент получают следующим образом.



Диазотированный *n*-аминодиметиланилин сочетают с фенол-гидроксиламином аналогично тому, как это делалось при получении 3-окси-1,3-дифенилтриазина и 3-окси-1-*n*-хлорфенил-3-фенилтриазина (см. выше). При этом получают 1-(*n*-диметиламинофенил)-3-фенил-3-окситриазин (*I*). Это соединение переводят в соответствующий четвертичный аммониййодид (*II*), смешивая высушенный продукт с избытком метилйодида. Осадившийся после стояния в течение 48 ч четвертичный аммониййодид отфильтровывают и встряхивают с избытком свежесозданного хлорида серебра, суспендированного в воде. Йодид серебра и хлорид серебра отфильтровывают. Выпариванием фильтрата получают *n*-(3-окси-3-фенилтриазено)-фенилтриметиламмонийхлорид (*III*).

Реагент представляет собой вещество зеленовато-желтого цвета, не имеет четкой температуры плавления, начинает разлагаться при температуре $\sim 180^\circ$. Для аналитических целей применяется 1%-ный водный раствор.

**3-ОКСИ-1-*n*-СУЛЬФОФЕНИЛ-3-ФЕНИЛТРИАЗИН,
НАТРИЕВАЯ СОЛЬ [205]**

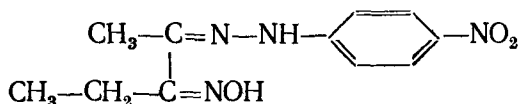


В 40 мл 5%-ного раствора едкого натра растворяют 8,6 г сульфаниловой кислоты, прибавляют 3,5 г нитрита натрия и из-

мельченный лед. Полученную смесь медленно прибавляют к 20 мл концентрированной соляной кислоты, также содержащей измельченный лед, при перемешивании механической мешалкой. Приготовленную таким образом соль диазония медленно при непрерывном перемешивании механической мешалкой прибавляют к 5,4 г фенилгидроксиламина, растворенного в 125 мл 20%-ного (по объему) этанола и содержащего достаточное количество льда. При этом время от времени прибавляют небольшими порциями ацетат натрия (50 г на 100 мл воды) для того, чтобы реакционная смесь не стала слишком кислой. Температуру все время поддерживают при 0°. Выделившееся вещество отфильтровывают с отсасыванием, два раза промывают небольшим количеством воды и перекристаллизуют из большого объема этанола. Выход 5 г.

Натриевая соль сульфокислоты представляет собой светло-зеленые кристаллы; начинает разлагаться при 157°. В 100 мл воды растворяется 2,9 г соли. Водные растворы имеют два максимума поглощения при 235 и 345 $\mu\text{м}$.

***n*-НИТРОФЕНИЛГИДРАЗОН 3-ИЗОНИТРОЗОПЕНТАН-2-ОНА [206]**



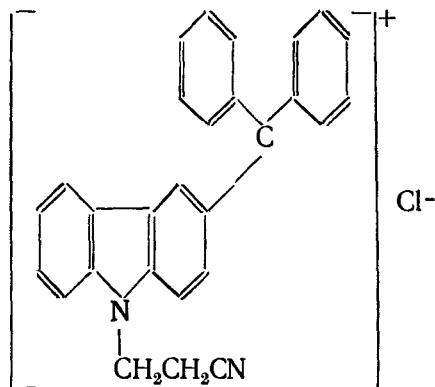
Сначала получают 3-изонитрозопентан-2-он. Для этого к 100 г метил-*n*-пропилкетона (пентанон-2, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) прибавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты в трехгорлой колбе. Затем в течение 2 ч прибавляют 100 мл амилнитрита при перемешивании и охлаждении так, чтобы температура не поднималась выше 50°. После этого добавляют 80 г льда и 80 г 33%-ного раствора гидроокиси натрия и извлекают выделившийся амилловый спирт большим объемом эфира. Щелочную водную фазу подкисляют разбавленной серной кислотой так, чтобы температура все время была ниже 10°. Отделяют верхний маслянистый слой бурого цвета и производят двухкратную перегонку в вакууме. При этом получают 3-изонитрозопентан-2-он в виде белой кристаллической массы с температурой плавления 54—55° (в капилляре) и температурой кипения 94—95° при 15 мм рт. ст.

Для получения *n*-нитрофенилгидразона 3-изонитрозопентан-3-она растворяют 1,5 г *n*-нитрофенилгидразина в 100 мл горячей воды. Раствор подкисляют, добавляя несколько капель уксусной кислоты. Затем его добавляют к раствору 1,2 г 3-изонитрозопентан-2-она в 100 мл горячей воды и смесь нагревают на паровой бане 30 мин. Выделившееся оранжевое вещество собирают на фильтре и очищают его перекристаллизацией из горячего этанола. Очищенный *n*-нитрофенилгидразон 3-изонитрозопентан-2-она интенсивно-желтого цвета имеет температуру плавления 235—236° (в капилляре). Выход ~ 50% (от теоретического).

Реагент применяют в форме 0,1%-ного раствора в этаноле.

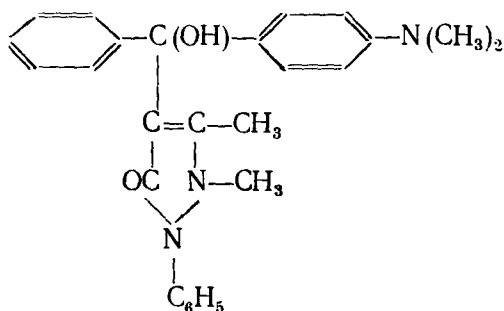
ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПИРАЗОЛОНАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ. РОДАМИНЫ

3-(9-ЦИАНЭТИЛ)-КАРБАЗОЛИЛДИФЕНИЛМЕТИЛ ХЛОРИД [207]



3-(9-Цианэтил)-карбазолилдифенилметил хлорид получают конденсацией 9-цианэтилкарбазола и бензофенона в присутствии хлорокиси фосфора.

Тщательно растирают 2,2 г 9-цианэтилкарбазола (0,01 моля) в ступке с 1,75 г (0,01 моля) бензофенона. Смесь переносят в трехгорлую колбу, к ней при перемешивании добавляют 3,06 г (0,024 моля) POCl_3 . Массу нагревают до 140° и при этой температуре перемешивают 2 ч. Получившийся густой плав растворяют в ацетоне. Ацетоновый раствор фильтруют для удаления осадка и затем выливают в большое количество 5 н. раствора HCl . Выделившийся осадок красителя отфильтровывают и снова растворяют в небольшом количестве ацетона. Добавляя 20%-ный раствор едкого натра, хлористоводородную соль красителя превращают в карбинол. Карбинольное основание экстрагируют бензолом при добавлении к ацетоновому раствору смеси бензола с водой. Бензольный раствор отделяют от водного слоя, промывают водой и сушат безводным сульфатом натрия. Из бензольного раствора карбинола выделяют краситель, добавляя диэтиловый эфир, насыщенный HCl , и очищают переосаждением из хлороформенного раствора предварительно насыщенными HCl петролейным эфиром и диэтиловым эфиром. Краситель получается в виде фиолетовых кристаллов, светлеющих на воздухе. Температура плавления 222° (с разложением).



Тщательно перемешивают 11,4 г диметиламинобензофенона и 19 г антипирина. Смесь вносят в круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, прибавляют 5 мл толуола, 12 мл хлорокиси фосфора, перемешивают и нагревают 8—10 ч на кипящей бане. Время от времени содержимое колбы перемешивают стеклянной мешалкой, пропущенной через воздушный холодильник. После охлаждения реакционную массу растворяют в 200—300 мл 1 М раствора соляной кислоты.

Для удаления побочных продуктов реакции и не вошедшего в реакцию диметиламинобензофенона раствор многократно обрабатывают бензолом порциями по 80—100 мл. Очистку считают законченной, когда очередная порция бензола после энергичного встряхивания и разделения фаз будет окрашена только за счет красителя, который немного растворим в бензоле. Для того чтобы убедиться в том, что эта окраска вызвана красителем, а не примесями, часть бензольного раствора переносят в пробирку и туда же наливают несколько миллилитров 2 М раствора соляной кислоты и встряхивают, при этом краситель полностью переходит в водную фазу и не мешает наблюдению коричнево-желтой окраски бензола, обусловленной примесями. Очистку считают законченной, когда бензол будет окрашен только в слабо-желтый цвет.

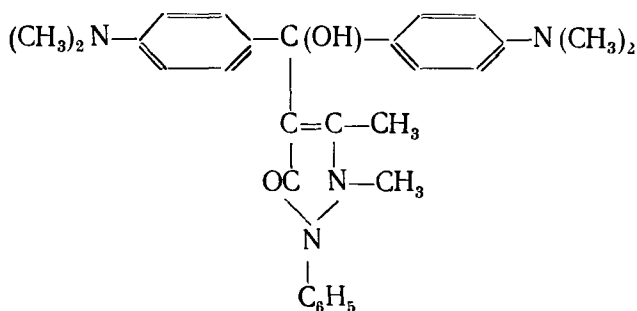
Для отделения антипирина солянокислый раствор красителя (после бензольной обработки) фильтруют в 10—15%-ный раствор едкого кали или натра, охлажденный до 3—5°. Через некоторое время выделившееся псевдооснование красителя отфильтровывают и тщательно отжимают. Для более полного удаления щелочи осадок снова переносят в стакан, заливают водой, тщательно перемешивают и повторяют операцию фильтрования. Даже при самом тщательном отжимании краситель обычно удерживает значительные количества воды. Для быстрого удаления последней можно рекомендовать обработку осадка 2—3 мл диэтилового эфира. При перемешивании и растирании реагент быстро собирается в куски или полутвердую массу и вода с эфиром отделяется сливанием.

Краситель высушивают либо в эксикаторе над серной кислотой или в вакуумтермостате при 40—50°.

Полученное псевдооснование красителя представляет собой окрашенный в красный цвет продукт, мало растворимый в воде и хорошо в кислотах с образованием оранжево-красных растворов. Его состав отвечает формуле $C_{26}H_{27}O_2N_3$.

ТЕТРАМЕТИЛДИАМИНОДИФЕНИЛАНТИПИРИЛКАРБИНОЛ [209]

Бис-(*n*-диметиламинофенил)-антипирилкарбинол



Для конденсации берут 13,4 г кетона Михлера, 28,2 г антипирина, 10 мл толуола и 9 мл хлорокиси фосфора. Условия проведения синтеза те же, что и в случае получения диметиламинодифенилантипирилкарбинола, разница лишь в том, что реакционную массу после нагревания растворяют в 2 М растворе соляной кислоты и в дальнейшем фильтруют в более концентрированный раствор щелочи (15—20%-ный). Очистку от побочных продуктов реакции производят бензолом до тех пор, пока отделенная бензольная фаза при встряхивании с 2 М раствором соляной кислоты не станет слабо-желтой. В этом случае при бензольной очистке краситель не отделяется от непрореагировавшего кетона Михлера, но поскольку последний не мешает аналитическому применению реагента, то дальнейшую его очистку можно не производить.

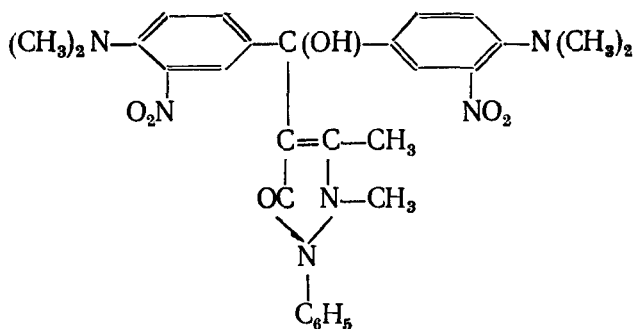
При необходимости тщательной очистки красителя от кетона Михлера растворяют псевдооснование красителя после его отфильтровывания из щелочного раствора (тщательную промывку осадка водой и последующее высушивание можно не производить) в 200—250 мл 2 М раствора соляной кислоты и затем осаждают краситель, добавляя 30—40 мл 50%-ного раствора хлорида цинка. Кетон Михлера не реагирует с хлоридом цинка и остается в растворе. После охлаждения выделившийся цинкхлоридный комплекс реагента отфильтровывают, слегка промывают солянокислым раствором хлорида цинка на фильтре, переносят в стакан и для удаления цинка обрабатывают всю массу при перемешивании и постепенном размельчении 10—15%-ным раствором аммиака (ионы цинка переходят в раствор, краситель остается в осадке). В даль-

нейшем, после отфильтровывания и промывания водой образующееся псевдооснование красителя для удаления из него следов цинка еще раз растворяют в 2 М растворе соляной кислоты и фильтруют раствор красителя в 15—20%-ный раствор щелочи; выделившееся псевдооснование красителя промывают водой.

Для ускорения высушивания целесообразно реагент обрабатывать диэтиловым эфиром.

Полученное псевдооснование красителя представляет собой окрашенный в серый или темно-синий цвет продукт, мало растворимый в воде и хорошо в кислотах с образованием ярко-окрашенных в малиновый или красный цвет растворов. Состав красителя по данным анализа соответствует формуле $C_{28}H_{32}O_2N_4$.

**БИС-(*м*-НИТРО-*п*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-
АНТИПИРИЛКАРБИНОЛ [210]**



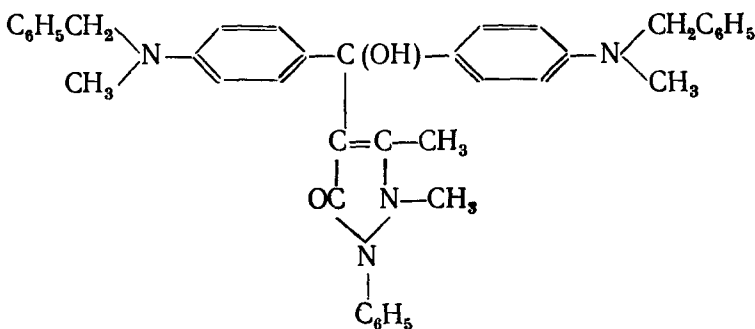
Для конденсации берут 9 г (0,025 моля) 4,4'-бис-диметиламино-3,3'-динитробензофенона, 14,1 г (0,075 моля) антипирина, 5 мл толуола и 10 мл хлорокиси фосфора. Смесь нагревают на кипящей водяной бане, а затем 3 ч — в термостате при температуре $\sim 115^\circ$. Время от времени реакционную массу перемешивают мешалкой, пропущенной через воздушный холодильник. После охлаждения прибавляют 400—500 мл 2 М раствора соляной кислоты, подогревают на водяной бане, охлаждают и через 3—4 ч солянокислый раствор красителя фильтруют. Фильтрат встряхивают с несколькими порциями бензола для отделения примесей и непрореагировавшего кетона. Очистка считается законченной, когда окраска бензольного слоя не станет малоинтенсивной и чистожелтой (от красителя). Для проверки полноты очистки часть бензольного слоя переносят в пробирку и встряхивают с несколькими миллилитрами 4 М раствора соляной кислоты. Краситель из бензола переходит при этом в водный слой и бензол при отсутствии примесей обесцвечивается.

Осадок после промывания и отжимания на фильтре переносят

в стакан, прибавляют 800—900 мл воды, слегка нагревают на водяной бане (60—70°), охлаждают и краситель отфильтровывают, высушивают на воздухе или вакуум-термостате при 40—50°.

Псевдооснование красителя представляет собой желтый продукт, почти не растворимый в воде и хорошо в минеральных кислотах с образованием ярко-окрашенных в красный цвет растворов. Состав красителя по данным химического анализа соответствует формуле $C_{28}H_{30}O_5N_6$.

БИС-(*p*-МЕТИЛБЕНЗИЛАМИНОФЕНИЛ)-АНТИПИРИЛКАРБИНОЛ [210]



Для конденсации берут 10,5 г 4,4'-бис-метилбензиламинобензофенона, 15 г антипирина, 5 мл толуола и 5 мл хлорокиси фосфора. Смесь нагревают сначала 3 ч на кипящей водяной бане, затем 4 ч в термостате при 115° и обрабатывают при слабом нагревании на водяной бане (60—70°) при помощи 3 М раствора соляной кислоты до тех пор, пока в колбе не останутся только смолистые продукты, а раствор соляной кислоты перестанет окрашиваться в интенсивный красно-фиолетовый цвет (расходуется 2—2,5 л раствора кислоты).

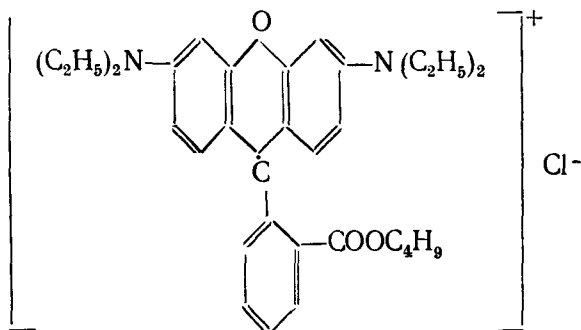
Солянокислый раствор оставляют на ночь, фильтруют для отделения примесей и следов кетона; фильтрат обрабатывают несколько раз бензолом до тех пор, пока отделенный бензольный слой после встряхивания с 3 М раствором соляной кислоты не будет бесцветным или слегка желтоватым.

Для отделения антипирина солянокислый раствор фильтруют в 20%-ный раствор едкой щелочи, охлаждаемый до 3—5°. Далее поступают, как при синтезе бис-(*m*-нитро-*p*-диметиламинофенил)-антипирилкарбинола.

Псевдооснование красителя представляет собой темный сине-фиолетовый продукт, почти не растворимый в воде и хорошо в минеральных кислотах с красно-фиолетовым окрашиванием. Состав продукта по данным химического анализа соответствует формуле $C_{40}H_{40}O_2N_4$.

н-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР РОДАМИНА Б [211]

Бутилродамин Б



В 200 мл воды растворяют 50 г хлористоводородной соли родамина Б (продажный препарат) при нагревании на кипящей водяной бане. Темно-розовый горячий раствор фильтруют для удаления случайных загрязнений и к профильтрованному раствору постепенно при перемешивании прибавляют раствор 25 г едкого натра в 100 мл воды. Выпавшую в осадок натриевую соль родамина Б отфильтровывают из горячего раствора на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе.

В круглодонную колбу помещают 30 г вполне сухой натриевой соли родамина Б, приливают 54 мл бромистого *n*-бутила, 200 мл бутилового спирта и нагревают 10—12 ч с обратным холодильником на масляной бане (температура масляной бани 120°). После охлаждения реакционную смесь переносят в фарфоровую чашку и удаляют избыток бромистого *n*-бутила и бутилового спирта выпариванием на водяной бане.

Для получения хлористоводородной соли бутилродамина Б остаток после отгонки бромистого бутила и бутилового спирта растворяют в горячей воде и еще горячий раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго. Выпавшую при охлаждении хлористоводородную соль бутилродамина отделяют от маточного раствора декантацией и высушивают при 35—40°.

Для получения азотнокислой соли бутилродамина остаток после отгонки бутилбромида и бутилового спирта растворяют в горячей воде, охлаждают и подкисляют концентрированной азотной кислотой до кислой реакции по конго, а затем раствор нейтрализуют аммиаком. Выпавшую азотнокислую соль бутилродамина отделяют от маточного раствора декантацией и высушивают при 35—40°.

Хлористоводородная и азотнокислая соли бутилродамина представляют собой темно-малиновые кристаллы, растворимые в воде, этаноле, ацетоне и не растворимые в бензоле, толуоле. Из

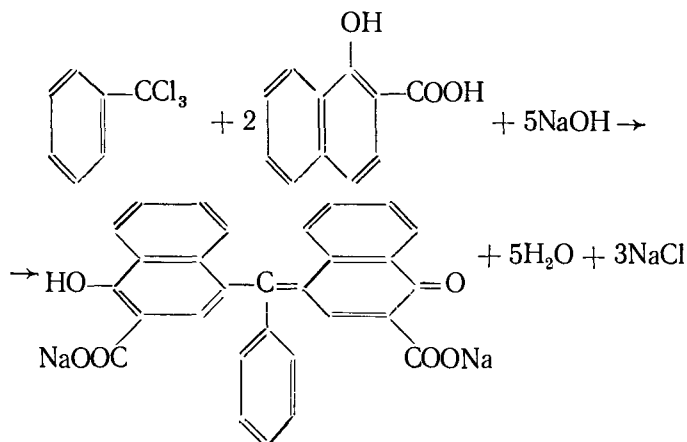
водных растворов они практически не экстрагируются бензолом, толуолом, хлороформом. В 100 мл воды при 20° растворяется 1,87 г хлористоводородной и 1,37 г азотнокислой соли.

Водные растворы хлористоводородной и азотнокислой солей бутилродамина имеют интенсивно-розовую окраску; при подкислении соляной кислотой до 0,1 н. окраска заметно не изменяется. При выполнении цветных твердофазных реакций возникают синие окраски.

НАФТОХРОМ ЗЕЛЕНЫЙ G [212]

Фенооксидинафтофуксондикарбоновая кислота,
натриевая соль

Нафтохром зеленый G получают конденсацией 1 моля бензотрихлорида с 2 молями 1,2-оксинафтойной кислоты в присутствии металлической меди как катализатора:



Растворяют 4 г 1,2-оксинафтойной кислоты в 10 г 30%-ного раствора едкого натра, добавляют 2,5 мл воды и 2 г бензотрихлорида. Присыпают щепотку порошкообразной меди и перемешивают до полного исчезновения запаха бензотрихлорида. Перемешивание лучше осуществлять взбалтыванием, а не при помощи вращающейся мешалки, так как в последнем случае медь лежит на дне сосуда и ее каталитическое действие ослабляется. Через 4—5 ч реакционную смесь разбавляют водой и высаливают натриевую соль красителя при помощи хлорида натрия.

Полученную натриевую соль растворяют в этаноле и отфильтровывают механические примеси, медь и большую часть хлорида натрия. Отгоняют этанол почти полностью, растворяют остаток в горячей воде, охлаждают, фильтруют еще раз и, добавляя HCl 1:4 до кислой реакции по конго красному, осаждают кислую форму реагента в виде красно-коричневого порошка, практически не

растворимого в воде (фильтрат бесцветен). Осадок промывают вначале декантацией, а затем на фильтре до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- , сушат при температуре 70° . Выход 40% (от теоретического).

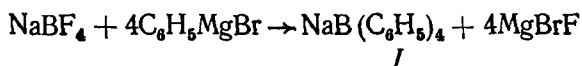
Такая очистка обеспечивает практически полное удаление из реагента всех примесей, кроме возможных следов исходной 1,2-оксинафтойной кислоты. Для их удаления продукт перекристаллизовывают из разбавленного этанола. Вполне чистый продукт имеет температуру плавления $150-151^\circ$.

Если очищенный краситель-кислоту растворить в 0,1 н. растворе щелочи, то получается раствор интенсивного сине-зеленого цвета. При постепенном добавлении к такому раствору кислоты зеленая окраска исчезает и появляется желто-коричневая (значение $\text{pH} \sim 8$). Дальнейшее подкисление вызывает появление снова зеленой окраски ($\text{pH} \sim 5$). При $\text{pH} \sim 4,5$ окраска становится красно-бурой, раствор дает эффект Тиндаля, т. е., по-видимому, образуется коллоидный раствор кислой формы красителя. При $\text{pH} 3-4$ появляется видимая муть красно-бурого цвета и, наконец, такого же цвета хлопья, выпадающие на дно сосуда.

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЙ [213]

Тетрафенилборнатрий (*I*) образуется при взаимодействии бромистого фенилмагния с борфторидом натрия:



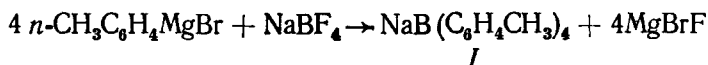
К эфирному раствору бромистого фенилмагния, полученному из 7 г магния, 46 г бромбензола и 150 мл абсолютного эфира, добавляют 6 г NaBF_4 . Реакционную смесь перемешивают 1,5—2 ч, затем выливают в воду (лучше в насыщенный раствор хлорида натрия). Эфирный раствор отделяют, водную часть обрабатывают двумя порциями эфира. Эфирные экстракты объединяют. Эфир удаляют в вакууме. Закристаллизовавшийся остаток высушивают и удаляют дифенил промыванием хлороформом. Получают 12,5 г кристаллического вещества с 96%-ным содержанием $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Выход 62—68%.

Для очистки вещество растворяют при 0° в эфире (не содержащем этанола и высушенным CaCl_2), к которому добавлено 1—2 капли воды (в абсолютном эфире $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ плохо растворим).

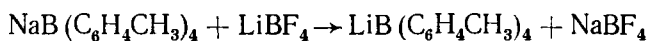
Профильтрованный эфирный раствор нагревают до кипения; при этом выпадает кристаллический осадок тетрафенилборнатрия. Его отфильтровывают и высушивают в вакууме.

ТЕТРА-(*n*-ТОЛИЛ)-БОРНАТРИЙ И ТЕТРА-(*n*-ТОЛИЛ)-БОРЛИТИЙ [214]

При взаимодействии бромистого *n*-толилмагния с NaBF_4 образуется мало растворимый в воде тетра-(*n*-толил)-борнатрий (*I*):



Из тетра-(*n*-толил)-борнатрия реакцией двойного обмена с LiBF_4 в этанольном растворе получается легко растворимая в воде соль — тетра-(*n*-толил)-борлитий (*II*):



II

Получение тетра-(*n*-толил)-борнатрия. К 3,5 г тонко растертого NaBF_4 в небольшом количестве абсолютного эфира прибавляют еще теплый раствор реактива Гриньяра, полученный из 20 г *n*-бромтолуола и 2,8 г магния в 70 мл обезвоженного эфира. Реакцию проводят в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Реакционную смесь нагревают 1,5 ч на водяной бане и после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтр № 1. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза безводным эфиром. К эфирному фильтрату, содержащему еще не прореагировавший реактив Гриньяра, добавляют 3,5 г NaBF_4 и все операции повторяют.

Оба осадка объединяют и перемешивают с небольшим количеством воды для удаления NaBF_4 . Тетра-(*n*-толил)-борнатрий отфильтровывают на стеклянном фильтре № 2, промывают три раза водой и высушивают при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до полного удаления воды. Если влажный осадок долго держать на фильтре, просасывая через него воздух, или долгое время держать на воздухе, то он разлагается. Высушенное вещество растворяют в минимальном количестве ацетона. Раствор фильтруют и к нему прибавляют абсолютный эфир до прекращения выпадения осадка тетра-(*n*-толил)-борнатрия. Его отфильтровывают и промывают несколько раз абсолютным эфиром. Выход 1,2—1,7 г (10—13%, считая на *n*-бромтолуол).

Тетра-(*n*-толил)-борнатрий в чистом сухом состоянии довольно устойчив, легко растворим в ацетоне и этилацетате, растворим в этаноле и пиридине, менее растворим в воде, не растворим в бензоле и абсолютном эфире; во влажном эфире плохо растворим.

Получение тетра-(*n*-толил)-борлития. К раствору 2,5 г тетра-(*n*-толил)-борнатрия в минимальном количестве абсолютного этанола прибавляют этанольный раствор 1,2 г борфторида лития. Выпавший осадок борфторида натрия отфильтровывают. Этанол выпаривают в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Сухой остаток растворяют в абсолютном эфире и отфильтровывают нерастворимый взятый в избытке борфторид лития и непрореагировавший тетра-(*n*-толил)-борнатрий. Эфир удаляют в вакуум-эксикаторе. Сухой остаток переносят на стеклянный фильтр № 3 или 4 и четыре раза промывают низки кипящим петролевым эфиром для удаления примеси дитолила. Остаток петролевого эфира удаляют в вакуум-эксикаторе. Получают 2,2 г тетра-(*n*-толил)-борлития (85% от теоретического).

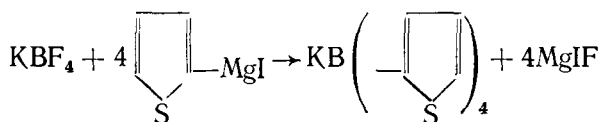
Тетра-(*n*-толил)-борлитий легко растворим в ацетоне, этаноле, эфире и воде, не растворим в петролевом эфире. В твердом состоянии и растворах реагент при обычных условиях не сохраняется; через несколько часов стояния на воздухе водный раствор реагента уже не дает осадка с раствором хлорида натрия.

Тетра-(*n*-толил)-борлитий при растворении в воде дает слегка мутные растворы, поэтому при определении натрия последние тщательно фильтруют.

Тетра-(*n*-толил)-борлитий нельзя долго хранить на воздухе, поэтому следует готовить его непосредственно перед потреблением. Реагент осаждает из водных растворов катионы Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и др. Применяется для гравиметрического определения натрия.

ТЕТРА-(α -ТИЕНИЛ)-БОРКАЛИЙ [215]

Тетра-(α -тиенил)-боркалий образуется при взаимодействии йодистого α -тиенилмагния и борфторида калия:



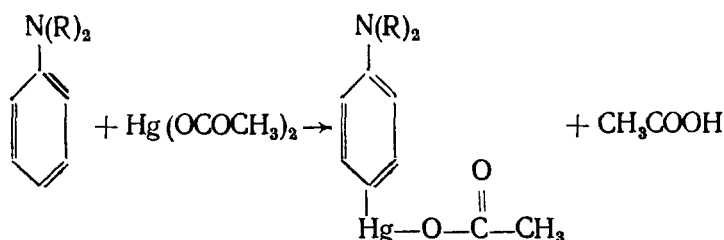
К йодистому α -тиенилмагнию, полученному из 0,93 г магния, 8 г α -йодтиофена или соответствующего количества α -бромтиофена и 40 мл абсолютного эфира, прибавляют 1,2 г KBF_4 . Реакцию проводят в конической колбе, снабженной хлоркальциевой трубкой (при больших количествах реагирующих веществ — с холодильником), при энергичном перемешивании. Реакция протекает с небольшим разогреванием. По окончании реакции смесь расслаивается. Как только прекратится разогревание смеси и образуется два слоя (через 20—30 мин), осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 1 и несколько раз промывают абсолютным эфиром. Вес осадка 2,3 г. Тетра-(α -тиенил)-боркалий растворяют в нитрометане и таким образом отделяют его от KBF_4 . Раствор фильтруют и прибавляют абсолютный эфир (или бензол) до прекращения выделения осадка белого цвета. Последний отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 1,3 г (36% теоретического) тетра-(α -тиенил)-боркалия. Его перекристаллизовывают из воды и высушивают в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Тетра-(α -тиенил)-боркалий хорошо растворим в нитрометане и ацетоне, не растворим в эфире и бензоле, растворим в воде. Реагент осаждает из водных растворов ионы цезия и рубидия.

РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

n-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛМЕРКУРАЦЕТАТ И *n*-ДИЭТИЛАМИНОФЕНИЛМЕРКУРАЦЕТАТ [216]

n-Диметиламинофенилмеркурацетат (I) и *n*-диэтиламинофенилмеркурацетат (II) получают по легко протекающей реакции электрофильного замещения:



где R — CH₃ (I) и C₂H₅ (II)

В 300 мл 96%-ного этанола растворяют 12,1 г (0,1 моля) свежеперегнанного диметиланилина (реагент I) или 14,9 г (0,1 моля) свежеперегнанного диэтиланилина (реагент II). В 200 мл воды растворяют 31,8 г (0,1 моля) ацетата ртути (II). Прибавляют этот раствор к раствору диметиланилина или диэтиланилина. В первом случае через 1—2 мин выпадают белые кристаллы в виде игл. Во втором случае выпадают кристаллы через 30—40 мин. Через 3 ч после смешивания растворов выделившиеся кристаллические вещества отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием и высушивают на воздухе.

Вещества перекристаллизовывают из минимального количества 96%-ного этанола.

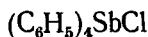
Оба реагента представляют собой белые кристаллические вещества. Кристаллы имеют форму длинных тонких игл. Реагент I плавится при температуре 161—162°, а реагент II — при температуре 104°.

Реагенты растворимы в хлороформе, бензоле, этаноле, плохо — в метаноле. Разлагаются в эфире, уксусной и минеральных кислотах.

Раствор реагента I в этаноле имеет максимум светопоглощения при 275 нм ($\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$), а реагента II — при 278 нм ($\epsilon = 2,0 \cdot 10^4$).

СУРЬМАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ХЛОРИД ТЕТРАФЕНИЛСТИБОНΙΑ [217]



Сначала получают бромид тетрафенилстибония взаимодействием трифенилстибиндихлорида с фенилмагнийбромидом. Бромид тетрафенилстибония переводят в хлорид, пропуская раствор через колонки с анионитом в хлоридной форме.

Необходимый для синтеза трифенилстибин (C_6H_5)₃Sb получают следующим образом. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 50 г бромбензола и 7,2 г порошкообразного магния, суспендированного в сухом эфире, прибавляют медленно 10%-ный раствор 18 г треххлористой сурьмы в бензоле и все кипятят 6 ч в колбе с обратным холодильником и затем отгоняют эфир на водяной

бане. Остаток содержит трифенилстибин, трифенилстибиндихлорид, некоторое количество дифенила и др.

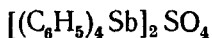
Для получения бромида тетрафенилстибония растворяют 23,0 г неочищенного трифенилстибония в 35 мл четыреххлористого углерода и в раствор пропускают хлор, пока не появится желтая окраска. Большую часть четыреххлористого углерода и избыток хлора удаляют нагреванием на паровой бане. Трифенилстибиндихлорид (40,3 г, 94%), выделяющийся из холодного сконцентрированного раствора, имеет температуру плавления 142—144°.

Затем получают фенилмагнийбромид из 30,0 г (0,19 моля) бромбензола, 4,4 г магния (0,18 моля) и 200 мл эфира в колбе, снабженной мешалкой. К нему прибавляют 25,4 г (0,06 моля) трифенилстибиндихлорида, растворенного в смеси 30 мл сухого бензола и 270 мл сухого эфира. Смесь периодически перемешивают и оставляют при комнатной температуре не менее, чем на 4 дня. После этого прибавляют 30 г льда и 20 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты, отделяют эфирно-бензольную фазу, водную фазу экстрагируют три раза порциями по 100 мл эфира. Объединенные эфирно-бензольную фазу и эфирные экстракты нагревают на паровой бане до удаления растворителей. Вязкий бурый маслянистый остаток закристаллизовывается при охлаждении. Его растворяют в 1 л кипящей воды. Раствор фильтруют через стеклянную вату, фильтрат выпаривают до объема 250 мл и к горячему раствору прибавляют 25 г бромида натрия. Выделившийся после охлаждения бромид тетрафенилстибония отфильтровывают и промывают 5 мл воды. Вещество имеет температуру плавления 210—215°. Выход 28,0 г.

Бромид тетрафенилстибония переводят в хлорид, пропуская через две колонки с анионитом в хлоридной форме, как при получении хлорида тетрафенилфосфония (см. стр. 228).

Хлорид тетрафенилстибония перекристаллизовывают из воды или этилацетата. Он мало растворим в эфире и бензоле.

СУЛЬФАТ ТЕТРАФЕНИЛСТИБОНИЯ [218]



Метод получения сульфата тетрафенилстибония во многом аналогичен методу получения хлорида тетрафенилстибония.

К треххлористой сурьме прибавляют избыток фенилмагнийбромида и полученный трифенилстибин хлорируют, затем снова прибавляют избыток фенилмагнийбромида. Образовавшиеся побочные продукты разлагают, добавляя разбавленную серную кислоту. Из полученного раствора сульфата тетрафенилстибония осаждают гидроокись, добавляя разбавленный раствор аммиака; последнюю отфильтровывают и промывают. Гидроокись очень мало растворима в воде и очищается переосаждением. Ее также кипятят с водой для удаления бифенила. Для определения чистоты гидроокиси тетрафенилстибония производят определение его

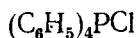
эквивалентного веса. Гидроокись переосаждают и промывают, пока эквивалентный вес не покажет чистоту препарата 98%. Если необходимо, гидроокись перекристаллизовывают из этанольно-водного раствора.

Для определения эквивалентного веса осадок гидроокиси тетрафенилстибония высушивают в вакуум-эксикаторе. Навеску высушенного препарата растворяют в избытке стандартизированной серной кислоты, и избыток последней оттитровывают раствором NaOH до появления заметной мути или с использованием pH-метра.

Навеску очищенной и высушенной $[\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}]\text{OH}$ растворяют в эквивалентном количестве стандартизированной H_2SO_4 и раствор разбавляют водой до концентрации реагента 0,05 М.

ОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ХЛОРИД ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНΙΑ [219]



Хлорид тетрафенилфосфония получают взаимодействием трифенилфосфина, фенилмагнийбромида и кислорода, переводением образовавшегося бромида тетрафенилфосфония в хлорид путем превращения в $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{POH}$ и растворения последнего в HCl. Бромид тетрафенилфосфония можно перевести в хлорид также многократной перекристаллизацией из насыщенного раствора хлорида натрия. Однако наиболее удобный метод состоит в пропускании раствора $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$ через колонку с анионитом в Cl-форме.

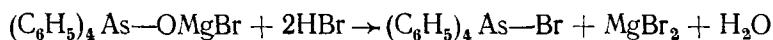
Для получения бромида тетрафенилфосфония готовят раствор фенилмагнийбромида из 160 г (1,02 моля) бромбензола, 20,9 г (0,86 моля) магния и 600 мл эфира в атмосфере азота. Раствор охлаждают на ледяной бане и при энергичном перемешивании медленно прибавляют 18 г (0,13 моля) треххлористого фосфора в 50 мл эфира. Смесь кипятят 1 ч в колбе с обратным холодильником при перемешивании. Затем в смесь пропускают сухой кислород со скоростью 250 мл/мин, все время перемешивая и охлаждая. Кислород пропускают через пористую стеклянную пластинку, чтобы обеспечить образование мелких пузырьков. После этого прибавляют 250 г льда и 80 мл концентрированной соляной кислоты. Эфирный слой отделяют и отбрасывают.

К маслообразному продукту реакции и водной фазе прибавляют воду до общего объема 1 л и нагревают до практически полного растворения маслообразного вещества. Прибавляют активированный уголь, фильтруют и к горячему фильтрату прибавляют 250 г хлорида натрия, охлаждают льдом. Выделившийся бромид тетрафенилфосфония отфильтровывают, высушивают и промывают эфиром. Выход 50 г (91%).

В 2 л кипящей воды растворяют 50 г полученного хлорида тетрафенилфосфония. Раствор охлаждают до комнатной температуры и пропускают последовательно через две колонки диаметром 25 мм и высотой 120 см каждая, содержащие по 250 г аннионита в хлоридной форме (амберлит IR-4-B). Раствор, вытекающий из колонки, выпаривают до объема 500 мл, прибавляют 150 г хлорида натрия. Выделившийся хлорид тетрафенилфосфония отфильтровывают и высушивают. Затем его растворяют в 50 мл горячего этанола. Раствор фильтруют; фильтр выпаривают до объема 15 мл и прибавляют 500 мл сухого эфира. Температура плавления 265—267°. Выход 39 г (79% на PCl_3).

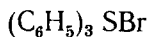
БРОМИД ТЕТРАФЕНИЛАРСОНИЯ [220]

Бромид тетрафениларсония получают взаимодействием трифениларсиноксида [221] и фенолмагнийбромида и добавлением к реакционной смеси бромистоводородной кислоты:



Фенолмагнийбромид получают из 2,4 г магния, 10,5 мл бромбензола и 60 мл этилового эфира в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой с ртутным затвором. Раствор перемешивают энергично и прибавляют к нему быстро 12 г трифениларсиноксида, растворенного в 225 мл горячего высушенного бензола. Перемешивание продолжают 30 мин, сливают бензольно-эфирный слой и твердое вещество растирают с 40 мл воды. После добавления 75 мл бромистоводородной кислоты (кипящей при постоянной температуре) смесь немедленно выливают в стакан, где происходит выделение кристаллического бромида тетрафениларсония. Последний через некоторое время отфильтровывают, хорошо промывают бензолом и перекристаллизовывают из воды, к которой был добавлен животный уголь. Бромид получается в форме длинных бесцветных блестящих игл с температурой плавления 273—275°. Выход чистого продукта 12 г.

БРОМИД ТРИФЕНИЛСУЛЬФОНИЯ [222]



Фенолмагнийбромид и дифенилсульфоксид нагревают 27 ч в колбе с обратным холодильником в смеси с бензолом и эфиром при 65—68°. Полученную смесь подвергают гидролизу 40%-ной бромистоводородной кислотой. Отделяют водную фазу и экстрагируют из нее бромид трифенилсульфония при помощи хлороформа; последний выпаривают. Вещество очищают, растворяя в ацетоне и хлороформе и выделяя при помощи диэтилового эфира.

Бромид трифенилсульфония представляет собой белое кристаллическое, растворимое в воде вещество. Температура плавления 286—288° (с разложением). Выход 32%.

Литература

1. Graebl C., Weltner L. «Lieb. Ann.», 263, 31, 1891; Jackson C. L., Bolton E. K. «J. Amer. Chem. Soc.», 36, 1478, 1914; Erdey L., Jankovits L. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 4, 246, 1954.
2. Zahn K., Ochwat P. «Lieb. Ann.», 462, 81, 1928; Toribara T. Y., Underwood A. L. «Analyt. Chem.», 21, 1354, 1949.
3. Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н. ЖОХ, 34, 879, 1964; Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н. ЖАХ, 16, 573, 1961.
4. Evans Th. W., Dehn W. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 52, 3647, 1930.
5. Nogradi T., Vargha L., Ivanovics G., Koczka I. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 6, 290, 1955.
6. Salesin E. D., Gordon L. «Talanta», 4, 75, 1960.
7. Walter J. L., Freiser H. «Analyt. Chem.», 24, 964, 1952; Skrap S., Moser M. «Ber.», 55, 1089, 1922.
8. Walter J. L., Freiser H. «Analyt. Chem.», 25, 127, 1953.
9. Возисова В. Ф., Подчайнова В. Н. В сб.: «Спектральные и химические методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1964, стр. 179; Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С. ЖАХ, 15, 61, 1960; Bulow C., Wagner H. «Ber.», 34, 1206, 1901.
10. Kimura K., Saito K., Asada M. «Bull. Chem. Soc. Japan», 29, 641, 1956.
11. Казаринова Н. Ф., Васильева Н. Л. ЖАХ, 13, 677, 1958.
12. Назаренко В. А., Шустова М. Б. В кн.: «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов». М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 83.
13. Назаренко В. А., Шустова М. Б. В сб.: «Спектральные и химические методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1964, стр. 150.
14. Sano H. «Bull. Chem. Soc. Japan», 31, 974, 1958.
15. Назаренко В. А., Лебедева Н. В. «Завод. лаб.», 25, 903, 1959.
16. Gillis J., Claeys A., Hoste J. «Analyt. Chim. acta», 1, 421, 1947; Назаренко В. А., Шустова М. Б. «Завод. лаб.», 24, 1344, 1958.
17. Бирюк Е. А., Назаренко В. А. ЖАХ, 14, 298, 1959; Назаренко В. А., Бирюк Е. А. «Завод. лаб.», 28, 401, 1962.
18. Freeman D. C., White C. E. «J. Organ. Chem.», 21, 379, 1956.
19. Кузнецов В. И. «Ж. прикл. химии», 13, 1257, 1940.
20. Кузнецов В. И. «Завод. лаб.», 14, 548, 1948.
21. Schmidt J., Maier W. «Ber.», 64, 767, 1931; Lindstrom F., Diehi H. «Analyt. Chem.», 32, 1124, 1960.
22. Witt O., Mayer F. «Ber.», 26, 1072, 1893; Hemmeler A., Wopli E. «Studi Urbinati, Fac. farm.», 30, No. 5, 24, 1956; Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Суричан Т. А. «Завод. лаб.», 23, 660, 1957.
23. Адамович Л. П. «Уч. зап. Харьковск. ун-та», 54, 1954. «Тр. хим. фак. и ин-та химии», 12, 167.
24. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. «Ж. прикл. химии», 32, 2329, 1959.
25. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Фаи Мин-э. ЖАХ, 18, 160, 1963.

26. Гусев С. И., Шурова Л. М., Битовт З. А. ЖАХ, 21, 568, 1966.
27. Черкесов А. И., Алыков Н. М. ЖАХ, 19, 943, 1964.
28. Черкесов А. И., Пушинов Ю. В. ЖАХ, 20, 665, 1965.
29. Кузнецов В. И., Немодрук А. А. ЖОХ, 26, 3285, 1956.
30. Родионов В. М., Богословский Б. М., Федорова А. М. «Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей». М.—Л., Госхимиздат, 1948, стр. 90.
31. Banerjee G. «Z. analyt. Chem.», 146, 418, 1955.
32. Datta S. K. «Z. analyt. Chem.», 153, 89, 1956; Магидсон О., Рубцов М. ЖОХ, 10, 756, 1940.
33. Datta S. K. «Analyt. Chem.», 30, 1653, 1958.
34. Datta S. K. «Z. analyt. Chem.», 149, 272, 1956.
35. Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н. В сб.: «Методы получения химических реактивов и препаратов», вып. 13. М., ИРЕА, 1965, стр. 87; Басаргин Н. Н., Новикова К. Ф. ЖАХ, 21, 473, 1966.
36. Казаков Б. И. Сравнительное изучение некоторых органических реагентов на алюминий. Дисс. Саратов, 1967, стр. 32.
37. Оханова Л. А., Саввин С. Б. В сб.: «Методы получения химических реактивов и препаратов», вып. 18. М., ИРЕА, 1969, стр. 151.
38. Саввин С. Б., Дедкова В. П. «Изв. АН СССР», сер. хим. 1858, 1969; Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф., Акимова Т. Г., Дедкова В. П. ЖАХ, 24, 1231, 1969.
39. Саввин С. Б., Дедков Ю. М. В сб.: «Методы получения химических реактивов и препаратов», вып. 13. М., ИРЕА, 1965, стр. 105.
40. Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф., Оханова Л. А. ЖАХ, 24, 1634, 1969.
41. Кузнецов В. И. ЖОХ, 13, 917, 1944.
42. Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф., Стрельникова Р. А. ЖАХ, 24, 31, 1969.
43. Саввин С. Б., Арсеназо III. М., Атомиздат, 1966, стр. 91; Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф., Акимова Т. Г., Дедкова В. П. ЖАХ, 24, 1231, 1969; Саввин С. Б., Акимова Т. Г., Крысин Е. П., Давыдова М. М. ЖАХ, 25, 430, 1970; Акимова Т. Г., Саввин С. Б., Петрова Т. В. ЖАХ, 25, 79, 1970.
44. Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д. ЖАХ, 16, 292, 1961.
45. Лукин А. М., Калинина И. Д., Заварихина Г. Б. ЖОХ, 30, 4972, 1960; Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д. ЖАХ, 17, 180, 1961.
46. Чичибабин А. Е. ЖРФХО, 47, 1582, 1915; 50, 516, 1918.
47. Гусев С. И., Кетова Л. А., Глушкова И. Н., Песис А. С. ЖАХ, 25, 260, 1970.
48. Глушкова И. Н. Некоторые гетероциклические азосоединения и их взаимодействие с ионами меди (II). Дисс. Пермь, 1970.
49. Гусев С. И., Шурова Л. М. ЖАХ, 19, 799, 1964.
50. Leese C. L., Rydon H. N. «J. Chem. Soc.», 4039, 1954.
51. Чичибабин А. Е., Тяжелова В. С. ЖРФХО, 50, 483, 1918; Гусев С. И., Шурова Л. М. ЖАХ, 21, 1043, 1966.
52. Немцева Ж. И. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта (II) с гетероциклическими азосоединениями. Дисс. МГУ, 1969.
53. Дажина Л. Г. Спектрофотометрическое изучение некоторых о-оксн-азосоединений и возможности их использования в аналитической химии галлия. Дисс. Пермь, 1970.
54. Синтезировано А. А. Олейником (Харьковск. ун-т, руководитель А. Л. Гершунс).
55. Рыклис С. Г., Вельтман Р. П. «Укр. хим. ж.», 18, 102, 1952; Дроздов Н. С. ЖОХ, 7, 1668, 1937.

56. Брудзь В. Г., Драпкина Д. А., Грачева Л. И. В сб.: «Методы получения химических реактивов и препаратов», вып. 6, ИРЕА, М., 1962, стр. 24.
57. Иванов В. М., Бусев А. И., Усама Эль Дбик. «Вестн. Моск. ун-та», сер. хим., № 4, 64, 1968; Титов А. И., Левин Б. Б. ЖОХ, 11, 13, 1941.
58. Бусев А. И., Иванов В. М., Усама Эль Дбик. «Вестн. Моск. ун-та», сер. хим., № 5, 66, 1968.
59. Бусев А. И., Иванов В. М., Талипова Л. Л. ЖАХ, 17, 380, 1962.
60. Nogradi T., Vargha L., Ivanovics G., Koczka I. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 6, 291, 1955.
61. Черкесов А. И., Тонкошкuroв В. С. ЖАХ, 25, 466, 1970.
62. Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ.-мат. и естеств. наук, 4, № 2, 75, 1949.
63. Haegle E. «Ber.», 25, 2753, 1892; Freeman D. C., White Ch. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 78, 2678, 1956.
64. Holzbecher Z. «Coll. Czechoslov. Chem. Commun.», 25, 979, 1960.
65. Bayer E. «Chem. Ber.», 90, 2335, 1957; Umland F., Meckenstock K. U. «Z. analyt. Chem.», 176, 97, 1960; Williams K. T., Wilson J. R. «Analyt. Chem.», 33, 244, 1961; Jungreis E., Lerner A. «Analyt. Chim. Acta», 25, 199, 1961.
66. Pfeiffer P., Hesse Th., Pfitzner H., Scholl W., Thielert H. «J. pr. Chem.», 149 (2), 242, 1937.
67. Гусев С. И., Соколова Е. В., Кожевникова И. А. ЖАХ, 17, 499, 1962.
68. Dagnall R. M., Smith R., West T. S. «Analyt.», 92, 20, 1967.
69. Кузнецов В. И. ЖОХ, 14, 900, 1944.
70. Васильева Н. Л., Ермакова М. И. ЖАХ, 18, 43, 1963.
71. Ермакова М. И., Васильева Н. Л., Постовский И. Я. ЖАХ, 16, 8, 1961.
72. Некрасов В. В. Химия отравляющих веществ. М., 1930, стр. 91.
73. Гусев С. И., Кумов В. И., Строгонова А. М. ЖАХ, 10, 359, 1955; Сб. «Синтезы органических препаратов», 3. Перевод с англ. М., ИЛ, 1952, стр. 365.
74. Jensen B. S. «Acta Chem. Scand.», 13, 1668, 1890, 1959; Золотов Ю. А., Ламбрев В. Г. ЖАХ, 20, 659, 1965.
75. Зозуля А. П., Мезенцева Н. Н., Пешкова В. М., Юрьев Ю. К. ЖАХ, 14, 17, 1959.
76. Получение см. в сб. «Органические реакции», 1. М., ИЛ, 1948, стр. 124.
77. Ulteé A. J. «Rec. trav. chim.», 28, 4, 19, 1909; Шэнь Хань-си. Изучение соединений циркония, тория и скандия с *n*-галогенозамещенными миндальной кислоты и применение их в аналитической химии. Дисс. МГУ, 1961, стр. 82.
78. Banerjee G. «Z. analyt. Chem.», 147, 349, 1955; Posner T. «Ber.», 36, 4308, 1903; Posner T., Oppermann H. «Ber.», 39, 3706, 1906.
79. Сб. «Синтезы органических препаратов», 1. Перевод с англ. М., ИЛ, 1949, стр. 209.
80. Sucharda E. «Ber.», 58, 1727, 1925; Majumdar A. K., Bag S. P. «Z. analyt. Chem.», 165, 248, 1959.
81. Hayens N. V., Branch G. E. K. «J. Amer. Chem. Soc.», 65, 1555, 1943; Sen A. B., Misra S. «Z. analyt. Chem.», 168, 343, 1959.
82. Dragulescu C., Simonescu T., Anton R. «Academia R. P. R., Baza Timisoara, Studii si Cercetari Stiinte Chimice», 6, No. 1—2, 21—27, 1959; Jackson J. G., Kenner J. «J. Chem. Soc.», 573, 1928.
83. Datta S. K., Banerjee G. «J. Indian Chem. Soc.», 31, 150, 1954; Фриц-Давид Г. Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. Перевод с немецкого. Под ред. С. Б. Богданова. М., ИЛ, 1957, стр. 288.
84. Chou Si-Shui. «Acta chim. sinica», 23, No. 6, 501, 1957.
85. Raiziss G. W., Clemence L. W., Severac M., Moetsch J. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 61, 2763, 1939.

86. Черкесов А. И., Астахова Н. К., Черкесов А. А., Агришева А. И. В сб.: «Фталексоны». Под ред. А. И. Черкесова. Изд-во Саратовск. пед. ин-та, 1970, стр. 21.
87. Астахова Н. К., Черкесов А. И., Агришева А. И. В сб.: «Фталексоны». Под ред. А. И. Черкесова. Изд-во Саратовск. пед. ин-та, 1970, стр. 27.
88. Черкесов А. И., Астахова Н. К., Черкесов А. А. В сб.: «Фталексоны». Под ред. А. И. Черкесова. Изд-во Саратовск. пед. ин-та, 1970, стр. 19.
89. Черкесов А. И., Астахова Н. К., Осокин А. С., Мысовская Е. И. В сб.: «Фталексоны». Под ред. А. И. Черкесова. Изд-во Саратовск. пед. ин-та, 1970, стр. 14.
90. Астахова Н. К., Черкесов А. И. В сб.: «Фталексоны». Под ред. А. И. Черкесова. Изд-во Саратовск. пед. ин-та, 1970, стр. 25.
91. Nylen P. «Ber.», 57, 1029, 1924; 59, 1122, 1926.
92. Foss O. «Acta chem. scand.», 1, 14, 1947.
93. Макляев Ф. Л., Близнюк Н. К., Еремин Г. И. ЖОХ, 30, 4055, 1960.
94. Raudnitz H. «Ber.», 60, 745, 1927; Рязанов И. П., Хазова И. П. «Сб. научн. тр. Магнитогорского горно-металлургич. ин-та», вып. 13, 31, 1957.
95. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Лысенко Т. Н. ЖОХ, 31, 1709, 1961.
96. O'Connor W. F., Cogswell G. W., Moriconi E. J. «J. Chem. Educ.», 35, 405, 1958.
97. Gagliardi E., Haas W. «Mikrochim. acta», 594, 1954.
98. E. de Barry Barnett. «J. Chem. Soc.», 97, 63, 1910.
99. Erdey L., Meisel T., Rady Gy. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 26, 71, 1961.
100. Очистка продажного технического препарата вариаминбляу см. Erdey L., Zalay E., Bodor E. «Acta Chim. Acad. Sci. Hung.», 12, 255, 1957.
101. Сб. «Синтезы органических препаратов», 4. Перевод с англ. М., ИЛ, 1953, стр. 295.
102. Ли Де-инь. «Hua Xue Shi Jie», No. 4, 164, 1959.
103. Maly R. «Lieb. Ann.», 189, 380, 1877; Wronski M. «Z. analyt. Chem.», 169, 352, 1959.
104. Emr A., Roubinek F. «Coll. Czechoslov. Chem. Commun.», 21, 1651, 1956.
105. Caspary W., Tollens B. «Lieb. Ann.», 167, 256, 1873; Hsieh Yu-Yuan, Chang Sing, Yang In-Tson, Kyi Zu-Yoong. «Acta chim. sinica», 23, No. 2, 107, 1957.
106. Owen L. N., Sultanbawa M. U. S. «J. Chem. Soc.», 3112, 1949.
107. Петрунькин В. Е. «Укр. хим. ж.», 22, 605, 1956.
108. Bew D. G., Clemo G. R. «J. Chem. Soc.», 1150, 1954.
109. Mills E. J., Bogert M. T. «J. Amer. Chem. Soc.», 62, 1177, 1940.
110. Misra R. H., Sircar S. S. G. «J. Indian Chem. Soc.», 32, 127, 1955; Swain R. C., Misra R. N., Sircar S. S. G. «J. Indian Chem. Soc.», 33, 329, 1956.
111. Gupta H. K. L., Sogani N. C. «Analyt. Chem.», 31, 918, 1959.
112. Curtius Th., Heidenreich K. «Ber.», 27, 58, 1894; Ковалева А. Г. «Уч. зап. Саратовск. ун-та», 34, 176, 1954.
113. Тюлюпа Ф. М., Беклешова Г. Е., Виткина М. А. ЖАХ, 21, 783, 1966.
114. Fritz J. S., Sutton S. A. «Analyt. Chem.», 28, 1301, 1956.
115. Malissa H., Schöffmann E. «Mikrochim. acta», 188, 1955.
116. Nair G. G. R., Rao V. R. S., Murthy A. R. V. «Mikrochim. acta», 741, 1961.
117. Терентьев А. П., Роде В. В., Володина М. А. «Научн. докл. высшей школы», химия и химич. технология, № 1, 132, 1959.
118. Haas W. «Mikrochim. acta», 738, 1962.

119. Haas W., Winterstein P. «Mikrochim. acta», 787, 1961.
120. Budevsky O., Russeva E., Mesrob B. «Talanta», 13, 277, 1966; Бусев А. И., Бырько В. М., Ковтун Н. П., Каралашвили Л. Г. ЖАХ, 25, 237, 1970.
121. Бусев А. И., Бырько В. М., Грандберг И. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. хим., № 2, 76, 1960.
122. Кост А. Н., Бусев А. И., Грандберг И. И., Бырько В. М. «Научн. докл. высшей школы», химия и химич. технология, № 2, 349, 1958.
123. Бусев А. И., Бырько В. М., Кондакова Т. К. ЖАХ, 22, 1029, 1967.
124. Kralovsky J., Jenik J. «Mikrochim. acta», 34, 1966.
125. Freund M., Schander A. «Ber.», 29, 2501, 1896; Sah P. P. T., Daniels T. C. «Rec. trav. chim.», 69, 1547, 1950.
126. Freund M., Wischewiansky S. «Ber.», 26, 2877, 1893; Кошкин Н. В. «Научн. докл. высшей школы», химия и химич. технология, № 1, 93, 1969.
127. Stolle R., Bowles P. E. «Ber.», 41, 1099, 1908.
128. Кошкин Н. В. «Изв. вузов», химия и химич. технология, 5, 198, 1962; ЖАХ, 13, 309, 1958; Fischer E., Besthorn A. «Lieb. Ann.», 212, 325, 1882.
129. Busch M., Bauer P. «Ber.», 33, 1061, 1900.
130. Кошкин Н. В. «Тр. Ленинградск. технологич. ин-та пищевой промышленности», 15, 97, 1958; Подчайнова В. Н., Казаков В. Я. ЖАХ, 15, 692, 1960.
131. Сб. «Синтезы органических препаратов», 4. Перевод с англ. М., ИЛ, 1953, стр. 436.
132. Туркевич Н. М., Ушенко Н. К., Кузьмак И. М. «Укр. хим. ж.», 14, 129, 1949.
133. Thirtle J. R. «J. Amer. Chem. Soc.», 68, 342, 1946.
134. Shaw F., Bernstein J., Lose K., Lott W. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 72, 4362, 1950.
135. Шевчук И. А., Лукша Э. А. «Изв. АН ЛатвССР», № 2, 127, 1961; Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лукша Э. А. ЖОХ, 28, 269, 1958; Edinger A. «Ber.», 41, 937, 1908; Банковский Ю. А. «Изв. АН ЛатвССР», № 12, 127, 1952.
136. Банковский Ю. А., Цируле М. А., Ашакс Я. В., Иевиньш А. Ф., Ванага В. К. «Изв. АН ЛатвССР», сер. хим., 441, 1967.
137. Stolle N., Frenbach J. «J. pr. Chem.», 122 (2), 305, 1929; Шейнкер Ю. Н., Постовский И. Я., Воронина М. Н. ЖФХ, 33, 302, 1959; Busch M., Ziegel H. «J. pr. Chem.», 60 (2), 51, 1899; Münker H. «J. pr. Chem.», 60 (2), 212, 1899; 75 (2), 173, 214, 1907; Busch M. «Ber.», 27, 2510, 2518, 1894; Fiescher E. «Lieb. Ann.», 232, 242, 1885; Bide A., Wilkinson P. «J. Soc. Chem. Ind.», 64, 84, 1945; Симонова Л. Н. Производные 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола как аналитические реагенты на теллур. Канд. дисс. МГУ, 1967, стр. 58.
138. Кост А. Н., Сигатуллин Р. С., Юровская М. А. ЖОХ, 33, 2011, 1963.
139. Lieber E., Ramachandran J., Can W. «Canad. J. Chem.», 37, 101, 1959; Stevanecvic D. B. «Bull. of the Boris Kidrich Institute of Nuclear Science», 13, No. 2, 47, 1962.
140. Drew H. D. K., Kelley D. B. «J. Chem. Soc.», 625, 1941; Gagliardi E., Theis M., Klemantschitz W. «Mikrochim. acta», 653, 1954.
141. Аришкевич А. М., Данилевская А. И., Усатенко Ю. И. «Химия гетероциклических соединений», № 2, 233, 1965.
142. Fischer E. «Lieb. Ann.», 190, 67, 1878; 212, 316, 1882; Bamberger E., Padova P., Ormerod E. «Lieb. Ann.», 446, 260, 1926; Hubbard D. M., Scott E. W. «J. Amer. Chem. Soc.», 65, 2390, 1943; Пунко Л. С., Пелькис П. С. ЖОХ, 24, 1640, 1954; Пелькис П. С., Дубовенко Р. Т., Пунко Л. С. ЖОХ, 27, 1849, 1957; Marbell D. S., Modd S., Paulson M., Lindstrom E., Wystrach V. «J. Amer. Chem. Soc.», 70,

- 1381, 1948; Сб. «Синтезы органических препаратов», 2. М., ИЛ, 1949, стр. 271; Baeyer A. «Ber.», 38, 2760, 1905.
143. Scott A. W., Spell C. R. «J. Amer. Chem. Soc.», 68, 329, 1946.
144. Bamberger E. «Ber.», 27, 155, 1894; Heinkopf W. «Lieb. Ann.», 403, 17, 1914.
145. Bischler A. «Ber.», 22, 2801, 1889.
146. Дубенко Р. Г., Пелькис П. С. «Укр. хим. ж.», 22, 637, 1956.
147. Peverdin F., Crepilux P. «Ber.», 33, 682, 1900.
148. Pragner A. «Ber.», 18, 2158, 1885.
149. Zincke Th., Schütz F. «Ber.», 45, 477, 1912.
150. Guareschi I. «Lieb. Ann.», 222, 284, 1883.
151. Ullmann F., Caunsonio F. «Ber.», 35, 2802, 1902.
152. Cleve P. F. «Ber.», 20, 1989, 1887.
153. Hellmann E., Schmidt O. «Ber.», 20, 3154, 1887.
154. Claus A., Philifson O. «J. pr. Chem.», 43, (2), 47, 1891.
155. Foss O. «Acta chem. scand.», 1, 311, 1947.
156. Шевчук И., Лукша Э. «Изв. АН ЛатвССР», № 2, 127, 1961.
157. Houben J. «Ber.», 39, 3219, 1906; Янсон Э. Ю., Гертнер М. Д., Банковский Ю. А. «Уч. зап. Латв. ун-та» (химия), 57, 51, 1964; Банковский Ю. А., Гертнер М. Д., Янсон Э. Ю. «Уч. зап. Латв. ун-та» (химия), 88, 57, 1967.
158. Каковский И. А., Степанов Б. А., Рязанцева О. Ф., Серебрякова Н. В. ЖФХ, 33, 1831, 1959.
159. Бусев А. И., Иванютин М. И. ЖАХ, 11, 523, 1956.
160. Forster W. A., Brazenall P., Bridge J. «Analyst», 86, 408, 1961.
161. Олифиренко С. П., Землянский Н. И., Лылык А. М. ЖОХ, 30, 579, 1960.
162. Walsh E. H. «J. Amer. Chem. Soc.», 81, 3023, 1959.
163. Пишимука П. С. ЖРФХО, 44, 1435, 1912.
164. Verneuil A. «Ann. chim. phys.», 9, (6), 294, 303, 323, 1886; Пилипенко А. Т., Середа И. П. ЖАХ, 13, 3, 1958.
165. Hinsberg O. «Ber.», 22, 862, 2895, 1889; Ziegler M., Glemser O. «Z. analyt. Chem.», 146, 30, 1955.
166. Barnard O., Woodbridge D. T. «J. Chem. Soc.», 2922, 1961.
167. Кирспуу Х. К., Бусев А. И. «Уч. зап. Тартуского ун-та», вып. 219. Тр. по химии, IV, 240, 1968.
168. Крюкова Е. В., Томилов А. П. ЖАХ, 20, 265, 1965.
169. Yung Ch'ing-Hsin, Wang K'uei. «Acta chim. sinica», 23, No. 4, 251, 1957.
170. Ryan D. E. «Canad. J. Chem.», 34, 1684, 1956.
171. Wenker H. «J. Amer. Chem. Soc.», 57, 2328, 1935; Сб. «Синтезы органических препаратов», 4. Перевод с англ. М., ИЛ, 1953, стр. 571.
172. Willstätter R., Goldmann M. «Ber.», 39, 3775, 1906; Кульберг Л. И., Борзова Л. Д., Мустафин И. С., Черкесов А. И., Барковский В. Ф. «Уч. зап. Саратовск. ун-та», 71, 251, 1959.
173. Billman J. H., Janetos N. S., Chernin R. «Analyt. Chem.», 32, 1343, 1960.
174. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. ЖПХ, 33, 2329, 1959; Ван Ин-джин, Том Фу-тин. «Hua Xue Shi Jie», No. 7, 335, 1959; Hoste J. «Analyt. chim. acta», 2, 402, 1948.
175. Кошкин Н. В. ЖАХ, 20, 534, 1965.
176. Тарасевич Н. И. «Вестн. Моск. ун-та», 3, № 10, 161, 1948; Zincke Th., Arzberger H. «Lieb. Ann.», 249, 360, 1888; Hubner H. «Lieb. Ann.», 209, 355, 1881.
177. Lesesne S. D., Henge H. R. «J. Amer. Chem. Soc.», 64, 1897, 1942; Гершунс А. Л., Вереzubова А. А., Толстых Ж. А. «Изв. вузов», химия и химич. технология, 4, № 1, 27, 1961.
178. Живописцев В. П. «Завод. лаб.», 16, 1186, 1950.
179. Гусев С. И., Битовт З. А. «Вопросы питания», 12, № 2, 83, 1953.

180. Бусев А. И., Типцова В. Г. ЖАХ, 15, 291, 1960.
181. Knorr L. «Lieb. Ann.», 238, 214, 1887; Гусев С. И., Бейлес Р. Г., Соколова Е. В. ЖАХ, 6, 43, 1951.
182. Тумаиов А. А., Овчаренко Г. И. «Тр. по химии и химич. технологии. Н.-н. ин-т химии Горьковск. ун-та им. Н. И. Лобачевского», № 3, 589, 1960.
183. Гусев С. И., Бейлес Р. Г. «Тр. Комиссии по аналитической химии», 5 (8), 72, 1954.
184. Живописцев В. П., Мишина В. С. «Уч. зап. Пермского ун-та», 8, вып. 3, 40, 1954.
185. Канаев Н. А. ЖАХ, 18, 575, 1963.
186. Baudisch O. «J. Amer. Chem. Soc.», 63, 622, 1941.
187. Родионов В. М., Богословский Б. М., Федорова А. М. *Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей*. М.—Л., Госхимиздат, 1948, стр. 103.
188. Van Dervoort G., Fletcher B. S., Perry M. H., Arsem K. B. «Z. analyt. Chem.», 128, 517, 1948.
189. Datta S. K. «Analyt. chim. acta», 15, 416, 1956.
190. Schrader E. «Ber.», 50, 777, 1917; Gillis J., Hoste J. «Analyt. chim. acta», 1, 326, 1947.
191. Burger K. «Talanta», 8, 77, 1961.
192. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А. ЖАХ, 12, 206, 1957.
193. Kostanecki St. «Ber.», 24, 156, 1891; Duckwall A. L., Deye J. F., Phillips J. P. «Trans. Kentucky Acad. Sci.», 16, No. 1, 20, 1955; Головина А. П., Алимарин И. П., Кузнецов Д. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. матем., механ., астроном., физ. хим., 12, № 5, 190, 1957.
194. Пешкова В. М., Загоревский В. А., Бочкова В. М., Кузнецов Д. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. матем., механ., астроном., физ. хим., 12, № 1, 117, 1957.
195. Sen B. «Analyt. Chem.», 31, 881, 1959.
196. Сб. «Синтезы органических препаратов», 2. Перевод с англ. М., ИЛ, 1949, стр. 174, 374; Kohler E., Tishler H., Potter H., Thompson H. T. «J. Amer. Chem. Soc.», 61, 1059, 1939; Haar R. W. V., Voter R. C., Banks Ch. V. «J. Org. Chem.», 14, 836, 1949.
197. Fischer E. «Ber.», 22, 1931, 1889; Pearse G. A., Pflaum R. T. «Analyt. Chem.», 32, 213, 1960.
198. Tandon S. G., Bhattacharya S. C. «Analyt. Chem.», 32, 194, 1960.
199. Michaelis L. «Ber.», 25, 3439, 1891; Tripathi K. K., Banerjee D. «Z. analyt. Chem.», 168, 326, 1959.
200. Eloy F., Lenaers R. «Chem. Rev.», 62, 155, 1962; Tiemann F. «Ber.», 17, 126, 1884; Krüger P. «Ber.», 18, 1053, 1885.
201. Clarke R. «J. Chem. Soc.», 4251, 1954; Schubart L. H. «Ber.», 19, 1487, 1886.
202. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C. «Analyt. Chem.», 28, 81, 1956.
203. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C. «Analyt. Chem.», 28, 1616, 1956.
204. Gaur J. N., Mathur N. K., Sancheti D. C. «Analyt. chim. acta», 25, 176, 1961.
205. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C. «Analyt. Chem.», 29, 397, 1957.
206. Anand V. D. «Mikrochim. acta», 650, 1961.
207. Ломоносов С. А., Мурштейн М. К. ЖАХ, 20, 292, 1965.
208. Живописцев В. П. «Изв. вузов», химия и химич. технология, № 1, 68, 1958; Гинзбург О. Ф., Иоффе Д. В., Завлин П. М. ЖОХ, 29, 520, 1959.
209. Живописцев В. П. «Уч. зап. Пермского ун-та», 8, вып. 3, 45, 1954.
210. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Живописцев В. П. ЖАХ, 17, 685, 1962.

211. Кузнецов В. И., Большакова Л. И. ЖАХ, 15, 526, 1960.
212. Адамович Л. П., Мирная А. П., Старченко А. В. ЖАХ, 16, 420, 1963.
213. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А. «Изв. АН СССР», отделение хим. наук, № 1, 187, 1955.
214. Сазонова В. А., Леонов В. Н. ЖАХ, 14, 483, 1959.
215. Сазонова В. А., Серебряков Э. П., Ковалева Л. С. ДАН СССР, 113, 1295, 1957.
216. Бусев А. И., Тетерников Л. И. ЖАХ, 23, 1134, 1968.
217. Morgan G. T., Micklethwait F. M. G. «J. Chem. Soc.», 99, 2290, 1911; Willard H. H., Perkins L. R., Blicke F. F. «J. Amer. Chem. Soc.», 70, 737, 1948.
218. Affsprung H. E., May H. E. «Analyt. Chem.», 32, 1164, 1960.
219. Dodonow J., Medox H. «Ber.», 61, 907, 1928; Willard H. H., Perkins L. R., Blucke F. F. «J. Amer. Chem. Soc.», 70, 732, 1948.
220. Blicke F., Monroe E. «J. Amer. Chem. Soc.», 57, 721, 1935.
221. Blicke F., Smith F. «J. Amer. Chem. Soc.», 51, 1558, 3479, 1929.
222. Poratz H. A., Rosen J. M. «Analyt. Chem.», 21, 1277, 1949.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азоксин-аш, 8-окси-3,6-нафталиндисульфокислота- $\langle 1\text{-азо-7} \rangle$ -8-оксихинолин 80
 Азоксин Ц, 4,8-нафталиндисульфокислота-(2-азо-7)-8-оксихинолин (калиевая соль) 81
 Акролеин 91
 Амилнитрит 63
 2-Аминобензтиазол 75
 2-Амино-5-хлорбензолфосфоновая кислота 62
 β -Аминоэтилмеркаптан, β -меркаптоэтиламин 121
 β -Аминоэтилсульфокислота 183
 Антраил-N, N-диуксуная кислота 99
 Антралиловая-азо-хромотроповая кислота 40
 Арсеназо II, бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис[$\langle$ -азо-2 $\rangle$ -1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота] 48
 Арсеназо III, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис-(-азо-1)-2-фениларсоновая кислота 52
 Арсеназо М, 2-арсонобензол- $\langle 1\text{-азо-2}' \rangle$ -1', 8'-диоксинафталин-3', 6'-дисульфокислота- $\langle 7'\text{-азо-1}' \rangle$ -3''-сульфобензол 50
 2-Арсонобензол - $\langle 1\text{-азо-2}' \rangle$ - 1',8' - диоксинафталин - 3',6' - дисульфокислота- $\langle 7'\text{-азо-1}' \rangle$ -3''-сульфобензол 50
 Ацетанилиддитиокарбаминат натрия 127
 8-Ацетоксихинолин 11
 Ацетилметилмочевина 207
 Ацетпараброманилид 188
 Бензамидоксим 210
 Бензилидецродания 140
 2-Бензимидазолмеркаптан 114
 2-Бензимидазолтиол 114
 Бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота 47
 Бензол-2-арсоновая кислота- $\langle 1\text{-азо-2} \rangle$ -1-оксинафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфокислота 25
 3,4-Бензо-1,2,5-селенодиазол, пиаселенол 178
 Бензтиазол-(2'-азо 6)-3-диэтиламинофенол, 2-(2-бензтиазолилазо)-5-диэтил-м-аминофенол 74
 Бензтиазол-(2'-азо-6) 3-этиламино-4-метилфенол, 5-(2-бензтиазолилазо)-2-этиламино-п-крезол 74
 2-(2-Бензтиазолилазо)-5-диэтил-м-аминофенол 74
 4-(2-Бензтиазолилазо)-резорцин 75
 5-(2-Бензтиазолилазо)-2-этиламино-п-крезол 74
 Бериллон III, 8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота- $\langle 1\text{-азо-1} \rangle$ -2-окси-4-диэтил-аминобензол 25
 Бериллон IV, бензол-2-арсоновая кислота- $\langle 1\text{-азо-2} \rangle$ -1-оксинафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфокислота 25
 2,7-Бис-(азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-1,8-диоксинафталин - 3,6 - дисульфокислота 42
 3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-5,5'-дибромфенолсульфоталени 103

3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-*о*-крезолсульфоталеин 107
 3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-*п*-ксиленсульфоталеин 104
 3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-тимолсульфоталеин 106
 3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-фенолсульфоталеин 102
 Бис-(*п*-диметиламинофенил)-антипирилкарбинол 217
 N,N'-Бис-(*п,п'*-диметоксидифениламин)-тиокарбамид 114
 2,7-Бис-(4,6-динитрофенолазо)-1,8-диоксинафтали-3,6-дисульфокислота 38
 Бис-(*п*-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинол 219
 Бис-(*п*-нитро-*п*-диметиламинофенил)-антипирилкарбинол 218
 2,7-Бис-(4-нитро-2-сульфобензол-1-азо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 36
 Бис-(2-оксизетил)-дитиокарбаминат бис-(2-оксизетил)-аммония 125
 N,N'-Бис-салицилиден-2,3-диаминобензофуран 87
 2,7-Бис-(4-хлор-2-фосфонбензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 61
 Бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис-[<азо-2>-1,8-диоксинафталин-3,6-ди-
 сульфокислота] 48
 Бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис-[<азо-1>-2-оксинафталин-3,6-дисуль-
 фокислота] 48
 2,2'-Бицинхониновая кислота 190
 Бромазимидобензол, бромбензотриазол 188
 6-Бром-2-аминобензтриазол 76
 5-Бром-2-аминопиридин 69
 Броманиловая кислота, 3,6-дибром-2,5-диокси-*п*-бензохинон 7
 Бромбензотриазол 188
 4-(6-Бром-2-бензтриазолилазо)-резорцин 76
 Бромнитроацетанилид 188
 4-(5-Бром-2-пиридилазо)-резорцин 69
 2-Бромпиридин-N-окись 142
 Бромфталексон S, 3,3'-Бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-5,5'-дибромфенол-
 сульфоталеин 103
п-Бутиловый эфир родамина Б 220
 Бутилродамин Б 220

Вератрилгидразин 151
 Вератрилхлорид 151

Гидразодитиокарбамид, 2-5-дитиобимочевина, дитиокарбамидогидразин 134
 β-Гидроксиламин-β-фенилпропионовая кислота 96
 Глиоксаль-бис-(2-оксанил) 85
 Глициндитиокарбаминат аммония 129

Диазометан 207
 2-Диазопиридин 63
 N, N-Диалкилдиселенокарбаминовых кислот, натриевая соль 178
 N, N-Диалкилдиселенокарбаминовых кислот, цинковая соль 179
 Диалкилфосфаты 111
 Диалкилфосфористые кислоты 110
 3,3'-Диаминобензидин солянокислый, 3,4,3',4'-тетрааминодифенил 185
 3,3'-Диаминобифенил-4,4'-диарсоновая кислота 49
 4,4'-Диаминодифенилсульфидтетрауксусная кислота 101
 1,5-Ди-(*о*-, *п*-анил)-тиокарбазоны 158
 Диантипирил-4-бромфенилметан 196
 Диантипирил-*п*-диметиламинофенилметан 194
 Диантипирил-2,4-диоксифенилметан 196
 Диантипирил-3,4-диоксифенилметан 196
 Диантипирил-4-изопропилфенилметан 196
 Диантипирилметан 192
 Диантипирилметилметан 193
 1-(Диантипирил)-3-метокси-4-оксифенилметан 194
 Диантипирил-*о*-оксифенилметан 195
 Диантипирилпропилметан 193

Диантипирилфенилметан 193
 3,3'-Диантипирил-1-фенилпропилен-1,2 196
 Диантипирил α -фенилметан 195
 Диантипирилэтиленметан 196
 3,5-Дибром-2-аминопиридин 68
 3,6-Дибром-2,5-диокси-*n*-бензохинон 7
 1,5-Ди-(1-бром-2-нафтил)-тиокарбазон 167
 1,5-Ди-(4-бром-1-нафтил)-тиокарбазон 166
 1,5-Ди-(5-бром-1-нафтил)-тиокарбазон 167
 1,5-Ди-(1,6-дибром-2-нафтил)-тиокарбазон 167
 2,3-Дибромпропионовая кислота 117
 1,5-Ди-(*n*-бромфенил)-тиокарбазон 161
 Дибутилдисуленокрбаминат цинка 180
 Дибутилдитиофосфат калия 171
 Дибутилловый эфир *O,S*-дитиоугольной кислоты 133
O,O-Дибутилтиофосфат натрия 173
 Дигексидитиофосфат калия 171
 Динизоамилдитиофосфат калия 171
 Динизопропилдитиофосфат цинка 173
 Ди-(*o*-, *n*-йодфенил)-тиокарбазон 159
 2,3-Димеркаптопропансульфонат натрия, унитиол 118
 2,3-Димеркаптопропионовая кислота 117
 Димеркаптотиопироны 154
 2,3-Димеркаптоянтарная кислота 118
 1,3-Диметилаллоксанимид-4-оксим-5 201
n-Диметиламинофенилмеркурацетат 225
n-Диметиламинофенилфлуорон 15
 9-[*n*-(*N*-Диметиламино)]-фенилфлуорон 15
 Диметиламинофенилфосфинистая кислота 110
 Диметилдисуленокрбаминат цинка 179
 3,3-Диметил-2-изопропилпиперидиндитиокрбаминат натрия 128
 1,3-Диметил-4-амино-5-оксиминоаллоксан, 1,3-диметалаллоксанимид-4-оксим-5 201
N,N-Диметилпиперидиния йодид 182
 Диметилфенилбензиламмония хлорид 183
 Диметилфлуорон 15
 3,4-Диметоксибензилгидразин 151
 1,1'-Динафтилдикетон монооксим 204
 1,5-Ди-(α , β -нафтил)-тиокарбазоны 159
 3,3'-Динитробензидин 186
 3,3'-Динитробифенил-4,4'-бис [$<$ -азо-4>-фенол] 24
 2,4-Динитробензфуроксан 200
 2,4-Динитрозорезорцин, резорциновый зеленый 198
 Динитрозохромотроповая кислота 200
 2,2'-Динитро-5,5'-диметилдифенилдисульфид 167
 4,4'-Динитродифенилтиокарбазон 165
 2,2'-Динитродифенилтиокарбазид 164
 3,3'-Динитродифенилтиокарбазид 164
 4,4'-Динитродифенилтиокарбазид 164
 5,7-Динитро-8-оксихинолин 11
 1,5-Ди-(*n*-нитрофенил)-тиокарбазон 161
 2,2'-Диоксиазобензол 19
 3,4-Диоксибензилденроданин 121
 7,8-Диокси-2,4-диметилбензопирилия хлорид 13
 2,2'-Диоксидиэтилдитиокрбаминат, 2,2'-диоксидиэтиламмония, бис-(2-оксиэтил)-
 дитиокрбаминат бис-(2-оксиэтил)-аммония 125
 Диоксим 1,2-циклогептандиона 206
 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис-(-азо-1)-2-фениларсоновая ки-
 слота 52
 5,8-Диокси-1,4-нафтохинон 8

2,6-Диоксипиридин 77
 N,N'-Ди-(2-окси-5-сульфобензил)-С-цианформазан 89
 β-(3,4-Диоксифенил)-α-меркаптопропионовая кислота 120
 β-(3,4-Диоксифенил)-α-тиопропионовая кислота 121
 N,N'-Ди-(2 оксифенил)-С-цианформазан 89
 Дипропилдитиофосфат калия 171
 Ди-снаднс 34
 2,7-Ди-(4-сульфонафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота тетрагидратная соль, ди-снаднс 34
 9-(2,4'-Дисульфобензил)-2,3,7-триокси-6-флуорон 17
 9-(2,4-Дисульфобензил)-триоксифлуорон 17
 2,5-Дитиобимочевина 134
 Дитио-β-изоиндиго 153
 Дитиокарбаминаты пиразолинового ряда 130
 Дитиокарбазиновокислый аммоний 124
 Дитиокарбамидогидразин 134
 1-Дитиокарбоксит-3-фенил-5-(фурил 2)-пиразолилат натрия 131
 α-Дитионафтоат тетраметиламмония 169
 α-Дитионафтойная кислота 169
 1,5-Ди-(*o*-, *p*-толил) — тиокарбазоны 156
 Дифенилгидразонксалатдиамид 187
 2,2'-Дифенилдикарбоксикислота 96
 3,4-Дифенилпиперидиндитиокарбаминат натрия 128
 1,4-Дифенилтиосемикарбазид 138
 Дифенилфосфонат 174
 Дифенилфосфотриотат триэтиламмония 174
 Дифеновая кислота, 2,2'-дифенилдикарбоксикислота 96
 2,7-Дихлорхромотроповая кислота 9
 1,5-Ди-(1-хлор-2-нафтил)-тиокарбазон 167
 1,5-Ди-(4-хлор-1-нафтил)-тиокарбазон 166
 1,5-Ди-(*p*-хлорфенил)-тиокарбазон 161
 8,8'-Дихинолилдисульфид 168
 8,8-Дихинолилдисульфид-5,5'-дисульфокислота 147
 Диэтанолдитиокарбаминат калия 125
n-Диэтиламинофенилмеркурацетат 225
 Диэтилдисуленоккарбаминат меди 180
 Диэтилдисуленоккарбаминат цинка 179
 Диэтилдитиофосфат калия 171
 Диэтилдитиофосфат никеля 171
 Диэтилдитиофосфорная кислота 175
 Диэтилдитиофосфорной кислоты свинцовая соль 175
 Диэтилдитиофосфорной кислоты этиловый эфир 175
 Диэтилфосфористая кислота 109

3-Изонитрозопентан 2-он 214
o-Иоданилин 160

2-Карбоксибензол - <1-азо-2>-1,8 - диоксинафталин - 3,6 - дисульфокислота-
 <7-азо-1>-2-сульфобензол 40
 2-(4-Карбокси-3-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 33
 Кислотный хром синий К, 1,4-фенолсульфокислота-(2-азо-7)-1,8-диоксинафта-
 лин-3,6-дисульфокислота 31
o-Крезолфталексон S, 3,3'-бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-*o*-крезолсульфо-
 фталени, ксиленоловый оранжевый 107
 Ксиленоловый оранжевый 107
n-Ксиленолфталексон S, 3,3'-бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-*n*-ксиленсуль-
 фоталени 104

n-(Меркаптоацетамид)-бензолсульфонат натрия 122
 2-Меркаптобензимидазол, 2-бензимидазолтиол, 2-бензимидазолмеркаптан, *o*-фенилентиомочевина, 2-тиобензимидазолон 114
 5-Меркапто-3-вератрил-1,3,4-тиадиазолтион-2 150
 5-Меркапто-3-(3,4-диметоксibenзил)-1,3,4-тиадиазолтион-2 150
 5-Меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтион-2 149
 2-Меркаптопиридин 141
 2-Меркаптопиридин-N-окись 141
 8-Меркаптохинолин, тиооксин 143
 β-Меркаптоэтиламин 121
 5-Метилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия 131
 Метилтимоловый синий 106
 Метилтиоурацил 115
 3-Метил-5-фенилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия 131
 3-Метил-5-(фурил-2)-пиразолин-1-дитиокарбаминат натрия 131
 Монооксим 1,1'-динафтилдикетон 204
 Морфолин-N-дитиокарбаминовая кислота, соль морфолина 128
 Морфолин-N-дитиокарбаминат морфолина, морфоллин-N-дитиокарбаминовая кислота, соль морфолина 128

Нафтазарин, 5,8-диокси-1,4-нафтохинон 8
 4,8-Нафталиндисульфокислота-(2-азо-7)-8-оксихинолин 81
 1-(1'-Нафтилацетил)-нафталин 205
 β-Нафтилгидразин 149
 1-(β-Нафтил)-5-(*n*-йодфенил)-тиокарбазон 164
 1-(β-Нафтил)-5-(*n*-толил)-тиокарбазон 163
 Нафтохром зеленый G, фенооксидинафтофуксондикарбоновая кислота 221
 Никотинамидоксим 210
 4-Нитробензол-1-азо-1'-(3,4-диоксibenзол) 22
n-Нитробензоазоорцин 23
 Нитрозилсерная кислота 74
o-Нитрозофенол 197
o-Нитрозосалициловая кислота 199
n-Нитробензол-азо-пирокатехин, 4-нитробензол-1-азо-1'-(3,4-диоксibenзол) 22
 2-(4-Нитро-6-сульфофенолазо)-7-(3-бензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 44
n-Нитрофенилгидразон-3-изонитрозопентан-2-он 214
o-Нитрофенилфлуорон 16
 Нитхромазо, 2,7-бис-(4-нитро-2-сульфобензол-1-азо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 35

Оксамидоксим 209
 2-Окси-3,5-динитробензол-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 37
 3-Окси-1,3-дифенилтриазин, N-фенил-N-фенилазогидроксиламин 211
 2-Окси-5-метилазобензол-4'-сульфокислота 20
 1-(1-Окси-4-метил-2-фенилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота, калмагит 21
 2-Оксинафталин-(1-азо-2)-нафталин-1-сульфокислота 20
 8-Оксинафталин-3,6-дисульфокислота-⟨1-азо-1⟩-2-окси-4-диэтиламинобензол 25
 8-Окси-3,6-нафталиндисульфокислота-⟨1-азо-7⟩-8-оксихинолин 80
 1-Оксинафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфокислота 26
 β-Оксинафтилал-α-аминопиридин 87
 2-Окси-1-нафтольный альдегид 92
 3-Окси-1-*n*-сульфофенил-3-фенилтриазин, натриевая соль 213
 3-Окси-1-*n*-хлорфенил-3-фенилтриазин 212
 2-(*o*-Оксифенил)-бензимидазол 13
 2-(*o*-Оксифенил)-бензоксазол 12
n-(3-Окси-3-фенилтриазено)-фенилтриметиламмонийхлорид 213
 4-Оксо-2-тион-тиазилидин 139
 Органиловый K, 2-карбоксибензол-⟨1-азо-2⟩-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-⟨7-азо-1⟩-2-сульфобензол 40

Пентаметилендитиокарбаминат пиперидиния 126
 Пиаселенол 178
 Пикрамин С, 2,7-бис-(4,6-динитрофенолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 38
 Пикраминазо-аш-кислота 26
 Пикраминазосульфоксин 27
 Пикраминазохром, 2-окси-3,5-динитробензол-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 37
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол 65
 1-(2-Пиридилазо)-4-нафтол 65
 2-(2-Пиридилазо)-1-нафтол 65
 7-(2-Пиридилазо)-8-оксихинолин 79
 4-(2-Пиридилазо)-резорцин 63
 5-(2-Пиридилазо)-2-этиламино-*п*-крезол 66
 Пиридилдiazотат натрия 68
 Пиридин-(2'-азо-6)-3-диэтиламино-4-метилфенол, 2-(2-пиридилазо)-5-диэтил-*м*-аминофенол 66
 Пиридин-(2'-азо-6)-3-этиламино-4-метилфенол, 5-(2-пиридилазо)-2-этиламино-*п*-крезол 66
 2,3-Пиридиндикарбоновая кислота 98
 Пиперидиндитиокарбаминат натрия 128
 Пирролидиндитиокарбаминат аммония 126
 Псевдотиогидантоиновая кислота 116
 Пурпурогаллин, триоксibenzo-6,7-трополон 10

 Резорцилиден-*о*-аминофенол 85
 Резорцилиден-*о*-аминофенол-*п*-сульфокислота 85
 Резорциновый зеленый 198
 Родамина Б *н*-бутиловый эфир 220
 Роданин, 4-оксо-2-тион-тиазолидин 139
 5-(4'-Салицилазо)-8-оксихинолин 79

 Салицилал-*м*-аминобензойная кислота 84
 Салицилал-*п*-аминобензойная кислота 84
 Салицилал- α -аминопиридин 87
 Салицилал-*о*-аминофениларсоновая кислота 88
 Салицилаланилин 82
 Салицилал-антраниловая кислота 84
 Салицилал-*м*-нитроанилин 83
 Салицилал-*о*-нитроанилин 83
 Салицилал-*п*-нитроанилин 83
 Салицилал-*м*-толуидин 82
 Салицилал-*о*-толуидин 82
 Салицилал-*о*-фенилендиамин 86
 Салицилал-этилендиамин 86
 Салицилиден-2-аминофенол 83
 Салицилфлуорон 18
 Саркозиндитиокарбамината диаммониевая соль 129
 Селеноил-2-ацетон 93
 Селеномочевина 177
 Селеноуглерод 180
 Снаднс 34
 Спаднс 32
 Стильбазогалл I, стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис[<азо-1'>-4,5,6-триоксибензол] 29
 Стильбазогалл II, стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис[<азо-1'>-2-карбокси-4,5,6-триоксибензол] 30
 Стильбазохром, стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис[(-азо-2'')-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота] 28

Стильбен-4,4'-бис [(азо-1)-2-оксинафталин-2,2'-дисульфокислота] 27
 Стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис[(-азо-2'')-1,8-диоксинафталин-3,6 - дисульфокислота] 28
 Стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис[<азо-1'>-2-карбокси - 4,5,6 - триоксibenзол] 30
 Стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис [<азо-1'>-4,5,6-триоксибензол] 29
 Сукцинимиддитиокарбаминат натрия 127
 2-(4'-Сульфамилфенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 33
 5-Сульфо-8-меркапточинолин, 5-сульфотиооксин 147
 4-(5-Сульфо-2-тиазолилазо)-2,4-диоксибензойная кислота 72
 4-(5-Сульфо-2-тиазолилазо)-2-нитрорезорцин, натриевая соль 73
 4-(5-Сульфо-2-тиазолилазо)-резорцин 72
 2-(4-Сульфонафталилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, натриевая соль, спаднс 34
 Сульфонитрофенол М, 2-(4-нитро-6-сульфофенолазо)-7-(3-бензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 44
 5-Сульфотиооксин 147
 2-(п-Сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, натриевая соль, спаднс 32
 Сульфохлорфенол С, 2,7-бис-(азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 42

 3,4,3',4'-Тетрааминодифенил 185
 Тетрабутиламмония хлорид 182
 Тетра-(п-диметиламинофенил)-этилен 184
 Тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбиол 217
 Тетра-(α-тиенил)-боркалий 225
 Тетра-(п-толил)-борлитий 223
 Тетра-(п-толил)-бориатрий 223
 Тетрафенилбориатрий 223
 Тетрафениларсония бромид 229
 Тетрафенилстибония сульфат 227
 Тетрафенилстибония хлорид 226
 Тетрафенилфосфония хлорид 228
 5-(2-Тиазолилазо)-2,6-диаминопиридин 78
 5-(2-Тиазолилазо)-2,6-диоксипиридин 77
 4-(2-Тиазолилазо)-1-нафтол 73
 2-(2-Тиазолилазо)-1-нафтол 73
 4-(2-Тиазолилазо)-2-нитрорезорцин 71
 Тиоацетамид 112
 Тиобензамид 113
 2-Тиобензимидазолон 114
 Тиогликолевая кислота 116
 Тиокарбогидразид 135
 Тимолфталексон S, 3,3'-бис-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-тимолсульфоталейн, метилтимоловый синий 106
 Тиооксин 143
 Тиосемикарбазид 134
 2-Тиофен-транс-альдоксим 209
 Тиояблочная кислота 116
 о-(п-Толилсульфонамидо)-анилин 185
 п-Толуамидоксим 211
 Торон, тетранатриевая соль бензол-2-арсоновой кислоты-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты 47
 Торон II, бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис [<азо-1'>-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота] 48
 3,5,5-Триметилпиразолин-1-дитиокарбаминат натрия 131
 Триоксibenзо-6,7-трополол 10
 2,3,7-Триокси-9-(4'-диметиламинофенил)-флуорон, 9-[п-(N-диметиламино)]-фенил-флуорон, п-диметиламинофенилфлуорон, диметилфлуорон 15

Трифенилфосфит 174

Фурфурилиден ацетофенон 132

2-(4-Хлор-2-фосфонбензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 61

Циклогексанол-1-карбоновая кислота 95

1,2-Циклогептаидион 208
1,2-Циклогептандиона диоксим 206
Циклогептанон 208

Этиленмин 183

Этиловый эфир диэтилдитиофосфорной кислоты 175

м-Этилфеноксиуксусная кислота 98

Алексей Иванович БУСЕВ

**СИНТЕЗ
НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Тематический план 1971 г. № 144

Редактор Е. Г. Дергачева
Переплет художника А. А. Иванова
Тех. ред. З. С. Кондрашова
Корректоры Н. П. Стерина,
Н. Я. Корнеева

Сдано в набор 30/IX 1971 г. Подписано к печати 17/IV 1972 г. Л-111364 Формат 60×90¹/₁₆ Бумага тип. № 3 Физ. печ. л. 15,5 Уч.-изд. л. 16,79
Изд. № 1435 Заказ 658 Тираж 3220 Цена 1 р. 82 к.

Издательство
Московского университета
Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы