

УДК 547.551 : 1—6 : 541.641

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ*

Кунитика Санго, Судзуки Хитоми

Окислительную конденсацию соединений, содержащих активный водород, применяют для синтеза веществ с новыми C—C, C—N, S—S и другими связями. При проведении этой реакции происходит либо поликонденсация исходного соединения, либо конденсация разнородных молекул. В настоящей статье сделана попытка систематизировать литературные данные, относящиеся к применению окислительной конденсации для синтеза азо- и ацетиленовых соединений.

I. КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции окислительной конденсации соединений с ацетиленовыми связями были детально рассмотрены в обширной статье Кунитика и Ока¹, опубликованной в 1958 г. В этом обзоре отмечалось, что еще в 1869 г. Глазер² открыл способ окислительной конденсации ацетиленов через ацетилениды меди, который впоследствии неоднократно усовершенствовали многие исследователи. В настоящее время известны три основных способа окислительной конденсации ацетиленов: а) с использованием ацетиленида меди; б) через реактив Гриньара; в) с катализатором Ньюленда. Третий способ получил наиболее широкое применение, но необходимо подчеркнуть, что для него характерен серьезный недостаток, заключающийся в том, что, поскольку средой реакционной системы является вода, взаимодействие ацетиленовых соединений, не растворимых в воде, весьма затруднено.

Исходя из этого, Хэй разработал и опубликовал новый способ, по которому окислительную конденсацию проводят в органическом растворителе при комнатной температуре, используя в качестве катализатора комплексную аминосоль одновалентной меди; процесс в этом случае протекает с очень высокой скоростью. Стансбури с сотрудниками предложил способ, основанный на том, что средой для реакции является смесь пиридина с метанолом; в качестве катализатора используют однохлористую медь, причем количество последней настолько незначительно (всего $1/10$ от обычно применяемого), что в данном случае катализатор вполне может быть назван истинным. Очень хороших результатов добился и Эглинтон, использовавший в качестве растворителя смесь эфира с метанолом и пиридином, а в качестве катализатора — ацетат двухвалентной меди; реакция окислительной конденсации осуществлялась, таким образом, в гомогенной среде.

В последующих разделах статьи кратко охарактеризованы наиболее интересные работы по окислительной конденсации ацетиленов, проводившиеся на основе способов, перечисленных выше.

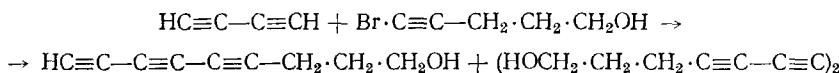
* Перевод с японского М. К. Овчинина под ред. А. М. Сладкова. «Юки Госэй Ка-гаку», 22, № 2, стр. 91—104 (1964).

1. Способ, основанный на применении однохлористой меди

Известны фундаментальные исследования Джонса с сотрудниками³, посвященные полиацетиленовым соединениям. Джонсу удалось выделить полиацетилены, содержащиеся в качестве компонентов в некоторых растениях, и идентифицировать их встречным синтезом⁴. Вместо обычных окислителей — воздуха или кислорода, автор применял перекись водорода. Так, смесь 1,4 г *транс*- $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ с 5,1 г пентина-1 вливали при непрерывном перемешивании в суспензию 23,5 г CuCl в растворе 37 г NH_4Cl в 120 мл H_2O , подкисленную концентрированной соляной кислотой до рН 3. Полученную смесь охлаждали до 0°, затем прибавляли 50 мл перекиси водорода «100—VOL», предварительно охлажденной до температуры ниже 10°. Из продукта реакции, кроме *транс*, *транс*- $\text{OHC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ и $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, удалось выделить *транс*- $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$. Два первых соединения образовались в результате бимолекулярной конденсации соответственно пентениналя и пентина, тогда как третья представляет собой продукт их совместной окислительной конденсации. Существенным недостатком рассмотренного способа является необходимость применения катализатора в относительно большом количестве.

Зондхаймер и другие⁵ растворяли 20 г дипропаргил карбинола $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ в 40 мл этанола и при интенсивном перемешивании прибавляли полученный раствор к смеси 40 г CuCl , 64 г NH_4Cl , 170 мл воды и 0,4 мл концентрированной соляной кислоты. Реакцию вели при непрерывном пропускании кислорода. Продукт темно-красного цвета ацетилировали уксусным ангидридом в пиридине; получен циклический продукт в виде кристаллического вещества с очень незначительным выходом. Данные ИК и УФ спектроскопии, а также других анализов позволили констатировать, что полученный полимер представляет собой совершенно новое вещество.

Исследованию полиацетиленов посвящена также серия работ Больмана с сотрудниками⁶. В 1961 г. они успешно провели синтез, который до них осуществить не удавалось, и получили полиин с тремя тройными концевыми связями. Новым способом был синтезирован, например, нонатрин-4, 6,8-ол-1: в смесь 700 мг диацетилена, 50 мг CuCl , 250 мг $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 30 мл диметилформамида и 4 мл 50%-ного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ в 20 мл метанола при непрерывном перемешивании постепенно вводили раствор 1 г 5-бром-пентин-4-ола-1 в 10 мл диметилформамида. Нонатриинол был получен с высоким выходом; в качестве побочного продукта выделялось небольшое количество тетрадека-тетраин-4,6,8,10-диола-1,14. Процесс шел по следующей схеме:



Аналогично из бромфенилацетилена и диацетилена получали при 0° фенилгексатриин ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) и дифенилоктатетраин [$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{C}_6\text{H}_5$] с выходом соответственно 70 и 30%; было установлено, что выход продуктов зависит от температуры реакции.

Как уже говорилось выше, очень удобный способ, основанный на использовании чрезвычайно малых количеств однохлористой меди, был разработан Стансбури с сотрудниками⁷. Авторы приготавляли смесь 84 г (1 моль) 2-метил-3-бутин-2-ола, 20 г пиридина и 78 г метанола с

1,2 г (0,012 моля) однохлористой меди. Перемешивая полученную смесь при 30—35%, продували через нее кислород со скоростью 10 л/час; процесс длился 2,5 часа. Количество связанныго кислорода составило 7 л, т. е. 0,28 моля. Продукт реакции обрабатывали насыщенным хлористым аммонием, а затем экстрагировали эфиром и получали 77 г неочищенного диола; последний перекристаллизовывали из бензольного раствора. В результате удалось получить 75 г 2,7-диметил-3,5-октадиин-2,7-диола, т. е. довести выход конечного продукта до 90%.

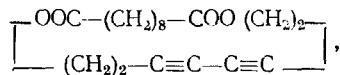
В случае первичных спиртов были достигнуты следующие показатели: из пропаргилового спирта ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) действием 0,016 моля однохлористой меди и кислорода получали 2,4-гексадиин-1,6-диол с 75%-ным выходом, а выход 2,10-додекадиен-5,7-дииин-4,9-диола из 4-гексен-1-ин-3-ола составил 66%.

Способ, предложенный Хэм⁸, заключается в том, что реакцию проводят в органическом растворителе, используя в качестве катализатора комплексную аминосоль одновалентной меди. Так, в 250 мл пиридина вводят 2 г однохлористой меди и 50 г (0,49 моля) фенилацетилена (в данном случае пиридин функционирует и как растворитель, и как реагент) и при непрерывном интенсивном перемешивании полученной смеси продувают через нее кислород при 30°. Вскоре температура реакционной массы повышается до 40°; по истечении 40 мин. реакцию прекращают и получают 42,7 г (86%) дифенилдиацетилена.

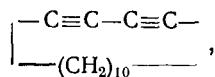
2. Способ Эглинтона, основанный на применении ацетата меди

Известно, что Эглинтон⁹ разработал способ окислительной конденсации в гомогенной среде, который особенно эффективен для ацетиленовых соединений, нерастворимых в воде. Преимущества способа Эглинтона становятся очевидными при сопоставлении, например, следующих процессов. В результате реакции 5 г 2-метил-бутин-3-ола-2 в течение 30 мин. при 70° под действием комплексного катализатора, состоящего из 12,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 34 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г CH_3COOH , 0,5 г Cu_2Cl_2 и 500 мл H_2O , получен 2,7-диметил-окта-дииин-3,5-диол-2,7 с выходом 58%. В то же время, при 20-минутном кипячении 400 мг идентичного образца в растворе 2 г ацетата меди в 200 мл смеси пиридина с метанолом и эфиром (1:1:4), выход диола достиг 88%.

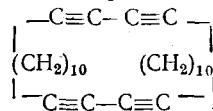
Можно сопоставить еще и такие процессы. Раствор 1 г $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ в 140 мл смеси эфира с пиридином (1:6) постепенно прибавляли в нагреваемый с обратным холодильником раствор 3,4 г безводного ацетата меди в 700 мл смеси эфира с пиридином (1:6); процесс вели в течение 2,5 часов. В результате взаимодействия было получено 630 мг окта-3,5-диииниленсебацата



т. е. выход достиг 63%. В то же время, из тетрадекадиина-1,13 удалось получить лишь 17% циклотетрадекадиина-1,3

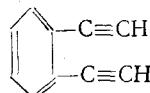


а выход циклооктакоза-1,3,15,17-тетраина

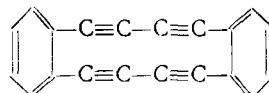


составил 30%.

Из *o*-диэтилбензола



Эглинтону с сотрудниками¹⁰ удалось получить 1,2,7,8-дibenзоцикло-декадиен-1,7-тетраин-3,5,9,11

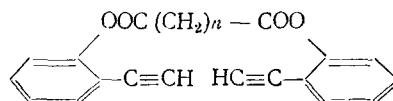


с 43%-ным выходом.

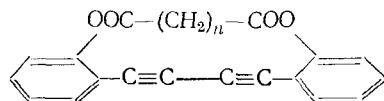
Зондхаймер с сотрудниками¹¹ осуществил серию экспериментов по окислительной конденсации ацетиленовых соединений общей формулы $\text{HC}\equiv\text{C---}(\text{CH}_2)_n\text{---C}\equiv\text{CH}$, где n — целое число от 2 до 5. 1 вес. ч. образца и 15 вес. ч. нейтрального раствора ацетата меди в течение 3 час. нагревали при 55° в 100 вес. ч. пиридина. Выход C_{16} -тетраина составил 10%, C_{27} -гексаина — 13%, C_{36} -октаина — 11% и C_{45} -декаина (с т. пл. 144—145°) — 4%.

Больман с сотрудниками¹² получил из бензилдацетиlena $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{---C}\equiv\text{C---C}\equiv\text{H}$ тетраин [$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2(\text{C}\equiv\text{C})_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$].

В одном из разделов работы, посвященной циклическим ацетиленовым соединениям, Тода и Накагава¹³ описывают окислительную конденсацию по способу Эглинтона различных диэфиров дикарбоновых кислот о-этилилфенола:



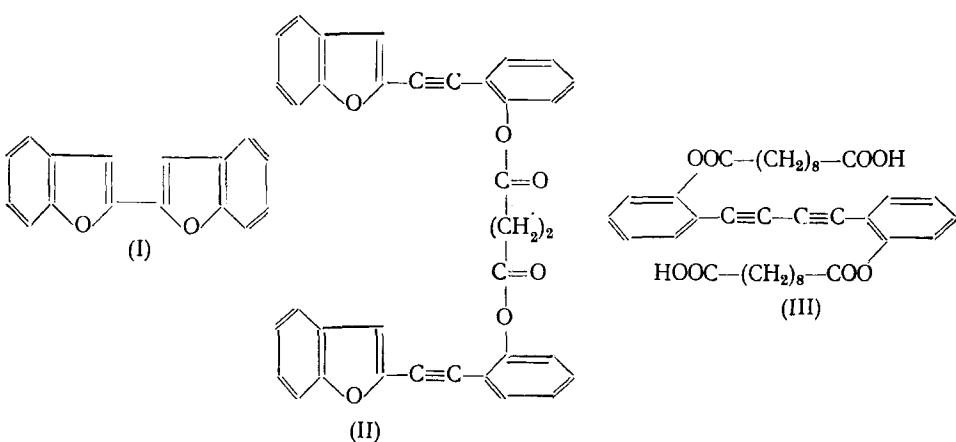
(где n — целое число от 2 до 8) *. В результате реакций были получены циклические ацетиленовые соединения общей формулы



Авторы констатировали, что циклические ацетилены, соответствующие приведенной формуле, образуются из эфиров, у которых $n = 3, 4, 5, 6$ или 7. Так, в результате 4-часового нагревания при 55° смеси из эфира и ацетата меди были получены циклические ацетилены, описываемые предыдущей формулой, где $n = 3, 4$ или 5. Выход продуктов составил 20, 40 и 21%.

Если $n=2$, то образуется 2,2'-дibenзофуранил (I) с 57%-ным выходом, а также небольшое количество соединения (II). Если $n=8$, то выделяется циклическое производное (III) с выходом 16%.

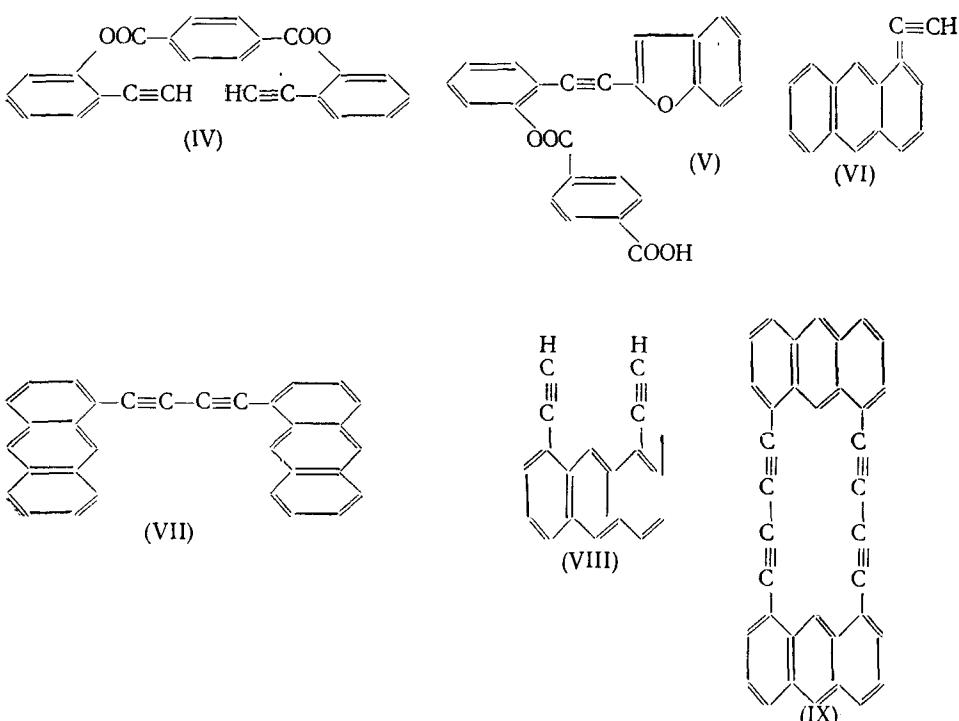
* Образцы приготавляли щелочной конденсацией орто-оксифенилацетиlena с $\text{ClOOC---}(\text{CH}_2)_n\text{---CoCl}$ (где n — целое число от 2 до 8).



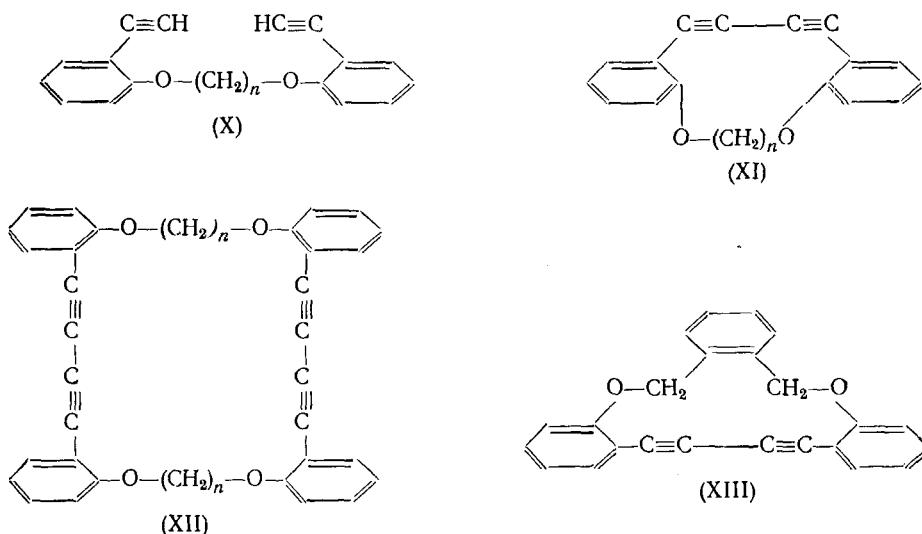
Тода и Накагава¹⁴ указывают далее, что при окислительной конденсации *di*-2-этинил-фенилтерефталата (IV), проводимой по аналогичной методике, были получены не те вещества, которые предполагались, а соединение (V) с 5%-ным выходом и небольшое количество (I).

В результате конденсации 1-этинилантрацена (VI), осуществлявшейся по той же методике, Накагава с сотрудниками¹⁵ получил 1,1'-диантилдиацетилен (VII); выход его составил 85%.

Конденсация 1,8-диэтинил-антрацена (VIII) дала соединение (IX); выход его достиг 95%¹⁶.

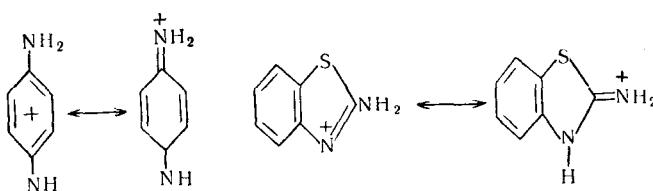


Из **X** с $n=3, 4, 5$ и 6 Тода и Накагава¹⁷ получили соединения общей формулы (XI), где $n=3, 4, 5$ и 6 , с выходом (соответственно значениям n) 3, 40, 40 и 40%. Кроме того, из этих же образцов **X** были получены циклические тетраацетилены общей формулы (XII), где $n=2, 3, 4, 5$ или 6 , с соответственным выходом 25, 1, 2, следы и 10%. Вместо полиметиlena с эфирными связями был получен диацетилен, содержащий 2-бутеновую связь, причем выход продукта *цис*-конфигурации составил 30%, а *транс*-конфигурации — 33%. Было получено также соединение (XIII), содержащее *o*-ксилилиденовые группы; выход его не превышал 8%.



II. СИНТЕЗ АЗОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Общеизвестно, что из ароматических аминосоединений может быть синтезирована целая гамма различных азокрасителей, имеющих самое широкое промышленное применение; таким образом, удельный вес диазосинтеза в промышленности органического синтеза чрезвычайно высок. В настоящее время сфера применения как диазосинтеза, так и окислительной конденсации распространяется уже не только на карбоциклические, но и на гетероциклические соединения с достаточно крупными кольцами. Однако далеко не все гетероциклические аминосоединения с одинаковой легкостью поддаются диазосинтезу. Элдерфилд¹⁸ указывал, что амины, способные к амино-иминной таутомерии, в среде кислотного растворителя существуют в виде смешанной ионной системы, напоминающей структуру амидина:



Вследствие этого аминогруппы приобретают свойства, идентичные свойствам амидной группы амидина (причем гораздо быстрее, чем аминогруппы, связанные с ароматическими кольцами), и при проведении диазотирования обычным способом не только не образуют сколько-нибудь устойчивых диазосоединений, но очень легко воспринимают действие агентов с максимальной делокализованным электронным зарядом (например, NOH , X^-) и сразу же разлагаются с выделением азота¹⁹⁻²¹.

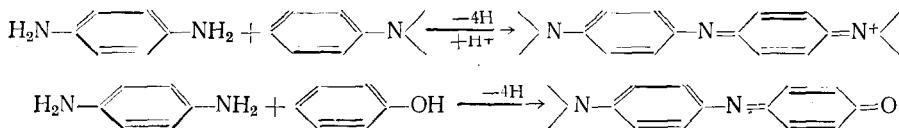
Таким образом, несмотря на исключительно большой практический интерес, который вызывают такие соединения, как, например, азоцианин, синтез их в связи со структурной спецификой до последних лет оставался нерешенной проблемой. Лишь обширные систематические исследования в области синтеза азосоединений окислительной конденсацией, начатые в 1957 г. С. Хюнигом (Марбургский университет) с группой сотрудников, позволили, наконец, преодолеть основные трудности и получить ряд важнейших азосоединений. Исключительная ценность этих исследований²²⁻⁴⁷ для химии органического синтеза несомненна, и потому основную часть данного обзора автор отводит для разбора работ Хюнига.

Способ, разработанный Хюнигом, принципиальным образом отличается от других способов азосинтеза, обязательной стадией которых является получение диазосоединений. Способ этот дает возможность осуществить прямой синтез целой гаммы таких азокрасителей, которые либо вообще не могут быть получены при помощи азосочетания, либо если и синтезируются, то только косвенным путем; совершенно очевидно, что промышленное применение этого способа имеет самые широкие перспективы.

A. Общая характеристика процесса

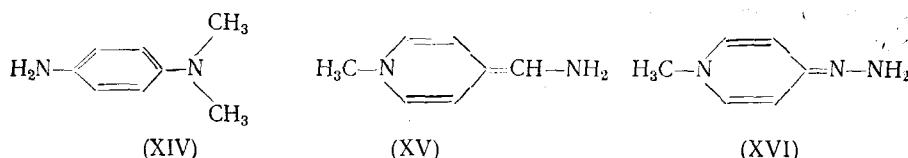
а. Открытие реакции

В 1955 г. Хюниг с сотрудниками⁴⁸ обнаружил, что окисление *p*-фенилендиамина в присутствии фенола и ароматических аминов протекает по схеме:

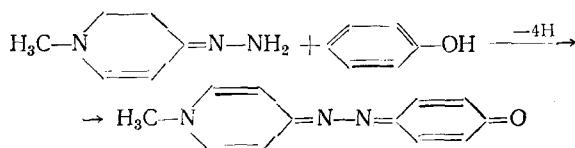


и завершается образованием индамина и инданилина. Благодаря своей способности к окрашиванию эти соединения довольно давно используются в качестве индикаторов; кроме того, они отличаются богатством цветовых оттенков, в связи с чем данный процесс используется и при синтезе красителей. Известно также, что окислительная конденсация такого типа, при которой в качестве оксиданта применяется бромистое серебро, находит применение и в цветной фотографии.

Несмотря на то, что в рассматриваемой реакции происходит отщепление четырех атомов водорода от двух молекул, процесс протекает даже в мягких условиях с очень высокой скоростью и в большинстве случаев совершенно гладко. Вполне допустимо, что такой характер процесса связан с наличием аминогрупп на обоих концах сопряженной системы, и потому можно предполагать, что совершенно аналогичным образом должно вести себя и соединение (XV), сходное по структуре с *p*-фенилендиамином:

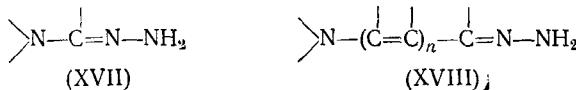


Так, например, вследствие высокой неустойчивости экзоциклической двойной связи метиловая груша заместится атомом азота, и образовавшийся *N*-метилпиридон-4-гидразон (XVI) будет вести себя совершенно так же, как *p*-фенилендиамин, т. е. даст реакцию, сходную с реакцией образования индамина и инданилина. Справедливость такого предположения была полностью подтверждена экспериментально: Хюниг²⁷ осуществил взаимодействие XVI с фенолом и получил ярко-алый краситель. Процесс шел по следующей схеме:

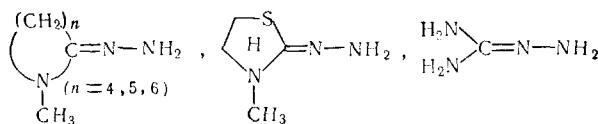


б. Некоторые структурные особенности, необходимые для осуществления окислительной конденсации

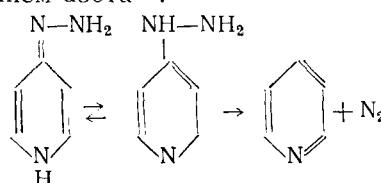
Гидразон. Из всего сказанного выше следует, что рассматриваемый процесс представляет собой «расширенный вариант» окислительной конденсации *p*-фенилендиамина, и потому совершенно очевидно, что любое вещество, построенное на основе амидразоновой (XVII) или вообще виниловой (XVIII) структуры, способно к реакции такого типа. Следовательно, присутствие



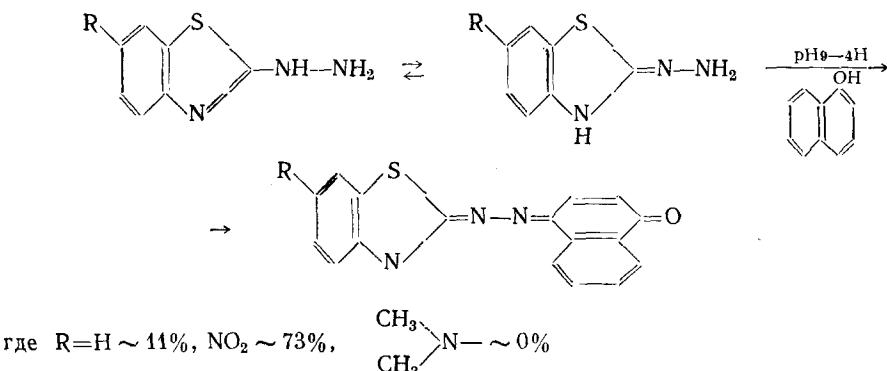
ароматических циклов не является необходимым условием реакции, и окислительная конденсация вполне возможна (при очень гладком течении процесса) в таких, например, случаях:



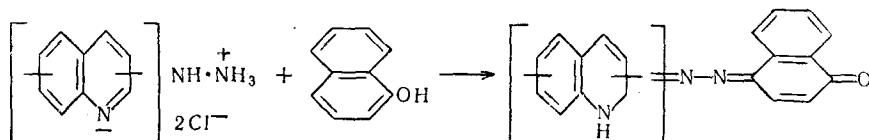
Очевидно, конечно, что одна из двух аминогрупп должна быть первичной; кроме того, для стабилизации гидразоновой структуры необходимо, чтобы один из атомов азота обладал способностью к алкилированию или к арилированию. В противном случае под влиянием атома водорода, связанного с азотом, произойдет изомеризация гидразоновой структуры в гидразиновую, сопровождающаяся быстрым окислительным разложением с выделением азота⁵¹:



Однако некоторые гетероциклические гидразиновые соединения — в том случае, когда их тautомерному превращению препятствует алкильная группа у азота, — приобретают амидразоновую структуру; практически окислительная конденсация в подобных случаях наблюдается довольно часто (это зависит от условий реакций). Одним из характерных примеров является реакция 2-гидразинобензотиазола:



Замещающая группа в положении 6 оказывает чрезвычайно сильное влияние на основность азота и в конечном счете — на равновесие тautомерии; таким образом, заместители, стимулирующие образование гидразоновой структуры (т. е. обладающие ярко выраженной электроноакцепторностью), резко повышают выход азокрасителей



То, что амидразоновая структура неблагоприятна для окислительной конденсации, было окончательно подтверждено Хюнигом с сотрудниками³⁰, которые провели серию экспериментов с солями N-метилхиноли-

ТАБЛИЦА 1

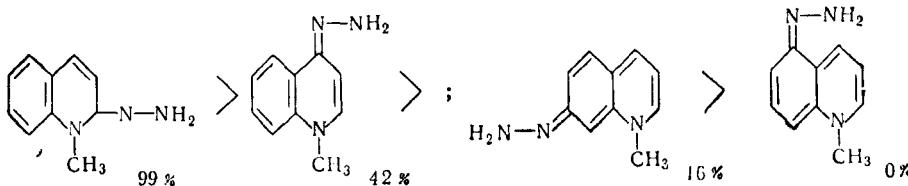
Окислительное сочетание хлоргидрата N-метил-X-гидразинохинолинийхлорида с α -нафтолом при pH 10; выход азокрасителя и значения pH, полученные щелочным титрованием

Положение гидразинной группы, X	Выход азокрасителя, %	pK	
		pK ₁	pK ₂
2	99	2,52	9,15
3	0	3,50	—
4	42	2,61	(10,6)
5	0	4,25	—
6	0	4,12	—
7	16	3,30	—

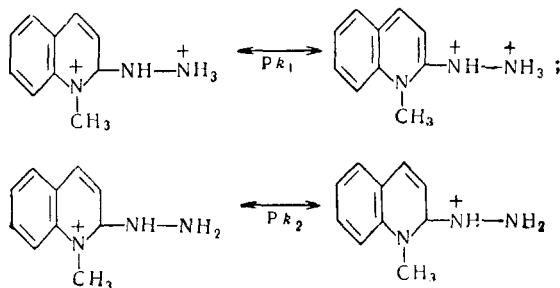
зования внутривенозной *p*-хиноидной структуры необходимо некоторое количество энергии, то получение *o*-хиноидной структуры, требующее гораздо большей энергии, в обычных условиях практически недостижимо. Справедливость такого

Из гидразиновых соединений, способных образовывать амидразоновую структуру, только 2-, 4- и 7-гидразинопроизводные вступают в окислительное сочетание с *d*-нефтолом в полном соответствии с предварительным расчетом. В то же время, 5-гидразинопроизводное, которое, несомненно, способно трансформироваться в амидразон *o*-хиноидного типа, не вступает в реакцию окислительной конденсации. Объясняется это тем, что если для образования внутрибензольной *o*-хино-

рассуждения подтверждается еще и тем, что в случае 7-замещенного, о котором говорилось выше, выход азокрасителя совершенно незначителен:



Вообще, 2-гидразон дает гораздо более высокий выход азокрасителя, чем 4-гидразон; явление это легко объяснить, исходя из результатов титрования (pK), приведенных в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, 3-, 5-, 6- и 7-замещенные гидразиновые изомеры в водном растворе теряют только по одному протону, тогда как 4- и 2-замещенные отдают по два протона. Отщепление протонов объясняется влиянием положительного заряда атома четвертичного азота; у 4-изомера величина pK_2 вследствие большой удаленности этих атомов достигает высокого значения, и в результате 2-изомер гораздо легче принимает амидразоновую структуру, чем 4-изомер.



Касаясь влияния числа конденсирующихся бензольных циклов на ход и результаты реакции, Хюниг³⁵ указывал, в частности, что акрилон-9-гидразон практически не поддается окислительной конденсации.

Другие агенты. Принципиально ароматические амины, фенолы, активированные метиленовые и другие соединения, которые в синтезе азокрасителей (индамин, инданилин, азометин) и других веществ используются в качестве конденсационных агентов, ту же самую функцию могут выполнять и при окислительной конденсации. Для успешного проведения реакции необходимо совершенно точно рассчитать реакционную способность и стабильность гидразона и соответствующего конденсационного агента; в противном случае последний подвергается интенсивному воздействию оксиданта, а гидразон будет разлагаться с выделением азота, и в результате намеченный краситель не будет получен.

в. Растворители и окислители

В качестве растворителей для реакций рассматриваемого типа обычно применяют воду с метанолом, диметилформамидом и некоторыми другими веществами. В любом случае необходимо строго выдерживать заданную концентрацию водородных ионов. Конденсация с фенолами может осуществляться в щелочных средах от бикарбоната натрия до аммиачного раствора щелочного металла, тогда как в случае активированных метиленовых соединений применяются, как правило, еще более

сильные щелочные растворители. Однако в таких условиях начинается бурное окислительное разложение гидразона, сопровождающееся падением выхода красителя.

В табл. 2 представлены некоторые данные, полученные Юнингом²⁷ при окислительной конденсации N-метилпирилон-4-гидразона (0,002 моль/л) с фенолом (0,2 моль/л). Из табл. 2 видно, что выход красителя находится в определенной зависимости от величины pH реакционной системы.

ТАБЛИЦА 2

Окислительная конденсация N-метилпирилон-4-гидразона с фенолом при 30°; окислитель $K_3[Fe(CN)_6]$

pH	5,7	6,7	8,0	8,6	9,1	9,3	9,9	11,6
Выход, %	0,5	2	14	22	26	24	22	3

При окислительной конденсации гидразона с фенолом или соединением с активной метиленовой группой оптимальные результаты достигаются при окислении феррицианидом калия; кроме него в качестве окислителей применяют двуокись свинца, соли двухвалентной меди, соли серебра, хромовокислый натрий и некоторые другие соединения.

В тех случаях, когда конденсацию ведут с аминами, в качестве растворителей применяют (соответственно основности гидразона и амина) либо разбавленные растворы кислот, либо буферный раствор ацетата натрия. В качестве окисляющих агентов вполне удовлетворительные результаты дают $FeCl_3$, перекись водорода, содержащая ионы Fe^{3+} , персульфат аммония и феррицианид калия. При использовании перекиси водорода краситель выделяется в виде труднорастворимой соли; хорошие результаты достигаются также при использовании двуокиси или тетраацетата свинца.

В подавляющем большинстве реакции идут при комнатной температуре, причем во всех случаях наблюдается разное по интенсивности окислительное разложение гидразона, сопровождающееся выделением азота. Влияние условий реакций на выход красителя при взаимодействии N-метилтиазолон-2-гидразона с диметиланилином при молярном соотношении 1 : 1,5 показано в табл. 3. Реакции проводились в 1 N растворе соляной кислоты при комнатной температуре.

ТАБЛИЦА 3

А. Влияние скорости окисления (окислитель — $FeCl_3$)

Скорость прибавления окислителя, мин.	3	30	45
Выход красителя, %	25—30	50—60	55—62

Б. Влияние природы окислителя

Окислитель	$FeCl_3$	PbO_2	$(NH_4)_2S_2O_8$
Время окисления, мин.	45	30	72
Выход красителя, %	62	33	81

В табл. 4 приведены результаты некоторых реакций еще более основного N, N'-диметилбензамидозолон-2-гидразона с диметиланилином при значениях pH от 2 до 3. Из данных табл. 3 видна степень влияния окислителя на выход красителя.

ТАБЛИЦА 4

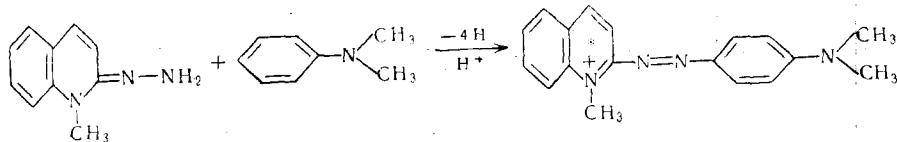
Окислитель	Молярное отношение гидразон : амин	Растворитель	Выход, %
PbO ₂	1:1,5	CH ₃ OH/H ₂ O (HCl)=5:3	15—18
FeCl ₃	1:1,5	CH ₃ COOH/H ₂ O=3:10	1
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1:1,5—8		20—27
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1:10		49—59

Наиболее высокий выход красителя при использовании персульфата аммония объясняется, по-видимому, тем, что окисляющее действие последнего более мягко, и для завершения реакции требуется лишь несколько более длительное время.

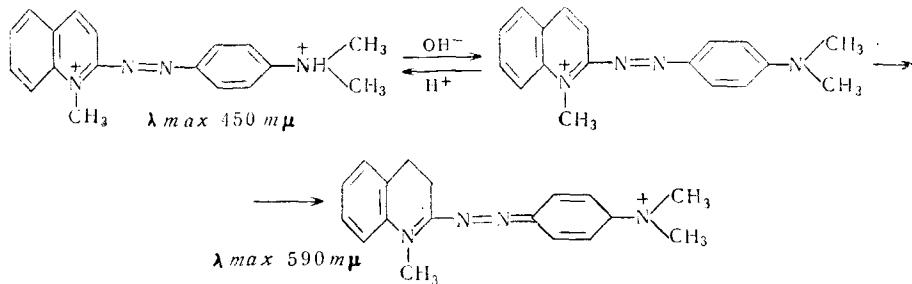
Б. Синтез азокрасителей

а. Взаимодействие с ароматическими аминами^{22, 25, 37, 38, 49}

В слабых растворах соляной или уксусной кислот гетероциклические гидразоновые соединения бурно реагируют с ароматическими аминами, образуя широкую гамму красителей — от алого до голубого. Принципиальная схема процесса такова:



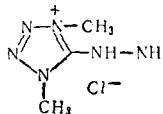
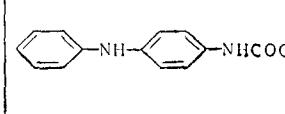
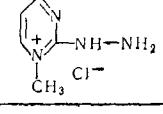
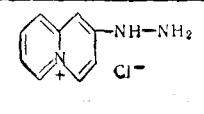
Из схемы видно, что рассматриваемая реакция сходна с процессом синтеза индамина; краситель получают, как правило, в виде плохо растворимой соли при сравнительно высоком (от 40 до 70%) выходе. По химическим свойствам получаемый краситель аналогичен основному трифенилметановому и легко принимает различные оттенки в зависимости от среды — кислой или щелочной.



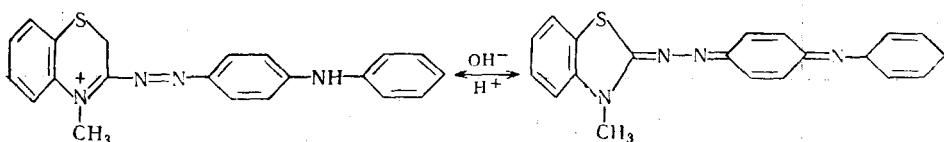
Катионы красителей, содержащих первичные или вторичные аминогруппы, в щелочной среде сразу же теряют протон и выделяются в виде труднопроявляемых ангидрооснований. По физико-химическим свойствам такие основания сходны с фенольными красителями; под действием кислот они немедленно превращаются в исходные соли. Последнее свойство дает возможность использовать эти основания в качестве индикаторов.

ТАБЛИЦА 5

Гидразон	Амин	Окислитель	Растворитель	Т-ра, °C	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\max} \text{m}\mu$ (в CH_3OH)
		30% H_2O_2 — FeSO_4	1N— HCl	30	65	213~215 (иодид)	600
то же		То же	То же	30	14	183 (иодид)	—
“		PbO_2	CH_3COOH	20~25	63~75	227 (хлорид)	—
“		То же	То же	20~25	52~65	210 (хлорид)	—
“		» »	» »	20~25	63~75	204 (хлорид)	—
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}-\text{NH}_2$ X^-		$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$	20~25	72	223~224 (перхлорат)	541
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_3 \text{---} \text{NH}-\text{NH}_2$ X^-	то же	То же	То же	20~25	73	180~190 (то же)	544
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}-\text{NH}_2$ H_3C X^-	“	» »	» »	20~25	65	224~224 » »	524
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}-\text{NH}_2$ H_3C X^-	“	» »	» »	20~25	58	239 » »	534

<chem>H5C6-N(+)(C6=CC=C6)NHCN</chem>	"
<chem>p-N02-C6H4-N(+)(C6=CC=C6)NHCN</chem>	"
<chem>p-(CH3)2N-C6H4-N(+)(C6=CC=C6)NHCN</chem>	"
	
<chem>H5C6-N(+)(C6=CS)=NHCN</chem>	то же
<chem>N1C(=NHCN)C=C1SC6=CC=C6</chem>	"
<chem>H5C6-N(+)(C6=CS)=NHCN</chem>	"
	"
<chem>N1C(=NHCN)C=C1C6=CC=C6</chem>	"
	"

<chem>K3[Fe(CN)6]</chem>	<chem>CH3OH-H2O</chem>	20~25	30	223~226 (перхлорат)	570
То же	То же	20~25	55	254~255 (то же)	583
» »	» »	20~25	52	262~263 » »	576
<chem>(NH4)2S2O3</chem>	» »	40	36	185~189 » » с разложением	535
То же	<chem>CH3COOH-H2O-2N-HCl</chem>	Комнатная	74	257~269 » »	582
» »	То же	40	52	151~154 » »	568
» »	» »	40	70	159~162 » »	592
» »	» »	Комнатная	52	215~219 » »	562
» »	» »	То же	41	230~232 » »	564
» »	» »	» »	29	—	567



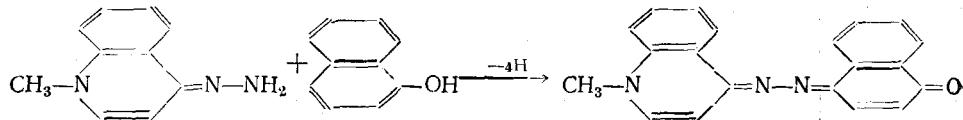
Красители, содержащие третичные аминогруппы, под действием щелочей расщепляются, выделяя карбинол.

Исходя из сказанного и принимая во внимание структурные особенности пиразола, имидазола и 1,2,4-триазола (рассматриваемые ниже), можно утверждать, что гидразоны с ярко выраженным основными свойствами практически не способны к конденсации с аминами и, следовательно, не могут быть использованы для синтеза азокрасителей.

Наиболее характерные реакции рассмотренного типа представлены в табл. 5.

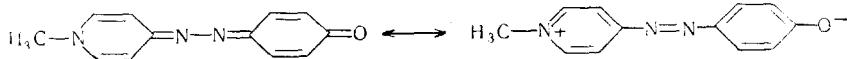
б. Взаимодействие с производными фенола^{22, 25, 29, 36, 37, 49}

Тетрациклические гидразоны в растворе щелочных металлов в аммиаке исключительно легко вступают в окислительную конденсацию с фенолами, особенно с *α*-нафтолом и с его производными. Реакция идет по следующей схеме:

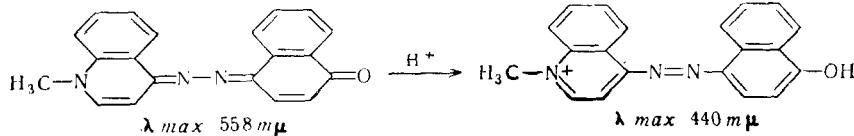


Из схемы видно, что данный процесс идентичен реакции синтеза инданилина; последний обладает достаточной стабильностью и способен только к конденсации в *p*-положение, тогда как в рассматриваемом случае при невозможности конденсации в *p*-положение происходит *o*-конденсация. Отсюда очевидно, что с этой точки зрения окислительная конденсация гетероциклических гидразонов характеризуется ярко выраженной «эластичной приспособляемостью».

Все фенолы, применяемые обычно для азосочетания (фенол, алкилфенолы, нафтол), а также их амино-, карбоновокислые, сульфоновокислые и другие производные, вполне применимы для окислительной конденсации. Все фенольные красители имеют резонансную структуру, промежуточную между азиновой и азобетаиновой, причем удельный вес сильно смещен в сторону неполярной азиновой структуры:



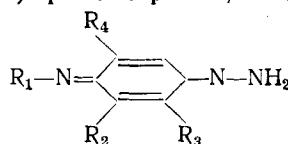
Известно, что все фенольные красители могут быть использованы в качестве индикаторов; такая способность объясняется тем, что под действием разбавленных кислот происходит присоединение одного протона к атому кислорода, сопровождающееся резким изменением цвета красителя:



Максимальный выход азокрасителя при окислительной конденсации гидразона с фенолом достигается в том случае, когда $\text{pH} \sim 9$. Можно предположить, что это объясняется тем, что при повышении pH возрастает концентрация фенолят-ионов; одновременно благодаря действию ионов OH резко увеличивается и скорость окислительного разложения гидразона.

ТАБЛИЦА 6

Окислительная конденсация пирион-4-гидразона (0,002 моля) с фенолом (0,2 моля) при 30° и $\text{pH} \sim 9$; окислитель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



R_1	R_2	R_3	R_4	Выход, %
CH_3		H	R	26
CH_3	H	NO_2	H	14
CH_3	H	Cl	H	6
CH_3	H	OCH_3	H	1
CH_3	H	NH_2	H	0
C_6H_5	H	H	H	7
$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	H	H	10
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	H	H	H	7
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	H	H	H	5
$p\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	H	H	H	2
CH_3	CH_3	H	CH_3	9
C_6H_5	CH_3	H	CH_3	5

Влияние заместителей (в ядре) на ход и результаты окислительной конденсации видно из данных табл. 6²⁷.

В свете изложенного несколько неожиданным является высокий выход красителя в том случае, когда заместители вообще отсутствуют. Можно отметить далее, что все заместители в положении 3 сильно снижают выход красителя; по эффективности ингибирующего действия они располагаются в последовательности $\text{NO}_2 < \text{Cl} < \text{OCH}_3 < \text{NH}_2$. С точки зрения электронной теории, по крайней мере нитрогруппа должна ускорять реакцию, и потому можно утверждать, что причина данного явления связана со стерическим эффектом.

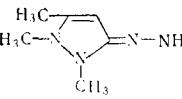
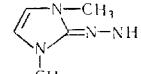
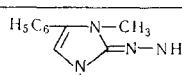
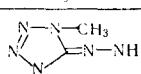
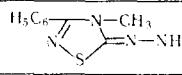
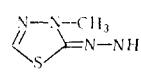
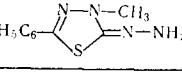
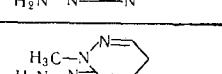
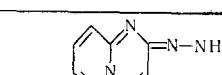
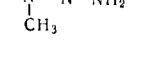
Как и следовало ожидать *p*-заместители в N-фенильных группах снижают выход азокрасителей, располагаясь по интенсивности ингибирования в последовательности $\text{NO}_2 < \text{Cl} \simeq \text{H} < \text{CH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Аналогичное действие на ход реакции оказывают и 2,6-заместители. Данные о наиболее характерных реакциях рассматриваемого типа представлены в табл. 7.

В. Взаимодействие с соединениями, содержащими активные метиленовые группы^{22, 25, 29}

В условиях, при которых протекают реакции с фенолами, Хюниг с сотрудниками осуществлял окислительную конденсацию гидразонов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. Для реакций такого типа характерна следующая схема²²:

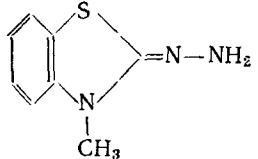
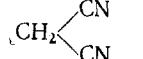
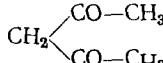
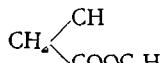
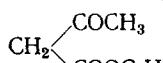
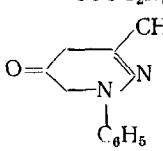
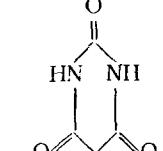
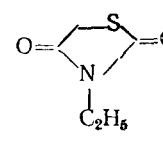
ТАБЛИЦА 7

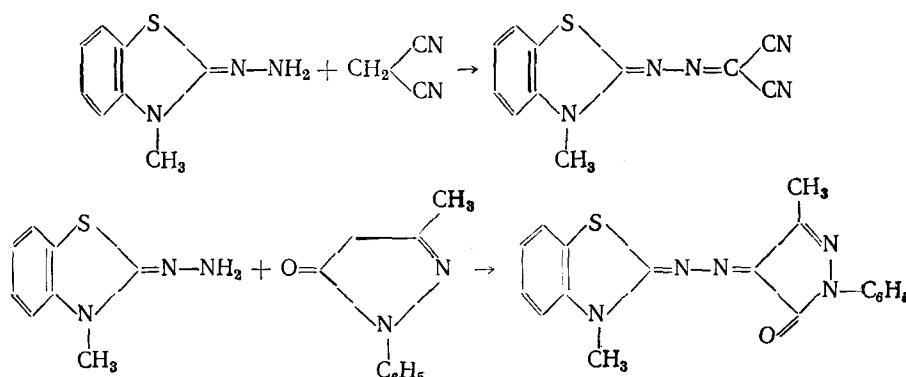
Гидразон	Фенол	Окислитель	Растворитель	Т-ра, °С	Выход, %	Т. пл., °С	λ_{max} μ (в CHCl_3)
		$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25% NH_4OH	25~30	37	229~230	485
то же		То же	То же	25~30	79	274	485~490
•		» »	» »	25~30	88	243~244	495
•		» »	» »	25~30	89	280	520
•		» »	» »	25~30	92	253	490 (в CH_3OH , μ)
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{NH}_2$		» »	» »	25~30	90	253	542
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{NH}_2$	то же	» »	» »	25~30	68	169~170	533
$p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{NH}_2$	• •	» »	» »	25~30	Колич.	279~280	528
$p-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{NH}_2$	• •	» »	» »	25~30	60	209~210	553
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}(\text{H}_3\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{NH}_2$		» »	» »	25~30	98	350	568
то же		» »	» »	25~30	Колич.	350	599

	то же	K ₃ [Fe(CN) ₆]	C ₅ H ₅ N-H ₂ O	25~30	70	299~300	548
	"	то же	то же	25~30	57	286~287	573
	"	» »	H ₂ O-CH ₃ OH 2N-NH ₄ OH	25~30	47	218~220	548
	"	» »	то же	25~30	50	266~267*	503
	"	» »	» »	25~30	78	262~263	508
	"	» »	C ₅ H ₅ N-H ₂ O	25~30	48	271~273	512
	"	» »	H ₂ O-CH ₃ OH 2N-NH ₄ OH	25~30	91	260~262	529
	"	» »	то же	25~30	—	287~289	482
	"	» »	» »	25~30	51	268~270*	525
	"	» »	» »	25~30	50	265~268	525
	"	» »	» »	25~30	50	276~279	557
	"	» »	» »	25~30	26	307~310*	580

* С разложением.

ТАБЛИЦА 8

Гидразон	Метилен. соед.	Окислитель	Р-ритель	Т-ра реакции	Выход, %	Т. пл., °С	λ_{max} (в CHCl_3 , $\mu\text{м}$)
		K $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ 25% $=\text{NH}_4\text{OH}$	Комнат.	60	236	420
То же		То же	То же	То же	66	151~152	375
» »		То же	То же	То же	33	190	410
» »		» »	» »	» »	27	144	385
» »		» »	» »	» »	88	262~263	435
» »		» »	» »	» »	53	319	425
» »		» »	» »	» »	58	294~295	455~460

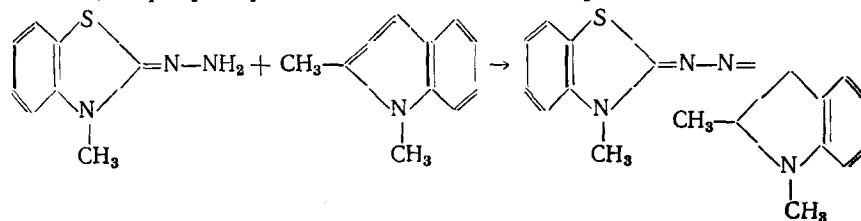


В тех случаях, когда активность метиленовых групп невелика, как, например, у эфиров малоновой кислоты или уベンзилцианамида, — выход азокрасителей приближается к нулю; наблюдается лишь выделение азота, свидетельствующее об окислительном разложении гидразона.

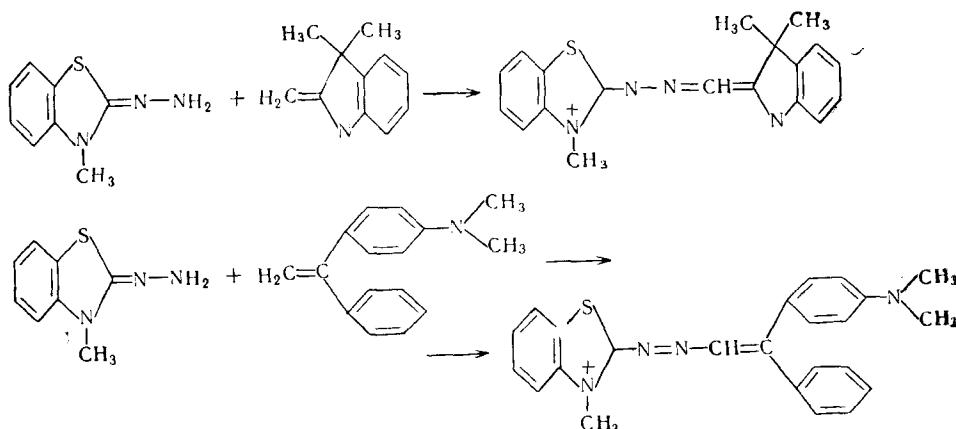
Некоторые реакции гидразона с метиленовыми соединениями показаны в табл. 8.

г. Взаимодействие с гетероциклическими и с олефиновыми основаниями^{22, 25}

Пиррол и индол, представляющие собой гетероциклы енаминовой формы, подобно ароматическим аминам легко вступают в реакцию азосочетания, образуя красители интенсивного красного цвета²²:

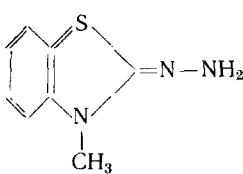
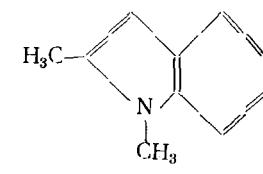
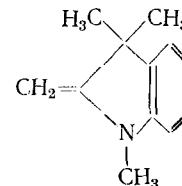
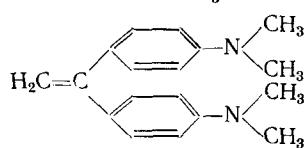
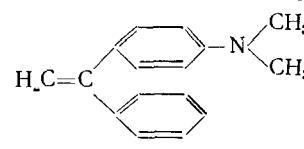


1,3,3- trimетил-2-метилениндоленин, представляющий собой экзоциклическое соединение, и 1-(4-диметиламинофенил)-1-фенилэтилен со слабо выраженной основностью, имеющий енамин-ванилоговое строение, тоже легко поддаются окислительной конденсации:



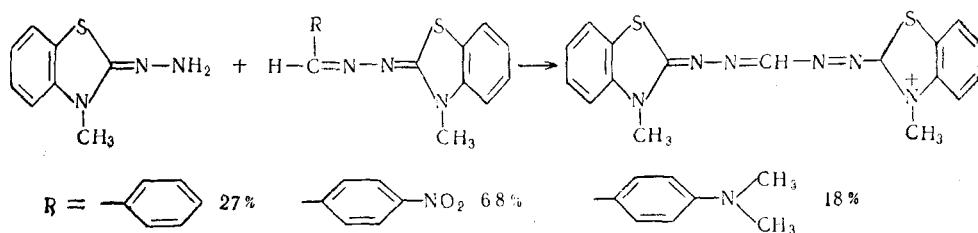
Данные о наиболее характерных реакциях такого типа представлены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Гидразин	Основание	Окислитель	Растворитель	Темпера- тураreak- ции, °С	Выход, %	Т. пл., °С	λ_{\max} (в CH_3OH , м μ)
		$\text{H}_2\text{O}_2-\text{FeSO}_4$	INHCl	50	74	186 (иодид)	505
То же		$\text{Pb}(\text{OCO}-\text{CH}_3)_4$	CH_3COOH	20~25	34	248 (перхлорат)	505
» »		То же	То же	20~25	44	225 (перхлорат)	635
» »		» »	» »	20~25	43	204 (перхлорат)	675

д. Взаимодействие с альдогидразоном
с образованием тетраазапентаметинцианов^{24, 25, 38}

Общеизвестно, что окисление формальазина и бензальазина N-метилбензтиазолон-2-гидразона действием FeCl_3 в слабо кислой среде приводит к образованию интенсивного синего красителя. Структура последнего пока еще во многом не ясна⁵⁰; известно лишь, что процесс окрашивания вызывается окислительной конденсацией альдогидразона (продукта частичного гидролиза азина) с азином:



Если заместитель R является электроноакцепторным, выход красителя резко увеличивается. Эта реакция, сходная с процессом азосочетания при синтезе формазана, протекает только в кислой среде. Процесс именно такого типа является принципиальной основой тонкого анализа алифатических альдегидов (с использованием 2-гидразинотиазола), методика которого разработана Савицким и Хаузером⁵².

Конденсация гетероциклических гидразонов возможна не только с аминами, но и с обычными альдогидразонами,— при условии, что последние обладают протоноакцепторными свойствами. Так, в среде гидрата окиси аммония *p*-нитрофенилгидразон чрезвычайно легко образует краситель интенсивного красного цвета. В монографии, посвященной применению ароматических диазосоединений, Саундерс²⁴ предлагает следующую гипотетическую схему процесса:

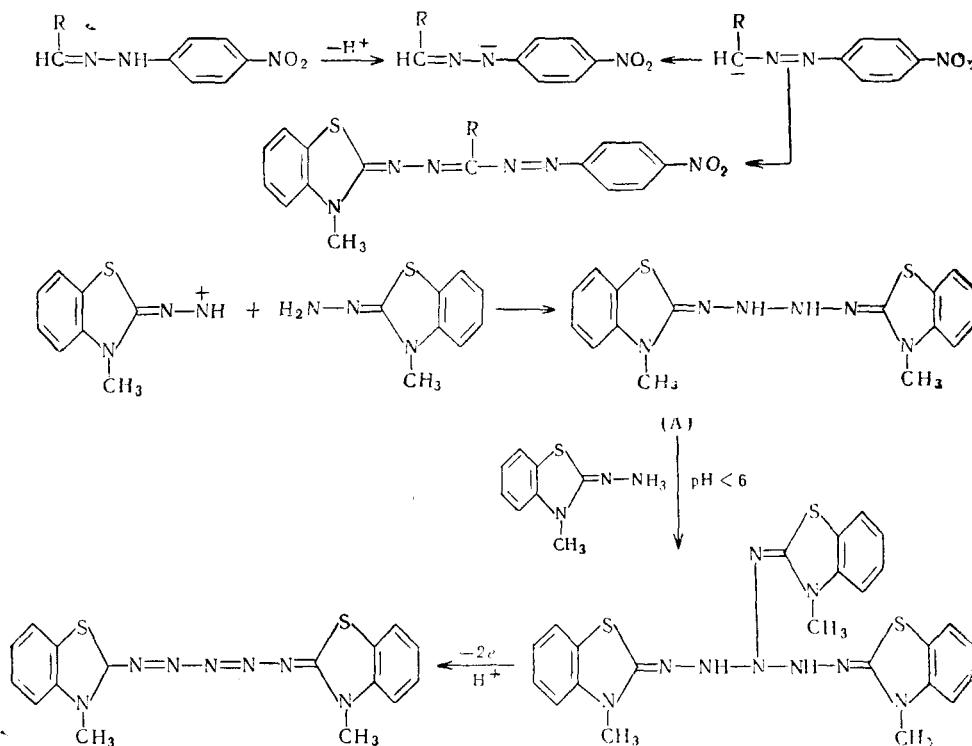


ТАБЛИЦА 10

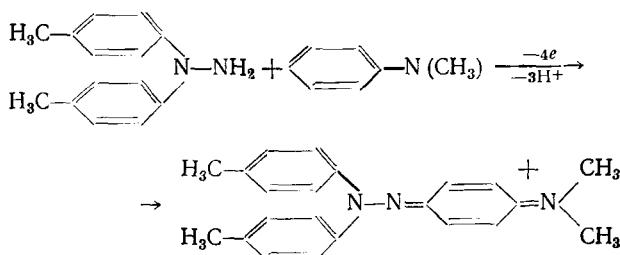
Гидразон	Азин	Окислитель	Растворитель	Выход, %	Т. пл., °C	λ_{max} (в CH_3COCH_3 , $\text{m}\mu$)
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ $2\text{N}-\text{HCl}$	52	250 (перхлорат)	670
То же		$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	CH_3COOH	27	235 (перхлорат)	670
» »		То же	То же	68	251~252 (перхлорат **)	660
» »		» »	» »	33	189~190 (перхлорат **)	670
» »		$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 25% NH_4OH	*	48	187~188 (перхлорат)	(в $\text{CH}_2\text{CON}_1(\text{CH}_3)_2$, $500\text{m}\mu$)
» »		То же	» »	18,5	188~189 (перхлорат)	470
» »		» »	» »	28	268~270 (перхлорат)	500

* Монометиловый эфир гликоля.

** С разложением.

Если в рассматриваемой реакции участвует *p*-нитрофенилгидразон, нитрогруппы которого вызывают как индукционный, так и мезомерный эффект,— выход красителя достигает 48%; в то же время, в случае *m*-нитрофенилгидразона выход падает до 18%. Очевидно, что незамещенный фенилгидразон не способен к окислительной конденсации.

В том случае, когда реакцию ведут в отсутствие конденсационного агента, но гидразон все же окисляется,— образуется пентааза-пентаметинцианин. На первый взгляд, образование из двух молекул гидразона соединения, которое содержит нечетное число азометиновых цепей, кажется довольно странным, однако этому можно дать вполне логичное истолкование с достаточной степенью вероятности, принципиально основанное на том, что промежуточный продукт (A), обладающий высокой реакционной способностью, вступает в реакцию окислительной конденсации с избытком гидразона:

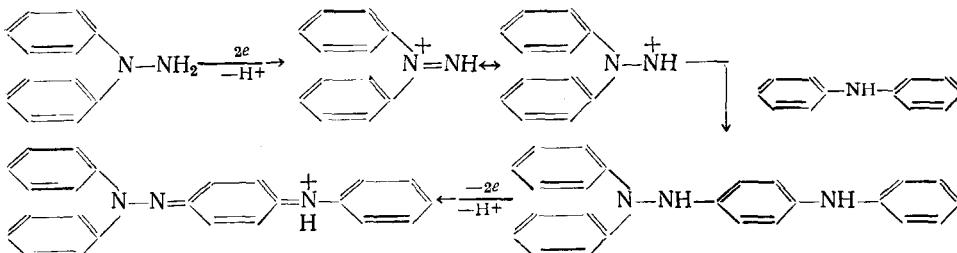


Наиболее характерные реакции описанного типа представлены в табл. 10.

е. Окислительная конденсация асимметричных диарилгидразинов³⁸

Асимметричные диарилгидразины способны вступать в реакцию окислительной конденсации; при конденсации с фенолом или с ароматическим амином они образуют соответствующие азокрасители. В то же время, асимметричные диалкилированные и алкиларилированные гидразины к такой реакции не способны.

Можно утверждать, что, аналогично тому, как это наблюдается в случае амидразона (см. ниже), азокраситель получается через стадию образования иона диарилдиазония:



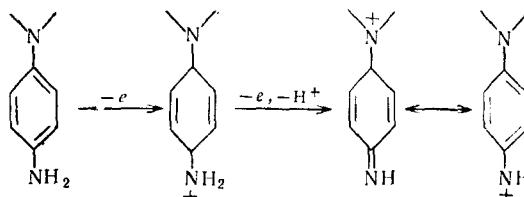
Таким образом, гипотетический механизм, предложенный Виландом с сотрудниками^{55, 56, 57}, опровергается.

Выход азокрасителей, образующихся при окислительной конденсации диарилгидразинов, обычно лежит в пределах 10—50%, однако, как указывает Фишер⁵⁸, часто основной реакцией становится бимолекулярная аутоконденсация азина с образованием тетразола.

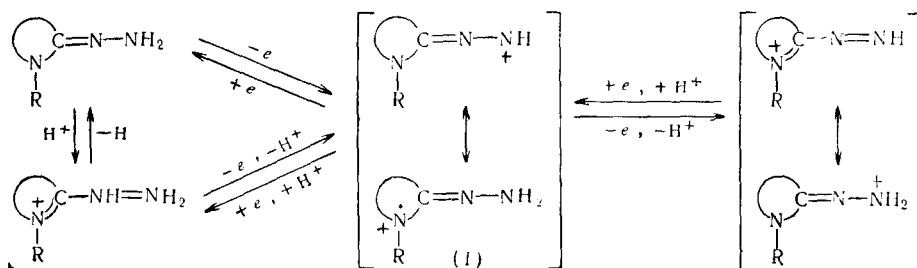
В. Механизм реакций 25, 29, 33, 38

Можно утверждать, что процесс окислительной конденсации гидразона протекает по тому же механизму, что и конденсация *p*-фенилендиамина с инданилином⁴⁸.

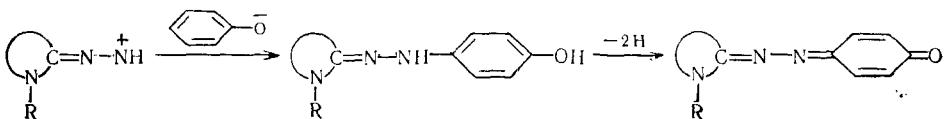
Синтез инданилина осуществляется по схеме:



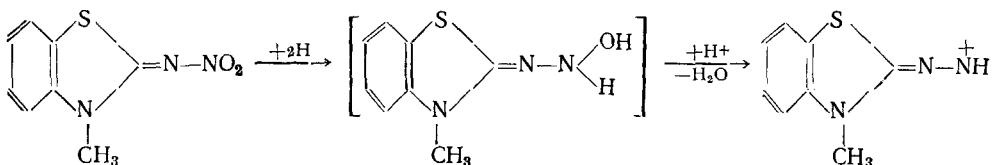
Окислительная конденсация гидразона описывается схемой:



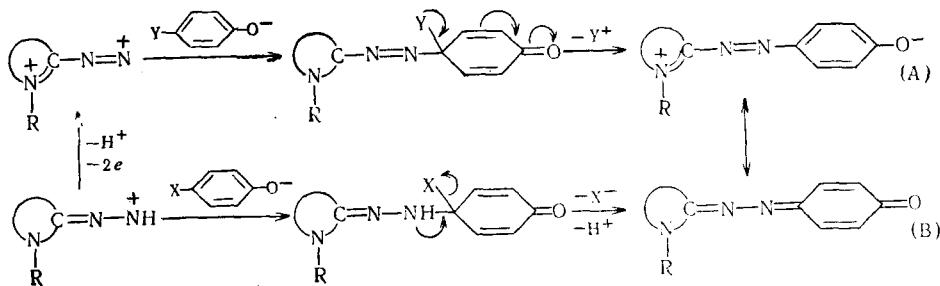
Из этих схем видно, что гидразон или его катион прежде всего окисляются и теряют от одного до двух электронов, образуя промежуточный продукт, представляющий собой смесь резонансных форм гидразоновой структуры⁴²⁻⁴⁶. Если окисление гидразона происходит в отсутствие конденсационного агента, довольно часто происходит временное изменение цвета (фиолетово-красный → синий). По всей вероятности, оно свидетельствует об образовании в промежуточном продукте ионо-радикала [1], аналогичного радикалу Вюрстера. Далее промежуточный продукт реагирует с конденсационным агентом, выступая в качестве заместителя с максимально локализованным электронным зарядом; в результате такого замещения образуется лейкокраситель. Последний очень легко поддается окислению любым окислителем:



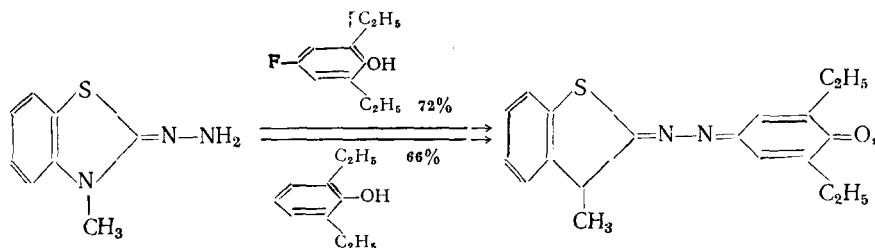
Из приведенных фактов очевидно, что данный процесс можно рассматривать как идущий через стадию образования промежуточного иона, т. е. кинетически совершенно аналогичный восстановительной конденсации нитрозоиминов:



Полярографические исследования Хюнига с сотрудниками³¹ подтвердили правильность предложенного механизма, однако одних только этих данных недостаточно для того, чтобы исключить возможность механизма, описываемого схемой (A), т. е. идущего через стадию образования иона диазония:



Но аргументация далеко не исчерпывается данными Хюнига, и несостоятельность схемы (A) может быть доказана еще и следующим образом: если бы механизм, описываемый схемой (A), соответствовал действительности, то *p*-заместитель, который обычно отщепляется в виде катиона, не должен был бы конденсироваться с такими соединениями, как 4-фтор-2,6-диэтилфенол; однако эксперименты показывают, что эти соединения (в том числе и 2,6-дизамещенного-4-фторфенол) легко вступают с гидразоном в окислительную конденсацию, идущую по схеме:



причем процесс протекает очень гладко, и выход азокрасителя достаточно высок. Таким образом, очевидно, что рассматриваемый процесс никоим образом не связан с образованием иона диазония, но сопровождается отщеплением аниона, т. е. полностью соответствует схеме (B).

* * *

Ограниченные размеры статьи не позволяют автору дать хотя бы приблизительную характеристику технологических схем синтеза азокрасителей на основе окислительной конденсации, и он может лишь подчеркнуть в заключение, что сфера практического применения продуктов этой реакции чрезвычайно широка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кунитика, Ока, Когё кагаку дзасси, **61**, 13 (1958).
2. C. Glaser, Ber., **2**, 422 (1869).
3. E. R. H. Jones и др., J. Chem. Soc., **1958**, 1054.
4. E. R. H. Jones и др., Там же, **1958**, 1313.

5. F. Sondheimer, Y. Gaoni, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6301 (1959).
6. F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gleinig Ber., **94**, 948 (1961).
7. H. A. Stansbury, мл., W. R. Proops, J. Org. Chem., **27**, 320 (1962).
8. A. S. Hay, J. Org. Chem., **25**, 1275 (1960).
9. G. Eglinton, A. R. Galbraith, Chem. a. Ind., **1956**, 737; J. Chem. Soc., **1959**, 889.
10. G. Eglinton, O. M. Behr, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, Там же, **1960**, 3614.
11. F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4247 (1957).
12. F. Bohlmann, K. M. Kleine, Ber., **95**, 39 (1962).
13. F. Toda, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 223 (1960).
14. F. Toda, M. Nakagawa, Там же, **33**, 230 (1960).
15. S. Akiyama, M. Nakagawa, Там же, **33**, 1291 (1960).
16. S. Akiyama, S. Misumi, M. Nakagawa, Там же, **33**, 1293 (1960).
17. F. Toda, M. Nakagawa, Там же, **34**, 862 (1962).
18. R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, John Wiley & Sons, N. Y., 1950, vol. 1, p. 443; 1952, vol. 4, p. 167.
19. W. Mackwald, Ber., **27**, 1317, 1320 (1894).
20. K. Holzach, Die Aromatischen Diazoverbindungen, F. Eneke, Stuttgart, 1947.
21. K. H. Saunders, The Aromatic Diazo Compounds and their Technical Application, Arnold and Co., London, 1949.
22. S. Hünig, K. H. Fritsch, Ann., **609**, 143 (1957).
23. S. Hünig, H. Balli, Ann., **609**, 160 (1957).
24. S. Hünig, K. H. Fritsch, Ann., **608**, 172 (1957).
25. S. Hünig, K. H. Fritsch, H. Herrmann и другие, Angew. Chem., **70**, 215 (1958).
26. S. Hünig, G. Köblich, Ann., **617**, 181 (1958).
27. S. Hünig, G. Köblich, Ann., **617**, 203 (1958).
28. S. Hünig, G. Köblich, Ann., **617**, 210 (1958).
29. S. Hünig, R. D. Rauschenbach, A. Schütz, Ann., **623**, 191 (1959).
30. S. Hünig, H. Werner, Ann., **628**, 46 (1959).
31. S. Hünig, H. Balli, Ann., **628**, 56 (1959).
32. S. Hünig, H. Nöther, Ann., **628**, 69 (1959).
33. S. Hünig, H. Balli, N. Nöther, H. Geiger, Ann., **628**, 75 (1959).
34. S. Hünig, H. Nöther, Ann., **628**, 84 (1959).
35. S. Hünig, H. Herrmann, Ann., **636**, 21 (1960).
36. S. Hünig, K. H. Oette, Ann., **641**, 94 (1961).
37. S. Hünig, K. H. Oette, Ann., **641**, 104 (1961).
38. S. Hünig, H. Balli, E. Bruithеги др., Angew. Chem., **74**, 818 (1962).
39. S. Hünig, F. Müller, Ann., **651**, 73 (1962).
40. S. Hünig, F. Müller, Ann., **651**, 89 (1962).
41. S. Hünig, H. Schweberg, Ann., **587**, 132 (1954).
42. S. Hünig, H. Rosenthal, Ann., **592**, 161 (1955).
43. S. Hünig, K. Requarett, Ann., **592**, 180 (1955).
44. S. Hünig, H. Schwarz, Ann., **599**, 131 (1956).
45. S. Hünig, P. Richters, Ann., **612**, 282 (1957).
46. S. Hünig, G. Köblich, Ann., **617**, 210 (1958).
47. S. Hünig, H. Herrmann, Ann., **636**, 32 (1960).
48. S. Hünig, W. Daum, Ann., **595**, 131 (1955).
49. S. Hünig, K. H. Oette, Ann., **640**, 98 (1961).
50. E. Besthorn, Ber., **43**, 1519 (1910).
51. E. Thielepape, Spreckelsen, Ber., **55**, 2929 (1922).
52. E. Sawicki, Th. Hauser, Analytic. Chem., **32**, 1434 (1960).
53. S. Hünig, H. Balli, H. Quast, Angew. Chem., **74**, 28 (1962).
54. H. Balli, Там же, **70**, 442 (1958).
55. H. Wieland, E. Wecker, Ber., **43**, 3260 (1910).
56. H. Wieland, A. Roseen, Ber., **45**, 494 (1912).
57. H. Wieland, St. Gamberjan, Ber., **39**, 1501 (1906).
58. E. Fischer, Ann., **190**, 167 (1878).
59. S. Hünig, W. Daum, Ber., **88**, 1238 (1955).
60. J. Eggars, H. Frieser, Ztschr. elektrochem., **60**, 372 (1956).
61. J. Eggars, Там же, **60**, 987 (1956).
62. L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5827 (1956).
63. L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, Там же, **79**, 583, 592 (1957).