

УСПЕХИ ХИМИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Б. И. Белов и В. В. Козлов

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

ВВЕДЕНИЕ

Реакция diaзотирования, столетие открытия которой Гриссом отмечалось в 1958 году^{1,2,3}, чрезвычайно многогранна. Сложность процесса diaзотирования, легкая изменчивость diaзосоединений и особенности превращений их в другие вещества вызвали многочисленные споры о строении, механизмах реакций и превращениях diaзосоединений. К сожалению, высказанные теории далеки от совершенства, и до настоящего времени реакции diaзотирования и превращения diaзосоединений являются неиссякаемым источником творческих исканий химиков.

Diazосоединения — вещества очень чувствительные к малейшим изменениям условий; эта чувствительность определяет многообразие форм diaзосоединений. Принятая до настоящего времени схема таутомерных превращений diaзосоединений, разработанная Ганчем и базирующаяся на гипотезе стереоизомерных превращений, в последнее время подвергается коренному пересмотру. Подробный анализ новых взглядов проведен Порай-Кошицем⁴.

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

1. УСЛОВИЯ ДИАЗОТИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Внедрение новых электрометрических методов контроля химических реакций позволило перейти в производстве к непрерывным способам diaзотирования^{5,6}. Немецкие химики, запатентовавшие непрерывный способ diaзотирования аминов⁷, 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 рН 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'-метоксибениламина дозировку нитрита проводят так, чтобы потенциал по электродам составлял $\sim 520-580$ мВ. Позднее этот метод был распространен и на диазотирование слабоосновных аминов⁸.

Разработаны⁹ условия превращения слабоосновных аминов (например, 4-амино-2,5-диметокси-4'-нитроазобензола) в тонкодисперсную пасту с размером частиц до 3 м, диспергированием с продуктом конденсации формальдегида и нафталинсульфокислоты. Последующее диазотирование в уксусной кислоте (рН 2,9—3,5) нитритом проходит количественно. Хорошие результаты получают при использовании смеси дицеинового спирта с неионогенным диспергатором¹⁰. Для диазотирования аминов, нерастворимых в минеральных кислотах и в ледяной уксусной кислоте (например, 3-бром-4'-нитро-4-аминодифенил), предложено использовать разбавленный тетрагидрофуран¹¹. Указанные приемы позволяют диазотировать с хорошими выходами ряд труднодиазотируемых аминов^{12, 13}.

Рекомендуются разные добавки, ускоряющие диазотирование, например, предложено¹⁴ вести диазотирование аминов в серной кислоте в присутствии растворимых хлоридов металлов. Замечено¹⁵, что добавка до 40% от веса амина ксиленилсульфоната или α -нафталинсульфоната натрия увеличивает выход диазосоединений¹⁹, 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 амину¹⁶.

Со значительными затруднениями связан процесс диазотирования аминоксантинов. Лукин¹⁷ предлагает вести диазотирование α -аминоксантина в виде свободного основания в разбавленной серной или соляной кислоте, причем выход продуктов достигает 85—95%. Козлов и Белов установили возможность диазотирования аминоксантинов с хорошими выходами нитритом в уксусной кислоте без участия минеральных кислот¹⁸.

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 приемов¹⁹ выявили оптимальные условия титрования²⁰: 25 мл 0,25 М 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 В; ошибка титрования не превышает 0,2%.

Батт и Стагг²¹ 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 полуволны от природы заместителя в ядре диазониевого соедине-

ния не дали положительного результата, тем не менее Будевска²² 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 Сагнер²³, 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-диаминoантрахинона 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. Используются природные высокомолекулярные вещества, содержащие в молекуле первичные амино-группы и способные под действием азотистой кислоты превращаться в диазониевые соединения. Считают²⁴, что при обработке шерсти азотистой кислотой происходит диазотирование тирозина. Сравнение УФ-спектров поглощения такого диазотированного волокна со спектрами диазосоединений указывает на наличие диазо-группы²⁵.

Большой интерес вызывает получение искусственных полимеров и высокомолекулярных веществ, способных к диазотированию азотистой кислотой. Осуществлено²⁶ диазотирование эмульсии сополимера акрилонитрила и пара-аминостирола 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 фенолов²⁷. Для понижения растворимости в воде диазосоединения рекомендуют²⁸ смешивать с катионоактивными смолами. Использование высокомолекулярных аминов делает возможным получение диазосоединений с рядом новых свойств. Диазотированный *p*-октиланилин при сочетании с нафтионовой кислотой образует азокраситель, обладающий поверхностно-активными свойствами²⁹. Описаны³⁰ хлориды *p*-децилокси- и 2,5-дидецилоксифенилдиазониев, умеренно растворимые в горячем бензоле и сочетающиеся с β -нафтолом в присутствии пиридина.

Относительная устойчивость и плохая растворимость в воде фосфатов диазония позволяют выделять их из растворов в виде стойких форм^{31, 32}. Большую стойкость сообщают диазониевым солям некоторые карбоновые кислоты: избыток щавелевой кислоты позволяет выделять кристаллические диазонии, стойкие к нагреванию³³ до 45° из аминоксипроизводных общей формулы $Ag - N=N - Ag' - N_2Cl \cdot H_2C_2O_4$. При нейтрализации диазорастворов для холодного крашения рекомендуют³⁴ 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 пергалоидкарбоновыми кислотами³⁵. 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 CF_3COOH , C_3F_7COOH и CCl_3COOH имеют т. пл. 70—72, 50—53 и 88° соответственно. Сравнительная стабильность двойных диазониевых солей с хлоридами металлов значительно зависит от природы катиона. Установлено³⁶, 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-Февр³⁷, а затем Уэтсел с сотрудниками³⁸, впервые изучавшие спектры поглощения двойных диазониевых солей в инфракрасной области, установили, что $\text{N} \equiv \text{N}$ группа характеризуется полосой поглощения в пределах $2100\text{—}2350\text{ см}^{-1}$ и сдвиг полос практически не зависит от анионной части молекулы. Аналогичную картину наблюдали Казицына, Реутов и Бучковский³⁹, которые не смогли вывести прямой зависимости между сдвигами полос поглощения в области $2100\text{—}2350\text{ см}^{-1}$ 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 металла⁴⁰. Гремийон и другие³⁶, основываясь на постоянстве ИК-спектров поглощения ряда двойных солей диазония с хлоридами различных металлов, считают, что атом металла взаимодействует со всей π -системой диазониевой соли, причем возрастание электроотрицательности у металла и наличие у него свободных d -орбит усиливают тенденцию к оттягиванию электронов от π -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, Казицына, Реутов и Бучковский⁴¹, 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, отметил⁴², что реакция ее с азотистой кислотой идет с образованием *o*-диазофенола и одновременным выделением CO_2 за счет отщепления карбоксильной группы. Использование им некоторых солей салициловой кислоты (Al , Cr , Zn , Be), более активных в данной реакции, позволило получить в кислой среде с 5 молями азотистой кислоты до 90—93% 5-диазосалициловой кислоты⁴³ 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: углеводов, фенолов, третичных аминов, карбоновых кислот и т. д.⁴⁴. Прямым введением диазо-группы в кольцо пиррола и пиразола получены очень стойкие диазопиррол и диазопиразол, медленно сочетающиеся с β -нафтолом в органических растворителях^{45, 46}. Реакция идет с избытком азотистой кислоты или нитрозильным производным через стадию нитрозирования.

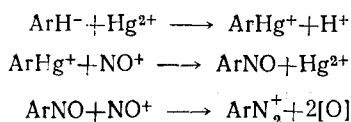
Фенолы и третичные амины гладко нитрозируются нитритом или этилнитритом в спирте в присутствии HCl и дают с избытком нитрозирующего реагента соли диазония с выходами 55—80%; при этом можно выделить промежуточные стойкие хинонмонооксиды⁴⁴.

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 NOCl ; NOHSO_4 ; NOClO_4 ; NOOCOCF_3 ⁴⁷ и комплекс $\text{N}_2\text{O}_3\text{BF}_3$ ⁴⁸.

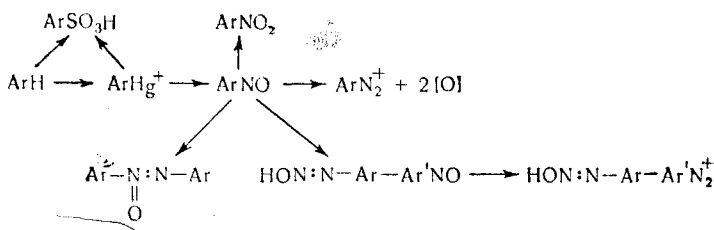
Особенно активна для ароматических углеводородов система, состоящая из нитрозилсерной кислоты и инертного растворителя (нитробензола); она отличается высокой кислотностью и низкой окисляемостью избыточным нитрозирующим агентом. Для диазотирования малоактивных производных бензола и других углеводородов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

Механизм процесса можно выразить следующими схемами:

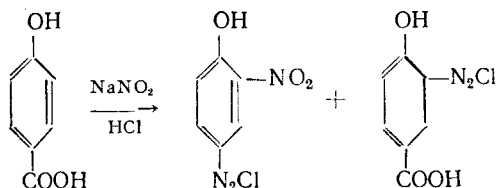


Ион ртути регенерируется и является в данном процессе катализатором.

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



Действие азотистой кислоты на салициловую, оксибензойные и оксинафтойные кислоты в буферных растворах ⁴⁹ сопровождается декарбоксилированием и нитрованием ядра. Беликов ⁵⁰ установил, что в этих же условиях прямое диазотирование *p*-оксибензойной кислоты происходит по схеме:

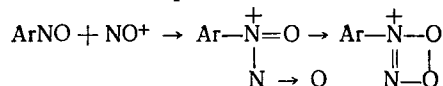


Он объяснил образование 3-нитро-4-оксифенилдиазония нитрованием исходного вещества в мета-положение к карбоксилу, заменой последнего на нитрозо-группу и дальнейшим превращением ее в диазо-группу.

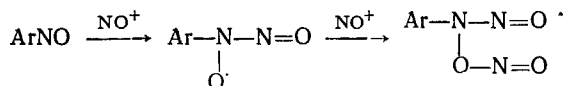
Установлено, что при реакции мета-крезола с этилнитритом в спиртовом растворе хлористого водорода ⁵¹ вместе с введением диазо-группы происходит и алкилирование окси-группы.

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

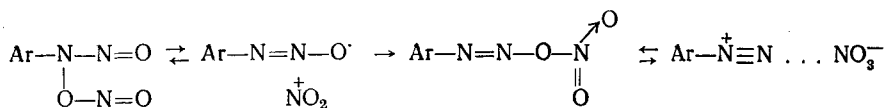
вания с превращением нитрозосоединения в медный комплекс; б) для прямого введения диазо-группы в ядро необходимо не менее 3 молекул азотистой кислоты на 1 молекулу ароматического соединения. В сильно-кислой среде наблюдается появление коричнево-красной окраски, при-сущей комплексным ионам нитрозосоединений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



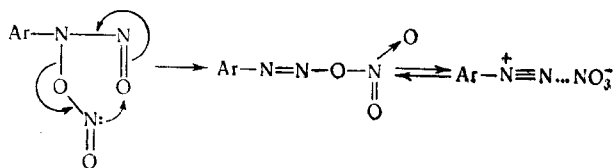
или



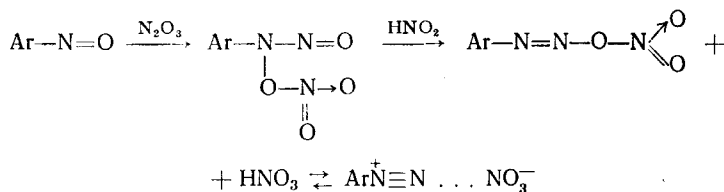
Образованные комплексы превращаются в диазониевые соли при обра-ботке водой за счет расщепления и дальнейших превращений:



Вполне возможна и внутримолекулярная перегруппировка:

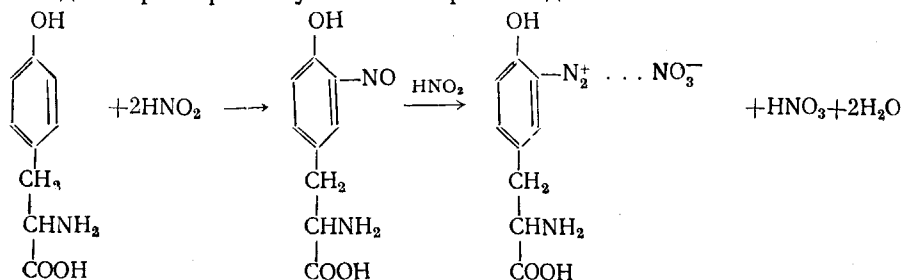


В разбавленных кислотах реакция, вероятно, протекает по схеме:



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

Изложенные выше соображения о прямом введении диазо-группы в молекулы производных ароматических углеводов позволили за-ново интерпретировать механизмы некоторых реакций, в частности ме-ханизм диазотирования белковых веществ шерсти и шелка. Так, Роди-онов и Шлеер⁵³ предполагают, что диазотирование тирозина в кератине меха идет через промежуточное нитрозосоединение:



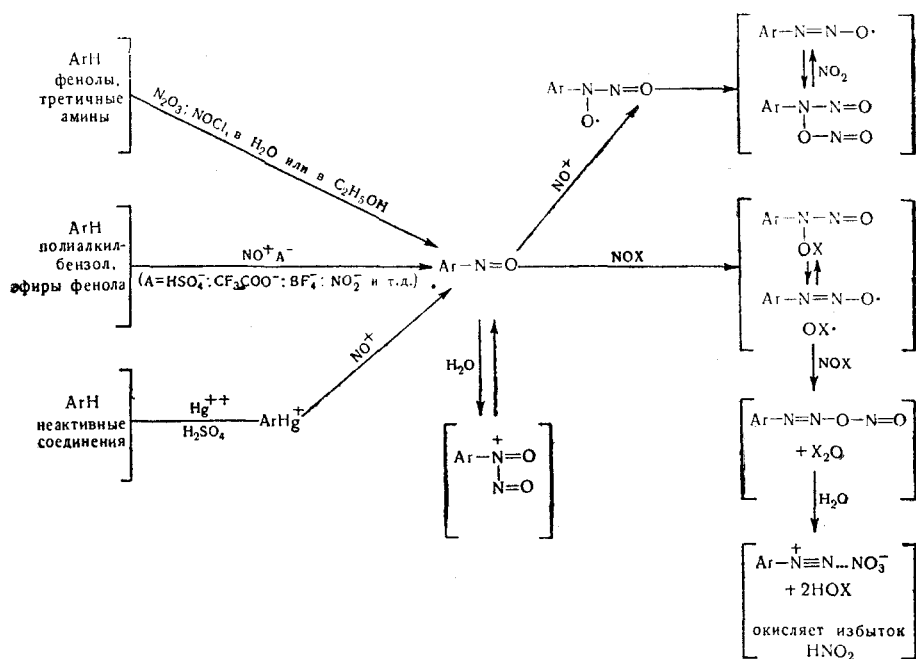


Схема прямого введения диазо-группы в ароматическое ядро

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-сульфокислотой²⁵, 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 Матрки⁵⁴.

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 метода⁵⁵ подтвердила его точность и удобство. Более того, колориметри-

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 спектра⁵⁶. Разбавленные растворы диазосоединений подчиняются закону Ламберта-Беера⁵⁷ и с успехом могут быть использованы как для качественного, так и количественного анализов диазониевых соединений, аминов и нитрита^{58, 59}. В силу неустойчивости диазорастворов к действию света, техника спектрофотометрических измерений несколько затруднена и может явиться источником ошибок. Во избежание этого рекомендуют для каждой точки замера использовать свежий раствор диазосоединений⁶⁰. 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 М) и установили, что реакция подчиняется уравнению второго порядка⁶¹:

$$v = k [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2] \quad (1)$$

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 М) 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 зависимостей⁶².

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 основания⁶³. Поэтому возможность диазотирования свободного основания в настоящее время не вызывает сомнения.

По Ингольду⁶⁴, первичный акт взаимодействия состоит во внедрении неподеленной пары электронов атома азота амина в электронный пробел атома азота нитрозирующего агента, которым может быть нитрозо-катион NO^+ или его носитель NOX с последующим протолитическим переходом в арил-N-нитрозамин:



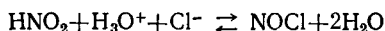
В этих стадиях наиболее медленной ступенью является атака нитрозирующим агентом неподеленной пары электронов атома азота амина, и она, очевидно, и определяет скорость диазотирования, так как все последующие ступени протекают быстро и влияния на общую скорость диазотирования не оказывают.

По вопросу о «кажущемся» третьем порядке реакции диазотирования, высказан ряд соображений, среди которых наиболее обоснованной является точка зрения Гаммета⁶⁵, к которой впоследствии присоединились и другие исследователи, предполагающие, что диазотирование в сильно-кислых средах осуществляется за счет трехокси азота:



Терни, изучавший указанное равновесие спектроскопическим и химическим способами в растворах HClO_4 менее 46%-ной концентрации, определил константу равновесия при 20° $K_a = 0,20 \pm 0,05$ ⁶⁶.

В солянокислой среде диазотирующим агентом является N_2O_3 и нитрозилхлорид:



Дальнейшее взаимодействие N_2O_3 и NOCl с амином протекает через образование N-нитрозамина и приводит к diaзосоединению.

Исследования кинетики и механизма реакции диазотирования, проведенные в последнее время школой Ингольда, привели к определенному прогрессу в этом вопросе. Результатом измерений⁶⁷ 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: NO^+ ; H_2NO_2^+ ; NOX ; NONO_3 ; NONO_2 ; NOOAc ; $\text{NO} \cdot \text{OH}$. Каждое из кинетических уравнений связано с использованием определенных нитрозирующих агентов, образование которых возможно в данных условиях.

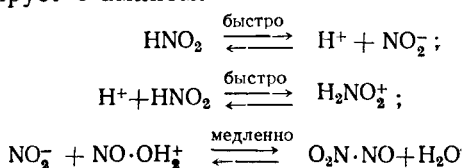
А. Некатализируемое диазотирование

Измерение кинетики диазотирования анилина в концентрированной (0,05 M) и разбавленной (0,002 M) хлорной кислоте, проведенное Ингольдом с сотрудниками⁶⁸, соответствует реакциям третьего и второго порядка и выражается соответственно следующими кинетическими формулами:

$$v = K_3'' [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2]^3 \quad (2)$$

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

По мнению Ингольда, в обоих случаях нитрозирующим агентом является N_2O_3 . В концентрированных растворах образование трехокси 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 N_2O_3 немедленно реагирует с амином:



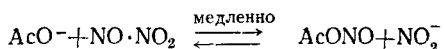
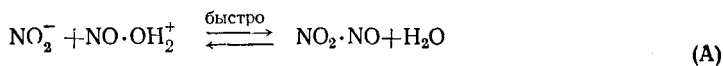
Маловероятно, что образование N_2O_3 является результатом взаимодействия ионов NO^+ и NO_2^- , так как, во-первых, наличие в слабо-кислом растворе иона NO^+ весьма проблематично, а, во-вторых, взаимодействие нитрозил-катиона и нитрит-иона тоже вызывает сомнение, поскольку один из них является гидратом по отношению к другому⁶⁹. При отсутствии амина в растворе азотистый ангидрид может легко гидролизываться в азотистую кислоту. Скорость этой реакции была изучена при помощи воды с меченым атомом кислорода O^{18} ⁷⁰. 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 кислоте⁷¹.

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 реакцию⁷², 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 трехокси азота. Скорее всего эта стадия и катализируется карбоксилатным ионом. Возможны два пути образования N_2O_3 с участием OAc^- :



и

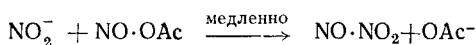
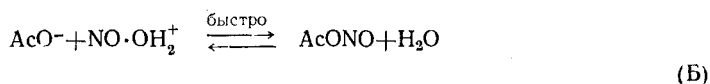


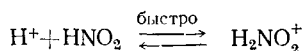
Схема (А) маловероятна⁷³ и в первой стадии противоречит схеме, приведенной на стр. 129 и кинетическому уравнению (4). Более правильной можно считать схему (Б), полностью соответствующую кинетическим уравнениям (3) и (4). Каталитическое действие различных ионов OAc^- проявляется в разной степени: фталатный 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 Ингольдом⁷⁴, 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 каталитическим действием протона, который присоединяется к молекуле HNO_2 и тем самым активирует нитрозирующий 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%^{75, 76}.

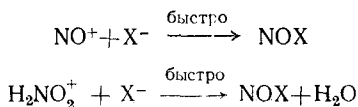
Диазотирование, катализируемое ионами сильных кислот. Последние⁷⁷ кинетические измерения реакции диазотирования анилина и *o*-хлоранилина в разбавленной хлорной кислоте в присутствии различных анионов показали, что ионы ClO_4^- , NO_3^- и F^- не влияют на скорость реакции. Заметное каталитическое действие ионов Cl^- и Br^- характеризуется реакцией первого порядка по отношению к концентрации иона H^+ , амина, азотистой кислоты и иона галоида:

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

Для иона иода возможна иная кинетическая форма:

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

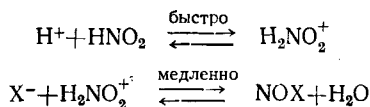
Объяснение указанных закономерностей авторы находят в уже известных фактах образования нитрозилгалоидов — весьма активных диазотизирующих и нитрозирующих агентов. Образование этих веществ возможно при взаимодействии нитрозил-катиона или протонизированной азотистой кислоты с ионом галоида:



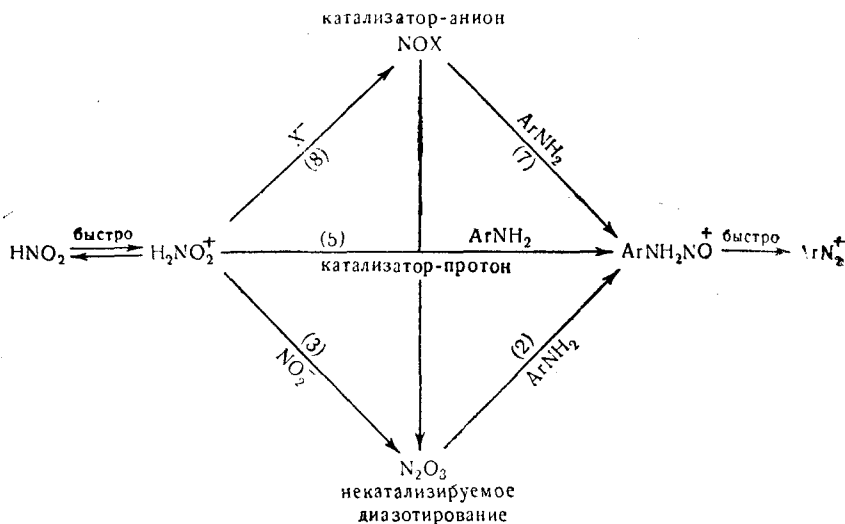
Шмидт и Фуад⁷⁸ объясняют высокую скорость диазотирования в присутствии бромистоводородной кислоты большей поляризацией молекулы NOBr по сравнению с молекулой нитрозилхлорида.

Шмидт и Эслер считают реакцию диазотирования в присутствии иона хлора аналогичной процессу кислотно-основного катализа, где роль протона играет нитрозил-катион (NO^+), а аниона — Cl^- ⁷⁹.

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



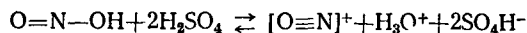
Ингольд предложил следующую общую схему диазотирования аминов в водных растворах кислот⁷³:



Нетрудно заметить, что в этой схеме использованы не все возможные диазотирующие агенты. Например, отсутствуют N_2O_4 ; $\text{NO} \cdot \text{OAc}$; HNO_2 . Малая эффективность азотистой кислоты в процессе диазотирования закономерно исключает недиссоциированную форму 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-катион⁸⁰, образующийся при взаимодействии HNO_2 с концентрированной серной кислотой:

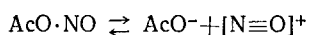
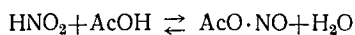


является вследствие его большой электрофильности и координационной

ненасыщенности более активным диазотирующим агентом, чем H_2NO_2^+ , N_2O_3 и NOX . Наличие активных нитрозил-катионов в концентрированной серной кислоте подтверждено и характером УФ-спектров поглощения этих растворов^{81, 82}.

Изучение кинетических закономерностей диазотирования аминов в хлорной кислоте^{83, 84}, равно как и УФ-спектров поглощения растворов нитрита в концентрированной HClO_4 ⁸⁵, позволяет утверждать, что основным диазотирующим агентом в данных случаях является NO^+ , образующийся при ионизации нитрозилперхлората.

Образование солей нитрозила возможно даже со слабыми кислотами, такими как ледяная уксусная кислота, поэтому возможно образование нитрозилацилов за счет взаимодействия нуклеофильного нитрит-иона с реакционноспособным карбонильным центром уксусной кислоты или уксусного ангидрида⁸⁶:



Отмечается высокая нитрозирующая и диазотирующая активность нитрозилацилов. Козлов и Белов, используя эту активность, показали возможность гладкого диазотирования аминов в концентрированных карбоновых кислотах^{87, 88}. 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 амина⁸⁹.

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 способом⁹⁰.

Установлено⁹¹, что скорость диазотирования анилина в соляной кислоте зависит от ионной концентрации растворов. Увеличение концентрации ионов от 4 до 8 молей за счет Na_2SO_4 при постоянной концентрации HNO_2 , ArNH_2 , Cl^- , 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 реакции⁹²:

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

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

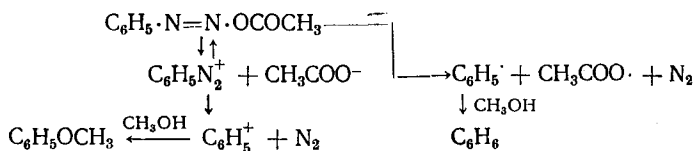
4. ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

А. Действие восстановителей

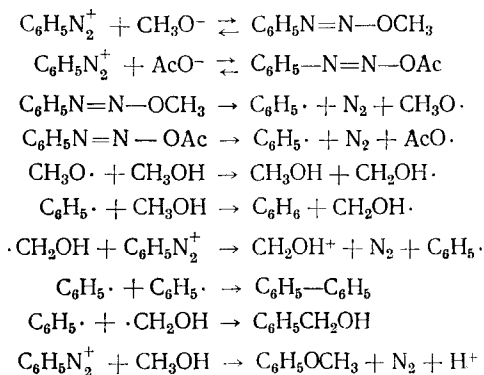
Дiazосоединения двояко относятся к восстановителям — более слабые восстановители отщепляют диазо-группу и превращают diaзосоединения в углеводороды; более сильные восстанавливают diaзосоединения в соответствующие арилгидразины.

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

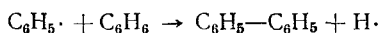
Особое значение имеет pH среды. В подкисленном метаноле соль diaзония разлагается с преимущественным образованием (до 93%) простого эфира фенола⁷⁸, а в присутствии ацетатного буфера основным продуктом является бензол (60%). В последнем случае реакция сопровождается образованием ряда побочных продуктов: анизол, азобензола, 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 подробно⁹²:



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

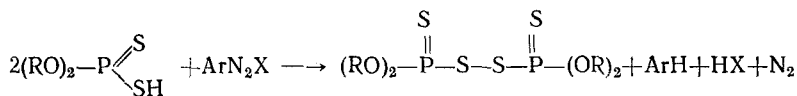


Дальнейшие исследования⁹⁴ этой реакции показали ее зависимость от присутствия кислорода. В вакууме одновременно идут два процесса — радикальный и ионный, причем последний медленнее первого; скорость реакции мало зависит от общей концентрации иона CH_3COO^- , но значительно увеличивается при добавке медного купороса. Исследования разложения в растворах, насыщенных воздухом⁹⁵, показывают, что в этих условиях начальная скорость реакции значительно понижается, а общая скорость отвечает не уравнению реакции первого порядка, а следующему уравнению:

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k_1 [ArN_2^+] + k_{1/2} [ArN_2^+]^{1/2}$$

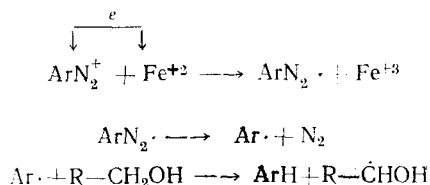
Объяснение этого явления предположительным образованием перекисных радикалов при реакциях $C_6H_5\cdot$; $CH_2OH\cdot$ с O_2 позднее было сформулировано в виде трех путей разложения диазониевых солей в метаноле⁹⁶: 1) ионный, приводящий к простым эфирам; 2) цепной, радикальный, приводящий к восстановлению, но подавляемый кислородом; 3) нецепной, радикальный, состоящий в переносе гидридного иона: $Ag^+ + CH_3OH \rightarrow AgH + CH_2OH^+$.

Мельников установил, что при взаимодействии солей тиофосфорной кислоты с солями арилдиазониев в сильноокислой среде вместо образования смешанных эфиров тиофосфорной кислоты происходит замена диазо-группы на водород и выделение дисульфида⁹⁷:

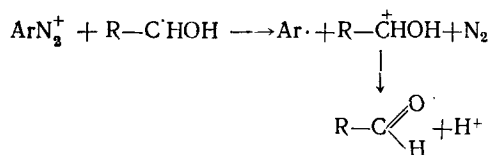


Замещение диазо-группы на водород гладко осуществляется также при действии боргидрида натрия⁹⁸, диоксана, тетрагидрофурана, 1,3-диоксолана и третичных алифатических аминов в водной среде в присутствии ацетата натрия⁹⁹.

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 $FeSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ ¹⁰⁰. 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:



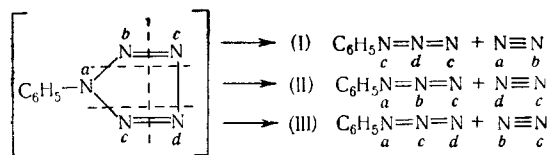
Совершенно по-иному протекает реакция диазосоединений с сильными восстановителями; в этом случае диазо-группа превращается либо в арилгидразин, либо в арилазид.

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 соли¹⁰¹. 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) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_3^-)\text{N}^-\cdot\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SO}_3^-)\text{NHSO}_3^- + \text{OH}^-$
- 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) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}^-$

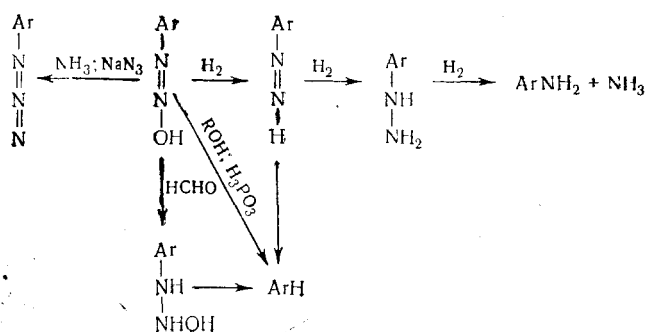
Льюис и Сур, изучавшие кинетику образования диазосульфата, установили, что в данном случае образуется син-диазосульфат, который, однако, может переходить в анти-форму; оба изомера далее восстанавливаются в гидразинное производное, но с различной скоростью¹⁰².

Показана возможность восстановления диазосоединений в арилгидразины также электрохимическим путем¹⁰³. 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 электрофильные — повышают выход изомера (III)¹⁰⁴. Арилазиды отличаются высокой светочувствительностью, поэтому они рекомендуются в качестве основных компонентов светочувствительных слоев для офсетной печати¹⁰⁵.

Общую схему восстановительных превращений диазосоединений можно представить в следующем виде:



Б. Замена диазо-группы на другие заместители

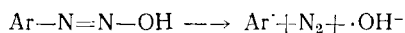
Важная в препаративном отношении реакция замены диазо-группы на гидроксил, приводящая к образованию различных фенолов, осуществляется лучше всего кипячением разбавленных сернокислых водных растворов диазониев.

Филлипс предложил для получения синтетического гваякола метод диазотирования *o*-анизидина при повышенной температуре с одновременным разложением соли диазония и отгонкой образующегося продукта перегретым паром¹⁰⁶.

Исследование скорости и характера разложения разбавленных растворов солей диазония в 0,005—0,05 М растворах H_2SO_4 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_4 ¹⁰⁷. 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-катиона¹⁰⁸.

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



При термическом разложении нафталин-1,2- и нафталин-2,1 диазоокисей образуется вещество состава $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2$, отвечающее строению 2-инденилиден-нафто-1,2-диоксила-1,3¹⁰⁹.

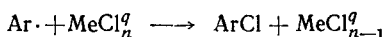
Термическое разложение *p*-диазоокисей (например, 3,5-дибромфенил-1,4-диазооксида) при 70° и выше приводит к выделению азота и брома и образованию замещенных полифенилоксидов с молекулярным весом 1600—3600¹¹⁰.

При измерении магнитной восприимчивости 10%-ного раствора солянокислого диазодиметиламинобензола было констатировано образование под действием ультрафиолетовой радиации свободных радикалов¹¹¹.

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

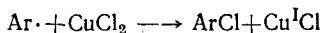
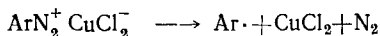
Богатская показала возможность получения ряда ацетилированных продуктов (например, аспирина) путем диазотирования аминов в уксусной кислоте с последующим разложением диазосоединений¹¹². Козлов и Белов установили возможность гладкой замены диазо-группы в уксуснокислых солях изомерных диазоантрахинонов на ацетокси-группу¹¹³.

Основательному пересмотру были подвергнуты точки зрения на механизм реакции замещения диазо-группы на хлор. Сравнительно недавнее исследование механизма реакции Зандмейера¹¹⁴ позволяет утверждать, что реакция является свободно-радикальной. Ион металла (меди) играет роль прерывателя цепной реакции распада:



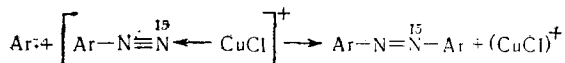
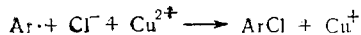
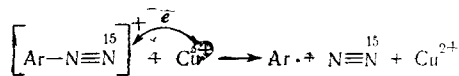
Очевидно, этот процесс включает взаимодействие радикалов с комплексными ионами металлов либо с образованием мостиковой связи, либо с переносом электрона¹¹⁵.

Кочи¹¹⁴, отвергая цикличность процесса разложения диазосоединений по Зандмейеру, считает, что реакция протекает в две стадии:



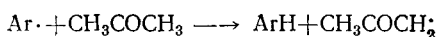
Образование свободных радикалов в этих условиях подтверждается образованием *p*-нитроидбензола из $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ в присутствии иода и образования *p*-нитрофенола (до 46%) при обработке $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HSO}_4$ хлористой медью в присутствии кислорода и ограниченного количества иона Cl^- 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^{I} -солью с образованием азо-соединений; в) взаимодействие с CuCl_2 и образование основного продукта — галоидзамещенного.

Клузиус и Эндтингер, получив хлористый *p*-толилдиазоний с меченым атомом азота N^{15} , $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}^{15}]^+$ превратили его в основной (ArX) и побочный ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$) продукты по Зандмейеру¹¹⁶. 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:

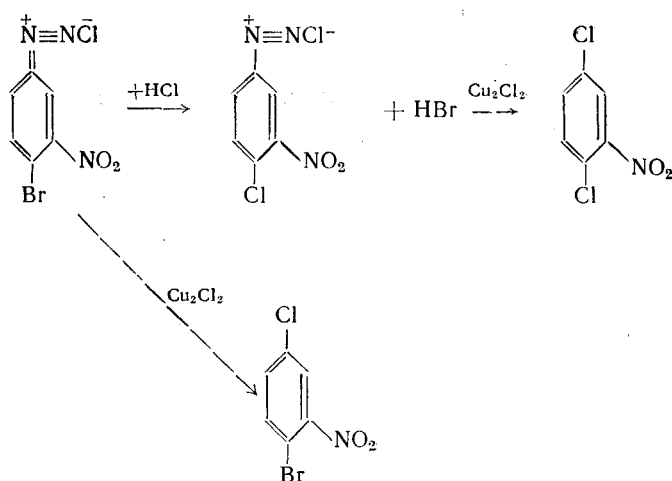


Значительное влияние на течение побочных процессов оказывает растворитель: вода снижает выход основного продукта и направляет реакцию в сторону образования незамещенного углеводорода. Водно-

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

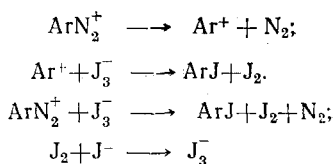


Этот радикал легко димеризуется или реагирует с CuCl_2 с образованием хлорацетона и восстановлением Cu^{II} в Cu^{I} ¹¹⁷. Помимо основного направления свободно-радикального разложения диазониевых солей по Зандмейеру подчас проходят и вторичные реакции. Ламм¹¹⁸ дает описание реакции обмена галоида при разложении диазосоединения 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 KJ на $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ в сернокислом растворе при 5° Кэри выделил дигидрат трииодида o -толилдiazония (выход 15—20%, т. разл. 54°), который при 40° разлагается в йодтолуол, N_2 и J_2 ¹¹⁹. Авторы объясняют легкость образования ArJ окислением J^- до J_2 определенной частью ионов диазония и образованием сильно поляризованного комплексного аниона J_3^- , способного замещать азот в 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 состоянии¹²⁰.

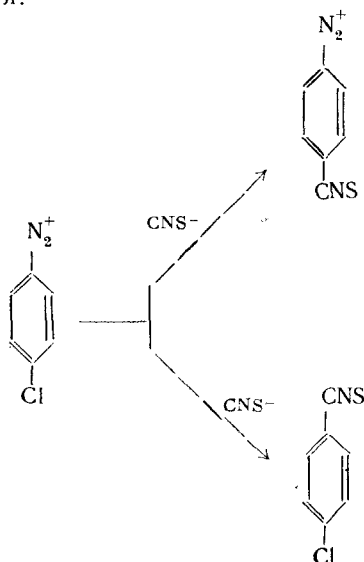
Брантон и Сушицкий¹²¹ показали, что при разложении смеси борфторидов диазония (вместо индивидуальных веществ) реакция идет более однозначно и выход фторпроизводных не снижается. Замещение диазо-группы на фтор иногда сопровождается вторичными реакциями. При термическом разложении сухих борфторидов диазониев, выделен-

ных из солянокислых растворов, наряду с фторзамещенными арилами образуются хлорзамещенные продукты¹²².

При обработке хлоридов и ацетатов диазосоединений щелочными селенидами и полиселенидами гладко образуются диарилселениды и диарилдиселениды¹²³.

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 N_2 , деметилируется $\text{CH}_3\text{S-}$ и $(\text{CH}_3\text{Se-})$ группы и образуются сульфиды или селениды с общей формулой $x\text{C}_6\text{H}_4\text{—Y—C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, где $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$ ¹²⁴. Процесс, по-видимому, идет через образование промежуточного нестойкого иона диарилметилсульфония или диарилметилселенония.

Льюис и Сур¹²⁵, изучавшие скорость реакции взаимодействия тиоцианата, меченного углеродом 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:

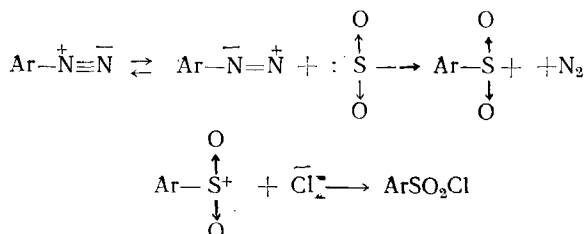


Вычисленные константы являются суммарными и их величина зависит от диэлектрической постоянной среды и от реакционной способности галоида: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$.

Ароматические селенцианаты могут быть синтезированы взаимодействием солей диазония с селенцианатом калия¹²⁶. Полученные таким образом 1-нитро-8-селенцианат нафталина, 1-нитро-5,1-нитро-2- и 1-нитро-4-селенцианаты нафталина¹²⁷ были окислены в соответствующие нитроселениновые кислоты, отличающиеся определенной светочувствительностью¹²⁸. Несмеянов с сотрудниками получил (с выходами 35—40%) диарилселениды при разложении борфторидов арилдиазониев в ацетоне в присутствии Zn -пыли и SeCl_4 ¹²⁹.

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 меди¹³⁰. Образование сульфохлоридов возможно для

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



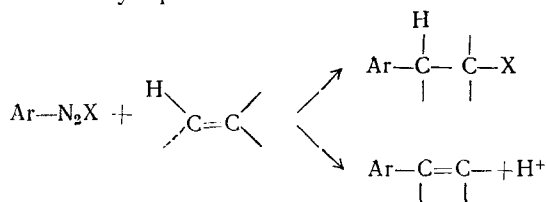
Каталитическое действие меди объясняется в соответствии с известными представлениями Уотерса о функции ионов одновалентной меди как донора электронов и распада диазосоединения с образованием свободных радикалов.

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 CN^- соответствующие син-диазоцианиды, которые способны с избытком синильной кислоты давать комплексы $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{CN} \cdot \text{HCN}$ ¹³¹. Обработка диазосолей избытком нитрита в присутствии солей одновалентной и двухвалентной меди приводит к гладкой замене диазо-группы на нитро-группу уже на холоду.

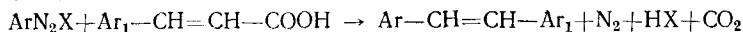
Удобно вносить кислый диазо-раствор в смесь, содержащую избыток нитрита, соды и пеногасителя¹³². Этим способом были получены *o*- и *p*-динитробензолы (выход 90%), 1,4-динитронафталин (выход 92—96%), 5,6,8-тринитротетралин (выход 49%). Механизм и кинетика этого замещения изучены мало, хотя в литературе имеются указания, что эта реакция подчиняется уравнению второго порядка и по характеру своему является реакцией нуклеофильного замещения¹³³.

В. Замена диазо-группы на углеродсодержащие группы

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



Своеобразно протекает эта реакция с коричной и некоторыми другими непредельными кислотами: в этом случае наряду с азотом и галогидоводородом происходит отщепление CO_2 за счет декарбосилирования и образуются соответствующие производные стилибена:



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

Домбровский и Бондарчук¹³⁴ при взаимодействии несимметричного дифенилэтилена с AgN_2Cl в условиях реакции Меервейна получили с хорошим выходом трифенилэтилен. На примере дивинила и его гомологов были отмечено, что во всех случаях хлорарилрование непредельной системы идет в положение 1,4¹³⁵.

α,β -Ненасыщенные альдегиды (акролеин, арилакroleин)¹³⁶ и кетоны (метилвинилкетон)¹³⁷ конденсируются с diaзохлоридами в водно-ацетоновом растворе в присутствии HCl и CuCl_2 с образованием соответственно производных 2-хлор-3-фенилпропионового альдегида и 4-фенил-3-хлорбутанона-2.

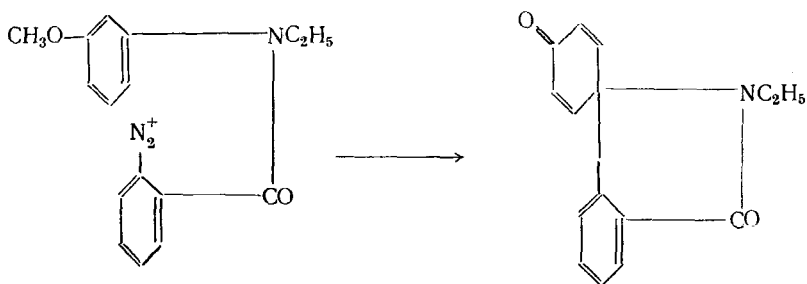
Ненасыщенные кислоты являются, пожалуй, наиболее активными компонентами реакции Меервейна, причем в зависимости от условий они могут подвергаться арилированию с одновременным декарбоксилированием и без него, а также галоидоарилрованию. Чаще всего наблюдается арилирование вместе с декарбоксилированием: сорбиновая кислота¹³⁸ реагирует с diaзохлоридом, 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-нитростильбен-4'-сульфоновая кислота. Повышенная температура, катализатор (CuCl_2) и наличие в орто- и пара-положении к diaзо-группе хлора увеличивают выход основного продукта реакции¹³⁹.

Реакция арилирования посредством diaзосоединений распространена и на ряд других соединений. Действием солей diaзония на p -бензохинон¹⁴⁰ и толухинон¹⁴¹ в водных растворах в присутствии ацетата натрия были получены моноарилхиноны. При дальнейшем взаимодействии моноарилхинона с diaзосоединением образуются диарилхиноны в виде смеси изомеров¹⁴².

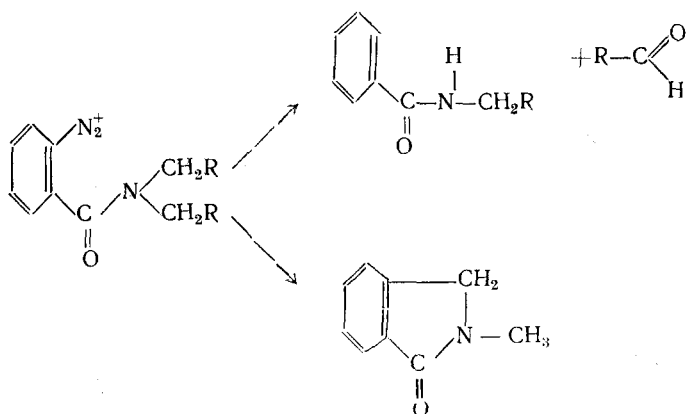
Найдено¹⁴³, что антрацен, 9-фенилантрацен и 9-антронкарбоновая кислота при действии хлоридов diaзония арилируются соответственно в 9-моно- и 9,10-диарилантрацены.

Пучкову впервые удалось заместить diaзо-группу фенильным остатком в антрахинон-1-diaзоацетате¹⁴⁴ и в его производных, содержащих в другом бензольном кольце в качестве заместителей хлор и бензоил-амино-группу¹⁴⁵. Реакция успешно протекает с хорошими выходами (55—70%) в эмульсионной смеси бензола с раствором соды. Такое течение реакции возможно лишь в щелочной среде (pH 8—9); разложение твердого уксуснокислого 1-diaзоантрахинона в бензоле, по опытам Козлова и Белова¹¹³, приводит к образованию α -ацетоксиантрахинона. Описано арилирование посредством diaзосоединений N-окисей пиридина¹⁴⁶.

Установлено, что ряд солей diaзония при термическом разложении не подвергаются внутренней циклизации по Пшорру; например, сульфат diaзония из 2-амино-N-этил-4'-метоксибензанилида не дает 10-этил-3-метоксифенантридона¹⁴⁷, вместо этого образует спиродинон¹⁴⁸.



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



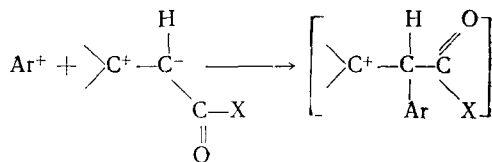
Побочный продукт ¹⁴⁹

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

Реакция арилирования как α , β -ненасыщенных, так и других соединений обычно сопровождается образованием ряда побочных продуктов: галоидариллов, ароматических углеводородов, ди- и полиариллов, смол. Можно подобрать такие условия, при которых побочная реакция окажется главной. Возможность получения симметричных ди- и полиариллов из диазосолей чрезвычайно важна и ею пользуются для синтеза полифениловых углеводородов ¹⁵². Образование симметричных полиариллов 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.

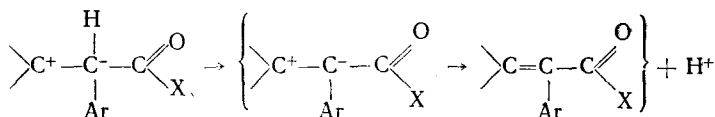
Механизм реакции Меервейна и арилирования ароматических соединений посредством диазосоединений подвергался серьезной дискуссии. Обсуждение велось, в основном, вокруг двух пунктов: а) характер разложения C—N-связи (гомолитический или гетеролитический) и б) роль двухвалентной меди и специфичность растворителя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

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

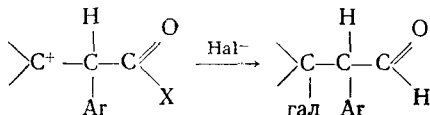


Этот катион может стабилизироваться различными путями¹⁵³:

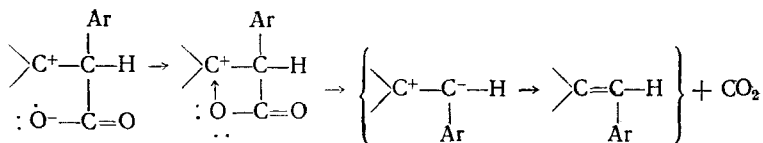
1) с отщеплением протона и последующим воссозданием двойной связи:



2) путем присоединения Hal^- :



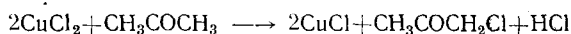
3) путем внутримолекулярного насыщения (в случае α , β -ненасыщенных кислот) с образованием неустойчивых β -лактонов с карбоксилатным ионом. Эти вещества распадаются с отщеплением CO_2 и образованием непредельного углеводорода:



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 (CH_3COONa) также подтверждает ионный механизм.

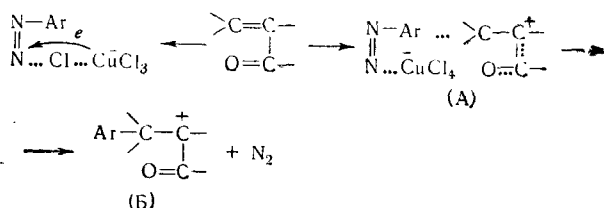
С другой стороны, такая трактовка механизма реакции не объясняет ряда ее особенностей: присоединения арильного радикала к β -углеродному атому α, β -ненасыщенных кислот, каталитического действия иона Cu^{2+} , образования побочных продуктов.

Кочи¹⁵⁴, изучавший роль меди в реакции Меервейна, установил, что фактическим катализатором здесь является образующийся при восстановлении Cu^{2+} ацетоном ион Cu^+ :



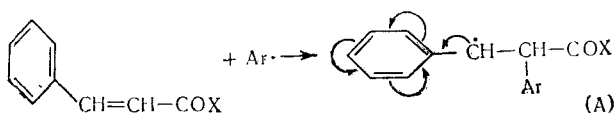
По мнению исследователя¹⁵⁵, это обстоятельство показывает общность механизмов реакции Зандмейера и Меервейна. В присутствии олефина ароматические радикалы, образующиеся при разложении

ArN_2X под действием CuCl , присоединяются к двойной связи, затем следует присоединение атома хлора к вновь образуемому радикалу или окисление последнего до иона карбония, что подтверждается образованием смеси α -хлор- p' -нитродибензила и p -нитростильбена при реакции $p\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot$ со стиролом. Из того, что при разложении $p\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{HSO}_4$ в водно-ацетоновом растворе, содержащем стирол и CuCl (т. е. при ограниченном содержании Cl^-), образуется 21% p -нитростильбена, а при избытке 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 электрона¹⁵⁶. Примерно такого же мнения придерживаются и другие исследователи¹⁵⁷, 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 CuCl_2 осуществляется перенос электронов с более богатых электронами активирующих групп непредельного соединения на азот диазониевого соединения с образованием катион-радикала (А). Диазониевый радикал, который после отщепления азота переходит в арил-радикал, соединяется с (А), после чего образовавшийся катион (Б) теряет протон или присоединяет Cl^- ¹⁵⁸:

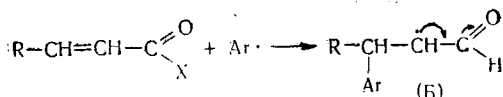


Эта трактовка механизма реакции арилирования ненасыщенных соединений не объясняет особенностей процесса в водной или в пиридиновой среде, где трудно допустить возможности восстановления Cu^{2+} и Cu^+ . В этой связи, пожалуй, наиболее правдоподобно предположение Домбровского и Терентьева об образовании в данном случае медного комплекса, наличие которого подтверждено ими проведенными полярографическими и спектрофотометрическими исследованиями взаимодействия арилдиазониев с CuCl_2 ^{159, 160}.

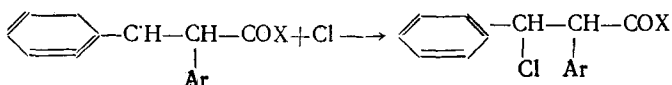
Домбровский дает расширенное толкование процесса¹⁶¹, сводящееся в основном к следующему: 1) соль диазония из ионной формы переходит в молекулярную, построенную ковалентно, чему способствуют условия реакции (рН-среды, органический соразтворитель и т. п.); 2) CuCl_2 интенсивно катализирует распад молекулярной 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 α -углероду, образуя устойчивый радикал (А) с минимальным запасом энергии:



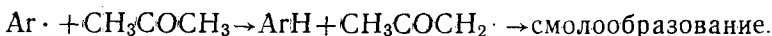
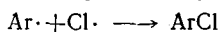
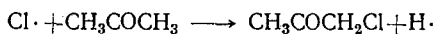
Алифатические α,β -ненасыщенные карбонильные соединения направляют арил-радикал к β -углеродному атому с образованием радикала (Б):



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

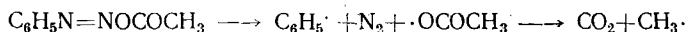


С точки зрения радикального механизма нетрудно себе представить образование побочных продуктов за счет комбинации свободных радикалов, переходящих в реакционную систему:



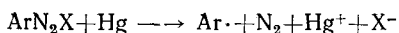
В последнее время было установлено своеобразное поведение в реакции арилирования борфторидов арилдиазония. Например, при разложении их в эфирах α,β -ненасыщенных кислот арил направляется к α -углеродному атому^{162, 163}. Этот факт позволяет принять для разложения борфторидов арилдиазония гетеролитический 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 α - или β -положение¹⁶⁴. Кроме того, чрезвычайно важную роль играет нейтральный растворитель, который может выступать как источник свободных радикалов: например, Ушенко¹⁶⁵ разложением диазосоединения из 2-метилмеркапто-6-аминобензтиазола в бензоле получил 2-метилмеркапто-6-фенилбензтиазол. Вообще, бензол хорошая среда для образования свободных радикалов; например, растворимые в бензоле стойкие диазосоли (хлористый *p*-*n*-децилоксибензолдиазоний) чрезвычайно склонны разлагаться с образованием свободных радикалов¹⁶⁶. Если в качестве растворителя применить четыреххлористый углерод или хлороформ, то образуются хлорбензол и другие хлорированные вещества, что также подтверждает радикальный механизм реакции^{167, 168}. Разложение диазоацетата, проведенное в бензоле, 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

каталитически, 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 Несмеянова показано, что в отличие от остальных солей диазониев борфториды и фторсиликаты бензолдиазония расщепляются гетеролитически с образованием катиона фенила C_6H_5^+ . При разложении $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{BF}_4$ в ацетофеноне¹⁶⁹, в эфирах бензойной кислоты¹⁷⁰ и в нитробензоле¹⁷¹ фенил направляется исключительно в мета-положение к стоящему заместителю. Аналогичные результаты наблюдались и при разложении фторсиликата фенилдиазония¹⁷².

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 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ ¹⁷³ и борфторид дифенилбромония $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ ¹⁷⁴, 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*-анизилферроцена¹⁷⁵. 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 арилирования¹⁷⁶ ведет к разрушению ферроценового ядра и получению арилазоацетопентадиена^{177, 178}. По мнению Уэйнмаейера¹⁷⁹, ферроцен реагирует с диазосоединениями в сильноокислой среде в окисленной форме ферроциний-катиона, образуя моно- и полиарилферроцены, 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

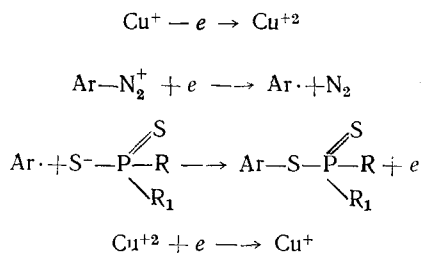
Среди многочисленных методов получения элементоорганических соединений важное место занимают методы их получения через диазосоединения.

Мельников с сотрудниками получил диазометодом с умеренными выходами некоторые смешанные эфиры дитиофосфорной¹⁸⁰, тиофосфорной¹⁸¹, тио- и дитиофосфиновой кислот¹⁸², 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-дитиофосфат¹⁸³:



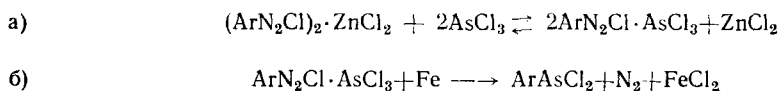
Существенную роль в этом разложении играет количество медных солей. В зависимости от соотношения реагирующих веществ и медных солей взаимодействие между борфторидами нитробензолдиазониев и треххлористым фосфором может идти сразу в трех взаимно-переплетающихся направлениях¹⁸⁴: 1) образование фосфоновой 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 AsCl_3 ; при этом образуется смесь моно- и диариларсиновых кислот, трудно поддающихся разделению. Реутов и Бундель¹⁸⁵ установили, что разложение двойных диазониевых солей по Несмеянову успешно протекает на холоду в ацетоне, в присутствии порошка железа и AsCl_3 или фенилдихлорарсина и приводит к смеси моно-, ди- и тризамещенных продуктов. Авторы показали, что, варьируя соотношение реагентов, можно направить реакцию по пути преимущественного образования того или иного вещества.

Механизм такого разложения выражается схемами:



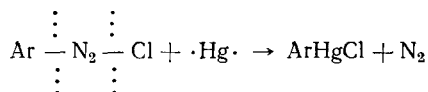
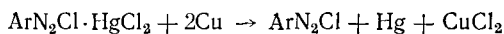
Избыток ZnCl_2 резко снижает скорость реакции. Это обстоятельство указывает на значительную легкость разложения двойной соли $\text{ArN}_2\text{Cl} \cdot \text{AsCl}_3$ по сравнению с двойными солями, в которых участвуют хлориды железа и цинка.

Реакция Несмеянова оказалась чрезвычайно важной для синтеза органических соединений олова, значение которых за последние годы сильно возросло¹⁸⁶. Большие успехи достигнуты в синтезе сурьмяноорганических соединений, которые могут быть получены арилированием веществ типа ArSbX_2 и Ar_2SbX диазосоединениями. Результатом такого арилирования являются вещества типа $\text{ArAr}'\text{SbX}_3$ и $\text{Ar}_2\text{Ar}'\text{SbX}_2$ ¹⁸⁷. Реакция Несмеянова применена в синтезах металлоорганических соединений свинца, висмута и таллия, хотя и с невысокими выходами. Лучшие результаты достигнуты при использовании борфторидов арилдиазониев.

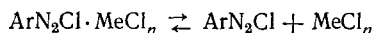
Взаимодействие борфторидов арилдиазония с Zn -пылью в ацетоне в присутствии GeCl_4 в течение двух дней при температуре от -8 до $+5^\circ$ с последующей обработкой реакционной массы 20%-ным NaOH приводит к ароматическим соединениям германия типа $(p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{GeO})_2\text{O}$ ¹⁸⁸. При разложении $\text{ArN}_2 \cdot \text{BF}_4$ металлическим Mg в тетрагидрофуране, диоксане, эфире и т. д. получают магнийорганические соединения, образующие при карбоксилировании ArCOOH ¹⁸⁹. Двойные диазониевые соли с ZnCl_2 и FeCl_3 оказались весьма удобными для синтеза смешанных мышьяковоорганических соединений типа $\text{ArAr}'\text{AsX}$ и $\text{ArAr}_2'\text{As}$ ¹⁹⁰.

Результатом усилий химиков школы Несмеянова явилась разработка ряда препаративных методов синтеза металлоорганических соединений элементов V группы периодической системы¹⁹¹.

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 Несмеянова 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:

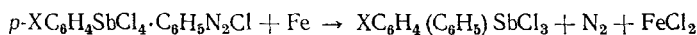


Однако здесь имеются и некоторые противоречия. Во-первых, реакция гомолитического распада является побочной, поскольку двойные диазониевые соли способны в условиях реакции Несмеянова диссоциировать с образованием свободного хлористого арилдиазония¹⁹²:



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

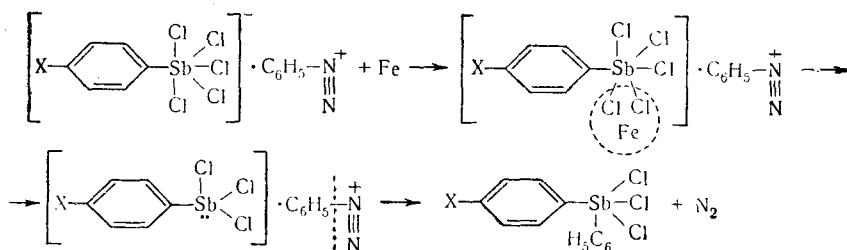
Реутов с сотрудниками¹⁹³ исследовал зависимость скорости реакции



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 железа¹⁹⁴:



Совершенно ясно, что присоединение C_6H_5^+ по свободной электронной паре атома сурьмы должно облегчаться заместителями первого рода и затрудняться заместителями второго рода.

Гетеролитический механизм реакции Несмеянова 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'¹⁹⁵. 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 Несмеянова 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 Несмеянова в отличие от гомолитического механизма реакции Уотерса, протекающего через стадию промежуточного образования двойных диазониевых солей с хлоридами металлов¹⁹⁶

ЛИТЕРАТУРА

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

39. Л. А. Казницына, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский, ЖФХ, **34**, 850 (1960).
40. Л. А. Казницына, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский, ЖОХ, **31**, 2065 (1961).
41. Л. А. Казницына, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1523.
42. А. А. Немодрук, ЖОХ, **26**, 3283 (1956).
43. А. А. Немодрук, ЖОХ, **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. P. 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, Гизлегпром, М., 1960, вып. 10, 43.
54. M. Matrka, Textil, **1959**, No 8, 311. (Чехословакия).
55. F. Péter, Magyar textiltéchn., **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. Hamaguchi, R. Kuroda, S. Endo, Japan Analyst, **7**, 409 (1958).
59. H. M. Rosenberger, C. J. Choe-maker, Analyt. Chem., **31**, 204 (1959).
60. E. S. Lewis, H. Suhr, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1367 (1958).
61. A. Hantzsch, M. Schumann, Ber., **32**, 1691 (1899).
62. H. Schmid, A. Woppman, 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, ЖОХ, **31**, 2206 (1961).
89. H. Schmid, E. Hallaba, Monatsh. Chem., **87**, 560 (1956).
90. M. Matrka, V. Vaniček, Sbornik 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. Гралов, К. Д. Швецова-Шиловская, ЖОХ, **29**, 3291 (1959).
98. J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1251 (1961).

99. H. Meerwein, H. Allendorfer, P. 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. Suhr, *Ber.*, **92**, 3031 (1959).
103. М. Я. Фиошин, Г. Л. Гирина, В. П. Мамаев, *ЖОХ*, **26**, 2311 (1956).
104. K. Clusius, K. Vecchi, *Helv. chim. acta*, **39**, 1469 (1956).
105. Ам. пат. 2852379 (1958); *C. A.*, **53**, 952 (1959).
106. M. A. Phillips, *Chem. Age* **74**, 631 (1956).
107. De Los F. De-Tar, A. R. Ballentine, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3916 (1956).
108. De Los F. De-Tar, 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. 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, *ЖОХ*, **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. Sisichitzky, *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, *Arkiv kemi*, **10**, 127 (1956).
124. A. Magelli, R. Passerini, *Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna*, **14**, 52 (1956).
125. E. S. Lewis, H. Suhr, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 862 (1960).
126. H. Rheinboldt, E. Gilsbrecht, *Ber.*, **88**, 666 (1955).
127. В. В. Козлов, *ЖОХ*, **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. Steinfort, *Ber.*, **90**, 841 (1957).
131. E. S. Lewis, H. Suhr, *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, *ЖОХ*, **27**, 2000 (1957).
136. S. Malinowski, S. Berbenek, *Roczn. Chem.*, **30**, 121 (1956).
137. S. Malinowski, Там же, **29**, 37 (1955).
138. O. Vogl, C. S. Rondstveit, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 306 (1955).
139. J. Dobas, J. Marhan, J. Krejčí, J. Pírk, *Chem. listy*, **51**, 463 (1957).
140. P. Brassard, P. L'Escuyer, *Canad. J. chem.*, **36**, 700 (1958).
141. P. Brassard, P. L'Escuyer, Там же, **37**, 1505 (1959).
142. J. F. Bagil, P. L'Escuyer, 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. Colonna, *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 воззрения 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. Rondesvedt мл., Там же, **78**, 3799 (1956).
159. А. В. Домбровский, А. П. Терентьев, ЖОХ, **26**, 2776 (1956).
160. А. 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. Furua, 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. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ЖОХ, **27**, 1547 (1957).
174. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, **117**, 626 (1957).
175. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **99**, 539 (1954).
176. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, **97**, 459 (1954).
177. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Н. А. Симуква, О. В. Старовский, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 638.
178. Э. Г. Перевалова, Н. А. Симуква, Т. В. Никитина, П. Д. Решетов, А. Н. Несмеянов, Там же, **1961**, 77.
179. V. Weintrauer, 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. Лукни, И. Д. Калнина, 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. Несмеянов, О. А. Реутов, О. А. Птицына, П. А. Цуркан, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1435.
188. А. Н. Несмеянов, Л. И. Емельянова, Л. Г. Макарова, ДАН, **122**, 403 (1958).
189. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2241.
190. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Ю. Г. Бундель, И. П. Белецкая, Там же, **1957**, 929.
191. А. Н. Несмеянов, 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. Мардалейшвили, 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