

УДК 547.567.1

ХИНОНДИАЗИДЫ и *p*-ИМИДХИНОНДИАЗИДЫ

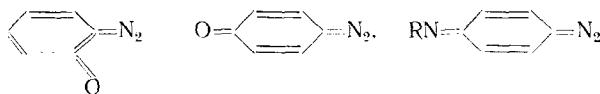
Л. А. Казицына, Б. С. Кикоть и А. В. Упадышева

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	881
II. Получение <i>o</i> - и <i>p</i> -хинондиазидов и <i>p</i> -имидхинондиазидов	882
А. Получение хинондиазидов	882
1. Синтез хинондиазидов диазотированием <i>o</i> - или <i>p</i> -аминофенолов	882
2. Синтез из аминов, не содержащих оксигруппы	883
3. Синтез хинондиазидов из фенолов	886
4. Синтез хинондиазидов из хинонов	887
5. Получение замещенных хинондиазидов	888
Б. Получение <i>p</i> -имидхинондиазидов	889
III. Свойства хинондиазидов и <i>p</i> -имидхинондиазидов	893
А. Физические свойства	893
Б. Химические свойства	894
1. Кислотно-основное равновесие диазид-диазоний	894
2. Реакции, протекающие с сохранением азота	896
3. Реакции, протекающие с отщеплением азота	899
4. Фотолитическое и термическое разложение хинондиазидов и <i>p</i> -имидхинондиазидов	900
IV. Строение хинондиазидов и <i>p</i> -имидхинондиазидов	902
А. Строение и физико-химические свойства хинондиазидов	904
Б. Строение замещенных хинондиазидов	910
В. Строение <i>p</i> -имидхинондиазидов ( <i>p</i> -иминхинондиазидов)	912

## I. ВВЕДЕНИЕ

Пара-замещенные и пара- и орто-оксизамещенные диазониевые соли обладают специфическими свойствами под действием щелочных агентов образовывать вещества типа:



в то время, как большинство диазониевых солей образуют диазотаты. Для этих соединений в литературе используют названия: диазоангидриды, диазохиноны, диазооксиды, хинондиазиды для оксопроизводных, *p*-диазоимины (*p*-диазомиды, если R — ацил), *p*-иминодиазохиноны, *p*-иминохинондиазиды (*p*-имидхинондиазиды) — для иминопроизводных. Мы будем называть эти соединения хинондиазидами и *p*-иминхинондиазидами (*p*-имидхинондиазидами).

Благодаря своим необычным свойствам эти соединения занимают особое место в химии диазосоединений. *p*-Имидхинондиазиды и хинондиазиды интересны в теоретическом отношении, так как в известном смысле они занимают промежуточное положение между алифатическими диазосоединениями и ароматическими солями диазония. Кроме того, эти соединения широко используются в промышленности для получения светочувствительных составов, для синтеза красителей. В лабораторной

практике из *p*-имидахинондиазидов и хинондиазидов синтезируются многие труднодоступные препараты.

Однако если о строении и свойствах диазониевых солей<sup>1-2</sup> и алифатических диазосоединений<sup>3-5</sup> опубликованы хорошие обзоры, то обзора о современном состоянии химии *p*-имидахинондиазидов и хинондиазидов нет. Ввиду того, что в оригинальной литературе, особенно последних лет, имеется уже большое количество работ, посвященных реакциям и строению этих соединений, целесообразно систематизировать обширный накопившийся материал. Ниже приводится обзор литературы по синтезу, свойствам и строению хинондиазидов и *p*-имидахинондиазидов (*p*-имидахинондиазидов).

## II. ПОЛУЧЕНИЕ *o*- И *p*-ХИНОНДИАЗИДОВ И *p*-ИМИДХИНОНДИАЗИДОВ

### А. Получение хинондиазидов

Для синтеза хинондиазидов могут быть использованы как методы получения диазокетонов, так и способы синтеза солей диазония.

Укажем на пять различных методов синтеза: 1) диазотирование аминофенолов; 2) диазотирование ароматических аминов, не содержащих оксигрупп, с последующим введением OH-группы в соль диазония; 3) из фенолов — введением диазогруппы; 4) из хинонов — через *p*-толуолсульфогидразоны; 5) введением новых заместителей в уже синтезированный хинондиазид.

Следует отметить, что каждый из упомянутых методов на одной из стадий требует кислой среды и, следовательно, синтез хинондиазидов сводится к получению соответствующей соли оксиарилдиазония с последующим отщеплением от нее молекулы кислоты.

Образование твердого хинондиазида в результате отщепления кислоты от соли диазония происходит легко, если арил представляет собой систему конденсированных бензольных колец<sup>6</sup> или имеет отрицательные заместители<sup>7,8</sup>. В этих случаях, уже при разбавлении диазораствора водой, выпадают твердые хинондиазиды. Иногда требуется сильно охладить раствор<sup>9</sup> или его нейтрализовать<sup>10,11</sup>. Если диазид плохо растворим в воде, его можно экстрагировать бензолом<sup>12</sup>. При хорошей растворимости диазидов в воде для их выделения используют специальные методы. Так, обработав хлориды диазония окисью серебра в спирте и охладив растворы до  $-70^{\circ}$ , после добавления эфира, Андерсон и Редель<sup>13</sup> с незначительным выходом получили *p*-бензохинондиазид, а Андерсон и Ле-Февр впервые выделили *o*-бензохинондиазид<sup>14</sup>. Стилл с сотрудниками<sup>15</sup> использовал аналогичную методику для получения некоторых *p*-бензохинондиазидов. Позже *o*-бензохинондиазид был получен с высоким выходом при обработке сухого хлорида *o*-оксифенилдиазония безводной содой с последующим экстрагированием диазида кипящим эфиром или гексаном<sup>11</sup>.

#### 1. Синтез хинондиазидов диазотированием *o*- или *p*-аминофенолов

Диазотирование аминофенолов обычными методами встречает ряд трудностей вследствие легкой окисляемости или малой растворимости аминофенолов. Поэтому реакцию диазотирования аминофенолов часто проводят в особых условиях. Наиболее гладко диазотирование аминофенолов протекает в органических растворителях. Шмидт и Глиц<sup>16</sup> впервые осуществили диазотирование простейших аминофенолов окислами азота в эфире. Позже эту реакцию использовали Ганч и Давидсон<sup>10</sup> для диазотирования незамещенных аминофенолов.

Очень удобным оказался способ диазотирования аминофенолов нитритом натрия в среде концентрированных органических кислот<sup>17-20</sup>; при этом с высоким выходом получаются растворы соответствующих солей диазония. Выход соли увеличивается с увеличением силы органической кислоты, применяемой в качестве растворителя<sup>17, 18</sup>. В некоторых случаях диазотирования высококонденсированных или гетероциклических оксиаминов хорошие результаты получаются при использовании в качестве растворителей диметилформамида или метилового эфира гликоля<sup>7</sup>.

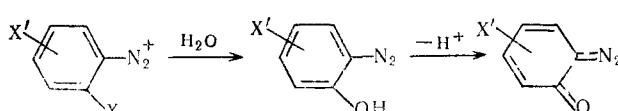
При диазотировании аминофенолов обычным способом — нитритом в водном растворе соляной кислоты получаются в большом количестве продукты окисления. Так, при диазотировании аминонафтололов в водной кислоте образуются соответствующие хиноны и азокрасители<sup>21, 22</sup>. Особенно сильно окисляются аминофенолы с положительными заместителями в ядре, например аминорезорцин<sup>23</sup>. Однако было показано<sup>11</sup>, что в разбавленной серной кислоте диазотирование незамещенных *o*- и *p*-аминофенолов протекает без осложнений. Используя этот метод, Ершов и Никифоров<sup>12</sup> получили в кристаллическом состоянии ряд *p*-хинондиазидов с алкильными заместителями в положениях 2 и 6.

Наличие в ядре электроотрицательных заместителей вызывает трудности другого рода — диазогирование не проходит из-за плохой растворимости таких аминофенолов в слабо-кислой среде. Если моногалоидо- и мононитрозамещенные аминофенолы еще можно диазотировать обычным способом<sup>7, 9, 24</sup>, то введение в ядро дополнительных отрицательных заместителей делает реакцию диазотирования в обычных условиях невозможной.

Для преодоления указанных трудностей предложено проводить диазотирование окисляющихся аминофенолов нитритом натрия в водном растворе в отсутствие минеральной кислоты с добавкой солей тяжелых металлов  $\text{CuSO}_4$ <sup>6, 25</sup>,  $\text{SnCl}_2$ <sup>26</sup> и др.<sup>1</sup>; аминофенолы с отрицательными заместителями гладко диазотируются нитрозилсерной кислотой в концентрированной серной кислоте<sup>20, 27</sup>. Ходжсон и Бартвелл<sup>20</sup> показали, что в концентрированной серной кислоте (без избытка нитрита) легко диазотируются и те замещенные аминофенолы, для которых вследствие окисления не удается провести диазотирование другими методами. Этим путем из 1-амино-4-диазонафтола-2 была получена соль диазония<sup>20</sup>. Столь же гладко проходит диазотирование этого амина в ледяной уксусной кислоте<sup>20</sup>.

## 2. Синтез из аминов, не содержащих оксигруппы

Если в соли диазония имеется заместитель в *o*-или *p*-положении по отношению к диазониевой группе, то в определенных условиях (разбавление диазораствора водой или прибавление к нему оснований) такой заместитель легко обменивается на гидроксильную группу, а образующаяся соль оксиарилдиазония, теряя молекулу кислоты, переходит в соответствующий хинондиазид:



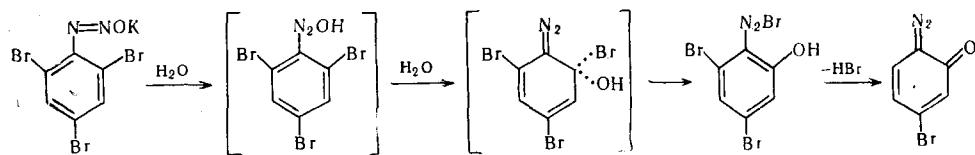
На гидроксильную группу могут замещаться: нитрогруппа, галонид или группы  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^1$ . Ортон впервые провел систематическое изучение реакции обмена галоидов на гидроксильную группу и нашел<sup>28</sup>, что

ТАБЛИЦА 1

Диазосоединение из	Отщепление хлора за 24 часа, %	Диазосоединение из	Отщепление хлора за 24 часа, %
2,4-Дибром-1-нафтиламина	97	2,3,4,6-Тетраброманилина	74
2,4,6-Трибром-3-нитроанилина	93	2,4,6-Триброманилина	64
2,4-Дибром-5-нитроанилина	80	2,4,6-Трихлоранилина	63
1-Хлор-2-нафтиламина	76	2,6-Диброманилина	24
		2,4-Дихлоранилина	
		Следы	

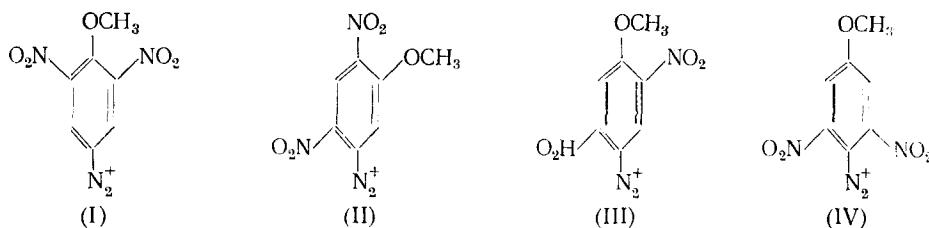
скорость реакции сильно зависит от строения диазониевых соединений (табл. 1).

Накопление в ядре отрицательных заместителей облегчает замещение: в нафтиловом ряду обмен протекает значительно легче, чем в бензольном. Ортоц<sup>28</sup> предположил, что в реакцию замещения вступает не диазотат, так как трибромфенилдиазотат калия в условиях проведения реакции устойчив, а гидрат окиси диазония. По мнению Ортона, промежуточно образуется хиноидное переходное состояние:



Значительно позже Милс<sup>29</sup> отметил, что замещение происходит в катионе диазония.

Реакцию обмена заместителей на гидроксил подробно изучили Мелдона с сотрудниками<sup>30-35</sup>, обнаружив при этом ряд закономерностей. Мелдона и Эйр<sup>34</sup> показали, что нитрогруппа и галогены элиминируются в виде соответствующих анионов. Например, при отщеплении нитрогруппы в растворе образуется азотистая кислота, которая может затем диазотировать исходный амин<sup>34</sup>. Это первый описанный случай так называемого самодиазотирования. Те же авторы показали, что в концентрированной соляной кислоте происходит обмен заместителя не на оксигруппу, а на атом хлора<sup>34</sup>. В серной или азотной кислоте анион кислоты никогда не обменивается с заместителем диазониевой соли. Мелдона и сотрудники<sup>33, 36</sup> установили, что для обмена заместителя на гидроксильную группу необходимы два условия: замещаемая группа должна находиться в *o*- или *p*-положении по отношению к диазониевой, и, кроме того, она должна быть активирована нитрогруппой, стоящей в *o*-положении к замещаемой группе<sup>35</sup>. Так, из соединений: лишь I и III,



в которых выполняются оба эти условия, способны замещать нитро- или метоксигруппу на гидроксильную и переходить в хиноидиазиды. Если в

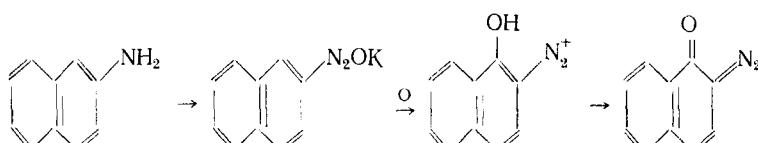
одинаково благоприятных для замещения условиях находится нитро- и алcoxигруппа, то замещается первая из них<sup>35</sup>. Продолжая работу в этом направлении, Морган и Эвенс<sup>36</sup> показали, что замещение нитро-группы происходит также и в соли диазония, полученной из 2,4-дinitро-траанилина. Если в молекуле имеются одинаковые условия для замещения галоида или алcoxильной группы на гидроксильную группу, замещается последняя<sup>37</sup>. Если имеется возможность для замещения как *o*-, так и *p*-нитрогруппы, то преимущественно замещается орто-группа<sup>36, 38</sup>. Тенденция к образованию *o*-хинондиазидов столь велика, что в молекуле диазотированного 2,6-дихлор-4-нитроанилина на гидроксильную группу замещается не нитрогруппа, а хлор<sup>39</sup>.

Ходжсон и Бартвелл<sup>27</sup> показали, что если диазотирование замещенного нафтиламина проводить в серной кислоте, содержащей минимальное количество воды, то образуются сульфаты диазония, соответствующие исходному амину. Однако при разбавлении диазораствора или при диазотировании в уксусной кислоте, или в смеси уксусной и серной кислот сразу происходит замещение соответствующего заместителя и образуются диазиды<sup>27</sup>. Авторы рекомендуют проводить диазотирование нитритом натрия в смеси серной и уксусной кислот или в ледяной уксусной кислоте и выделять диазид разбавлением раствора водой или нейтрализацией его аммиаком или карбонатом меди.

Образование хинондиазидов вследствие замещения электроотрицательных групп в катионе диазония на гидроксил, в ряде случаев бывает нежелательным, например, при проведении реакции Зандмейера с диазониевыми солями, полученными из 2,4-*x*-тринитро-1-нафтиламина (*x*=3, 5, 7, 8)<sup>40</sup>. Чтобы избежать образования хинондиазида в качестве побочного продукта, было предложено<sup>41</sup> проводить реакцию Зандмейера в безводных средах, используя, например, в качестве растворителя уксусную кислоту, насыщенную галоидоводородом.

Рассмотренная реакция обмена заместителей имеет большое значение для промышленности азокрасителей, так как образующиеся соли окси-арилдиазония (орт-изомеры) при сочетании переходят в оксиазокрасители, которые способны давать лаки с катионами тяжелых металлов. Имеется много патентов, в которых описаны синтезы оксиазокрасителей, получаемых через стадию замещения различных групп на гидроксильную. При этом соли оксиарилдиазония образуются в растворе лишь как промежуточные вещества и соответствующие диазиды никогда не выделяют. Подробная сводка таких патентов приведена в монографии Саундерса<sup>1</sup>.

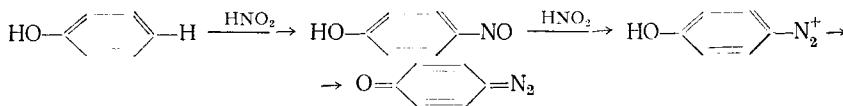
Частным случаем введения гидроксильной группы в молекулу диазониевого соединения является реакция окисления, т. е. замещение водорода на гидроксил. Этот способ синтеза хинондиазидов предложил Бамбергер<sup>42-44</sup>, окислявший диазотаты, полученные из  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафтиламинов, феррицианидом калия в щелочной среде:



В результате реакции с высоким выходом были получены 1,2- и 2,1-нафтохинондиазиды.

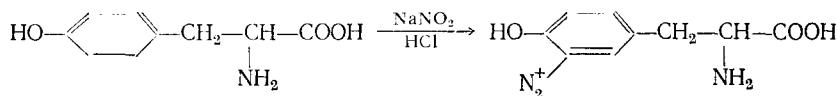
### 3. Синтез хинондиазидов из фенолов

По этому способу фенолы или нитрозофенолы обрабатывают азотистой кислотой в водном растворе. Вначале образуются соли оксиарилдиазония, которые далее переходят в хинондиазиды:



Хотя этот метод еще мало исследован, он весьма перспективен, так как позволяет получать хинондиазиды непосредственно из фенолов, минуя стадию синтеза аминофенолов, которые не всегда доступны и в ряде случаев с трудом диазотируются. Это относится, в первую очередь, к фенолам с положительными заместителями.

В основе метода лежит реакция, которую открыл Весельский<sup>45</sup>; он обработал фенол окислами азота и получил нитрат оксифенилдиазония. Та же соль была получена аналогично из нитрозофенола<sup>46</sup>. Морел и Сисли<sup>47</sup> осуществили реакцию:

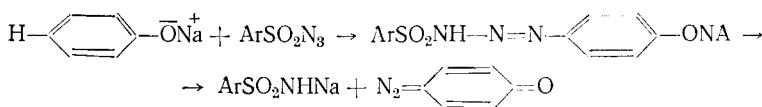


Азосочетанием было показано, что выход диазосоединения составляет 80 %. Окислами азота были также обработаны фенолы, содержащие группы  $\text{SO}_3\text{H}$ <sup>48</sup> или  $\text{Cl}$ <sup>49</sup>, и в реакционной среде найдены соответствующие диазофенолы. Несмеянов и Иоффе<sup>50</sup> показали, что наличие в ядре нитрозофенола заместителей первого рода способствует образованию хиноноксимной структуры и тем самым препятствует диазотированию. Нитрозонафтолы, которые существуют как нафтохиноноксимы, не взаимодействуют с окислами азота. На основании полученных результатов был сделан вывод, что нитрозосоединения реагируют с окислами азота в бензольной, а не хиноидной форме.

Немодрук<sup>51</sup> показал, что при действии азотистой кислоты на салициловую кислоту выделяется  $\text{CO}_2$ , и в растворе с хорошим выходом образуется диазофенол. Если в реакцию вводить циклические металлические соли салициловой кислоты, то диазогруппа вступает в пара-положение к оксигруппе и образуются соли 5-диазосалициловой кислоты<sup>52</sup>. Выход почти количественный.

В последние годы метод получения солей оксифенилдиазония из фенолов разработали Теддер и Текер<sup>53</sup>. Они показали, что наибольший выход диазосоединения наблюдается в том случае, когда реакцию проводят в водном растворе, используя молярное соотношение исходных веществ: фенол :  $\text{HCl} : \text{NaNO}_2 = 1 : 4 : 14,5$ . Смесь выдерживают при 0° в течение 20—40 часов и выход диазосоединения определяют азосочетанием. Выход сильно зависит от характера фенола: чем выше кислотность исходного фенола, тем ниже выход диазосоединения. Предполагается, что промежуточно образуются нитрозофенолы. Нафтолы не образуют диазосоединений, так как превращаются в оксимы хинонов. Если в феноле свободно пара-положение по отношению к гидроксилу, то продуктом реакции является соответствующий *p*-оксифенилдиазоний.

Теддер и Вебстер<sup>54</sup> обрабатывали различные феноляты азидом *p*-толуолсульфокислоты и получили смеси азокрасителей. Авторы предложили следующую схему процесса:

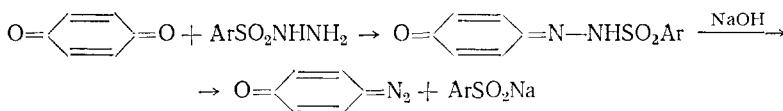


Хинондиазид сочетается с избытком фенолята и образует краситель. Если получающийся диазид сочетается медленно, то его можно выделить. Описанная реакция — удобный метод введения диазогруппы в фенолы, содержащие отрицательные заместители и не взаимодействующие в кислой среде с окислами азота.

Получение хинондиазидов обработкой веществ окислами азота нашло применение в промышленности. Известен патент, в котором из антрахинона при обработке нитрозилсерной кислотой получают антрахинон-9,10-хинондиазид-1,4<sup>55</sup>.

#### 4. Синтез хинондиазидов из хинонов

Берш и Франк<sup>56</sup> показали, что при действии на хиноны гидразидов ароматических сульфокислот образуются арилсульфоазофенолы  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2\text{Ar}$ , получаемые также из хинондиазидов и арилсульфино-ых кислот<sup>57-59</sup>. При действии минеральных кислот или щелочей арилсульфоазофенолы распадаются на арилсульфиновую кислоту и оксифенилдиазониевую соль (или соответствующий диазотат, как считали Берш и Франк)<sup>56</sup>. Позднее эта реакция была использована для синтеза алифатических диазокатионов<sup>59</sup>, затем Кава с сотрудниками<sup>60</sup> применил ее для синтеза циклических диазокетонов, в том числе и некоторых хинондиазидов. Реакции идут по схеме:

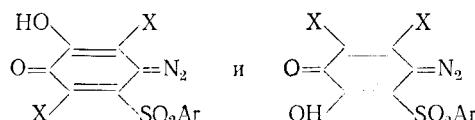


Разработанным ими методом Кава и другие<sup>60</sup> впервые получили диазиды, соответствующие изатину и фенантренхинону — 9, 10.

Последний не получался ранее при диазотировании аминооксифенантрена<sup>61</sup>.

Метод синтеза диазидов из хинонов стал особенно ценным после того как Хорнер и Дюркгеймер<sup>62</sup> предложили простой способ синтеза *o*-хинонов окислением ароматических диазосоединений хлоранилином или броманилином.

Синтез хинондиазидов из хинонов через *p*-толуолсульфогидразоны подробно исследовали Райд и Дитрих. Они показали<sup>63</sup>, что гидразоны алифатических кетонов разлагаются лишь в щелочных растворах, тогда как гидразоны хинонов разлагаются не только в щелочи, но и в кислоте. Грубой характеристикой устойчивости может служить окраска гидразона: чем более интенсивно окрашено соединение, тем менее оно устойчиво. Было отмечено также, что если окислительный потенциал хинонов достаточно высок, то при получении диазидов происходят побочные реакции. Например, из галоиданилов были получены соединения типа:



где X — атом галоида.

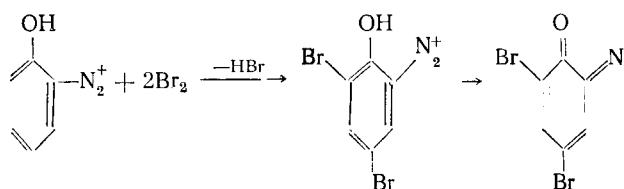
Райд и Дитрих<sup>64</sup> показали, что получаемые вещества не являются продуктами вторичного взаимодействия хинондиазидов с арилсульфиновой кислотой, а замещение хлора на остаток арилсульфиновой кислоты происходит при образовании диазида из *p*-толуолсульфогидразонов хинонов.

Хорнер и Дюркгеймер<sup>65</sup> изучили взаимодействие разнообразных *o*-хинонов бензольного ряда с гидразидом *p*-толуолсульфокислоты, чтобы выяснить, какая из двух неравноценных карбонильных групп хинона вступает в реакцию. На основании полученных результатов был сделан вывод, что в 4- или 5-замещенных *o*-хинонах с *p*-толуолсульфогидразидом предпочтительно взаимодействует С=O-группа, не сопряженная с заместителем, а у 3- и 3,5-замещенных хинонов реагирует карбонил, удаленный от заместителя в положении 3. В этих случаях пространственные факторы превалируют над электронными.

Синтез хинондиазидов позволил получить большое число диазидов, имеющих электроположительные заместители<sup>65</sup>.

##### 5. Получение замещенных хинондиазидов

Известно лишь несколько примеров получения диазидов введением новых заместителей в уже синтезированный диазид. В 1881 г. Бемер<sup>66</sup> показал, что при обработке *o*- и *p*-бензохинондиазидов бромной водой образуются соответственно 4,6-дигидро-*o*-бензохинондиазид-2 и 2,6-дигидро-*p*-бензохинондиазид-4. Механизм этих реакций не изучен, но автор предполагает, что в реакцию вступает катион диазония:



Аналогично протекает реакция с нитратом оксифенилдиазония и бромистоводородной кислотой. В этом случае на первой стадии процесса нитрат-ион окисляет кислоту до брома, а последний бромирует диазид.

На галоид могут замещаться не только атомы водорода, но и другие группы. Колрепп<sup>67</sup> установил, что при действии бромной воды на 2-хлор-бензохинон-1,4-диазид-4-сульфокислоту-6 отщепляется сернистая кислота и образуется 2-хлор-6-бромбензохинондиазид-4.

Имеются указания<sup>68</sup>, что из 1,2-нафтохинондиазид-1-сульфокислоты-4 при действии брома в хлорсульфоновой или серной кислотах образуется 6-бром-1,2-нафтохинондиазид-1-сульфокислота-4. Однако в нафталиновом ряду эта реакция иногда приводит к окислению диазида с отщеплением диазотата. Так, из 4-бром-1,2-нафтохинондиазида-2 при действии брома получается дигидро-1,2-нафтохинон<sup>69</sup>. Иногда при этом образуются бромированные нафтолы<sup>70</sup>.

Согласно патентным данным<sup>71-73</sup>, можно провести нитрование и сульфирование 1-диазо-2-нафтолсульфокислоты-4. По данным Руггли и сотрудников<sup>68,72</sup>, нитрогруппа (вероятно, и сульфогруппа) вступает в положение 6 нафталинового кольца.

Все разработанные выше реакции проводят в сильно кислой среде, и есть основания предполагать, что в замещении участвует не диазидная, а диазониевая форма соединений.

Другим примером замещения в кольце хинондиазидов могут служить превращения диазидов нафталинового ряда, содержащих сульфогруппу. При обработке таких диазидов хлористым сульфурилом или хлорсульфоновой кислотой образуется хлорангидрид сульфокислоты, который при действии аминов<sup>7, 8, 74-82</sup> превращается в сульфамидную группу.

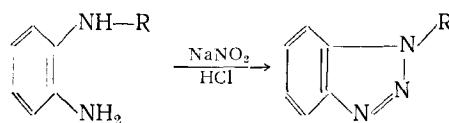
В последние годы опубликованы патентные данные<sup>74-82</sup>, в которых приведены разнообразные примеры упомянутой реакции. Такой интерес к сульфамидным производным хинондиазидов связан с тем, что получаемые вещества находят широкое применение в производстве светочувствительных материалов.

Райд и Дитрих<sup>64</sup> осуществили ацилирование гидроксильной группы, входящей в состав хинондиазидов.

### Б. Получение *p*-имидхинондиазидов

Образование иминхинондиазидов (имидхинондиазидов) характерно только для пара-замещенных диазониевых солей. При действии даже мягких щелочных агентов ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) мета-замещенные диазониевые соли теряют диазоазот и превращаются в производные фенола, которые сразу конденсируются со следующей молекулой диазония<sup>83</sup>.

В отличие от *o*-хинондиазидов *o*-имидхинондиазиды получить не удается, так как при диазотировании *o*-фенилендиаминов вместо диазониевой соли выпадает бесцветный продукт внутренней конденсации (производное бензотриазола)<sup>83</sup>:

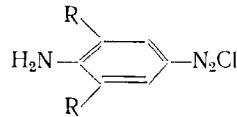


*p*-Имидхинондиазиды (*p*-иминхинондиазиды) — гораздо менее устойчивые вещества, чем хинондиазиды. Поэтому методов получения *p*-иминхинондиазидов гораздо меньше. Основным методом получения *p*-иминхинондиазидов является действие щелочных агентов на растворы амино-замещенных диазониевых солей.

*p*-Иминхинондиазиды (*p*-имидхинондиазиды) образуются только из N-замещенных *p*-аминофенилдиазониевых солей



или из замещенных в ядре



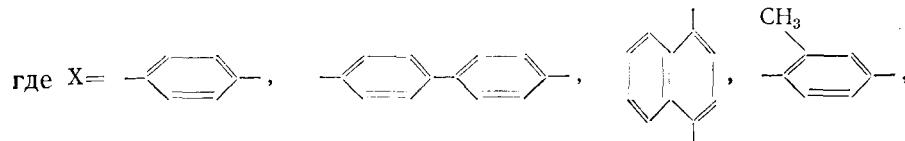
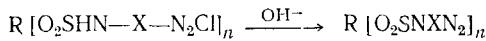
диазониевых солей.

В зависимости от характера R в качестве щелочных агентов можно употреблять  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , а в некоторых случаях для выделения *p*-имидхинондиазида можно просто разбавлять диазорастворы водой.

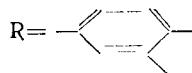
Впервые *p*-иминхинондиазид (в неочищенном виде) выделил Икута<sup>84</sup> действием гидроокиси аммония на соответствующий сульфат диазония. Исследовал и описал это вещество Ганч<sup>85</sup>. Затем Морган с сотрудниками обнаружил, что *p*-имидхинондиазиды образуются при действии насыщенного раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (и других щелочных агентов) на

диазотированные N-замещенные *p*-фенилендиамины, где заместителем является алкилсульфонильная<sup>83</sup>, арилсульфонильная<sup>86, 87</sup> или смешанная арилалкилсульфонильная группа<sup>88</sup>.

Реакцию можно изобразить следующей общей схемой<sup>89</sup>:

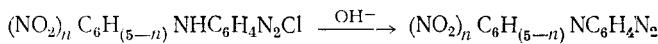


$n$  — валентность радикала, связанного с сульфогруппой при  $n=1$ ,  $R=CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $p$ - $CH_3C_6H_4$ ; при  $n=2$ ,  $R=CH_2$  —, 1,3-фенилен; при  $n=3$ ,



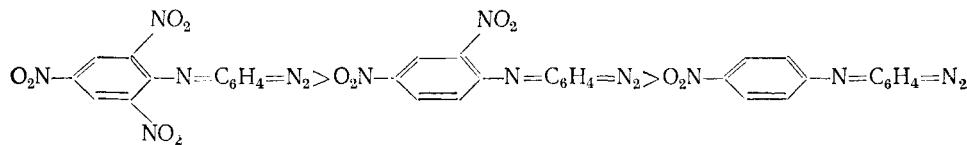
Образование *p*-имидхинондиазидов, имеющих в орто- или мета-положении к диазогруппе заместители, происходит без добавления щелочных агентов, а при простом разбавлении диазораствора водой<sup>90</sup>.

Образование *p*-иминхинондиазидов довольно легко протекает и в случае нитропроизводных диазотированного *p*-аминодифениламина<sup>91</sup>:



где  $n=0, 1, 2, 3$ .

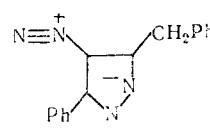
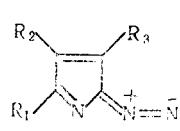
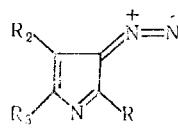
Морган отмечает<sup>91</sup>, что скорость протекания реакции и устойчивость образующегося *p*-иминхинондиазида возрастает с увеличением кислого характера заместителя у аминоазота:



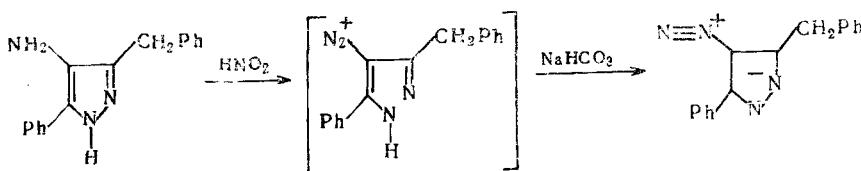
Так, тринитропроизводные получаются из солянокислого раствора диазонийхлорида при добавлении  $CH_3COONa$ , для выделения динитропроизводного к диазораствору требуется добавить более щелочной агент —  $KHCO_3$ , а мононитропроизводное выделяется из диазораствора только при добавлении  $NH_4OH$ .

*p*-Иминхинондиазиды выделяются также из карбазол-3-диазонийхлорида<sup>92</sup>.

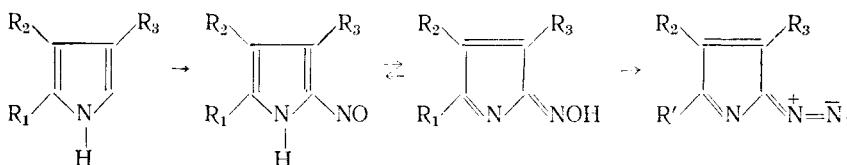
К диазоиминам можно отнести и гетероциклические диазосоединения<sup>93-95</sup>



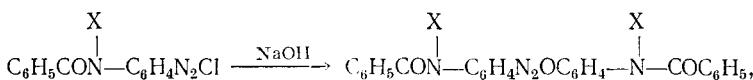
Получать эти соединения можно обычным диазотированием соответствующего амина и нейтрализацией полученного раствора<sup>93, 96</sup>:



Можно использовать и метод Теддера — непосредственное введение diaзогруппы в кольцо с помощью азотистой кислоты<sup>94, 95</sup>:



Долгое время не удавалось получить *p*-иминхинондиазиды из N-формил-, N-ацетил- и N-бензоиламинозамещенных диазониевых солей. Морган с сотрудниками показал<sup>97</sup>, что действие обычных щелочных агентов в этих случаях приводит к несколько неожиданным результатам. При обработке диазорасторов N-бензоил-1,4-фениленамина и N-бензоил-1,4-нафтилендиамина ацетатом натрия осадок не выпадает, а при действии холодных концентрированных растворов KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NaNO<sub>2</sub> образуются желтые кристаллические осадки, которые Морган считал бикарбонатом и нитритом арилдиазония<sup>97</sup>. Действие щелочи на *p*-N-бензоиламинофенилдиазонийхлорид иное: основным продуктом реакции является, как считает Морган<sup>98</sup>, диазоокись:



где X=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

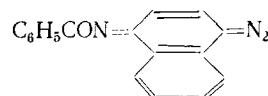
Действие амиака зависит, по данным Моргана и с сотрудниками, от заместителя X; если X — алкил, то в качестве главного продукта образуется диазоаминосоединение



если X=H, то получается смесь диазоокиси и диазоаминосоединений. Было показано<sup>99</sup>, что действие холодного концентрированного раствора KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, холодного раствора NH<sub>4</sub>OH или 0,1*N* раствора NaOH на водный раствор *p*-N-бензоиламинофенилдиазоний хлорида при 0—4° приводит к образованию желтого осадка, представляющего собой смесь диазонийхлорида и соответствующего *p*-имидхинондиазида, но чистый *p*-имидхинондиазид *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> таким образом выделить не удалось.

Действие щелочи на диазорастор *p*-N-бензоамино-1,4-нафтилендиамина приводит к выделению желто-коричневого продукта, который Морган<sup>100</sup> считал нитрозоамином C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NHNO.

Позднее Димрот, Ляйхтлин и Фридман<sup>101</sup> показали, что в данном случае выделяется все-таки *p*-имидхинондиазид



а не нитрозоамиин.

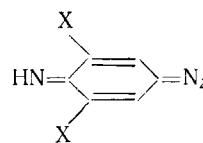
Еще сложнее получить *p*-имидхинондиазиды из *p*-N-ацетил- и *p*-N-формиламинофенилдиазонийхлоридов. Морган с сотрудниками<sup>97</sup> испытывал действие различных щелочных агентов ( $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) на эти диазонийхлориды. В первых двух случаях не выпадало никакого осадка, в третьем — выпало диазоаминосоединение  $\text{R}'\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHCO'R}'$ , в четвертом случае образовалось соединение, анализ которого ближе всего подходит к нитрозоамиину.

Таким образом, получить в твердом состоянии *p*-имидхинондиазиды  $\text{RNC}_6\text{H}_4\text{N}_2$  (где  $\text{R}=\begin{array}{c} \text{HC}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ) обычным способом, т. е. действуя различными щелочными агентами на диазонийхлориды, нельзя.

Морган с сотрудниками<sup>89, 102</sup> предложил другой метод получения *p*-имидхинондиазидов, заключающийся в непосредственном диазотировании амина  $\text{R}'\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , где  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , азотистым ангидридом  $\text{N}_2\text{O}_3$  в среде сухого ацетона. Полученные таким путем *p*-имидхинондиазиды описаны как неустойчивые вещества, которые нельзя очистить, так как при перекристаллизации они еще больше загрязняются; окрашены они в бледно-желтый цвет, в то время как все хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды имеют ярко-желтую, оранжевую или красную окраску.

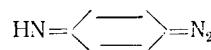
Позднее было показано<sup>99</sup>, что действие  $\text{N}_2\text{O}_3$  на *p*-N-ацетил- и *p*-N-бензоил-*p*-фенилендиамины приводит к образованию не имидхинондиазидов, а нитрата соответствующего арилдиазония.

Незамещенный  $\text{HNC}_6\text{H}_4\text{N}_2$  *p*-иминхинондиазид вообще не удалось получить. Замещенные в кольце

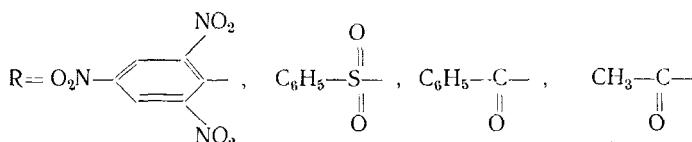


*p*-иминхинондиазиды получали диазотированием соответствующих аминов азотистым ангидридом<sup>102</sup>, но данные, приведенные в этой работе, нуждаются в проверке.

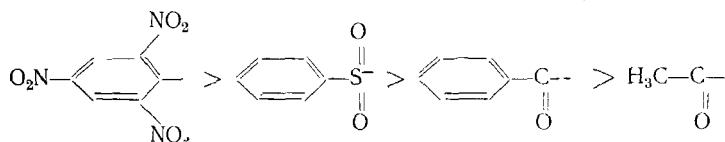
Таким образом, иминхинондиазиды (имидхинондиазиды) образуются лишь из N-замещенных *p*-аминофенилдиазониевых солей  $\text{RNHC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{X}^-$  и тем легче, чем более электроотрицательным является заместитель  $\text{R}$  и чем больше молекулярный вес *p*-имидхинондиазида. Устойчивость *p*-имидхинондиазидов возрастает в том же порядке. Этим объясняется, почему долгое время не могли получить *p*-имидхинондиазиды  $\text{RCONC}_6\text{H}_4\text{N}_2$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , и не получен *p*-имидхинондиазид



При помощи УФ и ИК спектров удалось исследовать переход диазонийхлоридов  $\text{RNHC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ , где

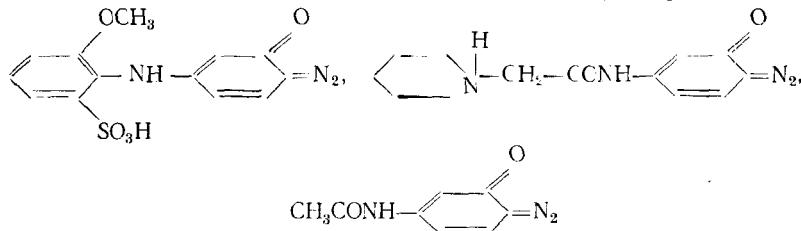


в соответствующие *p*-имидхинондиазиды в буферных растворах<sup>99</sup>. Последние два *p*-имидхинондиазида очень быстро разлагаются при обычной температуре на свету. Показано, что этот переход представляет собой диссоциацию кислоты — диазокатиона. Сила кислоты  $\text{RNHC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$  уменьшается по ряду заместителей R:

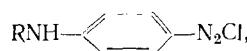


Так, *p*-N-пикриламинофенилдиазонийхлорид уже при растворении в воде мгновенно переходит в *p*-иминхинондиазид, а из *p*-N-ацетиламинофенилдиазонийхлорида лишь в щелочных растворах, начиная с pH 9 и выше, образуется заметное количество *p*-имидхинондиазида.

Пара- и орто-оксифенилдиазонийхлориды являются более сильными кислотами, поэтому образование хинондиазидов происходит легче, что объясняется более кислым характером оксигруппы. Так, диазониевые соли, имеющие в кольце одновременно OH и RNH-группы, образуют хинондиазиды<sup>103, 104</sup>, а не *p*-имидхинондиазид, например:



Особые свойства окси- и аминозамещенных диазониевых солей образовывать при действии щелочных агентов не диазотаты, а хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды (*p*-иминхинондиазиды) объясняются одновременным наличием в молекуле, с одной стороны, группы OH или NH<sub>2</sub>, способной в определенных условиях отщеплять протон, и, с другой стороны, присутствием исключительно сильной электроотрицательной диазониевой группы, придающей кислый характер окси- или аминогруппе, находящейся в орто- или пара-положении. Для аминогруппы в диазонийхлориде



чтобы отщепить протон, необходимо еще дополнительное влияние рядом стоящего электроноакцепторного заместителя R.

### III. СВОЙСТВА ХИНОНДИАЗИДОВ И *p*-ИМИДХИНОНДИАЗИДОВ

#### A. Физические свойства

Хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды представляют собой окрашенные кристаллические вещества, окраска их изменяется от желтого до красного цвета.

Отношение к растворителям сильно зависит от строения диазидов. Так, *o*-хинондиазиды всегда лучше растворимы, чем пара-изомеры. Не-

замещенные *o*- и *p*-бензохинондиазиды, их метильные и метоксильные производные, *p*-N-ацет- и *p*-N-бензимидхинондиазиды хорошо растворимы. Арилсульфонилимидхинондиазиды обладают умеренной или даже плохой растворимостью в органических растворителях и воде. Иногда *p*-имидхинондиазиды легко растворимы в *p*-толуидине<sup>86</sup>, но понижение точки замерзания показывает, что они с растворителем дают продукты присоединения. Накопление в хинондиазидах и *p*-имидхинондиазидах конденсированных бензольных колец уменьшает растворимость соединений в воде и увеличивает ее в органических растворителях. Так, 1,2- и 2,1-нафтохинондиазиды легко кристаллизуются из водного раствора<sup>7, 13</sup>, но хорошо растворимы в органических растворителях. Введение в хинондиазиды отрицательных заместителей уменьшает растворимость веществ как в полярных, так и в неполярных растворителях.

Иногда диазиды содержат кристаллизационную воду<sup>10, 24, 105</sup>.

Ганч и Давидсон<sup>10</sup> исследовали ряд простых хинондиазидов криоскопическим методом и показали, что в растворах они не ассоциированы.

Все хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды чувствительны к нагреванию, а нитропроизводные в сухом состоянии при нагревании взрывают. Температура разложения существенно зависит от скорости нагревания<sup>106</sup>. Термическая устойчивость возрастает с увеличением числа отрицательных заместителей в ядре.

Специфическим свойством хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов является их светочувствительность, причем последние более чувствительны к свету. На этом свойстве хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов основано их применение в полиграфической промышленности. Орто-хинондиазиды более светочувствительны, чем пара-изомеры, а производные нафтилина более чувствительны, чем производные бензола.

О применении диазидов для изготовления светочувствительных составов большое количество патентных данных приведено в монографиях Саундерса<sup>1</sup>, Динабурга<sup>107</sup> (см. также<sup>74-82</sup>).

Де-Жонж, Дьюкстра и Виггеринк<sup>108</sup> определили квантовые выходы для реакции фотолитического разложения хинондиазидов при облучении их в водных растворах светом длины волны 3500—4000 Å. Они нашли, что квантовый выход колеблется в пределах 0,20—0,40, и отметили, что хотя квантовые выходы для всех соединений близки, различная светочувствительность хинондиазидов определяется различной способностью вещества поглощать свет. Хинондиазиды, имеющие большое поглощение, более светочувствительны. Та же причина обусловливает более высокую светочувствительность хинондиазидов по сравнению с солями диазония: кривые поглощения хинондиазидов смещены в длинноволновую область по сравнению с солями диазония.

Аналогично можно объяснить более высокую светочувствительность орто-хинондиазидов по сравнению с пара-изомерами.

Различные физико-химические характеристики (спектры, дипольные моменты) тесно связаны с вопросом о строении этих соединений, поэтому соответствующие литературные данные рассмотрены в разделе, посвященном строению хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов.

## Б. Химические свойства

### 1. Кислотно-основное равновесие диазид-диазоний

Характерным свойством хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов является их способность при действии кислот превращаться в диазониевые соли.

Подобное исследование такого перехода для незамещенных, а также бром- и нитрозамещенных орто- и пара-бензохинондиазидов и для *p*-имидхинондиазидов  $RNC_6H_4N_2$ , где  $R=C_6H_5CO$ ,  $CH_3CO$ ,  $C_6H_5SO_2$ ,  $(NO_2)_3C_6H_2$ , было проведено Казицыной с сотрудниками<sup>99, 109, 110</sup> с помощью УФ спектроскопии. Свойства кривых поглощения, полученных для *o*-бензохинондиазидов и *p*-бензолсульфонилимидхинондиазида (рис. 1 и 2) в различных областях кислотности, имеют изобестнические

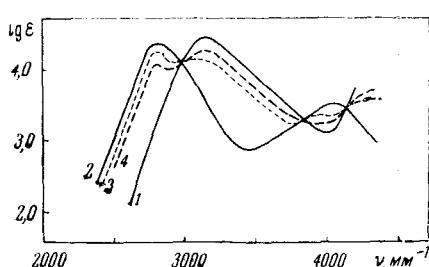


Рис. 1. Электронные спектры поглощения *p*-оксифенилдиазонийхлорида: 1 — в 0,1 N HCl, 2 — в воде, 3 — в 4 · 10<sup>-4</sup> N HCl, 4 — 5 · 10<sup>-4</sup> N HCl

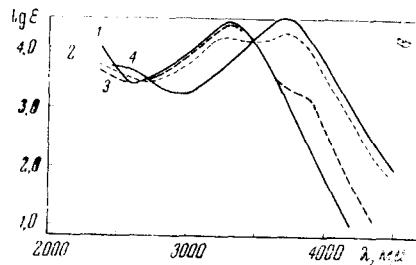
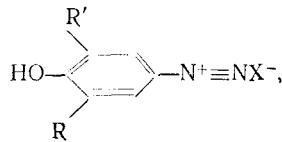


Рис. 2. Электронные спектры поглощения *p*-сульфонамидофенилдиазонийхлорида в буферных растворах: 1 — pH 1,1; 2 — pH 3,5; 3 — pH 2; 4 — pH 4,8

точки, что служит доказательством наличия лишь двух форм в растворе (диазониевой и диазидной)<sup>110, 111</sup>. Аналогичная картина наблюдается для замещенных хинондиазидов<sup>110, 112</sup>. Следовательно, переход диазоний-катион — хинондиазид (*p*-имидхинондиазид) представляет собой кислотно-основное равновесие.

Таким образом, хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды являются основаниями. Эти основания могут резко различаться по своей силе. Довольно сильными основаниями являются *p*-имидхинондиазиды *p*-CH<sub>3</sub>CONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> и *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, их протонирование, т. е. переход в соответствующие диазоний-катионы, осуществляется уже в нейтральной и даже слабощелочной среде<sup>99</sup>. Более слабыми основаниями являются незамещенные пара- и орто-хинондиазиды<sup>109, 113</sup> и *p*-имидхинондиазиды *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>111</sup>, которые протонируются уже в кислой среде, но в пределах шкалы pH кислотности. Бром- и нитропроизводные хинондиазидов, как слабые основания, протонируются лишь в концентрированных кислотах<sup>66, 110</sup>. Ершов и Никифоров<sup>112</sup> спектрофотометрически исследовали реакцию перехода *p*-хинондиазидов, имеющих алкильные заместители в орто-положении по отношению к кислороду, в соответствующие соли оксифенилдиазония:



где R=R'=H; R=R'=CH<sub>3</sub>; R=R'=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R=R'=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R=CH<sub>3</sub> и R'=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и нашли значения логарифмов констант равновесия этой реакции. Из этих данных видно, что хинондиазиды с более разветвленными алкильными заместителями являются более слабыми основаниями.

Следует отметить, что чем более слабым основанием является хинондиазид или *p*-имидхинондиазид, тем более он устойчив.

Ввиду того, что диазиды в водных растворах различной кислотности существуют в равновесии с диазониевой формой, иногда трудно провести границу между теми случаями, когда в реакцию вступает хинондиазид (*p*-имидхинондиазид) или диазониевая форма. Авторы различных работ о хинондиазидах обычно не останавливаются на этой стороне вопроса; поэтому при рассмотрении химических свойств будет отмечено, по возможности, какая из форм вступает в реакцию.

## 2. Реакции, протекающие с сохранением азота

Многие реакции диазидов, так же как в случае солей диазония, протекают с сохранением обоих атомов азота. Так, с солями цианистой или сернистой кислот из хинондиазидов образуются оксиарилдиазоцианиды<sup>10</sup> или диазосульфонаты<sup>10, 43, 66</sup>. Так же, как сернистая кислота, с хинондиазидами взаимодействуют арилсульфоновые кислоты<sup>57, 58</sup>, образуя сульфоазофенолы. Выше было отмечено, что те же соединения получаются при действии на хиноны гидразидов арилсульфоновых кислот<sup>56</sup>.

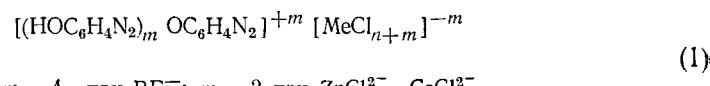
Имеются указания, что хинондиазиды и соответствующие им соли диазония не образуют пергеноидных соединений<sup>10, 66</sup>.

Концентрированная серная кислота сульфирует диазиды нафталинового ряда<sup>72</sup>, а азотная кислота — нитрует их<sup>72</sup>. При действии брома происходит бромирование хинондиазидов нафталинового ряда<sup>68</sup>. В этих реакциях заместитель вступает в положение 6 нафталинового ряда. Хинондиазиды бензольного ряда бромируются бромной водой<sup>66</sup>.

В кислых растворах хлоридов металлов хинондиазиды образуют двойные соли оксиарилдиазония и галогенидов металлов<sup>10, 66, 113</sup>.

Ганч и Давидсон<sup>10</sup> показали, что в отсутствие кислоты соли *p*-оксифенилдиазония с  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  и  $\text{HgCl}_2$  образуют соединения типа  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{X} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{MeX}_n$ , а действие кадмийиода на хинондиазид приводит к образованию вещества состава  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CdI}_2$ . О строении этих соединений авторы не высказали никаких предположений.

Взаимодействие орто- и пара-бензохинондиазидов с галогенидами металлов  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{NaBF}_4$  подробно исследовали Казицына и другие<sup>113</sup>. Эта реакция протекает в водных и метанольных растворах с образованием мелкокристаллических окрашенных веществ, для которых на основании данных элементарного и ИК анализа предложена следующая формула:



$m = 1$  при  $\text{BF}_4^-$ ;  $m = 2$  при  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CoCl}_4^{2-}$

На основании ИК спектров (частоты  $\nu_{\text{CN}_2}$ ) можно сделать вывод, что между молекулой хинондиазида и катионом оксифенилдиазония осуществляется некоторое взаимодействие.

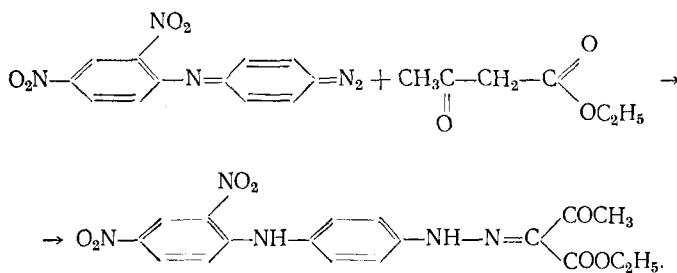
Изучение условий реакции показало, что для образования подобных солей необходима слабокислая среда, возникающая в результате частичного гидролиза соли. Наличие слабокислой среды приводит к равновесию хинондиазид — диазоний-катион. Это свойство хинондиазидов является причиной того, что соединения типа (1) получаются при действии металл-галогенидов как на оксифенилдиазониевые соли, так и на хинондиазиды. Увеличение кислотности среды при взаимодействии хинондиазида с металлгалогенидами приводит к образованию обычных металло-галогенидных солей оксифенилдиазония.

Иным оказывается действие суплемы на орто- и пара-бензохинондиазиды. В данном случае, так же как и у Ганча, для  $HgI_2$ , получаются простые продукты присоединения состава  $OC_6H_4N_2 \cdot HgCl_2$ .

Большое значение имеет реакция азосочетания хинондиазидов. Эта реакция широко используется в промышленности для синтеза оксиазокрасителей, способных давать с катионами металлов устойчивые лаки. Азосочетание также часто используется для количественного определения хинондиазидов или их идентификации<sup>51-54</sup>. Реакция сочетания диазидов может протекать в слабокислом или щелочном растворах. Условия проведения реакции и закономерности ее протекания для разных соединений позволяют заключить, что вещества способны сочетаться не только в диазониевой, но и в диазидной форме. Азосочетание диазидов в кислых растворах описано в многочисленных патентах<sup>1</sup>. В технике оксиарилдиазониевые соли не выделяются в сухом состоянии, а проводят азосочетание в растворах, полученных сразу после диазотирования, прибавляя щелочной раствор азокомпоненты.

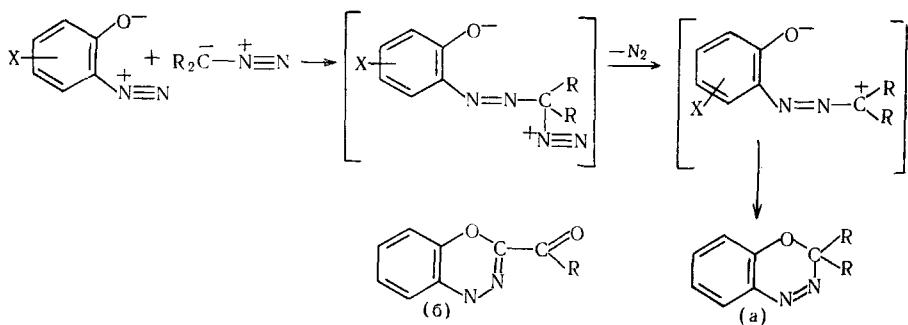
Хотя для хинондиазидов не проведено количественного изучения зависимости скорости реакции азосочетания от характера заместителя, все же можно отметить ряд закономерностей: при накоплении в молекуле конденсированных бензольных колец возрастает склонность к образованию диазидов, и эти вещества сочетаются хуже, чем более простые соединения, способные легче переходить в соли оксиарилдиазония. Орто-хинондиазиды, которые образуются легче, чем пара-соединения<sup>36, 38</sup>, также сочетаются хуже, чем пара-изомеры<sup>54</sup>. Введение отрицательных заместителей в ядро диазида приводит к возрастанию положительного заряда на диазогруппе и значительно увеличивает склонность диазидов к реакции азосочетания<sup>114</sup>. Так, Бамбергер<sup>43, 44</sup> показал, что незамещенные 1,2- и 2,1-нафтохинондиазиды в щелочных растворах очень медленно сочетаются лишь с активными составляющими. Введение в ядро брома или цианогруппы приводит к тому, что диазиды сочетаются более активно<sup>20, 68</sup>.

*p*-Имидхинондиазиды (*p*-иминхинондиазиды) также способны вступать в реакцию азосочетания. Лучше всего проходит сочетание с фенолами,  $\beta$ -нафтолом, резорцином в среде сухого пиридина<sup>86</sup>. Сочетание происходит только с наиболее реакционноспособными аминами: не происходит с анилином и его гомологами, но количественно протекает с нафтиламиналами и 2,4-толуилдиамином<sup>86, 115</sup>. Как показал Симонов<sup>116</sup>, *p*-иминхинондиазиды вступают в реакцию сочетания с енолами алифатического и гетероциклического ряда (акетоуксусный эфир, фенилметилпиразолон и др.). Реакция легко протекает при 20—30° в растворе ацетона:



Образующиеся продукты идентичны продуктам взаимодействия солей диазония с енолами.

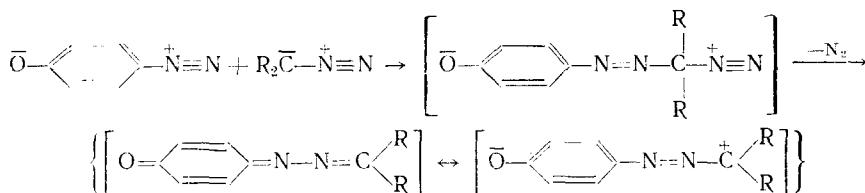
Хьюсген и сотрудники<sup>117</sup> открыли реакцию азосочетания солей диазония с алифатическими диазосоединениями. Те же авторы провели сочетание алифатических диазосоединений с хинондиазидами<sup>114</sup>:



Они отметили, что склонность диазидов к сочетанию гораздо меньше, чем у обычных ароматических солей диазония; введение отрицательных заместителей в диазиды облегчает эту реакцию. Конечными продуктами сочетания являются производные бензогидрооксацидина (а). 1,2- и 2,1-нафтохинондиазиды в реакцию сочетания не вступают.

Если проводить сочетание *o*-хинондиазидов с диазокарбонильными соединениями, то конечными продуктами являются циклические азокетоны (б).

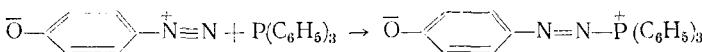
Пара-хинондиазиды также могут взаимодействовать с алифатическими диазоуглеводородами, но при этом получаются замещенные хиноназины<sup>117</sup>:



С диазокарбонильными соединениями *p*-хинондиазиды не взаимодействуют.

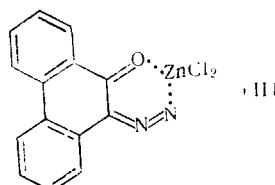
Карлинская и Хромов-Борисов<sup>118</sup> обнаружили, что диазиды пиримидинового ряда, имеющие метильную группу рядом с диазогруппой, способны к внутримолекулярному азосочетанию с образованием производных индазола. Как известно, эта реакция протекает и для диазониевых соединений бензольного ряда, причем из солей *o*-толидиазония образуются производные бензиндазола<sup>119</sup>.

Хинондиазиды могут взаимодействовать и с другими нуклеофильными веществами. Штаудингер и Люшер<sup>120</sup> показали, что хинондиазиды, так же как и алифатические диазокетоны, вступают в реакцию сочетания с трифенилфосфатом с образованием хинонтрифенилфосфазинов. Эту реакцию подробно изучили Райд и Аппель<sup>121</sup>, отметившие, что она подчиняется тем же закономерностям, что и азосочетание



Выход фосфазинов для пара-соединений выше, чем для орто-, и заместители, увеличивающие положительный заряд диазогруппы, способ-

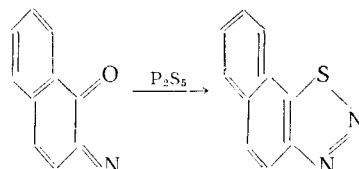
ствуют реакции. Незамещенные хинондиазиды с конденсированными бензольными кольцами с трудом вступают в эту реакцию. Для таких веществ реакция протекает лучше, если брать раствор хинондиазида и льюисовой кислоты. Авторы считают, что промежуточно образуется комплекс типа (II), в котором под влиянием льюисовой кислоты увеличивается положительный заряд на диазогруппе:



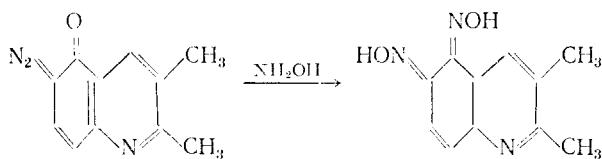
Увеличение положительного заряда диазогруппы в хинондиазидах увеличивает склонность последних взаимодействовать с трифенилфосфином и одновременно с этим увеличивает частоту валентных колебаний группы  $\text{CN}_2$  в ИК спектрах поглощения хинондиазидов. Вследствие этого, по мнению авторов, по значению  $\nu_{\text{CN}}$ , можно судить о реакционной способности хинондиазида.

Приведенные выше реакции проходят как для диазидов, так и для диазониевых солей. Однако описаны некоторые превращения, характерные только для диазидов.

Бамбергер<sup>43</sup> показал, что при обработке нафтохинондиазида пятисернистым фосфором кислород замещается на серу, и с замыканием цикла образуются производные тиадиазола



Для хинондиазидов гетероциклического ряда была открыта реакция с гидроксиламино<sup>122</sup>, конечным продуктом которой является диоксим хинона:



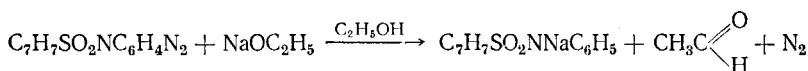
В дальнейшем эту реакцию никто не изучал, однако можно предполагать, что она применима ко многим диазидам, и, вероятно, может стать удобным методом синтеза малодоступных хинондиоксимов.

### 3. Реакции, протекающие с отщеплением азота

Для кислых растворов диазидов характерны все реакции, которые наблюдаются для растворов солей диазония вообще. Так, в кислом растворе полугалоидной меди диазогруппа хинондиазидов вступает в реакцию Зандмейера. При этом выделяется азот и образуется соответствующее производное фенола<sup>24, 34, 123</sup>. При действии на хинондиазиды иодистого калия или иодистоводородной кислоты также выделяется азот и получаются иодфенолы<sup>35, 123</sup>. Кипячение диазидов в кислых водных растворах сопровождается заменой диазогруппы на гидроксил<sup>43, 66, 124</sup>, однако одно-

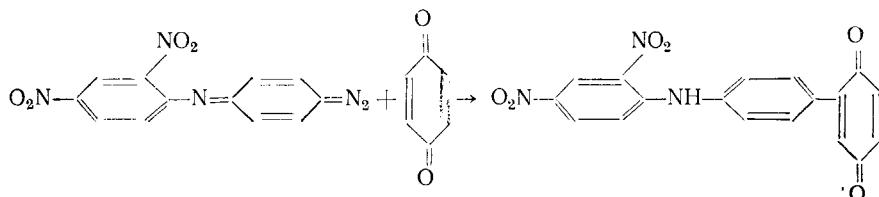
время происходит сильное окисление, а также образование азокрасителей. При восстановлении диазидов оловом в соляной кислоте образуются соответствующие аминофенолы и выделяется аммиак<sup>66</sup>. Более мягкие восстановители такие, как хлористое олово в соляной или уксусной кислоте, приводят к образованию оксиарилгидразинов<sup>66, 114, 125</sup>. При кипячении хинондиазидов в спиртовых растворах<sup>30, 31, 126</sup> иногда в присутствии щелочи или с добавлением порошков металлов<sup>20, 70</sup>, диазогруппа замещается водородом и образуются соответствующие фенолы. Впервые эту реакцию подробно исследовал Камерон<sup>126</sup>, который установил, что при переходе от метилового к более сложным спиртам из двух конкурирующих реакций (замена диазогруппы на алcoxил или на водород) вторая реакция начинает преобладать. Отрицательные заместители в ядре способствуют замещению диазогруппы на водород, и для орто-изомеров замещение протекает легче, чем для пара-. Ходжсон и Бартвелл<sup>127</sup> отметили, что отрицательные заместители ускоряют также и побочную реакцию азосочетания, и поэтому выход продукта восстановления уменьшается в ряду:  $\text{NO}_2 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{SO}_3\text{H}$ . Эти исследователи применили для восстановления хлористое олово<sup>126</sup> или порошки алюминия, цинка, железа и сплав Дьюара<sup>70</sup>. Хорнер и Дюркгеймер<sup>65</sup> при проведении реакции восстановления с успехом использовали фосфорноватистую кислоту в присутствии соляной кислоты. Реакция замены диазогруппы на водород характерна не только для хинондиазидов, но и для различных солей диазония. Обзор литературы по этому вопросу опубликовал Корнблюм<sup>128</sup>.

*p*-Имидхинондиазиды восстанавливаются при действии алкоголята натрия, при этом диазогруппа обменивается на водород<sup>86</sup>:



Нагревание *p*-имидхинондиазидов со щелочами приводит к их осмолованию<sup>83</sup>.

Подобно солям диазония *p*-иминхинондиазиды арилируют хиноны<sup>116</sup>:

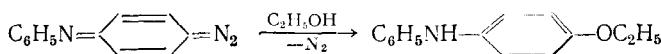


#### 4. Фотолитическое и термическое разложения хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов

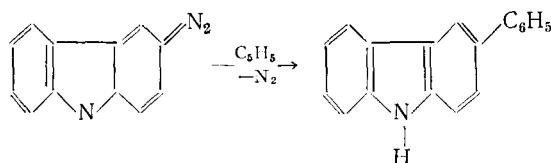
Вследствие того, что многие хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды применяются в качестве светочувствительных или взрывчатых материалов, в последние годы интенсивно изучается их фотохимическое и термическое разложение. Давно было замечено, что оксидаизониевые и *p*-аминофенилдиазониевые соединения более светочувствительны, чем другие соли диазония<sup>129</sup>. Однако механизм действия света на диазиды удалось выяснить лишь совсем недавно. Этот вопрос начали изучать одновременно Зюс<sup>130</sup> и Де Жонж с сотрудниками<sup>131</sup>.

Исследование реакций фотохимического и термического распада привело к открытию новых способов синтеза многих труднодоступных соединений различных классов.

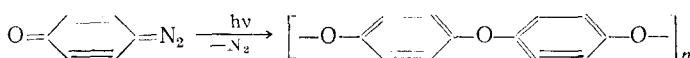
При облучении *p*-хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов в спиртовых растворах образуютсяmonoалкильные эфиры ароматических *p*-диксипроизводных и *p*-аминофенолов<sup>8</sup>:



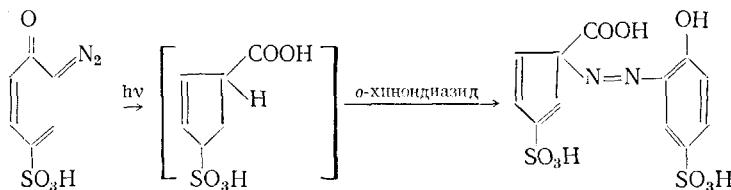
Фотохимическое разложение *p*-хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов, растворенных в ароматических углеводородах, используется с промышленной целью как метод арилирования и получения окси- и аминопроизводных этих углеводородов, а также различных гетероциклических соединений<sup>8</sup>:



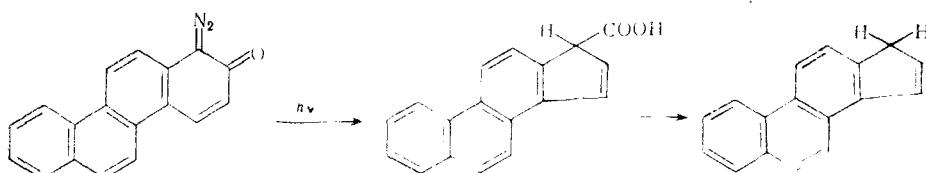
Фотораспад и термический распад *p*-имидхинондиазидов и *p*-хинондиазидов в отсутствие воды и полярных органических растворителей приводит к образованию термостойких полимеров<sup>8, 132</sup>:



Совсем иначе протекает разложение *o*-хинондиазидов под действием УФ света. Подробно эта реакция была изучена Зюсом, который установил, что фотолиз *o*-хинондиазидов сопровождается сужением кольца. Зюс<sup>130</sup> показал, что в зависимости от строения исходного хинондиазида при облучении образуется либо производное циклопентадиенкарбоновой кислоты, либо продукты азосочетания этой кислоты с исходным хинондиазидом:



В дальнейшем Зюс и другие исследователи изучали фотолиз *o*-хинондиазидов нафтилинового ряда<sup>7, 134</sup>, *o*-хинондиазидов с конденсированными бензольными кольцами<sup>7, 10</sup>, *o*-хинондиазидов гетероциклического ряда<sup>7, 133, 134</sup>. В обзоре своих работ по этому вопросу Зюс<sup>135, 136</sup> обобщил некоторые закономерности реакции фотолиза *o*-хинондиазидов и показал, что эта реакция может быть использована для синтеза новых циклических систем. Например, облучение хризенхинон-3,4-диазида-3 позволило синтезировать соединение со скелетом стероидов<sup>7</sup>:

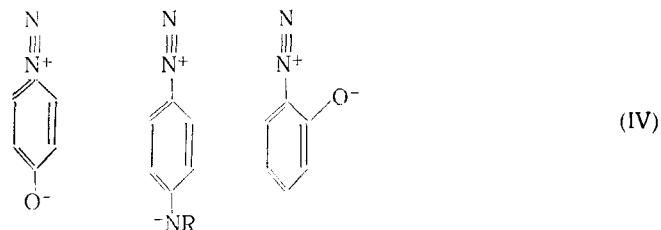
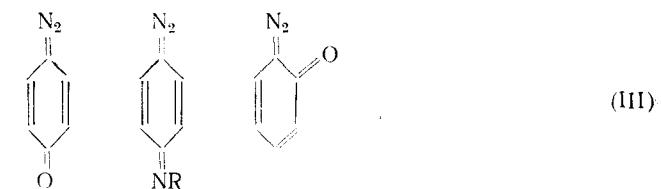
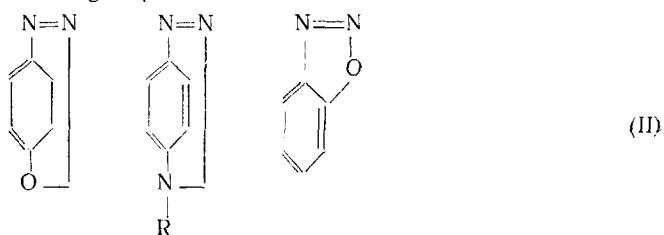
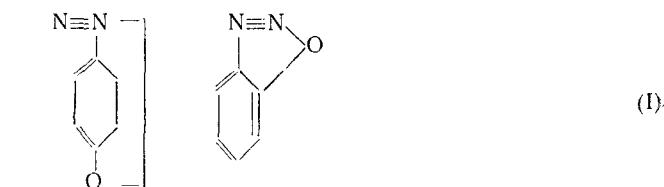


Во время подготовки данной рукописи к печати вышла монография Динабурга<sup>107</sup>, посвященная светочувствительным диазосоединениям и их применению, в которой дан обзор литературы о фотолитическом разложении *p*- и *o*-хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов. В связи с этим мы не останавливаемся подробно на рассмотрении этих интересных реакций.

#### IV. СТРОЕНИЕ ХИНОНДИАЗИДОВ И *p*-ИМИДХИНОНДИАЗИДОВ

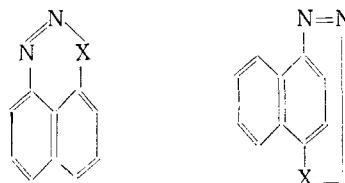
Диазиды являются одним из классов органических соединений, строение которых не может быть окончательно установлено только химическими методами. Основные выводы о строении сделаны в результате проведения физико-химических исследований. Ниже мы кратко остановимся на историческом развитии данной проблемы и более подробно разберем ее современное состояние. Вначале будет рассмотрено строение простых диазидов, затем — диазидов, содержащих заместители. В первую очередь рассматривается материал по строению хинондиазидов.

В разное время для хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов были предложены следующие формулы:



Предложенная Бамбергером<sup>137</sup> формула (I), содержащая пятивалентный азот, согласно современным представлениям, неверна. Последний раз формула (I) была использована Клеменком<sup>124</sup>. Однако, если принять точку зрения Цоллингера<sup>2</sup> и рассматривать мостиковую связь как ионную, то эта структура сводится к формуле (IV).

Долгое время для описания структуры хиноиддиазидов и *p*-имидхиноиддиазидов не могли сделать выбор между циклической (II) и хиноидной (III) формулами. После работ Моргана с сотрудниками<sup>138, 139</sup> почти до 50-х годов рассматривалась циклическая формула (II), предложенная также Бамбергером<sup>137</sup>. Несмотря на то, что сейчас имеются убедительные доказательства, позволяющие отказаться от этой формулы<sup>9, 13, 14</sup>, некоторые исследователи используют ее для *o*-диазидов и в наши дни<sup>118</sup>. Это объясняется тем, что в пользу циклической структуры говорили следующие факты: 1) желтый цвет, который можно объяснить наличием группы  $-\text{N}=\text{N}-$ , как в окрашенных азосоединениях; 2) многие свойства: устойчивость, азосочетание и др. связывали с наличием легко расщепляемого оксидаизольного кольца; 3) наконец, Морган с сотрудниками<sup>138, 139</sup> сообщили (по-видимому, ошибочно), что из *peri*- и пара-аминонафтолов и *peri*- и пара-нафтилендиаминов получаются диазооксиды и диазоимиды, похожие по свойствам. А поскольку для *peri*-производных нельзя предложить хиноидную структуру, то оба диазооксида и оба диазоимида имеют циклическую структуру:



(где  $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{RN}$ ).

По аналогии с циклической конфигурацией 1,4-диазоиминонафталина Морган предложил циклическую формулу (II) для всей серии *p*-диазоимидов, хотя окончательно хиноидную формулу (III) он не отверг.

За хиноидное строение диазоимидов и диазооксидов свидетельствуют следующие факты: 1) окраска и светочувствительность; 2) отрицательные опыты по получению *p*-диазоимидов и *o*-диазооксидов<sup>74</sup>; 3) различия в физических и химических свойствах *p*-диазоимидов и *o*-диазоимидов (последние действительно имеют циклическое строение); 4) трудно предположить, чтобы образование *p*-диазооксидов и *p*-диазоимидов, легко (в ряде случаев мгновенно) протекающее на холода, было связано с замыканием семичленного кольца; 5) УФ и ИК спектры хиноиддиазидов, о которых будет сказано ниже; 6) наконец, Андерсон и Родель<sup>13</sup> сообщили, что, повторяя синтез Моргана<sup>140</sup>, они не смогли получить из *peri*-аминонафтоля описанный им циклический диазооксид.

Как видно, доводов в пользу хиноидной структуры (III) гораздо больше, поэтому ей было отдано предпочтение.

Хиноидная структура, которую обычно приписывают Вольфу<sup>140</sup>, впервые без доказательств выдвинута Бамбергером<sup>141</sup> как одна из возможных формул хиноиддиазидов, не имела однозначного написания, так как не было известно, как построена диазониевая группа. Позже, вслед за Вольфом, эту структуру принял Ганч<sup>76, 142</sup> и другие исследователи<sup>9, 13</sup>. Бамбергер<sup>141</sup> и Ганч<sup>142</sup> считали, что структура (IIIa). Бамбергер<sup>143</sup> предложил также формулу (IIIb), которую принял Анжели<sup>144</sup>. В соответствии с современными представлениями хиноидную формулу диазидов пишут в виде (IIIc):



(IIIa)

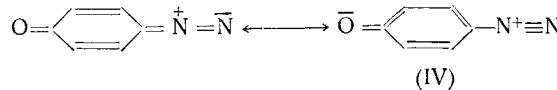


(IIIb)



(IIIc)

Однако и хиноидная структура не может точно описать строение хинондиазидов и *p*-имидхинондиазидов. В последнее время все чаще предлагаются внутриионная структура (IV), но не самостоятельно, а как одна из крайних структур в резонансном гибридце, описывающем строение хинондиазида (или *p*-имидхинондиазида).



Впервые идею о мезомерии такого типа высказал Сиджвик и другие<sup>145</sup>. Модлин и Бюргер<sup>122</sup> изображали хинондиазиды таким же способом. Для иминхинондиазидов мезомерия ионной и хиноидной структур была предложена Симоновым<sup>116</sup>. Позже мезомерия этих структур неоднократно использовалась для объяснения свойств диазидов<sup>1, 94, 127</sup>.

Характерно, что еще в 1896 г. Гаич<sup>10</sup> отметил недостаточность лишь одной формулы для описания свойств диазидов и считал, что возможна осцилляция между структурами (I) и (III).

### А. Строение и физико-химические свойства хинондиазидов

Как сказано выше, более точное определение строения диазониевых соединений стало возможным лишь с развитием физико-химических методов исследования.

Начиная с 1945 г. появились работы<sup>13, 14</sup>, в которых были исследованы УФ спектры и дипольные моменты некоторых хинондиазидов бензольного и нафталинового рядов; их сравнивали с соответствующими данными для хинонов и соединений, содержащих триазольные или тиодиазольные циклы. Авторы отметили, что *o*- и *p*-хинондиазиды схожи между собой по свойствам, спектры их похожи на спектры соответствующих хинонов. Между тем как сходства в дипольных моментах и спектрах хинондиазидов и циклических тиодиазолов не наблюдается. Авторы пришли к выводу, что циклическая структура для хинондиазидов полностью исключается и приписали им хиноидное строение.

Результаты измерения дипольных моментов шести хинондиазидов, опубликованные Андерсоном с сотрудниками<sup>14</sup> (см. табл. 2), позволяют сделать вывод, что *o*-хинондиазиды являются более «хиноидными», чем *p*-соединения. Введение в молекулу нитрогруппы увеличивает дипольный момент.

ТАБЛИЦА 2  
Дипольные моменты хинондиазидов

Соединение	$\mu_{\text{H}}$	$\mu_{\text{X}}$	$\mu_{\text{H}}^*$
3,5-Дибром-1,2-бензохинондиазид-2	2,9	2,5	13,1
1,2-Нафтохинондиазид-1	4,0	3,9	13,7
1,2-Нафтохинондиазид-2	3,5	3,9	13,7
4-Нитро-1,2-нафтохинондиазид-1	4,6	2,8	16,2
1,4-Нафтохинондиазид	4,2	1,6	27,4
<i>p</i> -Бензохинондиазид	5,0	1,6	27,4

\*  $\mu_{\text{H}}$  — экспериментально найденный дипольный момент;  $\mu_{\text{X}}$  — дипольный момент, рассчитанный для хиноидной формы;  $\mu_{\text{H}}^*$  — дипольный момент, рассчитанный для ионной формы.

Воган и Филлипс<sup>106</sup> изучили термическую устойчивость незамещенных, нитрозамещенных *o*- и *p*-хинондиазидов. Авторы показали, что

*o*-хинондиазиды термически не менее стабильны, чем пара-изомеры. Нитрогруппа в орто- и пара-положении к OH-группе стабилизирует молекулу, две нитрогруппы действуют еще сильнее, а нитрогруппа в мета-положении не оказывает влияния. Полученные данные авторы рассматривали как хорошо согласующиеся с предположением о существовании для хинондиазидов структуры, промежуточной между хиноидной и ионной.

Де Жонж, Дьюкстра и Алинк<sup>146</sup>, исходя из различия УФ спектров поглощения растворов оксифенилдиазонийсульфата в 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и воде, пришли к выводу о промежуточной структуре молекулы *o*-бензохинондиазида между ионной и хиноидной. По мнению авторов, в кислых растворах строение вещества ближе к бензольному, так как в этих условиях существование хиноидной структуры энергетически невыгодно. В водных растворах структура вещества ближе к хиноидной. На основании этих предпосылок авторы объясняют различное поведение *o*-оксифенилдиазонийсульфата в нейтральных и кислых водных растворах и, в частности, различие в УФ спектрах поглощения и различное течение реакции фоторазложения. Но, как видно из предыдущего изложения (см. раздел III, Б, 1), в данном случае следует говорить не о хиноидной и бензольной структуре для *o*-бензохинондиазида, а о катионе *o*-оксифенилдиазония в кислых средах и *o*-бензохинондиазиде в водных растворах.

За последние годы появилось большое количество работ, посвященных исследованию ИК спектров поглощения различных хинондиазидов. В области валентных колебаний тройной связи и в области колебаний карбонильной группы в спектрах всегда наблюдаются интенсивные полосы поглощения, которые подтверждают хиноидное или, по мнению некоторых исследователей, «мезомерное» строение диазидов. В первой работе такого типа, опубликованной в 1954 г.<sup>147</sup>, авторы изучили ИК спектры семи хинондиазидов, получив результаты, приведенные в табл. 3.

Эти данные авторы сравнили с частотой валентных колебаний связи CN<sub>2</sub>(v<sub>CN<sub>2</sub></sub>) борфторида фенилдиазония (v<sub>CN<sub>2</sub></sub> = 2296 см<sup>-1</sup>) и с частотой валентных колебаний связи N—N (v<sub>N=N</sub>) бензо-1-тиа-2,3-диазола (v<sub>N=N</sub> = 1542 см<sup>-1</sup>) и пришли к выводу, что в хинондиазидах связь атомов азота является

ТАБЛИЦА 3

ИК спектры хинондиазидов	Диазид			
	v <sub>CN<sub>2</sub></sub> , см <sup>-1</sup>	v <sub>CO</sub> , см <sup>-1</sup>	v <sub>CN<sub>2</sub></sub> , см <sup>-1</sup>	v <sub>CO</sub> , см <sup>-1</sup>
	2110	1582	2157	1562
	2144	1618	2014	1618
	2173	1618	2173	1618
	2015	1642	2017	1622
	2148	1610	2148	1610

промежуточной двойной и тройной, а карбонильная группа имеет строение  $C=O$ .

Уэтсел и другие<sup>9</sup> исследовали ИК спектры ряда диазониевых солей, в том числе и спектры диазониевых соединений, полученных из некоторых аминофенолов. Они нашли полосы поглощения в области колебаний диазогруппы, приведенные в табл. 4.

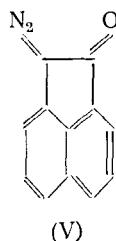
ТАБЛИЦА 4  
ИК спектры диазосоединений

Диазосоединение из:	$\nu_{CN_2}$ (см <sup>-1</sup> )
<i>m</i> -Аминофенола-борфторида	2288
<i>p</i> -Аминофенола-хлорида	2237
<i>p</i> -Аминофенола-диазида	2107
4-Нитро-2-аминофенола-диазида	2183

Для объяснения более низких значений  $\nu_{CN_2}$  хинондиазидов по сравнению с солями диазония авторы предположили, что в твердом состоянии строение хинондиазидов промежуточно между ионной и хиноидной формами.

В работах последних лет, содержащих данные по ИК спектрам хинондиазидов, авторы либо вообще не обсуждают вопроса о связи спектров со строением диазидов<sup>60, 65, 104, 148, 149</sup>, либо пытаются выяснить, обладает ли хинондиазид<sup>150, 151</sup> хиноидной, бензольной или мезомерной структурой.

Райд и Аппель<sup>121</sup> связывают  $\nu_{CN_2}$  с реакционной способностью хинондиазидов, они считают, что чем выше  $\nu_{CN_2}$ , тем лучше соединение сочетается с трифенилfosфином. Так, если  $\nu_{CN_2} = 2125$  см<sup>-1</sup>, то вещества не вступают в указанную реакцию. Если  $\nu_{CN_2}$  составляет 2125–2200 см<sup>-1</sup>, то вещества сочетаются очень хорошо, а для случая  $\nu_{CN_2} > 2200$  см<sup>-1</sup> наблюдается аномально быстрая реакция. Интересно отметить, что на основании полученных данных эти исследователи пришли к заключению, что хинондиазид (V), полученный из аценафтохинона, является скорее алифатическим диазокетоном, чем хинондиазидом. Этот вывод совпадает с заключением, сделанным на основании изучения ИК спектров аценафтохинона.



Все сказанное выше о строении хинондиазидов, соответствующих ароматическим углеводородам, относится и к диазидам гетероциклического ряда. В спектрах этих соединений наблюдаются полосы валентных колебаний связей  $C=N=N^+$  (или  $C=N\equiv N$ ) и  $C=O$ <sup>60, 63</sup>, а химические свойства у них такие же, как и у диазидов ароматического ряда. Таким образом, на основании сходства диазидов гетероциклического и ароматического рядов можно однозначно заключить, что первые не содержат оксидаизольного кольца<sup>118</sup>, а имеют либо хиноидное<sup>151</sup>, либо, как производные урацила, обладают структурой оксидаизониевого соединения<sup>152</sup>.

В табл. 5 приведены данные о валентных колебаниях связей  $C=N=N^+$  и  $C=O$  диазидов. Не все результаты представляют одинаковую ценность, так как они получены в различных условиях и с разной степенью точности (призмы NaCl, LiF, разная степень очистки вещества и т. д.). Именно этим прежде всего объясняется некоторое несовпадение частот, при-

ТАБЛИЦА 5

Значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  и  $\nu_{\text{CO}}$  хинондиазидов

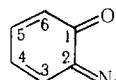
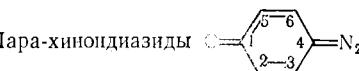
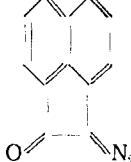
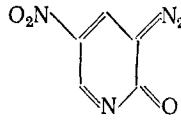
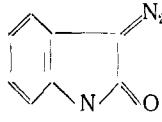
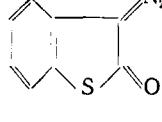
Заместители	$\nu_{\text{CN}_2}$	$\nu_{\text{CO}}$	Ссылки на литературу
Орто-хинондиазиды			
Незамещенный	2175, 2140	1620	65
То же	2134, 2168	1626	162
5-OCH <sub>3</sub>	2128	1620	65
3-OCH <sub>3</sub> , 6-OCH <sub>3</sub>	2135, 2087	1613	65
5-OCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2150	1620	65
5-CH <sub>3</sub>	2175, 2130	1613	65
4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2170, 2120	1625	65
4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2180, 2135	1637	63
4,5-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	2150, 2100	1625	132
5-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2182, 2160	1618	65
3,5-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2135, 2124	1625	65
4,6-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2120	1622	143
4,6-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2170	1622	63
4-CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2200, 2130	1630	132
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2100	1620	143
4-NHOCH <sub>3</sub>	2200, 2150	1640, 1630	132
4-COCH <sub>3</sub>	2150	1700, 1630 сл	104
4-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2170	1610, 1580	104
5-Cl	2205, 2158	1613	65
6-Cl	2195, 2158	1610	65
4-Cl, 5-Cl	2160	1613	65
3-Br, 5-Br	2110	1582	147
4-Br, 6-Br	2152c	—	162
4-COOH	2215	—	9
4-NO <sub>2</sub>	2157	1562	147
4-NO <sub>2</sub>	2183, 2150	—	9
4-NO <sub>2</sub> , 6-COOH	2223	1760, 1616	150
6-NO <sub>2</sub> , 4-COOH	2235	—	121
4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2225	—	121
2190	1666	—	150
4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·OH	2132	1664	150
4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 6-COOH	2190, 2207	1739	150
Пара-хинондиазиды			
Незамещенный	2109	—	9
То же	2080	—	16
» »	2110c	1578	162
Незамещенный · 4H <sub>2</sub> O	2080	—	16
То же	2125, 2135c	—	162
2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2090	1615	63
2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2060	1600	159
2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2070	—	16
2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	2070	—	16
3,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2105	1610	63
2-CH <sub>3</sub> , 6-COOH	2225	—	121
2-Cl, 6-Cl	2140	—	121
2-Br, 6-Br	2122c, 2144c	—	162
2-NO <sub>2</sub> , 6-COOH	2225	—	121
2,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 3-CH <sub>3</sub>	2207	1653	150
5,6-Br <sub>2</sub>	2140	1615	63
5-Cl, 6-Cl	2175	1610	63
5-F, 6-F	2190	1605	63

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Вещества	$\nu_{CN_2}$	$\nu_{CO}$	Ссылки на литературу
Хинондиазиды нафталинового ряда			
	2432сл, 2096	1621	148
То же » »	2110 2017	— 1622	54 147
	2015	1642	147
	2089с, 2109с	—	162
	2155сл, 2114	1621	148
То же » »	2090 2148	— 1610, 1618	54 147
	2150, 2180	—	121
	2014	1618	147
	2090	1625	63
Хинондиазиды с конденсированными бензольными ядрами			
	2066	1631	60
То же	2100, 2125	—	121

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Вещества	$\nu_{\text{CN}_2}$	$\nu_{\text{CO}}$	Ссылки на литературу
Хризенхинон-5, 6-диазид-6	2090	—	121
Флюорантенхинон-2, 3-диазид	2095	1635	63
	2070	1667	60
Хинондиазиды гетероциклического ряда			
	2024	1716	151
	2092	1704	60
	2095	1625	63

водимых разными исследователями для одинаковых соединений. Другой вероятной причиной несоответствия являются, по-видимому, пока не изученные особенности строения диазидов. Возможно, что диазиды, полученные в разных условиях, имеют кристаллы различного строения или включают иногда молекулы растворителя. Данные элементарного анализа приводятся для диазидов не всегда. Вероятно, этими причинами объясняется то, что одно и то же вещество иногда имеет одну полосу  $\nu_{\text{CN}_2}$ , а иногда эта полоса расщепляется на два и больше компонента. Все же для полноты картины мы включили в табл. 4 большую часть опубликованных данных.

В спектрах хинондиазидов имеется ряд закономерностей. Увеличение числа конденсированных бензольных ядер в молекуле хинондиазида снижает  $\nu_{\text{CN}_2}$  и одновременно повышает  $\nu_{\text{C=O}}$ . Значение  $\nu_{\text{C=O}}$  для диазидов изменяется в пределах 1630—1570  $\text{cm}^{-1}$ , исключение составляют лишь данные Гловиака<sup>150</sup>. Значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  изменяются в пределах 2200—2000  $\text{cm}^{-1}$ , и только для карбоновых кислот наблюдаются более высокие значения; такие диазиды, содержащие карбоксильную или сульфогруппы, будут рассмотрены ниже. Полоса валентных колебаний связи  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$  для *o*-диазидов почти всегда расщеплена на два компонента, а для пара-изомера расщепления не наблюдается. Это интересное явление пока не нашло объяснения, и ни один исследователь его даже не обсуждает. Электроотрицательные заместители, как правило, повышают  $\nu_{\text{CN}_2}$  диазидов, а электроположительные—понижают. Однако эта зависимость, на основании которой ряд авторов делает заключение о строении и реакционной способности хинондиазидов, выражена

очень неярко, и в табл. 5 можно найти примеры противоположного влияния заместителей. Совсем никакой закономерности не наблюдается во влиянии заместителя на  $\nu_{\text{CN}_2}$ : частота изменяется очень мало, и заместители одного и того же характера могут как повышать ее, так и понижать. Для ортоизомеров  $\nu_{\text{CN}_2}$  всегда выше, чем для соответствующих пара-соединений. Интегральная интенсивность полосы поглощения  $\text{CN}_2$  связи для *o*-бензохинондиазида меньше, чем для пара-изомера почти в два раза<sup>153</sup>.

### Б. Строение замещенных хинондиазидов

Исследование ИК спектров, особенно в области 2000—2300  $\text{cm}^{-1}$ , т. е. в области поглощения  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}$  и  $\text{C}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\overset{+}{\text{N}}$  групп, очень полезно при определении структуры хинондиазидов. Но используя этот метод, необходимо учитывать и другие физические и химические свойства хинондиазидов и соответствующих диазониевых солей.

При обсуждении строения хинондиазидов обычно предполагается, что в случае диазидов, имеющих высокое значение  $\nu_{\text{CN}_2}$ , строение соединений ближе к бензольному, а в случае хинондиазидов с низким значением  $\nu_{\text{CN}_2}$  — ближе к хиноидному. Однако рассмотрение данных табл. 5 показывает, что на основании только одного значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  нельзя судить о более или менее бензольном (или хиноидном) строении хинондиазидов. Так, например, из табл. 5 видно, что для *o*-диазидов  $\nu_{\text{CN}_2}$  выше, чем для пара-изомеров, тогда как, согласно химическим свойствам и результатам измерения дипольных моментов<sup>14</sup>, *o*-хинондиазиды являются более хиноидными, чем *p*-диазиды. Кроме того, исследователи, обсуждая строение хинондиазидов, не сопоставляют значений  $\nu_{\text{CN}_2}$ , полученных для хинондиазидов, со значениями  $\nu_{\text{CN}_2}$  соответствующих солей оксиарилдиазония (заведомо бензольная структура), а сравнивают значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  диазидов лишь между собой. Но экспериментальные данные показывают, что каждому хинондиазиду соответствует соль оксиарилдиазония, причем значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  в спектрах диазониевых солей выше, чем соответствующих хинондиазидов на 100—150  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6 \*

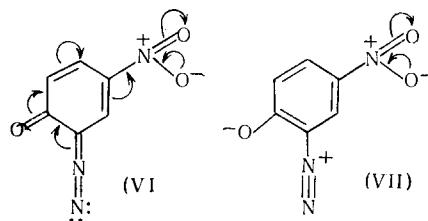
Соединение	$\nu_{\text{CN}_2}$ хинондиазида			$\nu_{\text{CN}_2}$ хлорида диазония *
<i>p</i> -Бензохинондиазид	2107 с	—	2278 сл	2251 сп
2,6-Дибромбензохинон-1,4-Диазид-2	2122 с	2144 с	2260 сл	2248 сп
<i>o</i> -Хинондиазид	2107 с	2132 с	2063—2169 с	2247 сп
1-Диазо-2-оксинафталин-4-Сульфокислота	2089 с	2109 с	2230 сл (соль калия)	2229 (внутр. соль)

\* с — интенсивная полоса, сп — полоса средней интенсивности, сл — полоса слабой интенсивности.

Таким образом, тем диазидам, которые имеют высокие значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  и, по мнению исследователей, существуют в бензольной форме, должны соответствовать соли диазония с заведомо бензольной структурой и с еще более высокими значениями  $\nu_{\text{CN}_2}$ . Например<sup>150</sup>, 4,6-динитробензохинондиазид-2 имеет  $\nu_{\text{CN}_2} = 2190 \text{ cm}^{-1}$ . Соответствующий катион оксифенилдиазония, содержащий две нитрогруппы, если он существует, должен иметь  $\nu_{\text{CN}_2}$  около 2300  $\text{cm}^{-1}$ <sup>154</sup>. Следовательно, более высокие значения  $\nu_{\text{CN}_2}$  для замещенных хинондиазидов не указывают на более бензольную структуру соединений, так как соответствующая бензольная форма (соль оксифе-

нилдиазония) имеет еще более высокое значение  $\nu_{CN}$ , по сравнению с этим хинондиазидом.

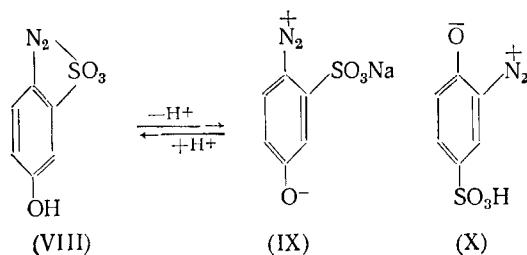
Повышение  $\nu_{CN}$ , наблюдаемое при введении в хинондиазид отрицательных заместителей, связано с тем, что отрицательные заместители, взаимодействуя с диазогруппой через кольцо, оттягивают от нее электроны, аналогично тому, как это имеет место в катионе нитрофенилдиазония, где наличие в кольце нитрогруппы приводит к снижению электронной плотности диазониевой группы. И хотя при этом диазогруппа хинондиазида по характеру несколько приближается к диазониевой группе, электронная плотность атома кислорода C=O-группы под влиянием замещенных нитрогрупп не возрастает, как это требовалось бы для внутриионной бензольной структуры (VII), а уменьшается:



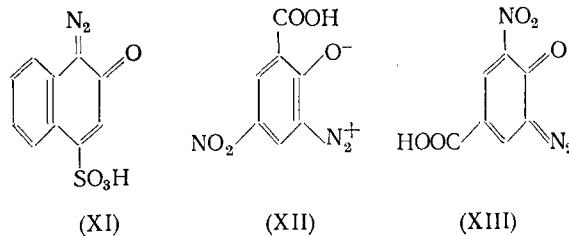
Таким образом, хинондиазиды с электроотрицательными заместителями, в отличие от соответствующих катионов диазония, имеют не бензольную структуру, а структуру (VI), характерную для незамещенных хинондиазидов, в которой электроны несколько смещены в сторону электроотрицательного заместителя.

Особое место в ряду оксиарилдиазониевых соединений занимают вещества, содержащие карбоксильную или сульфогруппу. В этих соединениях диазониевая группа может взаимодействовать с кислотной группой с образованием внутреннего диазосульфоната и с оксигруппой — с образованием хинондиазида. Несмотря на то, что строение этих соединений обсуждают уже в течение 50 лет, вопрос еще окончательно не выяснен.

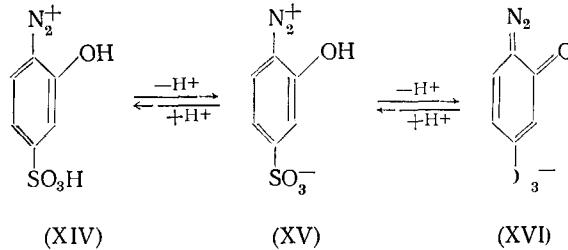
Структуру оксиарилдиазосульфокислот обсуждали Морган и Томлинс<sup>155</sup>, Баттегей и Шмидт<sup>156</sup>, Шмидт и Майер<sup>157</sup>. Некоторые данные по этому вопросу систематизированы в книге Саундерса<sup>1</sup>, где рассмотрена литература по 1949 год. Саундерс отметил, что в кислых растворах эти вещества бесцветны и являются внутренними диазосульфонатами (VIII), а в щелочах они желтые и, вероятно, имеют строение (IX). Некоторым хинондиазидам, окрашенным и в кислых растворах, например, бензохинон-1,2-диазид-2-сульфокислоте, Саундерс приписал в кислых растворах структуру (X):



В настоящее время ряд исследователей использует формулы (XI) — (XIII) для изображения строения хинондиазидов, содержащих сульфо- или карбоксильные группы<sup>121, 150, 158</sup>:



При рассмотрении структуры этих веществ следует исходить из того, что катионы оксифенилдиазония, содержащие сульфо- или карбоксильные группы, являются двухосновными кислотами:



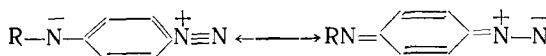
Первая константа кислотности, соответствующая диссоциации сульфогруппы, намного больше, чем вторая константа, соответствующая диссоциации гидроксила (хорошо известно, что сульфо- или карбоновые кислоты являются более кислыми соединениями, чем фенолы). Следовательно, в кислых растворах, где диссоциация гидроксильной группы подавлена, такие соединения существуют в виде внутренней соли диазония (XV). В нейтральных и слабокислых растворах, где возможна диссоциация гидроксильной группы, вещество должно существовать в виде равновесной смеси формы (XV) и диазидной формы (XVI). Наконец, в щелочных растворах рассматриваемые соединения имеют хиноидную структуру (XVI). Таким образом, твердое вещество, полученное из кислых растворов, является внутренней солью диазония (XV). Из нейтральных растворов выделяется та форма, которая наименее растворима в данных условиях. Очевидно, что это будет форма (XV), так как известно, что внутренние диазониевые соли сульфокислот мало растворимы в воде, тогда как хинондиазиды с ионизированной группой  $\text{SO}_3\text{H}$  должны растворяться значительно лучше. Из щелочных растворов будет выделяться хиноидная форма вещества в виде металлической соли кислоты, например:  $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_3=\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Na})$  (XVII).

Таким образом, рассматриваемые соединения никогда не существуют в форме хинондиазида с неионизированной сульфо- или карбоксильной группой (структуры X, XI и XIII).

## В. Строение *p*-имидахинондиазидов (*p*-иминхинондиазидов)

Еще в 1940 г., рассматривая химические свойства *p*-имидахинондиазидов, Симонов<sup>116</sup> отверг циклическую формулу, предложенную Морганином<sup>139</sup>, и предположил, что строение этих соединений вообще не может

выражаться одной формулой, а является результатом наложения ионной и хиноидной структур:

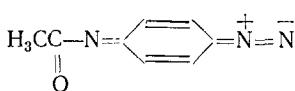
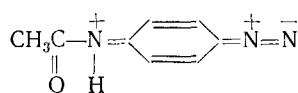


подчеркивая, что структуры эти находятся в отношении мезомерии, а не таутомерии.

В зависимости от силы конкурирующих влияний — диазониевой группы и заместителя R — состояние будет характеризоваться преобладанием одной из структур. Если заместитель по своему характеру является слабым электроноакцептором ( $\text{R}=\text{CH}_3\text{C}-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-$ ),

то равновесие сдвигается в сторону образования хиноидной структуры, если же заместитель имеет сильный электроноакцепторный характер ( $\text{R}=\text{ArSO}_2-$ ,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2-$  и т. п.), то преобладает структура диполярного иона, т. е. *p*-диазомид (*p*-диазоимин) в этом случае рассматривается как внутренняя соль диазония.

Предположения и выводы Симонова не были подтверждены исследованиями физико-химических свойств *p*-имидхинондиазидов. Андерсон, Стидли и Мэннинг<sup>160, 161</sup> для установления структуры *p*-диазомидов применили исследования спектров поглощения в видимой и УФ областях. Согласно их данным, УФ спектры растворов *p*-диазомидов и соответствующих диазонийхлоридов идентичны. Авторов не удивил этот факт, так как они считали, что и диазоний-катион и *p*-имидхинондиазид имеют хиноидное строение:



Но *p*-имидхинондиазиды отличаются по свойствам от соответствующих диазонийхлоридов. Они гораздо более светочувствительны, интенсивнее окрашены, поэтому представляется маловероятным, чтобы УФ спектры, а следовательно, и строение этих соединений были одинаковы. В аналогичном случае<sup>109</sup> строение и

ТАБЛИЦА 7

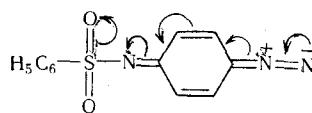
Заместитель	Диазонийхлориды			<i>p</i> -Имидхинондиазиды		
	УФ спектр	ИК спектр	Область равновесия двух форм в растворе (значения pH)	УФ спектр	ИК спектр	Свойства на литературу
	$\lambda_{\text{max}}, \text{м}\mu$	$\nu_{\text{CN}_2}, \text{см}^{-1}$	Окраска	$\lambda_{\text{max}}, \text{м}\mu$	$\nu_{\text{CN}_2}, \text{см}^{-1}$	Окраска
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}$	327	4,41	Бесцв.	372	4,56	Желтая
$\text{CH}_3\text{CONH}$	335	4,49	Бесцв.	395	4,42	Желтая
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$	342	4,52	Бесцв.	405	4,48	Желтая
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	376	4,56	—	394	4,52	—
$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}$	—	2236	Желтая	—	2112	Красная
					2090	99

УФ спектры *p*-оксифенилдиазонийхлорида и *p*-хинондиазида различаются.

Недавно проведенное исследование УФ спектров *p*-аминозамещенных солей и их переходов в *p*-имидхинондиазиды<sup>99, 111</sup> показало, что *p*-имидхинондиазиды поглощают в более длинноволновой части, чем соответствующие *p*-аминозамещенные диазониевые соли (табл. 7).

УФ спектры, полученные Андерсоном с сотрудниками<sup>160, 161</sup>, характеризуют только *p*-аминозамещенные диазоний-катионы. УФ спектры *p*-имидхинондиазидов, за единственным исключением, Андерсону с сотрудниками не удалось получить из-за недостаточно тщательного соблюдения условий их существования. В том случае, когда эти условия были соблюдены (диазораствор был подщелочен  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} 11.8$ ), Андерсон и Стилли<sup>160</sup> все-таки получили различные спектры диазониевой соли *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HSO}_4$  и *p*-имидхинондиазида *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2$ , причем последний имел поглощение в более длинноволновой области.

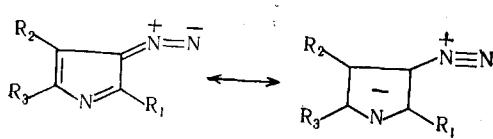
Значения частот  $\nu_{\text{CN}_2}$  в ИК спектрах *p*-имидхинондиазидов ближе к значению частот кумулированной  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$  связи, а в *p*-аминозамещенных диазониевых солях — ближе к тройной  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$  связи (см. табл. 7), но ниже, чем у других арилдиазониевых солей<sup>99</sup>. Эти данные позволяют сделать вывод, что строение *p*-аминозамещенных диазоний-катионов ближе к бензоидному, а *p*-имидхинондиазидов — к хиноидному. Но обычные формулы неточно отражают строение этих соединений. Так, строение *p*-имидхинондиазидов по сравнению с исходными *p*-аминозамещенными диазосоединениями ближе к хиноидному, но в зависимости от электроноакцепторных свойств заместителя оно имеет большую или меньшую тенденцию к бензоидному:



Это находит отражение в увеличении значений  $\nu_{\text{CN}_2}$  в ИК спектрах и сдвиге полосы поглощения УФ спектров в более коротковолновую сторону (см. табл. 7).

Данных по исследованию физико-химических свойств и строения *p*-имидхинондиазидов очень немного, они вообще значительно менее изучены, чем более доступные хинондиазиды. Между тем исследование этих соединений представляет несомненный как практический, так и теоретический интерес.

Строение гетероциклических диазоиминов, как считают Теддер и Вебстер<sup>94, 95</sup>, представляет собой резонансный гибрид.



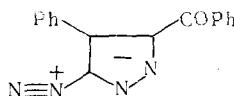
где

$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_3$	$\nu_{\text{CN}_2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ph	$\text{NO}_2$	Ph	2150
Ph	H	Ph	2095
Ph	H	$\text{CH}_3$	2062

	где	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;"><math>R_1</math></th><th style="text-align: center;"><math>R_2</math></th><th style="text-align: center;"><math>R_3</math></th><th style="text-align: center;"><math>\nu_{CN_2}</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Ph</td><td style="text-align: center;">H</td><td style="text-align: center;">Ph</td><td style="text-align: center;">2138</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;">Ph</td><td style="text-align: center;"><math>\text{NO}_2</math></td><td style="text-align: center;">Ph</td><td style="text-align: center;">2172</td></tr> </tbody> </table>	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$\nu_{CN_2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ph	H	Ph	2138	Ph	$\text{NO}_2$	Ph	2172
$R_1$	$R_2$	$R_3$	$\nu_{CN_2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )											
Ph	H	Ph	2138											
Ph	$\text{NO}_2$	Ph	2172											

Сравнения со значениями  $\nu_{CN_2}$  для соответствующих солей диазония не проводится, хотя в некоторых случаях эти соли были выделены<sup>94</sup>.

Фэрнум и Джатес<sup>93</sup> считают, что строение диазопиразолов ближе к внутриионному на основании того, что значения  $\nu_{CN_2}$  в этих соединениях выше, чем в диазокетонах и близки к диазониевым солям, хотя он и не отрицает возможности резонанса двух структур.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Saunders, *The aromatic diazo-compounds and their technical application*, London, 1949.
2. Г. Цоллингер, *Химия азокрасителей*, ГХИ, Л., 1960.
3. И. А. Дьяконов, *Алифатическое диазосоединение*, ЛГУ, 1958.
4. F. Weygand, H. Y. Bestmann, *Angew. Chem.*, **72**, 535 (1960).
5. R. Huisgen, *Там же*, **67**, 439 (1955).
6. Герм. пат. 172446 (1905); Frdl., **8**, 646 (1908).
7. O. Süs, Lieb. Ann., **579**, 133 (1953).
8. O. Süs, K. Möller, H. Heiss, *Там же*, **598**, 123 (1956).
9. K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3360 (1956).
10. A. Hantzsch, W. B. Davidson, *Ber.*, **29**, 1522 (1890).
11. Б. С. Кикоть, *ЖОХ*, **33**, 227 (1963).
12. В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1964**, 1335.
13. L. C. Anderson, M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 955 (1945).
14. J. D. C. Anderson, R. G. W. Le Feuvre, J. R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2082.
15. J. K. Stille, P. C. Cassidy, L. Plummer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 130 (1963).
16. R. Schmidt, L. Glitz, *Ber.*, **2**, 51 (1869).
17. В. В. Козлов, Б. И. Белов, *ЖОХ*, **29**, 345 (1959).
18. В. В. Козлов, Б. И. Белов, *ЖОХ*, **32**, 3363 (1962).
19. Герм. пат. 155083 (1903); Frdl., **7**, 405 (1907).
20. H. H. Hodgson, S. Birtwell, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 539.
21. O. N. Witt, *Ber.*, **21**, 3468 (1888).
22. E. Grandmougin, O. Michel, *Ber.*, **25**, 972, 983 (1892).
23. Н. Н. Ворожцов, А. М. Горьков, *ЖОХ*, **2**, 421 (1932).
24. R. Meldola, G. H. Willcote, E. Wray, *J. Chem. Soc.*, **69**, 1321 (1896).
25. Герм. пат. 171024 (1905); Frdl., **8**, 640 (1908).
26. В. В. Козлов, *ЖОХ*, **7**, 1635 (1937).
27. H. Hodgson, S. Birtwell, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 321.
28. K. J. P. Orton, *Там же*, **83**, 796 (1903).
29. W. H. Mills, *Там же*, **1944**, 349.
30. R. Meldola, K. G. C. Stephens, *Там же*, **87**, 1199 (1905).
31. R. Meldola, F. G. C. Stephens, *Там же*, **89**, 923 (1906).
32. R. Meldola, J. C. Hay, *Там же*, **95**, 1378 (1909).
33. R. Meldola, J. W. Euge, *Там же*, **81**, 988 (1902).
34. R. Meldola, J. W. Euge, *Там же*, **79**, 1076 (1901).
35. R. Meldola, J. C. Hay, *Там же*, **91**, 1474 (1907).
36. G. T. Morgan, E. D. Evans, *Там же*, **115**, 1126 (1919).
37. W. S. W. Harrison, A. T. Peters, F. M. Rowe, *Там же*, **1943**, 233, 235.
38. P. Friedlander, *Ber.*, **28**, 1951 (1895).
39. O. M. Witt, *Ber.*, **42**, 2957 (1909).
40. Hardy, E. R. Ward, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2634.
41. E. R. Ward, J. E. Mariotte, *Там же*, **1963**, 2151.
42. E. Bamberger, *Ber.*, **27**, 679 (1894).
43. E. Bamberger, O. Röching, E. Kraus, *J. Prakt. Chem.*, **105**, 251 (1923).

44. E. Bamberger, M. Baum, L. Schlein, Там же, **105**, 266 (1923).  
 45. P. Weselsky, Ber., **4**, 613 (1871); **8**, 98 (1975).  
 46. C. Jaeger, Ber., **8**, 894 (1875).  
 47. A. Morel, R. Sisley, Bull. Chim. France, **41**, 1217 (1927).  
 48. V. Rodionoff, W. Matveeff, Ber., **57**, 1711 (1924).  
 49. H. H. Hodgson, J. Chem. Soc., **1931**, 1494; **1932**, 866.  
 50. A. Н. Несмеянов, С. Т. Иоффе, ЖХХ, **11**, 393 (1941).  
 51. А. А. Немодрук, ЖХХ, **26**, 3283 (1956).  
 52. А. А. Немодрук, ЖХХ, **28**, 1082 (1958).  
 53. J. M. Tedder, G. Theaker, J. Chem. Soc., **1958**, 2573.  
 54. J. M. Tedder, B. Webster, Там же, **1960**, 4417.  
 55. Fr. Bayer, Герм. пат. 161954 (1904).  
 56. W. Börche, R. Frank, Ann., **450**, 75 (1926).  
 57. W. König, Ber., **10**, 1531 (1877).  
 58. A. Hantzsch, M. Singer, Ber., **30**, 316 (1897).  
 59. W. R. Bamford, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., **1952**, 4735.  
 60. M. P. Cava, R. L. Little, D. R. Napier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2257 (1958).  
 61. P. Pschorr, Ber., **35**, 2735 (1903).  
 62. L. Horner, W. Dürckheimer, Naturforsch., **146**, 741 (1959).  
 63. W. Reid, R. Dietrich, Ber., **94**, 387 (1962).  
 64. W. Reid, R. Dietrich, Ann., **649**, 57 (1961).  
 65. L. Horner, W. Dürckheimer, Ber., **95**, 1206 (1962).  
 66. C. Bohmer, J. Prakt. Chem. [2], **24**, 449 (1881).  
 67. A. Kollrepp, Ann., **234**, 32 (1886).  
 68. P. Ruggli, M. Michels, Helv. Chim. Acta, **14**, 779 (1931).  
 69. R. Meldola, F. W. Streatfield, J. Chem. Soc., **67**, 907 (1895).  
 70. H. H. Hodgson, H. S. Turner, Там же, **1944**, 8.  
 71. Герм. пат. 176618, 176620 (1906); Frdl., **8**, 652 (1908).  
 72. P. Ruggli, P. Knapp, E. Merz, A. Zimmerman, Helv. Chim. Acta, **12**, 1035 (1929).  
 73. Герм. пат. 164655 (1904); Frdl., **8**, 647.  
 74. Герм. пат. 865410; Ам. пат. 3046123 (1962); C. A., **59**, 1558f (1963).  
 75. Ам. пат. 3046119 (1962); C. A., **59**, 1592f (1963).  
 76. Ам. пат. 3046122 (1962); C. A., **59**, 1648d (1963).  
 77. Ам. пат. 3046124 (1962); C. A., **59**, 1649e (1963); Ам. пат. 3046118 (1962); C. A., **59**, 1559d (1963).  
 78. Ам. пат. 3046117 (1962); C. A., **59**, 580h (1963); Ам. пат. 3046114 (1962); C. A., **59**, 636f (1963).  
 79. Ам. пат. 3046110 (1962); C. A., **58**, 12483b (1963); Ам. пат. 3046112 (1962); C. A., **58**, 12483f (1963).  
 80. Ам. пат. 3046115 (1962); C. A., **58**, 12484b (1963); Ам. пат. 3046113 (1962); C. A., **58**, 12486a (1953); Ам. пат. 3046116 (1962); C. A., **58**, 12573g (1963); Ам. пат. 3046111 (1962); C. A., **58**, 12573e (1963).  
 81. Ам. пат. 3050389 (1962); C. A., **59**, 11505e (1963).  
 82. Чешск. пат. 99639 (1961); C. A., **58**, 11485d (1963).  
 83. G. T. Morgan, F. M. G. Micklenthwait, J. Chem. Soc., **87**, 73 (1905).  
 84. M. Ykuta, Ann., **243**, 282 (1888).  
 85. A. Hantzsch, Ber., **35**, 8891 (1902).  
 86. G. T. Morgan, F. M. G. Micklenthwait, J. Chem. Soc., **87**, 1302 (1905).  
 87. G. T. Morgan, F. M. G. Micklenthwait, Ber., **39**, 2869 (1906).  
 88. G. T. Morgan, J. A. Pickard, J. Chem. Soc., **97**, 48 (1910).  
 89. G. T. Morgan, A. W. H. Upton, Там же, **111**, 187 (1917).  
 90. O. Süs, J. Munder, H. Steppan, Angew. Chem., **74**, 985 (1962).  
 91. G. T. Morgan, F. M. G. Micklenthwait, J. Chem. Soc., **93**, 602 (1908).  
 92. G. T. Morgan, H. N. Read, Там же, **121**, 2710 (1922).  
 93. D. G. Farnum, P. Yates, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1399 (1962).  
 94. J. M. Tedder, B. Webster, J. Chem. Soc., **1960**, 3270.  
 95. J. M. Tedder, B. Webster, Там же, **1962**, 1639.  
 96. H. Fischer, K. Zeile, Ann., **483**, 257 (1930).  
 97. G. T. Morgan, F. M. G. Micklenthwait, J. Chem. Soc., **87**, 921 (1905).  
 98. G. T. Morgan, M. A. Alcock, Там же, **95**, 1319 (1909).  
 99. А. В. Упадышева, Кандид. диссертация, МГУ, хим. фак. (1965).  
 100. G. T. Morgan, W. O. Woooton, J. Chem. Soc., **91**, 1311 (1907).  
 101. O. Dimrot, H. Leichtlin, O. Friedmann, Ber., **50**, 1539 (1917).  
 102. G. T. Morgan, D. A. Cleage, J. Chem. Soc., **113**, 589 (1918).  
 103. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 78.  
 104. P. A. S. Smith, W. L. Berry, J. Org. Chem., **26**, 27 (1961).  
 105. G. T. Morgan, Y. M. Hird, J. Chem. Soc., **92**, 1505 (1907).

106. J. Vaughan, L. Phillips, Там же, **1947**, 1560.
107. М. С. Динабург, см. <sup>103</sup>.
108. J. de Jonge, R. Dijkstra, G. Z. Weggering, Rec. trav. Chem. Pays-Bas, **71**, 846 (1952).
109. Л. А. Казицина, Б. С. Кикоть, Б. В. Рассадин, О. А. Реутов, ЖОХ, **33**, 223 (1963).
110. Н. Н. Казанова, Дипломная работа, МИТХТ им. Ломоносова, 1965 г.
111. Л. А. Казицина, А. В. Упальшева, О. Д. Реутов, ДАН, **164**, 110 (1965).
112. В. Ершов, Г. А. Никифоров, ДАН, **158**, 1362 (1964).
113. Л. А. Казицина, Б. С. Кикоть, Л. Е. Виноградова, О. А. Реутов, ДАН, **158**, 1369 (1964).
114. R. Huisgen, R. Fleischwann, Lieb. Ann., **623**, 47 (1959).
115. G. T. Morgan, F. M. G. Mickletwait, J. Chem. Soc., **91**, 1512 (1907).
116. A. M. Симонов, ЖОХ, **10**, 1220 (1940).
117. R. Huisgen, H. J. Koch, Lieb. Ann., **591**, 200 (1955).
118. P. С. Карлинская, Н. В. Хромов - Борисов, ЖОХ, **32**, 1847 (1962).
119. P. Jacobson, L. Huber, Ber., **41**, 660 (1908).
120. H. Staudinger, G. Lüscher, Helv. Chim. Acta, **5**, 75 (1922).
121. W. Reid, H. Appel, Naturforsch., **15b**, 684, (1960); Ann., **646**, 83 (1961).
122. L. R. Modling, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1115 (1941).
123. Meldola, E. Wechsler, J. Chem. Soc., **77**, 1172 (1900).
124. A. Klemenc, Ber., **47**, 1407 (1914).
125. E. Kunze, Ber., **21**, 3333, 3530 (1888).
126. F. K. Cameron, Am. Chem. J., **20**, 229 (1898).
127. H. H. Hodgson, S. Bartwell, J. Chem. Soc., **1943**, 469.
128. Н. Кориблюм, Органические реакции, ИЛ, М., 1950, т. 2, стр. 285.
129. O. Ruff, V. Stein, Ber., **34**, 1668 (1901).
130. O. Süs, Ann., **556**, 65, 85 (1944).
131. J. de Jonge, Rec. trav. Chim., **67**, 328 (1948).
132. Y. K. Stille, P. Cassidy, L. Plummer, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1318 (1963).
133. O. Süs, K. Möller, Ann., **593**, 91 (1955).
134. O. Süs, M. Glos, K. Möller, H. D. Eberhardt, Ann., **583**, 150 (1953).
135. O. Süs, Z. Wiss, Photogr. Photophys. Photochem., **50**, 476 (1955); C., **1956**, 11106.
136. O. Süs, H. Steppan, R. Dietrich, Ann., **617**, 21 (1958).
137. E. Bamberger, Ber., **28**, 837 (1895).
138. G. T. Morgan, J. N. Porter, J. Chem. Soc., **107**, 645 (1915).
139. G. T. Morgan, F. M. C. Mickletwait, Там же, **89**, 4 (1906).
140. L. Wolff, Lieb. Ann., **312**, 119 (1900).
141. E. Bamberger, Vierte Jahr, **42**, 136 (1897).
142. A. Hatzsch, J. Lifschitz, Ber., **45**, 3011 (1912); **46**, 414 (1913).
143. E. Bamberger, Ann., **390**, 154 (1912).
144. R. Angeli, Pieroni, Atti Acad. naz. Lincei (5), **32**, 151, 450 (1923).
145. N. V. Sidgwick, T. Wo. Taylor, J. W. Baker, Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford, 1937, 423.
146. J. De Jonge, R. J. H. Alink, D. Dijkstra, Rec. trav. Chim., Pays-Bas, **69**, 1448 (1950).
147. R. Y. W. Le Feuvre, J. B. Sousa, R. L. Werner, J. Chem. Soc., **1954**, 4686.
148. P. Yates, E. W. Robe, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5761 (1957).
149. W. Ried, R. Dietrich, Ann., **639**, 32 (1961).
150. B. Glowiaik, Roczn. Chem., **34**, 134 (1960); Bull. Acad. Polon. Sci., **8**, 1 (1960).
151. B. Glowiaik, Bull. Acad. Polon. Sci., **10**, 9 (1962).
152. E. Fahr, Lieb. Ann., **638**, 1 (1960).
153. Л. А. Казицина, Л. Д. Ашкниадзе, А. В. Упальшева, Л. Е. Виноградова, О. А. Реутов, ДАН (в печати).
154. Л. А. Казицина, Б. С. Кикоть, Л. Д. Ашкниадзе, О. А. Реутов, ДАН, **160**, 573 (1963).
155. G. T. Morgan, H. P. Tomlins, J. Chem. Soc., **111**, 497 (1917).
156. M. M. Battagay, J. Schmidt, Bull. Soc. Chim. France [4], **41**, 205 (1927).
157. Y. Schmidt, W. Maier, Ber., **64**, 7 (1931).
158. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГХИ, М., 1955, 431, 457.
159. T. Kunitake, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **85**, 761 (1963).
160. C. L. Anderson, J. W. Steedley, Там же, **76**, 5144 (1954).
161. C. L. Anderson, B. Mappin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3018 (1955).
162. Т. С. Кикоть, Кандид. диссертация, МГУ, хим. фак., 1963.  
МГУ, хим. фак.