

## УСПЕХИ ХИМИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Б. И. Белов и В. В. Козлов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	121
1. Условия диазотирования и свойства диазосоединений	121
2. Прямое введение диазо-группы в ароматическое ядро	124
3. Кинетика и механизм реакции диазотирования	127
А. Некатализируемое диазотирование	129
Б. Катализируемое диазотирование	130
В. Диазотирование в высококонцентрированных кислотах	132
4. Превращение диазосоединений	134
А. Действие восстановителей	134
Б. Замена диазо-группы на другие заместители	137
В. Замена диазо-группы на углеродсодержащие группы	141
Г. Образование элементоорганических соединений разложением солей диазония	147

## ВВЕДЕНИЕ

Реакция диазотирования, столетие открытия которой Гриссом отмечалось в 1958 году<sup>1, 2, 3</sup>, чрезвычайно многогранна. Сложность процесса диазотирования, легкая изменчивость диазосоединений и особенности превращений их в другие вещества вызывали многочисленные споры о строении, механизмах реакций и превращениях диазосоединений. К сожалению, высказанные теории далеки от совершенства, и до настоящего времени реакции диазотирования и превращения диазосоединений являются неиссякаемым источником творческих исканий химиков.

Диазосоединения — вещества очень чувствительные к малейшим изменениям условий; эта чувствительность определяет многообразие форм диазосоединений. Принятая до настоящего времени схема таутомерных превращений диазосоединений, разработанная Ганчем и базирующаяся на гипотезе стереоизомерных превращений, в последнее время подвергается коренному пересмотру. Подробный анализ новых взглядов проведен Порай-Кошицем<sup>4</sup>.

Предлагаемый обзор освещает основные направления химии диазосоединений за 5 лет, включая первую половину 1961 г. В обзоре освещены успехи в практике диазотирования, состояние вопроса о кинетике и механизме реакции диазотирования, а также превращении диазосоединений, за исключением реакции азосочетания.

## 1. УСЛОВИЯ ДИАЗОТИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Внедрение новых электрометрических методов контроля химических реакций позволило перейти в производство к непрерывным способам диазотирования<sup>5, 6</sup>. Немецкие химики, запатентовавшие непрерывный способ диазотирования аминов<sup>7</sup>, предполагают четкое регулирование прибавления реагентов в нескольких местах по ходу турбулентного движения потока реакционной жидкости, из которой непрерывно уда-

ляют продукты реакции. Подачу диазотирующего агента регулируют в соответствии с изменением окислительно-восстановительного потенциала, измеряемого платиново-каломелевым электродом, а кислотность среды контролируют по изменению pH среды. Диазотирование протекает гладко и количественно со всеми обычными аминами, для которых следует лишь подбирать оптимальные значения окислительно-восстановительного потенциала. Например, при диазотировании 4-амино-4'-метоксидифениламина дозировку нитрита проводят так, чтобы потенциал по электродам составлял  $\sim 520$ — $580$  мВ. Позднее этот метод был распространен и на диазотирование слабоосновных аминов<sup>8</sup>.

Разработаны<sup>9</sup> условия превращения слабоосновных аминов (например, 4-амино-2,5-диметокси-4'-нитроазобензола) в тонкодисперсную пасту с размером частиц до 3  $\mu$ , диспергированием с продуктом конденсации формальдегида и нафталинсульфокислоты. Последующее диазотирование в уксусной кислоте (pH 2,9—3,5) нитритом проходит количественно. Хорошие результаты получают при использовании смеси диацетонового спирта с неионогенным диспергатором<sup>10</sup>. Для диазотирования аминов, нерастворимых в минеральных кислотах и в ледяной уксусной кислоте (например, 3-бром-4'-нитро-4-аминодифенил), предложено использовать разбавленный тетрагидрофуран<sup>11</sup>. Указанные приемы позволяют диазотировать с хорошими выходами ряд труднодиазотируемых аминов<sup>12, 13</sup>.

Рекомендуются разные добавки, ускоряющие диазотирование, например, предложено<sup>14</sup> вести диазотирование аминов в серной кислоте в присутствии растворимых хлоридов металлов. Замечено<sup>15</sup>, что добавка до 40% от веса амина ксиленилсульфоната или  $\alpha$ -нафталинсульфоната натрия увеличивает выход диазосоединений<sup>19</sup>, а диазотирование 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты лучше проводить в присутствии солей тяжелых металлов с прибавлением неионогенных поверхностно-активных веществ типа сложных эфиров жирных кислот и полиоксиэтиленов, взятых в количестве 10—20% к исходному амину<sup>16</sup>.

Со значительными затруднениями связан процесс диазотирования аминоантрахинонов. Лукин<sup>17</sup> предлагает вести диазотирование  $\alpha$ -аминоантрахинона в виде свободного основания в разбавленной серной или соляной кислоте, причем выход продуктов достигает 85—95%. Козлов и Белов установили возможность диазотирования аминоантрахинонов с хорошими выходами нитритом в уксусной кислоте без участия минеральных кислот<sup>18</sup>.

Исследование изменения величины окислительно-восстановительного потенциала системы в конце реакции диазотирования позволило применить этот показатель для потенциометрического титрования ароматических аминов раствором нитрита. Подробное изучение этого процесса и проверка ранее предложенных приемов<sup>19</sup> выявили оптимальные условия титрования<sup>20</sup>: 25 мл 0,25 M раствора ароматического амина титруют 2,5 N раствором нитрита в присутствии 8 г соляной кислоты при 19° с помощью гладкого платинового электрода и насыщенного каломелевого электрода. В этих условиях потенциал в момент точки эквивалентности равен 0,585 V; ошибка титрования не превышает 0,2%.

Батт и Стагг<sup>21</sup> установили возможность применения обычного потенциометрического метода для автоматического титрования первичных ароматических аминов раствором нитрита с удовлетворительной точностью.

Чрезвычайно сложно отношение уже образованных диазосоединений к источникам тока. Попытки установить зависимость величины потенциала полузволны от природы заместителя в ядре диазониевого соедине-

ния не дали положительного результата, тем не менее Будевска<sup>22</sup> установила, что при восстановлении 1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты и 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты при pH 4,7 и 9,0 на ртутном капельном электроде высота основной волны пропорциональна концентрации диазосоединения и рекомендовала этот метод для аналитического определения указанных веществ. Матрка и Сагнер<sup>23</sup>, изучившие потенциометрическое титрование орто- и пара-фенилендиаминов и 1,4-нафтилендиамина, считают, что при этом расходуется 1 моль нитрита. В таких условиях мета-изомер титровать нельзя. Титрование 1,4-диаминоантрахинона авторы рекомендуют проводить в смеси 10%-ной серной и 5 N соляной кислот с мета-ксилолсульфонатом натрия.

В последнее время с успехом практикуется получение и применение диазотированных полимеров. Использованы природные высокомолекулярные вещества, содержащие в молекуле первичные амино-группы и способные под действием азотистой кислоты превращаться в диазоневые соединения. Считают<sup>24</sup>, что при сработке шерсти азотистой кислотой происходит диазотирование тирозина. Сравнение УФ-спектров поглощения такого диазотированного волокна со спектрами диазосоединений указывает на наличие диазо-группы<sup>25</sup>.

Большой интерес вызывает получение искусственных полимеров и высокомолекулярных веществ, способных к диазотированию азотистой кислотой. Осуществлено<sup>26</sup> диазотирование эмульсии сополимера акрилонитрила и пара-аминостиrolа в гетерогенной системе; продукт сочетания с известными азосоставляющими дает возможность получать цветные пленки. Интересен способ стабилизации катионов диазония при помощи высокомолекулярной ионообменной смолы, содержащей сульфо-группы; такие диазосмолы рекомендуются для количественного разделения фенолов<sup>27</sup>. Для понижения растворимости в воде диазосоединения рекомендуют<sup>28</sup> смешивать с катионоактивными смолами. Использование высокомолекулярных аминов делает возможным получение диазосоединений с рядом новых свойств. Диазотированный *p*-октиланилин при сочетании с нафтионовой кислотой образует азокрасигель, обладающий поверхностно-активными свойствами<sup>29</sup>. Описаны<sup>30</sup> хлориды *p*-декилокси- и 2,5-дидекилоксифенилдиазониев, умеренно растворимые в горячем бензоле и сочетающиеся с  $\beta$ -нафтолом в присутствии пиридина.

Односительная устойчивость и плохая растворимость в воде фосфатов диазония позволяют выделять их из растворов в виде стойких форм<sup>31,32</sup>. Большую стойкость сообщают диазониевым солям некоторые карбоновые кислоты: избыток щавелевой кислоты позволяет выделять кристаллические диазонии, стойкие к нагреванию<sup>33</sup> до 45° из аминоазо-производных общей формулы  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'-\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . При нейтрализации диазорастворов для холодного крашения рекомендуют<sup>34</sup> использовать натриевые соли этилендиаминтетрауксусной и нитрилтриуксусной кислот, которые наряду с комплексообразованием и стабилизацией раствора способны сдвигать значение pH среды от слабокислого к нейтральному и слабощелочному. Хорошей стойкостью отличаются твердые диазониевые соли с пергеноидкарбоновыми кислотами<sup>35</sup>. Выделенные кристаллические продукты хорошо растворимы в полярных растворителях, устойчивы в твердом состоянии и плавятся при определенных температурах. Например, диазониевые соли, полученные из *p*-толуидина и  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  имеют т. пл. 70—72, 50—53 и 88° соответственно. Сравнительная стабильность двойных диазониевых солей с хлоридами металлов значительно зависит от природы катиона. Установлено<sup>36</sup>, что устойчивость двойных диазониевых солей

повышается в ряду металлов  $\text{Fe}^{\text{III}} < \text{Sb}^{\text{III}} < \text{Bi} < \text{Hg}^{\text{II}} < \text{Sn}^{\text{IV}} \approx \text{Zn} < \text{Cd}$  и совпадает с рядом уменьшения их электроотрицательности.

Ле-Февр<sup>37</sup>, а затем Уэтсел с сотрудниками<sup>38</sup>, впервые изучавшие спектры поглощения двойных диазониевых солей в инфракрасной области, установили, что  $\text{N} \equiv \text{N}$  группа характеризуется полосой поглощения в пределах  $2100-2350 \text{ см}^{-1}$  и сдвиг полос практически не зависит от анионной части молекулы. Аналогичную картину наблюдали Казицина, Реутов и Бучковский<sup>39</sup>, которые не смогли вывести прямой зависимости между сдвигами полос поглощения в области  $2100-2350 \text{ см}^{-1}$  и характером и положением аниона в молекуле диазониевой соли. Позже эти авторы на примере двойных диазониевых солей треххлористого висмута и пятихлористой сурьмы показали, что положение пика тройной связи  $\text{N} \equiv \text{N}$  в ИК-спектре зависит от состава двойных диазониевых солей и валентности металла<sup>40</sup>. Гремийон и другие<sup>36</sup>, основываясь на постоянстве ИК-спектров поглощения ряда двойных солей диазония с хлоридами различных металлов, считают, что атом металла взаимодействует со всей  $\pi$ -системой диазониевой соли, причем возрастание электроотрицательности у металла и наличие у него свободных  $d$ -орбит усиливают тенденцию к оттягиванию электронов от  $\pi$ -системы к металлу. По мнению авторов, ионы металла располагаются над бензольным кольцом и не отдают предпочтения ни одному из атомов азота диазониевой группы. С другой стороны, Казицина, Реутов и Бучковский<sup>41</sup>, изучив ИК- и УФ-спектры поглощения двойных диазониевых солей с хлоридами кобальта и меди, обнаружили у них поглощение, которое отвечает полосе медных и кобальтовых комплексов, имеющих в комплексном узле атомы азота. Этот факт дал основание авторам предполагать наличие химической связи между атомом металла и концевым азотом арилдиазогруппы.

## 2. ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ ДИАЗО-ГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО

В последнее время было уделено внимание вопросу прямого образования диазо-группы в ароматическом ядре. Немодрук, распространивший этот процесс на салициловую кислоту, отметил<sup>42</sup>, что реакция ее с азотистой кислотой идет с образованием *o*-диазофенола и одновременным выделением  $\text{CO}_2$  за счет отщепления карбоксильной группы. Использование им некоторых солей салициловой кислоты ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Be}$ ), более активных в данной реакции, позволило получить в кислой среде с 5 молями азотистой кислоты до 90—93% 5-диазосалициловой кислоты<sup>43</sup> с четкой констатацией промежуточной 5-нитрозосалициловой кислоты.

Реакция прямого введения диазо-группы детально изучена английскими химиками Теддером и Тикером. Ими установлено, что она имеет общий характер и применима почти для всех классов ароматических соединений: углеводородов, фенолов, третичных аминов, карбоновых кислот и т. д.<sup>44</sup>. Прямыми введением диазо-группы в кольцо пиррола и пиразола получены очень стойкие диазопиррол и диазопиразол, медленно сочетающиеся с  $\beta$ -нафтолом в органических растворителях<sup>45, 46</sup>. Реакция идет с избытком азотистой кислоты или нитрозильным производным через стадию нитрозирования.

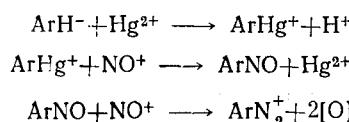
Фенолы и третичные амины гладко нитрозируются нитритом или этилнитритом в спирте в присутствии  $\text{HCl}$  и дают с избытком нитрозирующего реагента соли диазония с выходами 55—80%; при этом можно выделить промежуточные стойкие хинонмонооксими<sup>44</sup>.

Успех реакции сильно зависит от первой стадии — нитрозирования. Для малоактивных веществ требуются более кислые активные нитрози-

рующие агенты, чем азотистая кислота. В качестве таковых Теддер рекомендует применять  $\text{NOCl}$ ;  $\text{NOHSO}_4$ ;  $\text{NOClO}_4$ ;  $\text{NOOCOCF}_3$ <sup>47</sup> и комплекс  $\text{N}_2\text{O}_3\text{BF}_3$ <sup>48</sup>.

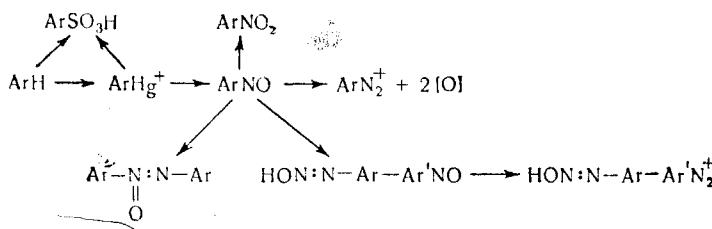
Особенно активна для ароматических углеводородов система, состоящая из нитрозилсерной кислоты и инертного растворителя (нитробензола); она отличается высокой кислотностью и низкой окисляемостью избыточным нитрозирующим агентом. Для диазотирования малоактивных производных бензола и других углеводородов предлагается метод активирования меркурированием<sup>44</sup>.

Механизм процесса можно выразить следующими схемами:

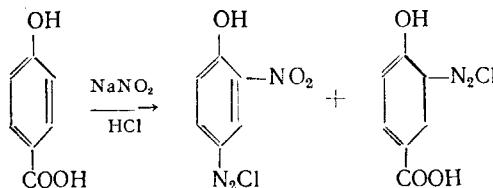


Ион ртути регенерируется и является в данном процессе катализатором.

Процесс введения диазо-группы в ароматические производные проекает неоднозначно; возможны побочные реакции — нитрования, сульфирования, декарбоксилирования, алкилирования, а также разложения и сочетания диазопроизводных. Это отражено в схеме<sup>44</sup> диазотирования бензола нитрозилсерной кислотой в присутствии окиси ртути:



Действие азотистой кислоты на салициловую, оксибензойные и окси-нафтойные кислоты в буферных растворах<sup>49</sup> сопровождается декарбоксилированием и нитрованием ядра. Беликов<sup>50</sup> установил, что в этих же условиях прямое диазотирование *p*-оксибензойной кислоты проходит по схеме:

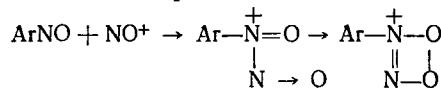


Он объяснил образование 3-нитро-4-оксифенилдиазония нитрованием исходного вещества в мета-положение к карбоксилу, заменой последнего на нитрозо-группу и дальнейшим превращением ее в диазо-группу.

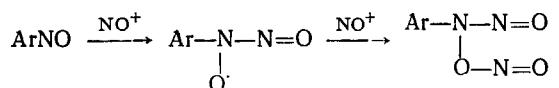
Установлено, что при реакции мета-крезола с этилнитритом в спиртовом растворе хлористого водорода<sup>51</sup> вместе с введением диазо-группы происходит и алкилирование окси-группы.

Теддер и Тиккер установили<sup>52</sup>, что: а) реакция обязательно проходит через стадию нитрозо-производного; проведение реакции в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  или сульфаминовой кислоты полностью подавляет образование солей диазония и останавливает процесс на стадии нитрозиро-

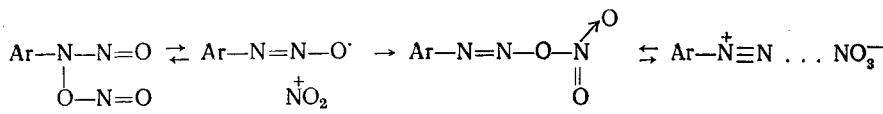
вания с превращением нитрозосоединения в медный комплекс; б) для прямого введения диазо-группы в ядро необходимо не менее 3 молекул азотистой кислоты на 1 молекулу ароматического соединения. В сильно-кислой среде наблюдается появление коричнево-красной окраски, присущей комплексным ионам нитрозосоединений и иона нитрозония:



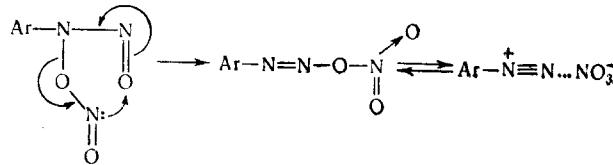
или



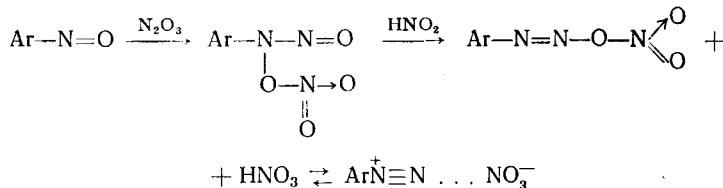
Образованные комплексы превращаются в диазониевые соли при обработке водой за счет расщепления и дальнейших превращений:



Вполне возможна и внутримолекулярная перегруппировка:

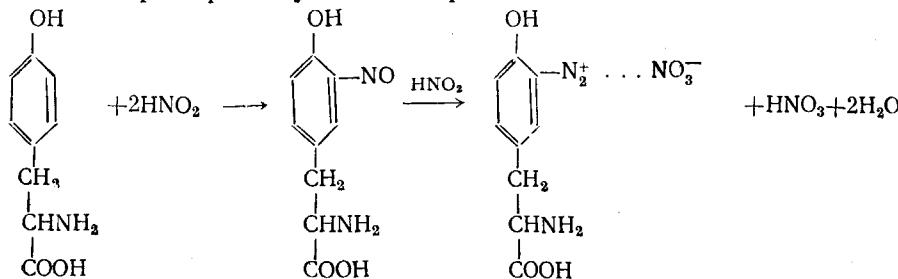


В разбавленных кислотах реакция, вероятно, протекает по схеме:



Все пути прямого введения диазо-группы в ароматическое ядро можно представить в виде общей схемы (см. стр. 127).

Изложенные выше соображения о прямом введении диазо-группы в молекулы производных ароматических углеводородов позволили заново интерпретировать механизмы некоторых реакций, в частности механизм диазотирования белковых веществ шерсти и шелка. Так, Родионов и Шлеер<sup>53</sup> предполагают, что диазотирование тирозина в кератине идет через промежуточное нитрозосоединение:



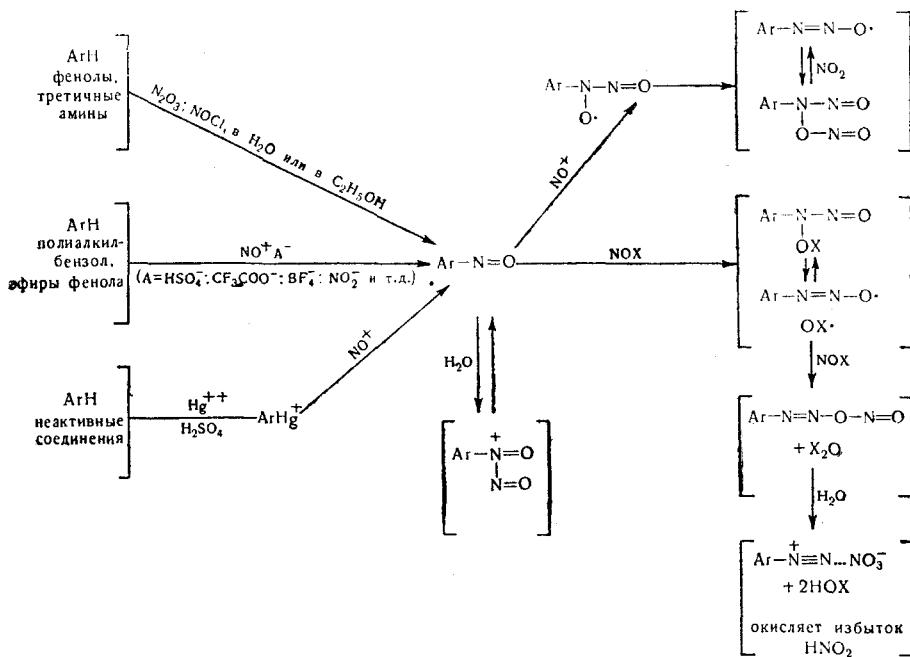


Схема прямого введения диазо-группы в ароматическое ядро

Сравнение спектров поглощения азокрасителей из диазотированного чистого тирозина и тирозина меха показывает полную их идентичность. В пользу предполагаемой трактовки процесса говорит и сходство УФ-спектров поглощения диазошерсти с 1,2-диазонафтол-4-сульфокислотой<sup>25</sup>, т. е. констатация наличия диазо-группы в орто-положении к окси-группе.

### 3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

Механизм реакции диазотирования, чрезвычайно сложен и до настоящего времени не выяснен полностью. Отсутствие единого толкования механизма этого процесса в первую очередь связано с неточностью и подчас противоречивостью кинетических измерений, проводившихся рядом исследователей, начиная с 1899 г. Такое положение, по нашему мнению, создалось вследствие двух основных причин: а) отсутствия достаточно точных методов аналитического контроля процесса диазотирования и анализа диазосоединений; б) игнорирования исследователями влияния отдельных компонентов среды, в которой протекает диазотирование, на скорость реакции.

Отсутствие точных и удобных прямых методов анализа диазосоединений, за исключением азотометрического, отличающегося определенной громоздкостью, привело к использованию самых разнообразных косвенных методов, характеристика которых кратко дана в обзоре Маттки<sup>54</sup>.

Чрезвычайно плодотворным и ценным оказался колориметрический метод анализа диазониевых соединений, способных при сочетании с определенными компонентами давать окрашенные продукты. Этот метод достаточно широко используется как для тонких кинетических определений, так и для технических целей. Неоднократная проверка метода<sup>55</sup> подтвердила его точность и удобство. Более того, колориметрический

ческий метод нашел широкое применение в анализе органических веществ различных классов и разного происхождения.

Еще большие перспективы открываются перед исследователями с применением спектрофотометрических методов исследования в видимой и ультрафиолетовой части спектра<sup>56</sup>. Разбавленные растворы диазосоединений подчиняются закону Ламберта-Беера<sup>57</sup> и с успехом могут быть использованы как для качественного, так и количественного анализов диазониевых соединений, аминов и нитрита<sup>58, 59</sup>. В силу неустойчивости диазорасторов к действию света, техника спектрофотометрических измерений несколько затруднена и может явиться источником ошибок. Во избежание этого рекомендуют для каждой точки замера использовать свежий раствор диазосоединений<sup>60</sup>. Хорошие результаты получаются при применении самопишущих устройств и использовании специальной осциллографической приставки, на экране которой спектр вырисовывается за 1—2 минуты. Различия в концентрации и природе кислот, аминов и диазотирующего агента явились причиной расхождения результатов и их толкований. Первые исследователи кинетики диазотирования работали с разбавленной соляной кислотой (0,002 M) и установили, что реакция подчиняется уравнению второго порядка<sup>61</sup>:

$$v = K [ArNH_2][HNO_2]^+ \quad (1)$$

Эта закономерность вполне объясняла схему диазотирования, по которой реакция протекает между ионом ариламмония и недиссоциированной азотистой кислотой с образованием нестойкого аддукта, стабилизирующегося в форме иона диазония. При применении более высоких концентраций кислот (0,2 M) было установлено, что в серной и азотной кислотах реакция отвечает третьему порядку и ее скорость прямо пропорциональна концентрации свободного амина и квадрату концентрации азотистой кислоты. Это было выражено рядом математических зависимостей<sup>62</sup>.

Некоторые исследователи считали третий порядок реакции в указанных условиях кажущимся, однако тщательная проверка и подтверждение приведенных уравнений заставили пересмотреть взгляды химиков на механизм реакции диазотирования. Было принято, что в реакцию диазотирования вступает основание амина, а не его соль. В таком случае схема диазотирования может быть представлена, в соответствии с ранними работами Бамбергера, как первоначальный процесс нитрозирования первичного амина с последующим превращением арил-N-нитрозамина в соль диазония под действием кислоты:



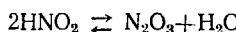
Исследования ИК-спектров растворов ароматических аминов в некоторых кислотах подтвердили наличие в них определенного количества свободного основания<sup>63</sup>. Поэтому возможность диазотирования свободного основания в настоящее время не вызывает сомнения.

По Ингольду<sup>64</sup>, первичный акт взаимодействия состоит во внедрении неподеленной пары электронов атома азота амина в электронный пробел атома азота нитрозирующего агента, которым может быть нитрозокатион  $NO^+$  или его носитель  $NOX$  с последующим протолитическим переходом в арил-N-нитрозамин:



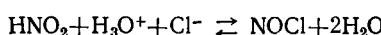
В этих стадиях наиболее медленной ступенью является атака нитрозирующим агентом неподеленной пары электронов атома азота амина, и она, очевидно, и определяет скорость диазотирования, так как все последующие ступени протекают быстро и влияния на общую скорость диазотирования не оказывают.

По вопросу о «кажущемся» третьем порядке реакции диазотирования высказан ряд соображений, среди которых наиболее обоснованной является точка зрения Гаммета<sup>65</sup>, к которой впоследствии присоединились и другие исследователи, предполагающие, что диазотирование в сильно-кислых средах осуществляется за счет трехокиси азота:



Терни, изучавший указанное равновесие спектроскопическим и химическим способами в растворах  $\text{HClO}_4$  менее 46%-ной концентрации, определил константу равновесия при  $20^\circ \text{ Ka} = 0,20 \pm 0,05$ <sup>66</sup>.

В солянокислой среде диазотирующим агентом является  $\text{N}_2\text{O}_3$  и нитрозилхлорид:



Дальнейшее взаимодействие  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{NOCl}$  с амином протекает через образование  $\text{N}$ -нитрозамина и приводит к диазосоединению.

Исследования кинетики и механизма реакции диазотирования, проведенные в последнее время школой Ингольда, привели к определенному прогрессу в этом вопросе. Результатом измерений<sup>67</sup> явилось признание нескольких кинетических уравнений для реакции диазотирования в зависимости от условий. Активные нитрозирующие агенты по Ингольду располагаются следующим образом в порядке уменьшения электрофильной активности:  $\text{NO}^+$ ;  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ;  $\text{NOX}$ ;  $\text{NONO}_3$ ;  $\text{NONO}_2$ ;  $\text{NOOAc}$ ;  $\text{NO} \cdot \text{OH}$ . Каждое из кинетических уравнений связано с использованием определенных нитрозирующих агентов, образование которых возможно в данных условиях.

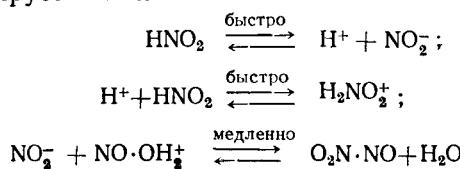
### А. Некатализируемое диазотирование

Измерение кинетики диазотирования анилина в концентрированной (0,05 M) и разбавленной (0,002 M) хлорной кислоте, проведенное Ингольдом с сотрудниками<sup>68</sup>, соответствует реакциям третьего и второго порядка и выражается соответственно следующими кинетическими формулами:

$$v = K_3'' [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2]^2 \quad (2)$$

$$v = K_2'' [\text{HNO}_2]^2 \quad (3)$$

По мнению Ингольда, в обоих случаях нитрозирующим агентом является  $\text{N}_2\text{O}_3$ . В концентрированных растворах образование трехокиси азота не лимитирует ход реакции, поэтому скорость процесса связана со стадией атаки трехокисью азота молекулы первичного амина и зависит от его концентрации. В сильно разбавленной кислоте самой медленной реакцией является образование азотистого ангидрида и она определяет кинетику процесса. Каждая порция образовавшегося  $\text{N}_2\text{O}_3$  немедленно реагирует с амином:



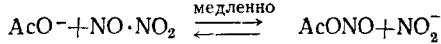
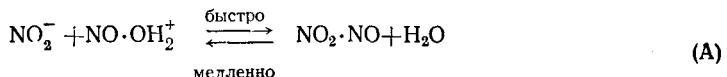
Маловероятно, что образование  $N_2O_3$  является результатом взаимодействия ионов  $NO^+$  и  $NO_2^-$ , так как, во-первых, наличие в слабо-кислом растворе иона  $NO^+$  весьма проблематично, а, во-вторых, взаимодействие нитрозил-катиона и нитрит-иона тоже вызывает сомнение, поскольку один из них является гидратом по отношению к другому<sup>69</sup>. При отсутствии амина в растворе азотистый ангидрид может легко гидролизоваться в азотистую кислоту. Скорость этой реакции была изучена при помощи воды с меченным атомом кислорода  $O^{18}$ <sup>70</sup>. Скорость передачи кислорода согласуется со скоростью диазотирования и особенно с уравнением (3). Это показывает, что передача кислорода и диазотирование имеют одинаковые промежуточные формы, образованные из 2 молекул азотистой кислоты, и процесс идет через разрыв  $N - O$  связи. Наличие в указанных условиях  $N_2O_3$  было показано также при помощи спектров поглощения растворов  $NaNO_2$  в хлорной кислоте<sup>71</sup>.

### Б. Катализируемое диазотирование

*Диазотирование, катализируемое карбоксилатным ионом.* Изучение скорости диазотирования некоторых аминов в хлорной кислоте в присутствии ацетата и фталата  $Na$  (рН 5,0) показало, что в определенной степени они ускоряют реакцию<sup>72</sup>, хотя и не оказывают влияния на ее порядок. Общее кинетическое уравнение для этого случая имеет вид:

$$v = K^{OAc} [HNO_2]^2 [OAc^-] \quad (4)$$

Из этого уравнения видно, что в данном случае [как и для уравнений (2) и (3)] стадией, лимитирующей скорость реакции диазотирования, является образование трехокиси азота. Скорее всего эта стадия и катализируется карбоксилатным ионом. Возможны два пути образования  $N_2O_3$  с участием  $OAc^-$ :



и

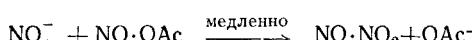
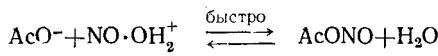


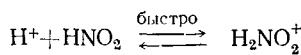
Схема (A) маловероятна<sup>73</sup> и в первой стадии противоречит схеме, приведенной на стр. 129 и кинетическому уравнению (4). Более правильной можно считать схему (B), полностью соответствующую кинетическим уравнениям (3) и (4). Каталитическое действие различных ионов  $OAc^-$  проявляется в разной степени: фталатный ион активнее ускоряет реакцию, чем ацетатный ( $K_2^{OAc}$  в формуле (4) равен для ацетатного иона  $38 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \text{л}^2$ ; для фталатного иона  $160 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \text{л}^2$  соответственно).

*Диазотирование, катализируемое ионом водорода.* Константы скорости диазотирования слабоосновных аминов в кислых растворах при низких концентрациях  $HNO_2$ , замеренные Ингольдом<sup>74</sup>, оказались больше, чем в ранее описанных случаях. Например, скорость реакции 0,002—0,06 моля орто-хлоранилина с 0,0001 молями азотистой кислоты в присутствии 0,005—0,02 моля  $H^+$  оказалась в 12 раз больше скорости реакции второго порядка. Результаты кинетических определений пока-

зывают, что реакция имеет первый порядок по отношению к амину, азотистой кислоте и иону водорода:

$$v = K_3^{H^+} [ArNH_2] [H^+] [HNO_2]. \quad (5)$$

Такое резкое ускорение течения реакции, по мнению авторов, связано с катализитическим действием протона, который присоединяется к молекуле  $HNO_2$  и тем самым активирует нитрозирующую агент:



Эта ступень процесса протекает быстро и не влияет на общую скорость реакции; следовательно, лимитирующей стадией будет атака амина активным нитрозирующим агентом.

Авторы предполагают возможность в определенных условиях дальнейшего гетеролитического переноса заряда и отщепления нитрозил-катиона от протонизированной формы азотистой кислоты:



Медленное течение этого процесса, безусловно, должно влиять на весь кинетический уровень реакции и привести к следующей кинетической форме:

$$v = K_2^{H^+} [H^+] [HNO_2] \quad (6)$$

Однако ни кинетические измерения, ни закономерности порядков реакций не позволяют безоговорочно принять факт наличия нитрозил-катиона в растворе. Количественное изучение поведения азотистой кислоты в 46%-ном растворе хлорной кислоты показало, что превращение протонизированной формы азотистой кислоты в катион  $NO^+$  протекает только на 3%<sup>75, 76</sup>.

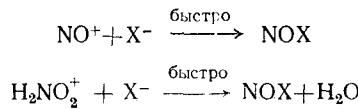
*Диазотирование, катализируемое ионами сильных кислот.* Последние<sup>77</sup> кинетические измерения реакции диазотирования анилина и о-хлоранилина в разбавленной хлорной кислоте в присутствии различных анионов показали, что ионы  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  и  $F^-$  не влияют на скорость реакции. Заметное катализитическое действие ионов  $Cl^-$  и  $Br^-$  характеризуется реакцией первого порядка по отношению к концентрации иона  $H^+$ , азотистой кислоты и иона галоида:

$$v = K_4^{\text{гал}} [ArNH_2] [H^+] [HNO_2] [\text{гал}^-] \quad (7)$$

Для иона иода возможна иная кинетическая форма:

$$v = K_3^{\text{гал}} [H^+] [HNO_2] [\text{гал}^-] \quad (8)$$

Объяснение указанных закономерностей авторы находят в уже известных фактах образования нитрозилгалоидов — весьма активных диазотирующих и нитрозирующих агентов. Образование этих веществ возможно при взаимодействии нитрозил-катиона или протонизированной азотистой кислоты с ионом галоида:



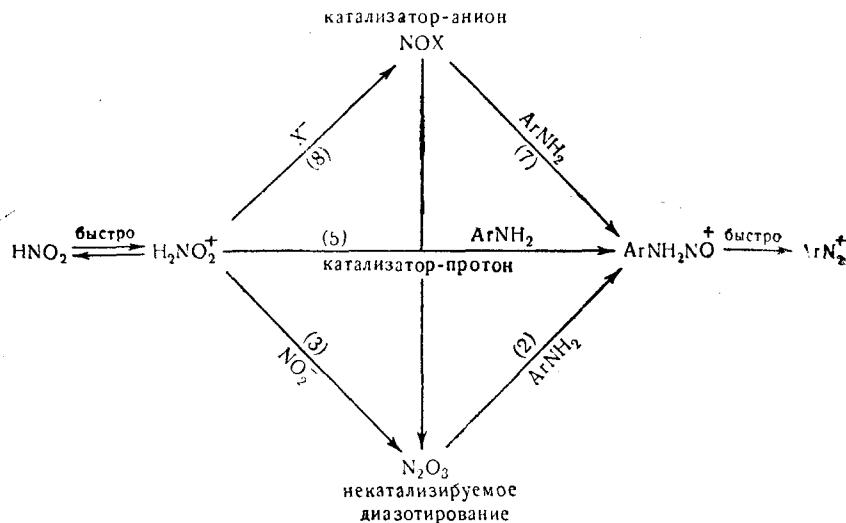
Шмидт и Фуад<sup>78</sup> объясняют высокую скорость диазотирования в присутствии бромистоводородной кислоты большей поляризацией молекулы  $\text{NOBr}$  по сравнению с молекулой нитрозилхлорида.

Шмидт и Эслер считают реакцию диазотирования в присутствии иона хлора аналогичной процессу кислотно-основного катализа, где роль протона играет нитрозил-катион ( $\text{NO}^+$ ), а аниона —  $\text{Cl}^-$ <sup>79</sup>.

В случае катализитического действия  $\text{J}^-$ , последний труднее реагирует с протонизированной формой азотистой кислоты, и эта стадия процесса оказывается лимитирующей и выражается кинетическим уравнением (8):



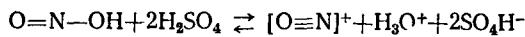
Ингольд предложил следующую общую схему диазотирования аминов в водных растворах кислот<sup>73</sup>:



Нетрудно заметить, что в этой схеме использованы не все возможные диазотирующие агенты. Например, отсутствуют  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;  $\text{NO} \cdot \text{OAc}$ ;  $\text{HNO}_2$ . Малая эффективность азотистой кислоты в процессе диазотирования закономерно исключает недиссоциированную форму  $\text{HNO}_2$  в такой схеме. Обязательным промежуточным продуктом диазотирования и нитрозирования является протонизированная форма азотистой кислоты, которая в последующие стадии способна превращаться в различные иные формы диазотирующего агента.

## В. Диазотирование в высококонцентрированных кислотах

Процесс диазотирования аминов в концентрированных кислотах отличается большой скоростью и активностью диазотирующего агента. Нитрозил-катион<sup>80</sup>, образующийся при взаимодействии  $\text{HNO}_2$  с концентрированной серной кислотой:

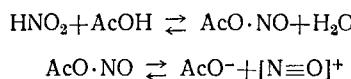


является вследствие его большой электрофильности и координационной

ненасыщенности более активным диазотирующим агентом, чем  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{NOX}$ . Наличие активных нитрозил-катионов в концентрированной серной кислоте подтверждено и характером УФ-спектров поглощения этих растворов<sup>81, 82</sup>.

Изучение кинетических закономерностей диазотирования аминов в хлорной кислоте<sup>83, 84</sup>, равно как и УФ-спектров поглощения растворов нитрита в концентрированной  $\text{HClO}_4$ <sup>85</sup>, позволяет утверждать, что основным диазотирующим агентом в данных случаях является  $\text{NO}^+$ , образующийся при ионизации нитрозилперхлората.

Образование солей нитрозила возможно даже со слабыми кислотами, такими как ледяная уксусная кислота, поэтому возможно образование нитрозиллов за счет взаимодействия нуклеофильного нитрит-иона с реакционноспособным карбонильным центром уксусной кислоты или уксусного ангидрида<sup>86</sup>:



Отмечается высокая нитрозирующая и диазотирующая активность нитрозиллов. Козлов и Белов, используя эту активность, показали возможность гладкого диазотирования аминов в концентрированных карбоновых кислотах<sup>87, 88</sup>. Авторы установили, что наибольший эффект диазотирования связан с высоким значением констант электролитической диссоциации этих кислот. Слабые кислоты (например, пропионовая) сильно осложняют реакцию диазотирования образованием диазоаминосоединений.

Шмидт установил, что скорость диазотирования анилина и изомерных хлоранилинов возрастает в порядке: анилин < *p*-хлоранилин < *m*-хлоранилин < *o*-хлоранилин. Константа скорости диазотирования тем больше, чем меньше константа основности амина<sup>89</sup>.

Введение электрофильных заместителей в молекулу амина понижает его основность и тем самым затрудняет внедрение неподеленной пары электронов атомов азота амина в электронный пробел атома азота диазотирующего агента; введение нуклеофильного заместителя оказывает противоположное действие. Вторая стадия — стабилизация промежуточного продукта в форме диазо-катиона протекает тем лучше, чем подвижнее атомы водорода, связанные с азотом, и эта подвижность, в свою очередь, связана с электроотрицательностью ядра и зависит от характера заместителя.

Поскольку наиболее медленной стадией диазотирования является первая ступень (образование аминнитрита), очевидно, заместители в амине будут влиять лишь в одном направлении: увеличивая основность амина, они увеличивают их реакционную способность; уменьшая основность — уменьшают скорость реакции. Эти закономерности были подтверждены позднее определением скоростей диазотирования замещенных анилинов электрометрическим способом<sup>90</sup>.

Установлено<sup>91</sup>, что скорость диазотирования анилина в соляной кислоте зависит от ионной концентрации растворов. Увеличение концентрации ионов от 4 до 8 молей за счет  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при постоянной концентрации  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{ArNH}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  увеличивает скорость реакции вдвое. Эти наблюдения и кинетические измерения позволили в общей формуле скорости диазотирования анилина в азотной и хлорной кислотах ввести поправки на молекулярную и ионную активность компонентов реакции<sup>92</sup>:

$$v = \frac{k_1 [\text{ArNH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{k_2 [\text{H}^+] + [\text{ArNH}_3^+] + X [\text{ArNH}_3^+] [\text{HNO}_2] m^2 \frac{v^2}{a\text{H}_2\text{O}}}$$

где  $m$  и  $v$  — полярность и коэффициент активности азотной или хлорной кислоты;  $a\text{H}_2\text{O}$  — коэффициент активности воды.

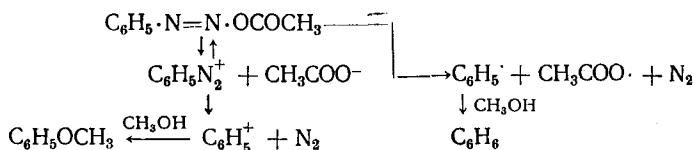
#### 4. ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

#### А. Действие восстановителей

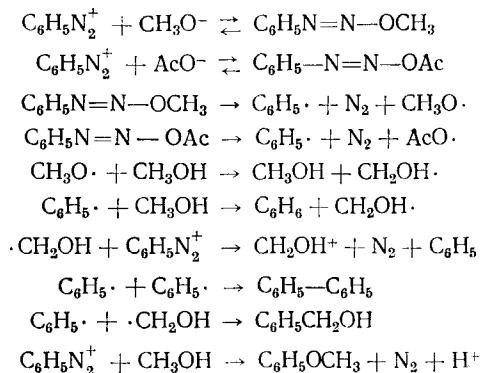
Диазосоединения двояко относятся к восстановителям — более слабые восстановители отщепляют диазо-группу и превращают диазосоединения в углеводороды; более сильные восстановливают диазосоединения в соответствующие арилгидразины.

Весьма удобными мягкими восстановителями являются спирты. Возможность превращения диазосоединений под действием спиртов в том или ином направлении зависит от ряда условий: природы заместителей диазосоединения, природы спирта, добавок и pH среды. Незамещенный фенилдиазоний и его гомологи превращаются главным образом в простые эфиры фенола. Наличие в молекуле диазосоединений отрицательных заместителей увеличивает выход углеводорода.

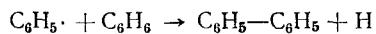
Особое значение имеет pH среды. В подкисленном метаноле соль диазония разлагается с преимущественным образованием (до 93%) простого эфира фенола<sup>78</sup>, а в присутствии ацетатного буфера основным продуктом является бензол (60%). В последнем случае реакция сопровождается образованием ряда побочных продуктов: анизола, азо-бензола, дифенила. Наблюдаемые явления позволили предположить, что реакция в кислой среде идет по ионному механизму, а в ацетатном буфере — по радикальному:



Разложение по радикальному механизму можно представить более подробно<sup>92</sup>:



Тот факт, что добавки бензола в реакционную массу не увеличивают выхода дифенила, позволили авторам исключить возможность его образования по схеме:

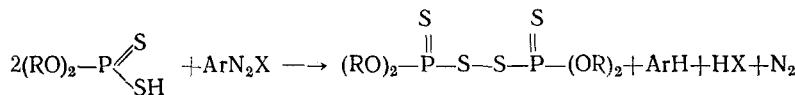


Дальнейшие исследования<sup>94</sup> этой реакции показали ее зависимость от присутствия кислорода. В вакууме одновременно идут два процессы — радикальный и ионный, причем последний медленнее первого; скорость реакции мало зависит от общей концентрации иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , но значительно увеличивается при добавке медного купороса. Исследования разложения в растворах, насыщенных воздухом<sup>95</sup>, показывают, что в этих условиях начальная скорость реакции значительно снижается, а общая скорость отвечает не уравнению реакции первого порядка, а следующему уравнению:

$$\frac{d[\text{ArN}_2^+]}{dt} = k_1[\text{ArN}_2^+] + k_{1/2}[\text{ArN}_2^+]^{1/2}$$

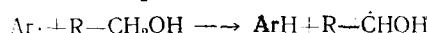
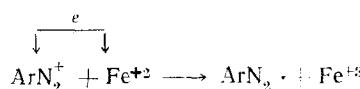
Объяснение этого явления предположительным образованием перекисных радикалов при реакциях  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ ;  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot$  с  $\text{O}_2$  позднее было сформулировано в виде трех путей разложения диазониевых солей в метаноле<sup>96</sup>: 1) ионный, приводящий к простым эфирам; 2) цепной, радикальный, приводящий к восстановлению, но подавляемый кислородом; 3) нецепной, радикальный, состоящий в переносе гидридного иона:  $\text{Ar}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ArH} + \text{CH}_2\text{OH}^+$ .

Мельников установил, что при взаимодействии солей тиофосфорной кислоты с солями арилдиазониев в сильнокислой среде вместо образования смешанных эфиров тиофосфорной кислоты происходит замена диазо-группы на водород и выделение дисульфида<sup>97</sup>:

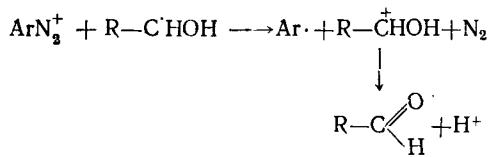


Замещение диазо-группы на водород гладко осуществляется также при действии боргидрида натрия<sup>98</sup>, диоксана, тетрагидрофурана, 1,3-диоксолана и третичных алифатических аминов в водной среде в присутствии ацетата натрия<sup>99</sup>.

Фокин показал, что при использовании в качестве восстановителей таких веществ, как спирты, диоксан, глюкоза, муравьиная кислота и формальдегид, реакция протекает по цепному механизму; это подтверждается значительным ускорением процесса в присутствии  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <sup>100</sup>. Он разделяет две стадии цепного процесса: зарождение цепи и развитие цепи. Первая стадия в решающей степени зависит от добавки инициатора (окислителя или восстановителя) и заключается в передаче электронов иону арилдиазония с превращением последнего в свободный радикал:



Образовавшиеся свободные радикалы обеспечивают развитие цепи:



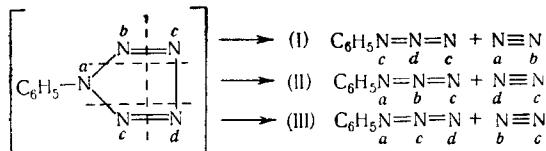
Совершенно по-иному протекает реакция диазосоединений с сильными восстановителями; в этом случае диазо-группа превращается либо в арилгидразин, либо в арилазид.

Изучение кинетики реакции восстановления солей диазония солями сернистой кислоты в арилгидразины показало, что скорость реакции подчиняется уравнению второго порядка, скорость реакции значительно увеличивается с повышением ионной силы реакционной системы, например при добавке поваренной соли<sup>101</sup>. На этом основании предлагается следующая схема ионного механизма реакции:

- 1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_3^-)\text{N}^-\cdot\text{SO}_3^-$
- 2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_3^-)\text{N}^-\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_3^-)\text{NHSO}_3^- + \text{OH}^-$
- 3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_3^-)\text{NHSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NHSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$
- 4)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{NHSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}^-$

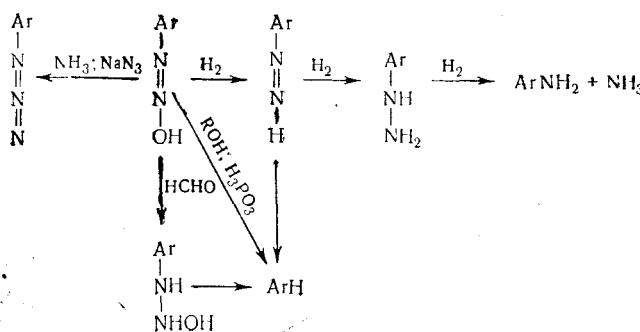
Льюис и Сур, изучавшие кинетику образования диазосульфоната, установили, что в данном случае образуется син-диазосульфонат, который, однако, может переходить в анти-форму; оба изомера далее восстанавливаются в гидразинное производное, но с различной скоростью<sup>102</sup>.

Показана возможность восстановления диазосоединений в арилгидразины также электрохимическим путем<sup>103</sup>. Изучение реакции взаимодействия диазосоединений с аммиаком показало, что промежуточным продуктом образования арилазидов является непрочный и легко разлагающийся пентазен, который может расщепляться по трем направлениям



В действительности, арилазид (I) не образуется вовсе, а изомеры (II) и (III) получаются в соотношении 85 : 15; нуклеофильные заместители в диазосоединении понижают, а электронофильные — повышают выход изомера (III)<sup>104</sup>. Арилазиды отличаются высокой светочувствительностью, поэтому они рекомендуются в качестве основных компонентов светочувствительных слоев для офсетной печати<sup>105</sup>.

Общую схему восстановительных превращений диазосоединений можно представить в следующем виде:



### Б. Замена диазо-группы на другие заместители

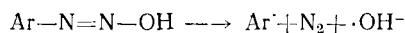
Важная в препаративном отношении реакция замены диазо-группы на гидроксил, приводящая к образованию различных фенолов, осуществляется лучше всего кипячением разбавленных сернокислых водных растворов диазониев.

Филлипс предложил для получения синтетического гваяколя метод диазотирования *o*-анизидина при повышенной температуре с одновременным разложением соли диазония и отгонкой образующегося продукта перегретым паром<sup>106</sup>.

Исследование скорости и характера разложения разбавленных растворов солей диазония в 0,005—0,05 M растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показало, что главным продуктом реакции являются фенолы; скорость процесса подчиняется уравнению первого порядка и не зависит от концентрации кислоты, характера аниона соли и присутствия CuSO<sub>4</sub><sup>107</sup>. Изучение этой реакции на диазотированных изомерных нафтиламинах показало, что наряду с нафтолами образуются продукты азосочетания, количество которых увеличивается с понижением концентрации кислоты и температуры.

Учитывая все возможные в процессе реакции превращения и подчинение ее скорости уравнению первого порядка, для нее предложен гетеролитический механизм с участием диазо-катиона<sup>108</sup>.

Иная картина наблюдается при разложении концентрированных (15—17%) растворов сульфатов диазониев. В этом случае вместе с фенолом образуется ряд побочных продуктов: *p*-оксидафенил, дифениловый эфир, *p*-оксиазобензол, дифенилсульфат. Процесс часто осложняется осмолнением, что подтверждает точку зрения о гомолитическом разложении диазосоединения на свободные радикалы, которые реагируют в различных комбинациях с образованием побочных продуктов:



При термическом разложении нафталин-1,2- и нафталин-2,1 диазокисей образуется вещество состава C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, отвечающее строению 2-инденилиден-нафто-1,2-диоксола-1,3<sup>109</sup>.

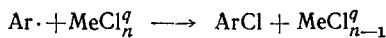
Термическое разложение *p*-диазоокисей (например, 3,5-дигромфенил-1,4-диазооксида) при 70° и выше приводит к выделению азота и брома и образованию замещенных полифенилоксидов с молекулярным весом 1600—3600<sup>110</sup>.

При измерении магнитной восприимчивости 10%-ного раствора солянокислого диазодиметиламиноベンзола было констатировано образование под действием ультрафиолетовой радиации свободных радикалов<sup>111</sup>.

Кипячение диазосоединений в уксусной кислоте или лучше в уксусном ангидриде приводит к образованию уксуснокислых эфиров соответствующих фенолов.

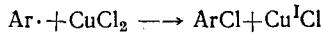
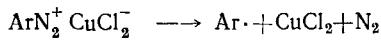
Богатская показала возможность получения ряда ацетилированных продуктов (например, аспирина) путем диазотирования аминов в уксусной кислоте с последующим разложением диазосоединений<sup>112</sup>. Козлов и Белов установили возможность гладкой замены диазо-группы в уксуснокислых солях изомерных диазоантрахинонов на ацетоксигруппу<sup>113</sup>.

Основательному пересмотру были подвергнуты точки зрения на механизм реакции замещения диазо-группы на хлор. Сравнительно недавнее исследование механизма реакции Зандмейера<sup>114</sup> позволяет утверждать, что реакция является свободно-радикальной. Ион металла (меди) играет роль прерывателя цепной реакции распада:



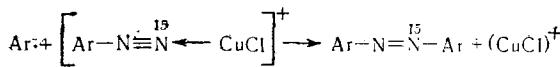
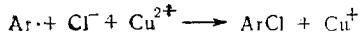
Очевидно, этот процесс включает взаимодействие радикалов с комплексными ионами металлов либо с образованием мостиковой связи, либо с переносом электрона<sup>115</sup>.

Кочи<sup>114</sup>, отвергая циклическость процесса разложения диазосоединений по Зандмейеру, считает, что реакция протекает в две стадии:



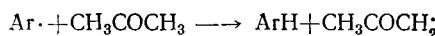
Образование свободных радикалов в этих условиях подтверждается: образованием *p*-нитроиодбензола из *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl в присутствии иода и образования *p*-нитрофенола (до 46%) при обработке *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>HSO<sub>4</sub> хлористой медью в присутствии кислорода и ограниченного количества иона Cl<sup>-</sup> в водном ацетоне. В водных средах превращения арил-радикала могут идти по трем направлениям: а) димеризация в биарил; б) взаимодействие с диазониевым ионом и Cu<sup>1</sup>-солью с образованием азо-соединений; в) взаимодействие с CuCl<sub>2</sub> и образование основного продукта — галоидозамещенного.

Клузиус и Эндтингер, получив хлористый *p*-толилдиазоний с меченным атомом азота N<sup>15</sup>, [Ar—N≡N<sup>15</sup>]<sup>+</sup> превратили его в основной (ArX) и побочный (Ar—N=N—Ar) продукты по Зандмейеру<sup>116</sup>. Полученный азо-продукт содержал такое же количество изотопа азота, что и исходное диазо-соединение. Этот факт, по мнению авторов, лишний раз подтверждает радикальный механизм реакции Зандмейера:

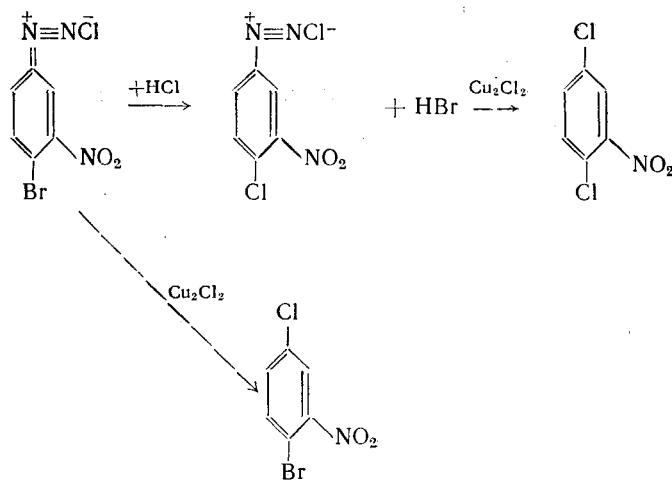


Значительное влияние на течение побочных процессов оказывает растворитель: вода снижает выход основного продукта и направляет реакцию в сторону образования незамещенного углеводорода. Водно-

ацетоновый раствор в меньшей степени снижает выход галоидопроизводного за счет образования более стойкого ацетонилового радикала:

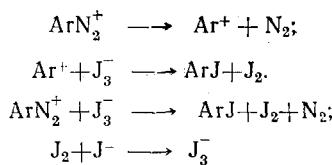


Этот радикал легко димеризуется или реагирует с  $\text{CuCl}_2$  с образованием хлорацетона и восстановлением  $\text{Cu}^{II}$  в  $\text{Cu}^{I}$ <sup>117</sup>. Помимо основного направления свободно-радикального разложения диазониевых солей по Зандмейеру подчас проходят и вторичные реакции. Ламм<sup>118</sup> дает описание реакции обмена галоида при разложении диазо-соединения в присутствии избытка соляной кислоты и хлористой меди:



Изучение разложения солей диазония в кислых растворах бромистых и иодистых солей показало, что в этих растворах одновременно протекают две реакции — первого и второго порядка.

Действием раствора  $\text{KJ}$  на  $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$  в сернокислом растворе при  $5^\circ$  Кэри выделил дигидрат триiodида  $\text{o-толилдиазония}$  (выход 15—20%, т. разл.  $54^\circ$ ), который при  $40^\circ$  разлагается в иодтолуол,  $\text{N}_2$  и  $\text{J}_2$ <sup>119</sup>. Авторы объясняют легкость образования  $\text{ArJ}$  окислением  $\text{J}^-$  до  $\text{J}_2$  определенной частью ионов диазония и образованием сильно поляризованного комплексного аниона  $\text{J}_3^-$ , способного замещать азот в  $\text{ArN}_2^+$ . Эти реакции можно представить по моно- и бимолекулярному механизму:



Замещение диазо-группы фтором осуществляется разложением при высокой температуре борфторидов диазония в растворе или в твердом состоянии<sup>120</sup>.

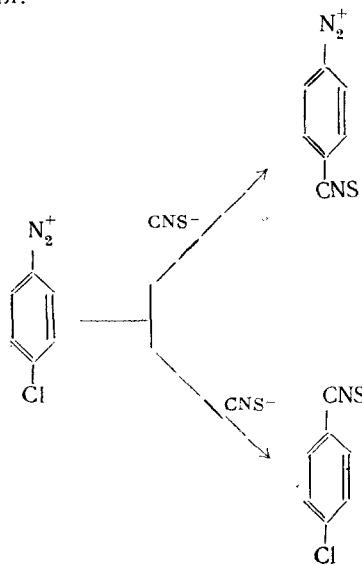
Брантон и Сушицкий<sup>121</sup> показали, что при разложении смеси борфторидов диазония (вместо индивидуальных веществ) реакция идет более однозначно и выход фторпроизводных не снижается. Замещение диазо-группы на фтор иногда сопровождается вторичными реакциями. При термическом разложении сухих борфторидов диазониев, выделен-

ных из солянокислых растворов, наряду с фторзамещенными арилами образуются хлорзамещенные продукты<sup>122</sup>.

При обработке хлоридов и ацетатов диазосоединений щелочными селенидами и полиселенидами гладко образуются диарилселениды и диарилдиселениды<sup>123</sup>.

При взаимодействии  $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{X}$  и  $\text{CH}_3\text{SeC}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$ , галоиды) с 2,4-динитробензолдиазонийхлоридом выделяется  $\text{N}_2$ , деметилируется  $\text{CH}_3\text{S-}$  и  $(\text{CH}_3\text{Se-})$  группы и образуются сульфиды или селениды с общей формулой  $x\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ , где  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}^{124}$ . Процесс, по-видимому, идет через образование промежуточного нестойкого иона диарилметилсульфония или диарилметилселенония.

Льюис и Сур<sup>125</sup>, изучавшие скорость реакции взаимодействия тиоцианата, меченного углеродом  $\text{C}^{14}$ , с ионом фенилдиазония, замещенным в орто- и пара-положении галоидом, установили, что в данном случае идут две параллельные реакции: замещение галоида на тиоцианат и распад иона диазония:

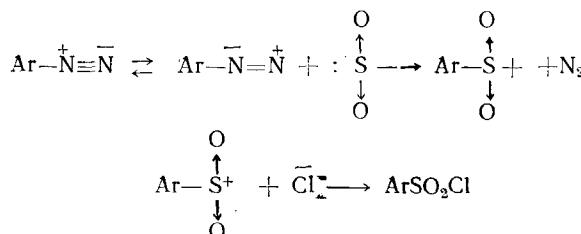


Вычисленные константы являются суммарными и их величина зависит от диэлектрической постоянной среды и от реакционной способности галоида:  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ .

Ароматические селенцианаты могут быть синтезированы взаимодействием солей диазония с селенцианатом калия<sup>126</sup>. Полученные таким образом 1-нитро-8-селенцианат нафтилина, 1-нитро-5,1-нитро-2- и 1-нитро-4-селенцианаты нафтилина<sup>127</sup> были окислены в соответствующие нитроселениновые кислоты, отличающиеся определенной светочувствительностью<sup>128</sup>. Несмеянов с сотрудниками получил (с выходами 35—40%) диарилселениды при разложении борфторидов арилдиазониев в ацетоне в присутствии  $\text{Zn}$ -пыли и  $\text{SeCl}_4$ <sup>129</sup>.

Своеобразно протекает реакция взаимодействия диазосоединений с сернистым ангидридом; в зависимости от условий можно получить различные продукты. Меервейн и другие получали арилсульфохлориды с хорошими выходами при разложении концентрированных растворов хлоридов диазония в насыщенном (30%-ном) растворе сернистого ангидрида в ледяной уксусной кислоте с дигидратом хлорной меди. Последняя в реакции частично восстанавливается сернистой кислотой до хлористой меди<sup>130</sup>. Образование сульфохлоридов возможно для

диазосоединений с электроотрицательными группами и без катализатора. В этом случае реакция идет по ионному механизму:



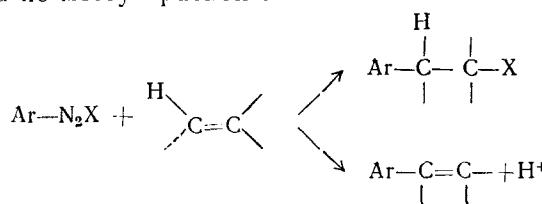
Каталитическое действие меди объясняется в соответствии с известными представлениями Уотерса о функции ионов одновалентной меди как донора электронов и распада диазосоединения с образованием свободных радикалов.

Введение в ароматическое ядро циан-группы вместо диазо-группы осуществляют аналогично реакции Зандмейера в присутствии цианида меди. Обычно реакцию проводят в растворе цианида натрия, поэтому с компонентами реакции происходят первоначально некоторые превращения: диазосоединение образует с ионами  $\text{CN}^-$  соответствующие синдиазоцианиды, которые способны с избытком синильной кислоты давать комплексы  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{CN} \cdot \text{HCN}$ <sup>131</sup>. Обработка диазосолей избытком нитрита в присутствии солей одновалентной и двухвалентной меди приводит к гладкой замене диазо-группы на нитро-группу уже на холода.

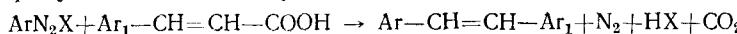
Удобно вносить кислый диазо-раствор в смесь, содержащую избыток нитрита, соды и пеногасителя<sup>132</sup>. Этим способом были получены *o*- и *p*-динитробензолы (выход 90%), 1,4-динитрофталинов (выход 92—96%), 5,6,8-тринитротетралинов (выход 49%). Механизм и кинетика этого замещения изучены мало, хотя в литературе имеются указания, что эта реакция подчиняется уравнению второго порядка и по характеру своему является реакцией нуклеофильного замещения<sup>133</sup>.

### В. Замена диазо-группы на углеродсодержащие группы

К этому типу замещения относятся многочисленные реакции, связанные с отщеплением азота и появлением новой C—C-связи. Важнейшей реакцией этого типа является открытая Meerweinом реакция взаимодействия диазосоединений с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями. При реакции выделяется азот и в зависимости от характера непредельного соединения проходит либо замещение водорода на арильный остаток, либо присоединение галоида и ароматического радикала по месту кратной связи:



Своебразно протекает эта реакция с коричной и некоторыми другими непредельными кислотами: в этом случае наряду с азотом и галогеноводородом происходит отщепление  $\text{CO}_2$  за счет декарбоксилирования и образуются соответствующие производные стилюбена:



Реакция Меервейна успешно протекает в водно-ацетоновом растворе в присутствии ацетата натрия и катализитическом действии двуххлористой меди. Выходы конечных продуктов колеблются в широких пределах в зависимости от природы непредельных соединений, характера заместителя в ядре диазосоединения и аниона диазониевой соли. Наличие в пара-положении электроотрицательных групп у хлоридов и бромидов диазония обеспечивает получение чистого продукта с хорошим выходом. В последнее время значительно расширился круг ненасыщенных веществ, вовлекаемых в реакцию Меервейна.

Домбровский и Бондарчук<sup>134</sup> при взаимодействии несимметричного дифенилэтилена с  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  в условиях реакции Меервейна получили с хорошим выходом трифенилэтилен. На примере дивинила и его гомологов было отмечено, что во всех случаях хлорарилирование непредельной системы идет в положение 1,4<sup>135</sup>.

$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные альдегиды (акролеин, арилакролеин)<sup>136</sup> и кетоны (метилвинилкетон)<sup>137</sup> конденсируются с диазохлоридами в водно-ацетоновом растворе в присутствии  $\text{HCl}$  и  $\text{CuCl}_2$  с образованием соответственно производных 2-хлор-3-фенилпропионового альдегида и 4-фенил-3-хлорбутанона-2.

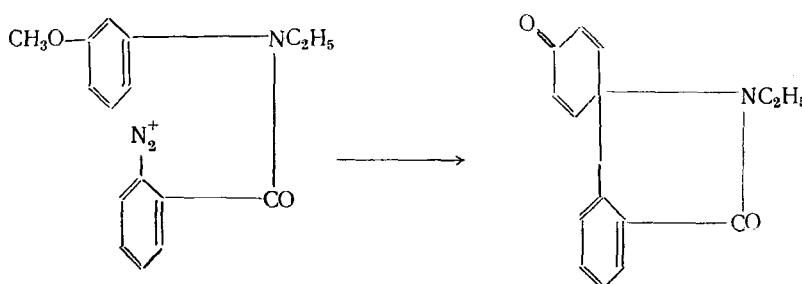
Ненасыщенные кислоты являются, пожалуй, наиболее активными компонентами реакции Меервейна, причем в зависимости от условий они могут подвергаться арилированию с одновременным декарбоксилированием и без него, а также галоидоарилированию. Чаще всего наблюдается арилирование вместе с декарбоксилированием: сорбиновая кислота<sup>138</sup> реагирует с диазохлоридом, образуя 1-арил-4-метилбутадиены. Из  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  и 4-сульфокоричной кислоты в водной среде была получена 4-нитrostильбен-4'-сульфоновая кислота. Повышенная температура, катализатор ( $\text{CuCl}_2$ ) и наличие в орто- и пара-положении к диазо-группе хлора увеличивают выход основного продукта реакции<sup>139</sup>.

Реакция арилирования посредством диазосоединений распространена и на ряд других соединений. Действием солей диазония на  $p$ -бензохинон<sup>140</sup> и толухинон<sup>141</sup> в водных растворах в присутствии ацетата натрия были полученыmonoарилхиноны. При дальнейшем взаимодействии monoарилхинона с диазосоединением образуются диарилхиноны в виде смеси изомеров<sup>142</sup>.

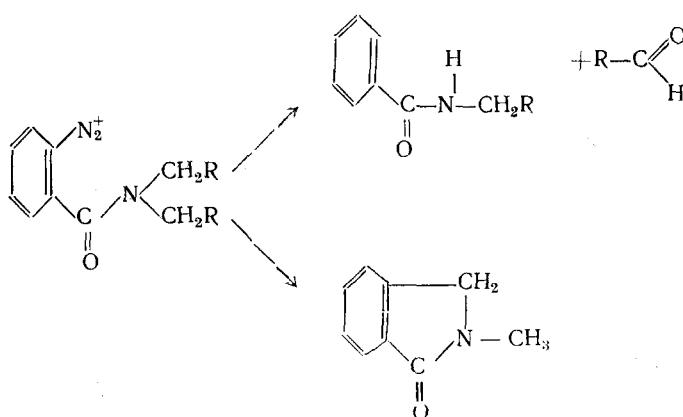
Найдено<sup>143</sup>, что антрацен, 9-фенилантрацен и 9-антронкарбоновая кислота при действии хлоридов диазония арилируются соответственно в 9-моно- и 9,10-диарилантрацены.

Пучкову впервые удалось заместить диазо-группу фенильным остатком в антрахинон-1-диазоацетате<sup>144</sup> и в его производных, содержащих в другом бензольном кольце в качестве заместителей хлор и бензоиламино-группу<sup>145</sup>. Реакция успешно протекает с хорошими выходами (55—70%) в эмульсионной смеси бензола с раствором соды. Такое течение реакции возможно лишь в щелочной среде (рН 8—9); разложение твердого уксуснокислого 1-диазоантрахинона в бензole, по опыту Козлова и Белова<sup>113</sup>, приводит к образованию  $\alpha$ -ацетоксигидроантрахинона. Описано арилирование посредством диазосоединений N-окисей пиридина<sup>146</sup>.

Установлено, что ряд солей диазония при термическом разложении не подвергаются внутренней циклизации по Пшорру; например, сульфат диазония из 2-амино- $N$ -этил-4'-метоксибензанилида не дает 10-этил-3-метоксифенантридона<sup>147</sup>, вместо этого образует спиродиенон<sup>148</sup>.



По-видимому, циклизация при разложении сульфатов диазония является побочной, а образование соответствующих N-замещенных бензамидов — основной реакцией, например:



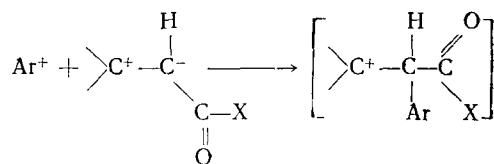
Побочный продукт<sup>149</sup>

При помощи внутренней циклизации через диазониевые соли можно получать гетероциклические соединения, например, производные пиридина<sup>150</sup> и изохинолина<sup>151</sup>.

Реакция арилирования как  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных, так и других соединений обычно сопровождается образованием ряда побочных продуктов: галоидарилов, ароматических углеводородов, ди- и полиарилов, смол. Можно подобрать такие условия, при которых побочная реакция окажется главной. Возможность получения симметричных ди- и полиарилов из диазосолей чрезвычайно важна и ею пользуются для синтеза полифениловых углеводородов<sup>152</sup>. Образование симметричных полиарилов из диазосоединений, с возникновением по месту диазониевой группы C—C-связи, происходит при разложении диазониевых солей в растворителе (спирт, уксусная кислота) в присутствии порошка меди.

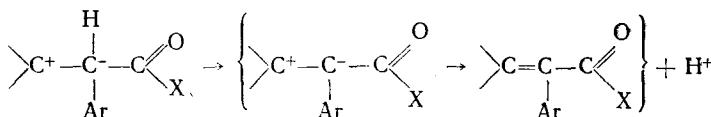
Механизм реакции Меервейна и арилирования ароматических соединений посредством диазосоединений подвергался серьезной дискуссии. Обсуждение велось, в основном, вокруг двух пунктов: а) характер разложения C—N-связи (гомолитический или гетеролитический) и б) роль двухвалентной меди и специфичность растворителя (ацетона). Меервейн предложил ионный механизм реакции, по которому соль арилдиазония, находящаяся в ионной форме, распадается на азот и арилкation.

Арилкатион присоединяется к полярной двойной связи, несущей частичный отрицательный заряд за счет сопряженной кратной связи с карбонильной группой:

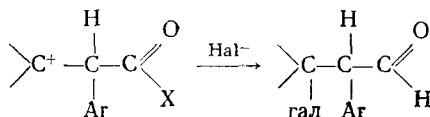


Этот кation может стабилизироваться различными путями<sup>153</sup>:

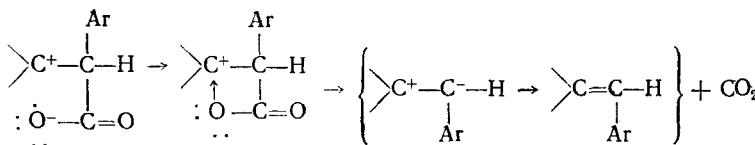
1) с отщеплением протона и последующим воссозданием двойной связи:



2) путем присоединения  $\text{Hal}^-$ :



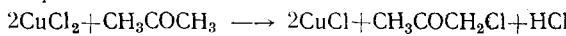
3) путем внутримолекулярного насыщения (в случае  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кислот) с образованием неустойчивых  $\beta$ -лактонов с карбоксилатным ионом. Эти вещества распадаются с отщеплением  $\text{CO}_2$  и образованием непредельного углеводорода:



Меервейн подтверждает ионный механизм наблюдениями, из которых следует, что реакции благоприятствуют наличие в ядре диазосоединений заместителей с большим электроотрицательным эффектом и хорошо поляризуемый анион. Положительное влияние поляризующего действия карбонильных соединений, полярных растворителей (воды, пиридина, ацетона) и добавления солей ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) также подтверждает ионный механизм.

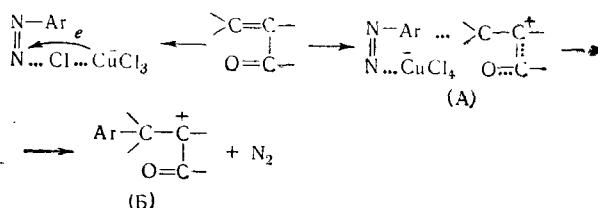
С другой стороны, такая трактовка механизма реакции не объясняет ряда ее особенностей: присоединения арильного радикала к  $\beta$ -углеродному атому  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот, катализитического действия иона  $\text{Cu}^{2+}$ , образования побочных продуктов.

Кочи<sup>154</sup>, изучавший роль меди в реакции Меервейна, установил, что фактическим катализатором здесь является образующийся при восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  ацетоном ион  $\text{Cu}^+$ :



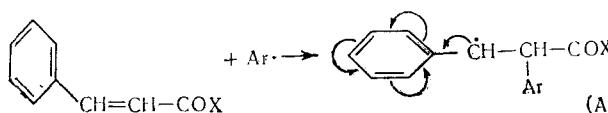
По мнению исследователя<sup>155</sup>, это обстоятельство показывает общность механизмов реакции Зандмейера и Меервейна. В присутствии олефина ароматические радикалы, образующиеся при разложении

$\text{ArN}_2\text{X}$  под действием  $\text{CuCl}$ , присоединяются к двойной связи, затем следует присоединение атома хлора к вновь образующемуся радикалу или окисление последнего до иона карбония, что подтверждается образованием смеси  $\alpha$ -хлор- $p'$ -нитродибензила и  $p$ -нитrostильбена при реакции  $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{X} + \text{HSO}_4$  в водно-ацетоновом растворе, содержащем стирол и  $\text{CuCl}$  (т. е. при ограниченном содержании  $\text{Cl}^-$ ), образуется 21%  $p$ -нитrostильбена, а при избытке  $\text{Cl}^-$  только 9%. Кочи делает вывод, что прямой перенос галоида происходит с участием иона металла, содержащего высший хлор-комплекс, чем у иона, участвующего в реакции с переносом электрона<sup>156</sup>. Примерно такого же мнения придерживаются и другие исследователи<sup>157</sup>, которые к тому же допускают (при проведении реакции на воздухе) возможность образования перекисных радикалов. Имеются и другие представления о роли двухвалентной меди. Считают, что при помощи  $\text{CuCl}_2$  осуществляется перенос электронов с более богатых электронами активирующих групп непредельного соединения на азот диазониевого соединения с образованием катион-радикала (A). Диазониевый радикал, который после отщепления азота переходит в арильный радикал, соединяется с (A), после чего образовавшийся катион (B) теряет протон или присоединяет  $\text{Cl}^-$ <sup>158</sup>:

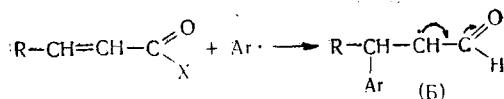


Эта трактовка механизма реакции арилирования ненасыщенных соединений не объясняет особенностей процесса в водной или в пиридиновой среде, где трудно допустить возможности восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ . В этой связи, пожалуй, наиболее правдоподобно предположение Домбровского и Терентьева об образовании в данном случае медного комплекса, наличие которого подтверждено ими проведенными полярографическими и спектрофотометрическими исследованиями взаимодействия арилдиазониев с  $\text{CuCl}_2$ <sup>159, 160</sup>.

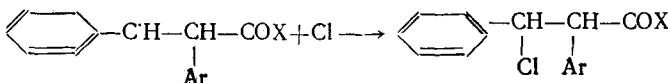
Домбровский дает расширенное толкование процесса<sup>161</sup>, сводящееся в основном к следующему: 1) соль диазония из ионной формы переходит в молекулярную, построенную ковалентно, чему способствуют условия реакции (рН-среды, органический сорасторовитель и т. п.); 2)  $\text{CuCl}_2$  интенсивно катализирует распад молекулярной формы диазосоединения на свободные радикалы, возможно, через образование медных комплексов; 3) реакционноспособный арильный радикал сразу же вступает во взаимодействие с кратной связью ненасыщенной молекулы, причем место присоединения определяется характером вещества. В случае жирноароматических ненасыщенных соединений арильный радикал присоединяется к  $\alpha$ -углероду, образуя устойчивый радикал (A) с минимальным запасом энергии:



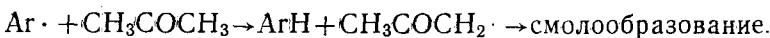
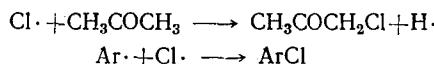
Алифатические  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения направляют арил-радикал к  $\beta$ -углеродному атому с образованием радикала (Б):



Далее радикалы (А) и (Б) присоединяют атом галоида, например:

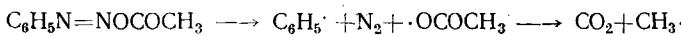


С точки зрения радикального механизма нетрудно себе представить образование побочных продуктов за счет комбинации свободных радикалов, переходящих в реакционную систему:



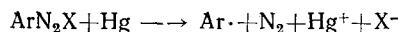
В последнее время было установлено своеобразное поведение в реакции арилирования борфторидов арилдиазония. Например, при разложении их в эфирах  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот арил направляется к  $\alpha$ -углеродному атому<sup>162, 163</sup>. Этот факт позволяет принять для разложения борфторидов арилдиазония гетеролитический механизм.

Реакции арилирования ароматических углеводородов посредством солей диазония в неполярных растворителях также приписывают радикальный механизм. Существенным доказательством образования свободных радикалов является тот факт, что независимо от природы имеющегося заместителя арил вступает преимущественно в пара- или орто-положение к нему, а в случае нафталина, в зависимости от электрофильности заместителей, в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положение<sup>164</sup>. Кроме того, чрезвычайно важную роль играет нейтральный растворитель, который может выступать как источник свободных радикалов: например, Ушенко<sup>165</sup> разложением диазосоединения из 2-метилмеркапто-б-аминобензтиазола в бензole получил 2-метилмеркапто-б-фенилбензтиазол. Вообще, бензол хорошая среда для образования свободных радикалов; например, растворимые в бензole стойкие диазосоли (хлористый *p*-*n*-декилоксибензодиазоний) чрезвычайно склонны разлагаться с образованием свободных радикалов<sup>166</sup>. Если в качестве растворителя применить четыреххлористый углерод или хлороформ, то образуются хлорбензол и другие хлорированные вещества, что также подтверждает радикальный механизм реакции<sup>167, 168</sup>. Разложение диазоацетата, проведенное в бензole, приводит к дифенилу, азоту и уксусной кислоте с выделением углекислого газа — типичного продукта расщепления ацетокси-радикала:



Радикальный механизм реакции не вызывает сомнения, однако детали его в некоторых случаях не соответствуют полностью вышеприведенным схемам. Добавка металлов определенно влияет на процесс

катализически, причем роль металла, так же как и в реакции Зандмейера, сводится к переносу электронов:



Металлы, кроме того, накапливают на своей поверхности более бедный энергией ацетат-анион, вместо ацетокси-радикала, что также способствует течению реакции.

Школой Несмиянова показано, что в отличие от остальных солей диазониев борфториды и фторсиликаты бензолдиазония расщепляются гетеролитически с образованием катиона фенила  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ . При разложении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{BF}_4$  в ацетофеноне<sup>169</sup>, в эфирах бензойной кислоты<sup>170</sup> и в нитробензоле<sup>171</sup> фенил направляется исключительно в мета-положение к стоящему заместителю. Аналогичные результаты наблюдались и при разложении фторсиликата фенилдиазония<sup>172</sup>.

В результате гетеролитического распада  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{BF}_4$  в хлорбензоле и бромбензоле образуются соответственно борфторид дифенилхлорония  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ <sup>173</sup> и борфторид дифенилбромония  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ <sup>174</sup>, из которых реакциями двойного обмена получены соли ониевых соединений с различными анионами.

Арилирование ферроцена диазосоединениями идет, вероятно, по свободнорадикальному механизму, что подтверждается выделением *p,p'*-азоанизола при приготовлении *p*-анизилферроцена<sup>175</sup>. Введение в ферроценовое ядро ацетильных и *p*-нитрофенильных групп резко снижает способность водородов ферроценового ядра к реакциям ароматического замещения. Например, взаимодействие диацетилферроцена с диазосоединениями вместо ожидаемого арилирования<sup>176</sup> ведет к разрушению ферроценового ядра и получению арилазоацетоцикlopентадиена<sup>177, 178</sup>. По мнению Уэйнмаэйера<sup>179</sup>, ферроцен реагирует с диазосоединениями в сильнокислой среде в окисленной форме ферроциний-катиона, образуяmono- и полиацетилферроцены, по-видимому, в виде смеси изомеров.

Перечисленные примеры своеобразного течения разбираемой реакции показывают насколько нужно быть осторожным в формулировании ее механизма и насколько строение вещества и условия реакции влияют на механизм процесса.

#### Г. Образование элементоорганических соединений разложением солей диазония

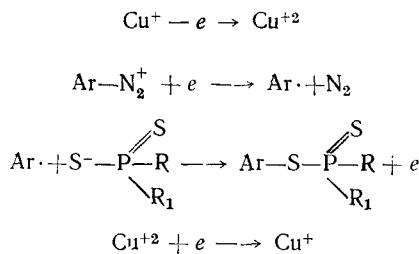
Среди многочисленных методов получения элементоорганических соединений важное место занимают методы их получения через диазосоединения.

Мельников с сотрудниками получил диазометодом с умеренными выходами некоторые смешанные эфиры дитиофосфорной<sup>180</sup>, тиофосфорной<sup>181</sup>, тио- и дитиофосфиновой кислот<sup>182</sup>, обладающие определенным инсектицидным действием. Реакция идет в присутствии меди и, по мнению авторов, носит гомолитический характер, так как в процессе разложения удалось выделить промежуточный диалкилдиарилдиазоний-дитиофосфат<sup>183</sup>:



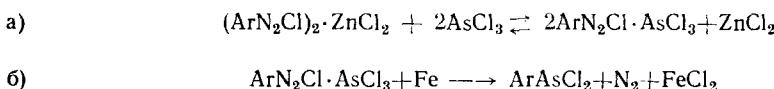
Существенную роль в этом разложении играет количество медных солей. В зависимости от соотношения реагирующих веществ и медных солей взаимодействие между борфторидами нитробензолдиазониев и треххлористым фосфором может идти сразу в трех взаимно-переплетающихся направлениях<sup>184</sup>: 1) образование фосфоновой группы, 2) восстановление нитро-группы и 3) хлорирование.

Роль меди в этом процессе сводится к передаче электрона иону диазония:



Значительные удобства представляет диазометод для получения первичных и вторичных арсиновых кислот взаимодействием твердых солей диазония с  $\text{AsCl}_3$ ; при этом образуется смесьmono- и диариларсиновых кислот, трудно поддающихся разделению. Реутов и Бундель<sup>185</sup> установили, что разложение двойных диазониевых солей по Несмеянову успешно протекает на холода в ацетоне, в присутствии порошка железа и  $\text{AsCl}_3$  или фенилдихлорарсина и приводит к смеси mono-, ди- и триаземенных продуктов. Авторы показали, что, варьируя соотношение реагентов, можно направить реакцию по пути преимущественного образования того или иного вещества.

Механизм такого разложения выражается схемами:



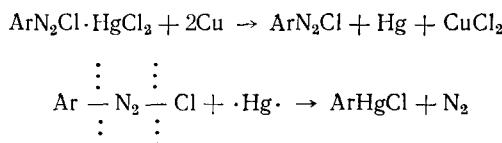
Избыток  $\text{ZnCl}_2$  резко снижает скорость реакции. Это обстоятельство указывает на значительную легкость разложения двойной соли  $\text{ArN}_2\text{Cl} \cdot \text{AsCl}_3$  по сравнению с двойными солями, в которых участвуют хлориды железа и цинка.

Реакция Несмеянова оказалась чрезвычайно важной для синтеза органических соединений олова, значение которых за последние годы сильно возросло<sup>186</sup>. Большие успехи достигнуты в синтезе сурьмяноганических соединений, которые могут быть получены арилированием веществ типа  $\text{ArSbX}_2$  и  $\text{Ar}_2\text{SbX}$  диазосоединениями. Результатом такого арилирования являются вещества типа  $\text{ArAr}'\text{SbX}_3$  и  $\text{Ar}_2\text{Ar}'\text{SbX}_2$ <sup>187</sup>. Реакция Несмеянова применена в синтезах металлоорганических соединений свинца, висмута и таллия, хотя и с невысокими выходами. Лучшие результаты достигнуты при использовании борфторидов арилдиазониев.

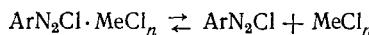
Взаимодействие борфторидов арилдиазония с Zn-пылью в ацетоне в присутствии  $\text{GeCl}_4$  в течение двух дней при температуре от  $-8$  до  $+5^\circ$  с последующей обработкой реакционной массы 20%-ным  $\text{NaOH}$  приводит к ароматическим соединениям германия типа  $(p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{GeO})_2\text{O}$ <sup>188</sup>. При разложении  $\text{ArN}_2 \cdot \text{BF}_4$  металлическим  $\text{Mg}$  в тетрагидрофуране, диоксане, эфире и т. д. получаются магнийорганические соединения, образующие при карбоксилировании  $\text{ArCOOH}$ <sup>189</sup>. Двойные диазониевые соли с  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  оказались весьма удобными для синтеза смешанных мышьяковоорганических соединений типа  $\text{ArAr}'\text{AsX}$  и  $\text{ArAr}_2'\text{As}$ <sup>190</sup>.

Результатом усилий химиков школы Несмеянова явилась разработка ряда препаративных методов синтеза металлоорганических соединений элементов V группы периодической системы<sup>191</sup>.

Реакция разложения двойных диазониевых солей с хлоридами металлов обычно сопровождается образованием побочных продуктов — углеводородов и продуктов хлорирования растворителей. Это явление послужило основанием для толкования механизма реакции Несмиянова как гомолитического процесса, идущего с образованием свободных радикалов. При этом предполагается, что в ходе реакции, при восстановлении двойной диазониевой соли, образуется свободный металл, который реагирует с галоидарилдиазонием по радикальному механизму, например:

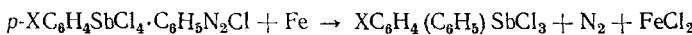


Однако здесь имеются и некоторые противоречия. Во-первых, реакция гомолитического распада является побочной, поскольку двойные диазониевые соли способны в условиях реакции Несмиянова диссоциировать с образованием свободного хлористого арилдиазония<sup>192</sup>:

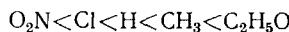


Разложение же хлористого арилдиазония порошком металла приводит к свободным радикалам, реагирующим с растворителем.

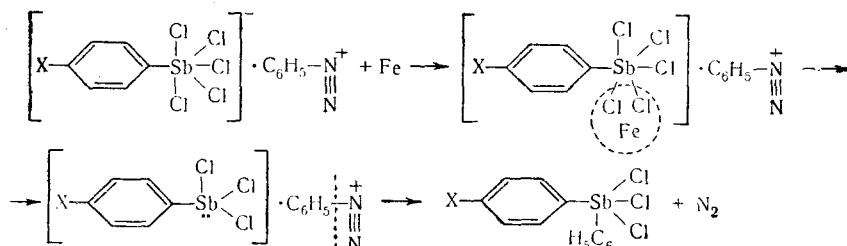
Реутов с сотрудниками<sup>193</sup> исследовал зависимость скорости реакции



от характера X и установил, что заместители увеличивают скорость реакций в той же последовательности, в которой возрастают их электронодонорные свойства, т. е. в порядке:



Наблюдаемая зависимость дает основание предполагать гетеролитический характер разложения двойных солей порошком железа<sup>194</sup>:



Совершенно ясно, что присоединение  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  по свободной электронной паре атома сурьмы должно облегчаться заместителями первого рода и затрудняться заместителями второго рода.

Гетеролитический механизм реакции Несмиянова находит подтверждение и в фактах различной устойчивости солей типа  $\text{ArSbCl}_2 \cdot \text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$  в зависимости от характера Ar и Ar'<sup>195</sup>. Заместители первого рода в ра-

дикале сурьмяноорганического компонента понижают, а в радикале диазо-компонента повышают устойчивость двойных солей. Наоборот, заместители второго рода в радикале сурьмяноорганического компонента повышают, а в радикале диазо-компонента понижают устойчивость двойных солей.

В пользу гетеролитического механизма реакции Несмелянова говорят факты возможности получения ртутьорганических соединений в водной среде с хорошими выходами. Интересно отметить, что производные сурьмы в этих условиях не образуются вследствие легкости гидролитического расщепления их двойных солей с диазосоединениями. Все это убедительно доказывает гетеролитический характер реакции Несмелянова в отличие от гомолитического механизма реакции Уотерса, протекающего через стадию промежуточного образования двойных диазониевых солей с хлоридами металлов<sup>196</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Симпозиум «The Diazo reaction today». (Диазореакция сегодня), J. Soc. Dyers and Colorists, **75**, 277—285 (1959).
- H. Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe, Birkhäuser Verlag, Basel, 1958; Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, ГИТХИ, Л., 1960., перев. с нем.
- R. Wizinger, P. Griess und seine Zeit, Ang. Chem., **70**, 199 (1958).
- Б. А. Порай-Кошиц, Усп. химии, **28**, 1036 (1959).
- Н. Нирфер, Angew. Chem., **70**, 244 (1958).
- В. Вабос, А. Ужиду, Chem. Techn., **13**, 667 (1961).
- Пат. ФРГ 960205; РЖХим., 1958, 51256.
- Пат. ФРГ 1008309; РЖХим., 1958, 65312.
- Англ. пат. 809350; J. Soc. Dyers and Colorists, **75**, 312 (1959).
- Ам. пат. 2825724; C. A., **52**, 11119 (1958).
- M. J. A. Cade, A. Pilbeam, Chem. a. Ind., **1959**, 1578.
- Z. J. Allalan, J. Podstata, Chem. listy, **52**, 2186 (1957).
- T. Talik, E. Piażek, Roczn. Chem., **33**, 1243 (1959).
- Ам. пат. 2827449 (1958); C. A., **52**, 12910 (1958).
- Ам. пат. 2809189 (1957); C. A., **52**, 1627 (1958).
- Ам. пат. 2812321 (1957); C. A., **52**, 4994 (1953).
- А. М. Лукин, Г. С. Петрова, Сб. работ лабор. Н.-и. ин-та хим. реактивов, Госхимиздат, М., 1956, вып. 21, 77.
- В. В. Козлов, Б. И. Белов, Изв. Высш. уч. зав., Химия и хим. технол., **2**, 374 (1959).
- R. S. Saxena, C. Bhatnager, Naturwiss., **44**, 583 (1957).
- G. Sitaramiah, R. S. Sharma, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **A26**, № 2, 129 (1957).
- L. T. Butt, H. E. Stagg, Analyt. Chim. acta, **19**, 208 (1958).
- Хр. Будевска, Докл. Болгарской АН, **11**, 387 (1958).
- M. Matrka, Z. Ságner, Chem. průmysl., **9**, 288 (1959).
- G. Zemplén, L. Mester, L. Pallos, Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., **7**, 351 (1956).
- M. Rohrlich, Chemiker — Ztg., **80**, 847 (1956).
- Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, М. А. Жаркова, ЖПХ, **32**, 2594 (1959).
- J. L. Lambert, V. E. Cates, Analyt. Chem., **29**, 508 (1957).
- Англ. пат. 817001 (1959); C. A., **54**, 1423 (1960).
- O. Yoda, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **78**, 458 (1957).
- W. Bradley, J. D. Thompson, Nature, **178**, 1069 (1956).
- Пат. ФРГ 1007732 (1957); C. A., **54**, 2770 (1960).
- Пат. ФРГ 1027678 (1958); C. A., **54**, 10957 (1960).
- Пат. ФРГ 949104 (1956); РЖХим., **1957**, 75374.
- Пат. ФРГ 1022550 (1958); C. A., **54**, 10337 (1960).
- Англ. пат. 761054 (1956); C. A., **51**, 9688 (1957).
- A. F. Gremillion, H. B. Jonassen, R. J. O'Connell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6134 (1959).
- R. J. W. Le Fèvre, M. Aroney, R. L. Werner, J. Chem. Soc., **1955**, 276.
- K. B. Wetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3360 (1956).

39. Л. А. Казицина, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский, ЖФХ, **34**, 850 (1960).

40. Л. А. Казицина, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский, ЖХХ, **31**, 2065 (1961).

41. Л. А. Казицина, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1523.

42. А. А. Немодрук, ЖХХ, **26**, 3283 (1956).

43. А. А. Немодрук, ЖХХ, **28**, 1082 (1958).

44. J. M. Tedder, G. Theaker, J. Chem. Soc., **1957**, 4003.

45. J. M. Tedder, B. Webster, Там же, **1960**, 3270.

46. H. R. Patel, J. M. Tedder, B. Webster, Chem. a. Ind., **1961**, 1163.

47. J. M. Tedder, Tetrahedron, **1**, 270 (1957).

48. J. M. Tedder, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6090 (1957).

49. J. M. Tedder, G. Theaker, J. Chem. Soc., **1959**, 257.

50. В. М. Беликов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1486.

51. J. M. Tedder, G. Theaker, Chem. a. Ind., **1957**, 1485.

52. J. M. Tedder, G. Theaker, Tetrahedron, **5**, 288 (1959).

53. А. М. Родионов, М. И. Шлеер, Труды НИИ меховой промышленности, Гиз-лэгпром, М., 1960, вып. 10, 43.

54. M. Matrka, Textil, **1959**, № 8, 311. (Чехословакия).

55. F. Rétér, Magyar textiltechn., **1957**, № 5—6, 247.

56. R. J. W. Le-Fèvre, J. B. Sousa, J. Chem. Soc., **1957**, 745.

57. Б. А. Порай-Кошиц, Б. В. Пассет, ЖПХ, **33**, 496 (1960).

58. H. Namaguchi, R. Kuroda, S. Endo, Japan Analyst, **7**, 409 (1958).

59. H. M. Rosenberger, C. J. Choemakeг, Analyst. Chem., **31**, 204 (1959).

60. E. S. Lewis, H. Suhг, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1367 (1958).

61. A. Hantzsch, M. Schümann, Ber., **32**, 1691 (1899).

62. H. Schmid, A. Woppmann, Monatsch. Chem., **83**, 346 (1952).

63. П. П. Шорыгин, З. Б. Алауне, ЖФХ, **33**, 717 (1959).

64. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., **1958**, 59.

65. L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, N. Y.—London, 1940, стр. 294.

66. T. A. Turney, J. Chem. Soc., **1960**, 4263.

67. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, Там же, **1958**, 58.

68. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, Там же, **1958**, 65.

69. J. H. Ridd, J. Soc. Dyers and Color, **75**, 285 (1959).

70. C. A. Bunton, D. R. Llewelyn, G. Stedman, J. Chem. Soc., Special Publ., **1957**, No. 10, 113.

71. C. A. Bunton, G. Stedman, J. Chem. Soc., **1958**, 2440.

72. E. D. Hughes, J. H. Ridd, Там же, **1958**, 70.

73. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, Там же, **1958**, 88.

74. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, Там же, **1958**, 77.

75. T. A. Turney, G. A. Wright, Там же, **1958**, 2415.

76. N. S. Deno, H. E. Berkheimer, W. L. Evans, H. J. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2344 (1959).

77. E. D. Hughes, J. H. Ridd, J. Chem. Soc., **1958**, 82.

78. H. Schmid, M. G. Fouad, Monatsch. Chem., **88**, 631 (1957).

79. H. Schmid, C. Essler, Там же, **88**, 1110 (1957).

80. А. И. Титов, Усп. химии, **27**, 846 (1958).

81. K. Singer, P. A. Vamplew, J. Chem. Soc., **1956**, 3971.

82. N. S. Bayliss, D. W. Watts, Australian J. Chem., **9**, 318 (1956).

83. H. Schmid, C. Essler, Monatsch. Chem., **90**, 222 (1959).

84. L. F. Larkworthy, J. Chem. Soc., **1959**, 3304.

85. T. A. Turney, G. A. Wright, J. Chem. Phys., **29**, 252 (1958).

86. H. F. Liddel, B. Saville, Chem. a. Ind., **1957**, 493.

87. В. В. Козлов, Б. И. Белов, Сб. VIII Менделеевский съезд по теоретической и прикладной химии, секция органической химии АН СССР, М., 1959, стр. 261.

88. В. В. Козлов, Б. И. Белов, ЖХХ, **31**, 2206 (1961).

89. H. Schmid, E. Hallaba, Monatsh. Chem., **87**, 560 (1956).

90. M. Matrka, V. Vaníček, Sborník vědeck. prací Vys. škola Chem.-techn., Praha 1959, 299.

91. H. Schmid, A. Somi, Monatsch. Chem., **86**, 668, 904 (1955).

92. H. Schmid, A. Woppmann, Там же, **88**, 411 (1957).

93. De Los F. De-Tar, M. N. Turetzky, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1745 (1955).

94. De Los F. De-Tar, M. N. Turetzky, Там же, **78**, 3925 (1956).

95. De Los F. De-Tar, M. N. Turetzky, Там же, **78**, 3928 (1956).

96. De Los F. De-Tar, T. Kosuge, Там же, **80**, 6072 (1958).

97. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, К. Д. Швецова-Шиловская, ЖХХ, **29**, 3291 (1959).

98. J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1251 (1961).

99. H. Meerwein, H. Allendörfer, R. Beekmann, *Angew. chem.*, **70**, 211 (1958).

100. Е. П. Фокин, ДАН, **105**, 1266 (1955).

101. R. Huisgen, R. Lux, *Ber.*, **93**, 540 (1960).

102. E. S. Lewis, H. Suhrt, *Ber.*, **92**, 3031 (1959).

103. М. Я. Фиошин, Г. Л. Гирина, В. П. Мамаев, *ЖХХ*, **26**, 2311 (1956).

104. K. Clusius, K. Vecchi, *Helv. chim. acta*, **39**, 1469 (1956).

105. Ам. пат. 2852379 (1958); С. А., **53**, 952 (1959).

106. M. A. Phillips, *Chem. Age* **74**, 631 (1956).

107. De Los F. De-Tag, A. R. Ballantine, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3916 (1956).

108. De Los F. De-Tag, S. Kwong, *Там же*, **78**, 3921 (1956).

109. P. Yates, E. W. Robb, *Там же*, **79**, 5760 (1957).

110. M. J. S. Dewar, A. N. James, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 917.

111. E. A. B. Boudreaux, E. Boulet, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1588 (1958).

112. З. Д. Богатская, Труды Одесского гос. ун-та, сб. химфака, Одесса, **4**, 99 (1954).

113. В. В. Козлов, Б. И. Белов, *ЖХХ*, **29**, 3450 (1959).

114. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2942 (1957).

115. D. C. Nonhebel, W. A. Waters, *Proc. Roy. Soc.*, **A242**, 16 (1957).

116. K. Clusius, F. Endtinger, *Helv. chim. acta*, **43**, 566 (1960).

117. S. C. Dickerman, K. Weiss, A. K. Ingberman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1904 (1958).

118. B. Lamm, *Acta chem. scand.*, **13**, 1254 (1959).

119. J. C. Carey, G. Jones, I. T. Miller, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1018.

120. Ам. пат. 2861984 (1958); РЖХим., **1960**, 93386.

121. J. C. Brunton, H. Sischitzky, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1035.

122. G. C. Finger, R. E. Oesterling, Тезисы к докладам на XIV Международном конгрессе по теоретической и прикладной химии. Цюрих, 1955, г., стр. 310. (англ. яз.).

123. G. Bergson, *Arkiy kemi*, **10**, 127 (1956).

124. A. Magelli, R. Passerini, *Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna*, **14**, 52 (1956).

125. E. S. Lewis, H. Suhrt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 862 (1960).

126. H. Rheinboldt, E. Gilsbrecht, *Ber.*, **88**, 666 (1955).

127. В. В. Козлов, *ЖХХ*, **27**, 3011 (1957).

128. В. В. Козлов, *Acta chimica Acad. Sci. Hungar.*, **12**, 189 (1957).

129. А. Н. Несмеянов, В. Н. Виноградова, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1710.

130. H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch, O. Steinfurt, *Ber.*, **90**, 841 (1957).

131. E. S. Lewis, H. Suhrt, *Ber.*, **92**, 3043 (1959).

132. E. R. Ward, C. D. Johnson, J. G. Hawkins, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 894.

133. A. W. Bamford, R. W. C. Broadbank, *Tetrahedron*, **3**, 321 (1958).

134. А. В. Домбровский, Н. Д. Бондарчук, Укр. хим. ж., **25**, 477 (1959).

135. А. В. Домбровский, А. П. Терентьев, *ЖХХ*, **27**, 2000 (1957).

136. S. Malinowski, S. Verbenek, *Roczn. Chem.*, **30**, 1121 (1956).

137. S. Malinowski, *Там же*, **29**, 37 (1955).

138. O. Vogl, C. S. Rondestveld, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 306 (1955).

139. J. Dobaš, J. Matgáň, J. Krejčí, J. Pirkl, *Chem. listy*, **51**, 463 (1957).

140. P. Brassard, P. L'Ecuyer, *Canad. J. chem.*, **36**, 700 (1958).

141. P. Brassard, P. L'Ecuyer, *Там же*, **37**, 1505 (1959).

142. J. F. Bagil, P. L'Ecuyer, *Там же*, **39**, 1037 (1961).

143. S. C. Dickerman, L. B. Levy, A. W. Schwartz, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 360.

144. В. А. Пучков, Ж. ВХО им. Менделеева, **6**, 238 (1961).

145. В. А. Пучков, *Там же*, **6**, 477 (1961).

146. M. Coloppi, *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur.*, **26**, 39 (1959).

147. D. H. Hey, T. M. Moynihan, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1563.

148. D. H. Hey, J. A. Leonard, T. M. Moynihan, C. W. Rees, *Там же*, **1961**, 232.

149. T. Cohen, R. M. Morgan, мл., G. Sowinski, *J. Organ. Chem.*, **26**, 1 (1961).

150. R. A. Abramovitch, *Canad. J. Chem.*, **38**, 2273 (1960).

151. W. Herz, D. R. K. Murty, *J. Org. Chem.*, **26**, 418 (1961).

152. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, *Усп. химии*, **29**, 1445 (1960).

153. Е. Мюллер, Новые взгляды в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 612 (перев. с нем.).

154. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5090 (1955).

155. J. K. Kochi, *Там же*, **78**, 1228 (1956).

156. J. K. Kochi, *Там же*, **79**, 2942 (1957).

157. S. C. Dickerman, K. Weiss, A. K. Ingberman, Там же, **80**, 1904 (1958).  
 158. O. Vogl, C. S. Rondestvedt мл., Там же, **78**, 3799 (1956).  
 159. A. B. Домбровский, А. П. Терентьев, ЖОХ, **26**, 2776 (1956).  
 160. A. И. Лопушанская, А. В. Домбровский, В. И. Лаба, ЖОХ, **30**, 2047 (1960).  
 161. А. В. Домбровский, Усп. химии, **26**, 712 (1957).  
 162. Л. Г. Макарова, М. К. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1386.  
 163. G. A. Olah, W. S. Tolgvesi, J. Organ. Chem., **26**, 2053 (1961).  
 164. B. A. Marshall, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1959**, 381.  
 165. И. К. Ушенко, ЖОХ, **27**, 1980 (1957).  
 166. W. Bradley, J. D. Thompson, Chimia, **15**, 147 (1961).  
 167. Y. Furuta, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **59**, 485 (1956).  
 168. S. Kojima, Там же, **59**, 119 (1956).  
 169. Л. Г. Макарова, М. К. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 565.  
 170. Л. Г. Макарова, Е. А. Грибченко, Там же, **1958**, 693.  
 171. Л. Г. Макарова, М. К. Матвеева, Е. А. Грибченко, Там же, **1958**, 1452.  
 172. Л. Г. Макарова, М. К. Матвеева, Там же, **1956**, 435.  
 173. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ЖОХ, **27**, 1547 (1957).  
 174. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, ДАН, **117**, 626 (1957).  
 175. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **99**, 539 (1954).  
 176. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмейнова, ДАН, **97**, 459 (1954).  
 177. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Н. А. Симукова, О. В. Старовский, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 638.  
 178. Э. Г. Перевалова, Н. А. Симукова, Т. В. Никитина, П. Д. Решетов, А. Н. Несмейнов, Там же, **1961**, 77.  
 179. V. Weipmauer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3012 (1955).  
 180. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, К. Д. Швецова-Шиловская, ЖОХ, **27**, 1905 (1957).  
 181. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломанина, ЖОХ, **28**, 476 (1958).  
 182. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, Ж. ВХО им. Менделеева, **6**, 119 (1961).  
 183. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, К. Д. Швецова-Шиловская, ЖОХ, **29**, 3291 (1959).  
 184. А. М. Лукин, И. Д. Калинина, ДАН, **137**, 873 (1961).  
 185. О. А. Реутов, Ю. Г. Бундель, ЖОХ, **25**, 2324 (1955).  
 186. V. Tichý, Chem. Listy, **55**, 168 (1961).  
 187. А. Н. Несмейнов, О. А. Реутов, О. А. Птицына, П. А. Цуркан, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1435.  
 188. А. Н. Несмейнов, Л. И. Емельянова, Л. Г. Макарова, ДАН, **122**, 403 (1958).  
 189. А. Н. Несмейнов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2241.  
 190. А. Н. Несмейнов, О. А. Реутов, Ю. Г. Бундель, И. П. Белецкая, Там же, **1957**, 929.  
 191. А. Н. Несмейнов, О. А. Реутов, Уч. зап. МГУ, **175**, 55 (1956).  
 192. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, М., 1956, стр. 274.  
 193. О. А. Реутов, А. Марковская, Р. Е. Мардалейшили, ДАН, **104**, 253 (1955).  
 194. O. A. Reutov, Tetrahedron, **1**, 67 (1957).  
 195. О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, **102**, 291 (1955).  
 196. О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 943.

Московский ин-т народного хозяйства  
им. Г. В. Плеханова