

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

У С П Е Х И Х И М И И

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1967 г.

ТОМ XXXVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.556.4

ПЕРЕГРУППИРОВКА ГИДРАЗОСОЕДИНЕНИЙ

B. O. Лукашевич

1. Введение

Несмотря на множество исследований со временем Зинина¹ и Гофмана², до сих пор нет удовлетворительного решения проблемы перегруппировки в целом.

Ранние работы содержат ценный экспериментальный материал. Трудами ряда химиков (Гофман², Шульц с сотрудниками³⁻⁶, Якобсон с сотрудниками^{7, 8}, Тойбер⁹, Витт¹⁰) в прошлом веке были открыты четыре вида перегруппировки: 1) бензидиновая, 2) дифенилиновая, 3) о-семидиновая, 4) *p*-семидиновая. Пятая перегруппировка — о-о-дифенильная (в бензольном ряду) была установлена нами¹¹ гораздо позднее.

Особо следует отметить работы Якобсона с сотрудниками¹² и Виланда¹³, на основании которых была доказана внутримолекулярность перегруппировки. Виланд¹⁴ указал на возможность получения хлоргидрата гидразобензола действием сухого HCl на гидразобензол в эфире. Он же нашел, что при нагревании в инертной среде некоторых *p*-замещенных гидразобензолов образуются соответствующие семидины¹⁵. Эти наблюдения долгое время не получали развития.

В течение двух последних десятилетий основное внимание было направлено на решение с помощью методов кинетики задачи, связанной с начальной стадией перегруппировки в присутствии ионизированных кислот: реагирует ли гидразосоединение в форме одновалентного или двухвалентного катиона? На этот вопрос удовлетворительного ответа получено не было.

Когда речь идет о перегруппировке, часто называемой «бензидиновой», обычно имеют в виду процесс в среде ионизированной кислоты, в результате которого получаются бензидины и дифенилины; небольшие количества иных веществ часто не учитываются.

Важным разделом является очень мало изученная перегруппировка в неионизированных кислотах. Реакция протекает в гетерогенной среде, состав образующихся веществ резко колеблется в зависимости от условий. К этим случаям приложимы обычные методы исследования, используемые химиком-органиком. Иногда здесь удается получить с хорошими выходами монопротонированные гидразосоединения и изучить некоторые их свойства и превращения. Вместе с этим определяется ступенчатый характер процесса в целом: образовавшаяся в первой стадии

соль гидразосоединения перегруппировывается при дальнейшем воздействии кислоты.

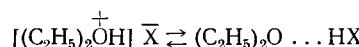
Особый вид перегруппировки сравнительно недавно обоснован нами¹⁶ на примерах гидразонафтилинов под влиянием тепла; это так называемая термическая перегруппировка, особенно сложно протекающая в ряду нафтилина, где результаты часто тесно связаны с природой применяемого растворителя.

В настоящем обзоре сначала излагается материал о солях гидразосоединений, некоторых их свойствах и превращениях, затем рассматривается перегруппировка в кислотных средах и в заключение перегруппировка под влиянием тепла.

2. О солях гидразосоединений, некоторых их свойствах и превращениях

До недавнего времени сведения о солях гидразосоединений ограничивались, по сути дела, пробирочным опытом Виланда¹⁴. Интересная по идее работа Орелкина и сотрудников¹⁷ вследствие неудачного оформления эксперимента не содействовала прогрессу в этой области.

Наиболее пригодными для получения солей гидразосоединений оказались растворы HCl в эфире, которые можно рассматривать как равновесные системы:



Благодаря подходящему ослаблению кислотности HCl в результате межмолекулярного взаимодействия в эфире легко удается получить хлоргидраты некоторых гидразосоединений. К раствору гидразосоединения, например гидразобензола в эфире при от —8 до —10°, быстро по каплям прибавляют равномолекулярное количество HCl в эфире. Хлоргидрат быстро фильтруют (лучше в атмосфере азота), подщелачивают раствором NaOH в метаноле и окисляют окисью ртути, получая эквивалентное количество азобензола. Вследствие диссоциации хлоргидрата реакция солеобразования не доходит до конца, что особенно резко заметно на менее основных соединениях; например в случае 2-хлор- и 3,3'-дихлоргидразобензола в растворах остается 30—40% гидразосоединений, даже если взять 2 моля HCl.

Кроме этилового эфира для получения солей пригодны и другие простые эфиры, например изопропиловый, изоамиловый. С HBr удается выделить 40—50% бромистоводородных солей 3-хлор- и 3,3'-дихлоргидразобензола.

Далеко не все гидразосоединения образуют устойчивые соли; в случаях 4,4'-замещенных выделить соли не удается. В табл. 1 приведены выходы солей некоторых гидразосоединений, приготовленных по способу, указанному для хлоргидрата гидразобензола. Если в опытах 10 и 20 тотчас же после выпадения хлоргидратов подщелочить всю смесь и окислить окисью ртути, то регенерируется в виде азосоединений 70% и, соответственно, 90% исходных гидразосоединений.

Соли гидразонафтилинов выделить не удается; однако следующим образом можно убедиться в их существовании: 0,002 моля 1,1', 1,2'- или 2,2'-гидразонафтилина растворяют в минимальном количестве диоксана, разбавляют эфиром при температуре от —8 до —10° и мгновенно вводят 1 моль HCl в эфире. Выпадает обильный, очень тонкодисперсный осадок; всю смесь возможно быстрее подщелачивают и окисляют окисью ртути. Регенерируется 70—75% исходных гидразосоединений. Путем визуальной оценки нетрудно убедиться, что осадки хлоргидратов соответствующих диаминов (расчетные количества) здесь невелики.

ТАБЛИЦА 1
Соли гидразосоединений, их основность, скорости перегруппировки в 95%-ной
уксусной кислоте при 20°

№ опыта	Гидразосоединение	Выход соли гидразо-, %	Хлоранилин, с которым гидразо-сопоставляется по основности	Продолжительность реакции гидразо-с CH_3COOH	Количество исчезнувшего гидразо-, %
1	Гидразобензол	92	между 2,4- и 2,5-дихлор	3 час.	50,5
2	2-Хлоргидразобензол	66	между 2,4,5-три- и 2,6-дихлор	26 час.	43,3
3	3-Хлоргидразобензол	88	между 2,4,5-три- и 2,6-дихлор	146 час.	53,1
4	4-Хлоргидразобензол	13	между 2,4,5-три- и 2,6-дихлор	26 час.	64,0
5	2,2'-Дихлоргидразобензол	—	≤ 2,3,4,5,6-пентахлор	720 час.	Следы
6	3,3'-Дихлоргидразобензол	54	между 2,4,6-три- и 2,3,4,6-тетрахлор	720 час.	3,0
7	4,4'-Дихлоргидразобензол	—	≤ 2,6-дихлор	120 час.	63,0
8	2-Метилгидразобензол	13	между 2,5-ди- и 2,4,5-трихлор	60 мин.	51,0
9	3-Метилгидразобензол	90	≤ 2,5-дихлор	60 мин.	54,0
10	4-Метилгидразобензол	22 (70)	> 2,5-дихлор	8 мин.	57,4
11	2,2'-Диметилгидразобензол	10	2,4,5-трихлор	8 мин.	42,5
12	3,3'-Диметилгидразобензол	90	≤ 2,5-дихлор	8 мин.	47,4
13	4,4'-Диметилгидразобензол	—	≤ 2,4-дихлор	10 мин.	33,0 *
14	2-Метоксигидразобензол	—	≤ 2,5-дихлор	30 сек.	50,0
15	3-Метоксигидразобензол	26	≤ 2,5-дихлор	60 мин.	50,0
16	4-Метоксигидразобензол	—	—	30 сек.	40,1 *
17	2,2'-Диметоксигидразобензол	10	между 2,4,5-три- и 2,6-дихлор	30 сек.	53,6 *
18	3,3'-Диметоксигидразобензол	51	> 2,4,5-трихлор	8 мин.	32,0
19	4,4'-Диметоксигидразобензол	—	—	2 сек.	100,0 *
20	2,2'-Дизетоксигидразобензол	65 (90)	между 2,4,5-три- и 2,6-дихлор	10 сек.	40,0 *
21	3,3'-Дизетоксигидразобензол	29	> 2,4,5-трихлор	10 мин.	40,0
22	4,4'-Дизетоксигидразобензол	—	—	2 сек.	100,0 *
23	1,1'-Гидразонафталин	—	—	10 сек.	40,8 *
24	1,2'-Гидразонафталин	—	—	30 сек.	35,1 *
25	2,2'-Гидразонафталин	—	—	60 сек.	41,8 *

* Гидразосоединение предварительно растворяли в диоксане.

Об основности некоторых гидразосоединений

По основности некоторые гидразосоединения удается сопоставить с хлоранилинами. Относительно четкие результаты получаются с гидразосоединениями, образующими более устойчивые соли.

Принят такой метод работы: получают бромистоводородную соль подходящего хлоранилина (0,002 моля) в эфире (20 мл), к которой сразу приливают раствор гидразосоединения (0,002 моля) в эфире (20 мл); температура от -8 до -10° . Через 2 минуты осадок быстро отфильтровывают (лучше под азотом), и осадок и раствор подщелачивают и окисляют. По количеству азосоединения узнают о распределении кислоты между гидразосоединением и хлоранилином *. С неустойчивыми солями

* По невыясненным причинам 3,4,5-трихлоранилин, а также 2,3,5,6-тетрахлоранилин не пригодны для сопоставления с гидразосоединениями.

гидразосоединений положение сильно осложняется: подбирают пару хлоранилинов, наиболее близких между собой по основности, с таким расчетом, чтобы в присутствии первого перегруппировка была бы сильно затруднена и, напротив, легко протекала бы в присутствии второго. По-прежнему, получив бромистоводородную (иногда также и хлористоводородную) соль хлоранилина в эфире и прибавив гидразосоединение, спустя 2—3 минуты нейтрализуют и окисляют всю смесь, определяя затем количества образовавшихся аминов и оставшегося гидразосоединения.

Результаты превращений хлоргидратов гидразосоединений

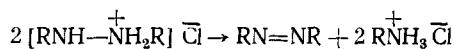
Испытывались хлоргидраты гидразобензола и 3,3'-диметилгидразобензола. В опытах I и 6 (табл. 2) приведены для сравнения результаты обычной перегруппировки названных гидразосоединений в эфирных

ТАБЛИЦА 2
Превращение хлоргидратов гидразосоединений

№ опыта	Гидразосоединение	Раст- вори- тель	Темпера- тура, °C	Атмо- сфера	Получено, %						
					Бензи- дины	Дифени- лины	о-о-Ди- амины	о-Семи- дины	Анилина	Азосоеди- нения	Обратное гидразо- действие
1*	Гидразобензол	эфир*	-10	Азот	53,4	24,1	7,2	7,0	0,4	0,4	—
2	То же	эфир	20	То же	16,2	12,1	—	5,1	16,5	16,8	26,3
3	»	—	20	»	13,0	8,1	—	4,1	24,0	24,5	15,6
4	»	—	80	»	15,0	11,5	—	5,9	26,2	26,9	7,7
5	»	—	охлад.	HCl	38,2	26,6	7,4	18,4	1,0	0,9	—
6*	3,3'-Диметилгидразобензол	эфир*	-10	Азот	32,6	18,1	16,5	23,0	1,5	1,6	—
7	То же	эфир	20	То же	14,2	9,2	—	5,1	24,5	25,2	14,2
8	»	—	20	»	15,0	8,5	—	6,3	25,1	25,6	12,2
9	»	—	80	»	9,7	6,4	—	8,3	26,8	27,0	13,0
10	»	—	охлад. смесь	HCl	27,9	19,0	18,1	20,7	1,6	1,7	—

* Результаты обычной перегруппировки гидразосоединений в эфирных растворах.

растворах хлористого водорода. Как видно из табл. 2, кроме бензидинов, дифенилинов и о-семидинов получаются значительные количества о-о-диаминов. Хлоргидраты гидразосоединений разрушаются после продолжительного хранения их при 20° в приборах, в которых они были получены в эфире с 1 молекулой хлористого водорода. Образующийся вследствие диссоциации соли хлористый водород постепенно приводит к перегруппировке части соли. Замечательно, что в отсутствие значительных избытков кислоты о-о-диамины вовсе не образуются. Большие количества аминов и азосоединений являются результатом окислительно-восстановительной реакции, неизбежно сопутствующей перегруппировке:



Это становится очевидным при рассмотрении взаимодействия, например, хлоргидрата гидразобензола (0,01 моля) с равномолекулярным количеством иного подходящего соединения, например, 2,2'-диметоксигидразобензола в эфире. После суточного стояния такой смеси при 0° ни бензидина, ни анилина обнаружить не удается. Наряду с частично

регенерировавшимся гидразобензолом и продуктами перегруппировки 2,2'-диметоксигидразобензола получаются: 2,2'-диметоксизобензол (5,3%), азобензол (28,8%) и *o*-анизидин (32%). Реакция протекает следующим образом: 2,2'-диметоксигидразобензол постепенно превращается в хлоргидрат; часть этой соли под влиянием следов HCl перегруппировывается, другая же часть, участвуя в окислительно-восстановительной реакции, выступает главным образом в качестве окислителя.

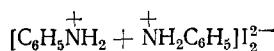
Опыты 3, 4, 8 и 9 в табл. 2 представляют собой результаты разрушения выделенных хлоргидратов в слабом токе сухого азота при наружном охлаждении прибора до 20° и нагревании при 80°. В опытах 5 и 10 хлоргидраты разрушались в атмосфере сухого хлористого водорода при наружном охлаждении льдом с солью. В опыте 4 около половины бензидина было получено в виде труднорастворимого в водеmonoхлоргидрата, это давало некоторые основания предполагать, что хлоргидрат гидразобензола при повышенной температуре перегруппировывается без участия второй молекулы кислоты; на это как будто бы указывает баланс веществ реакции по кислоте и аминосоединениям.

Однако вскоре было показано¹⁸, что хлористоводородные соли аминосоединений катализируют диспропорционирование свободных гидразосоединений при повышенной температуре. Так, например, при нагревании (105—110°) смеси равномолекулярных количеств гидразобензола и солянокислого анилина через 15 минут диспропорционирование гидразобензола доходит до 80%; эта реакция катализируется также слабыми кислотами (бензойная, уксусная, масляная).

Механизм реакции следующий: очень небольшие количества HCl, обусловленные слабой диссоциацией хлористоводородных солей аминосоединений, связываются гидразосоединением, что приводит к образованию соответствующего хлоргидрата, который подвергается окислительно-восстановительному превращению. Из продуктов перегруппировки удается обнаружить только следы *o*-семидинов, которые образуются при «термической» перегруппировке гидразосоединений в отсутствие кислотных агентов (см. табл. 5).

О так называемых двукислотных солях гидразосоединений

Понгратц с сотрудниками¹⁹ сообщили о получении дииодгидрата гидразобензола:



при действии на гидразобензол большим избытком иодистого метила. При проверке оказалось, однако, что «дииодгидрат» удается раскристаллизовать из спирта, причем были выделены триметилфениламмонийиодид (1 моль) и иодистоводородный анилин (2 моля). Синтез этого продукта был осуществлен также действием на анилин большими избытками иодистого метила²⁰.

Второй двукислотной солью гидразобензола был дихлоргидрат — «зеленая соль» Орелкина¹⁷. При воспроизведении опыта Орелкина был получен зеленоватый продукт, оказавшийся смесью веществ перегруппировки и диспропорционирования гидразобензола. Таким образом, более поздние ссылки Гаммонда²¹ и Карлина²³ на двукислотные соли гидразосоединений лишены оснований.

Специальными опытами²⁴ было показано, что возможность образования ощутимых количеств двукислотных солей N-метил-N'-фенилгидразина²⁵ в эфирных, а также в бензольно-толуольных растворах HCl и HBr исключается. Как видно, монопротонированные жирно-ароматиче-

ские гидразины являются очень слабыми основаниями, и двухкратное протонирование для них сильно затруднено. Что же можно сказать тогда о двухкратном протонировании значительно более слабых по основности веществ — гидразосоединений, многие из которых очень быстро перегруппировываются в слабых кислотах при обычной температуре (см. табл. 1).

3. Перегруппировка в кислотных средах

В табл. 3 приведены результаты перегруппировки гидразосоединений в неионизированных кислотах, а в табл. 4 — в ионизированных. Выбраны основные представители: гидразобензол (I), 2,2'-диметилгидразобензол (II), 3,3'-диметилгидразобензол (III), 4,4'-диметилгидразобензол (IV), 2,2'-диметоксигидразобензол (V) и 2,2'-диэтоксигидразобензол (VI). Из табл. 3 видно, что результаты перегруппировки резко различны: в неионизированных кислотах выходы бензидинов невелики; дифенилинов же получается гораздо больше, чем в ионизированных кислотах. Интереснее, пожалуй, что в случаях гидразобензола и 3,3'-диметил-

ТАБЛИЦА 3 *

Перегруппировка в неионизированных кислотах

№ опыта	Гидразосоединение	Кислота	Растворитель	Температура, °C	Получено, %					
					бензидины	дифенилины	о-о-димини	о-семидины	анилины	азосоединения
1	I	HCl	б—т—с	—10	36,4	29,6	12,8	12,5	0,4	0,4
2	То же	HCl	—	от —40 до —15	21,7	20,2	17,6	29,0	1,5	1,7
3	»	HBr	эфир	—10	33,6	30,6	7,5	16,0	1,5	1,6
4	»	HBr	—	от —10 до —15	17,7	18,4	10,5	25,5	11,5	1,3
5	II	HCl	эфир	—10	44,7	25,0	—	1,5	10,5	11,5
6	То же	HBr	эфир	—10	41,1	30,4	—	9,5	6,8	6,0
7	»	HBr	—	от —40 до —15	14,5	16,3	—	23,0	21,0	7,0
8	IV	HCl	эфир	—10	—	—	—	76,1	8,5	8,2
9	V	HBr	эфир	—10	14,0	18,2	—	18,5	20,0	18,1
10	VI	HCl	эфир	10—15	48,7	18,8	—	9,2	2,8	2,4

* См. также опыты 1 и 6 (табл. 2).

ТАБЛИЦА 4

Перегруппировка в ионизированных кислотах

№ опыта	Гидразосоединение	Концентрация спирта, %	Получено, %				
			бензидины	дифенилины	о-семидины	анилины	азосоединения
1	I	99,9	75,5	19,0	2,3	1,3	1,3
2	То же	95,0	73,0	19,4	2,2	2,3	2,4
3	»	95,0	56,5	23,8	2,6	8,1	8,0
4	»	85,0	79,0	16,9	1,4	1,1	1,1
5	»	75,0	81,2	15,2	1,0	1,1	1,1
6	»	60,0	83,2	13,5	0,9	0,9	0,9
7	»	45,0	84,3	12,6	0,7	0,9	1,0
8	II	95,0	87,0	10,9	0,7	0,5	0,5
9	III	95,0	79,2	11,0	3,0	2,0	2,3
10	IV	95,0	—	—	58,4	23,0	16,1
11	V	99,9	65,7	16,9	2,6	4,7	4,5
12	VI	99,9	76,0	8,0	4,4	2,5	2,5

гидразобензола мы встречаемся с новыми веществами — *o*-*o*-диамина-ми; резко возрастают также количества *o*-семидинов.

*Перегруппировка в неионизированных кислотах*²⁴. Гидразосоединение (0,01 моля) полностью растворяют в абсолютном эфире или смеси абсолютных бензола и толуола (б—т—с) в отношении 2:1 и прибавляют раствор HCl или HBr (3—4 моля) в тех же растворителях при температуре от —8 до —10°. В опыте 10 (табл. 3) к раствору гидразосоединения в эфире сразу прибавляют эфирный раствор кислоты (4 моля). При работе без растворителей над поверхностью тонко измельченного гидразосоединения пропускают слабый ток сухого HCl или HBr, слегка встряхивая прибор, помещенный в смесь льда с солью.

Почти бесцветные водные растворы продуктов реакции повторно встряхивают с эфиром, извлекающим слабоосновные *o*-семидины и азо-соединения. *o*-Семидины могут быть определены количественно титрованием нитритом.

Интересно, что при действии сухого HBr на кристаллические гидразобензол и 2,2'-диметилгидразобензол образуются бромированные *o*-семидины: 4-бром-2'-аминоdifениламин и 4-бром-2,3'-диметил-2'-аминоdifениламин. Наряду с ними получаются в больших количествах анилин (опыт 4) и *o*-толуидин (опыт 7). Это вещества вторичной реакции: образовавшиеся бромидраты гидразосоединений восстанавливаются бромистым водородом до анилинов с одновременным бромированием наиболее легко бромирующихся веществ в реакционных смесях — *o*-семидинов. Бензидин переосаждают в виде сульфата; другие бензидины высаливают из сильно подкисленных растворов и очищают. Фильтраты используют для определения анилинов, летучих с парами воды, *o*-*o*-диаминов и difенилинов; последние легко разделяются после превращения их в дифензоильные производные благодаря различной растворимости в спирте и эфире.

Перегруппировка в ионизированных кислотах^{26, 27}. Процесс проводят в водно-спиртовых растворах хлористого водорода; в некоторых опытах применяют абсолютированный спирт. Сильно охлажденный под азотом раствор гидразобензола (0,01 моля) в спирте сразу смешивают с раствором HCl (0,1 моля); общий объем 100 мл, температура ~0°. Через 2 часа кристаллы бензидинхлоргидрата отделяют и превращают в сульфат; спирт испаряют при 10—20°; остаток разбавляют водой, основную часть кислоты осторожно нейтрализуют, и *o*-семидин и азобензол полностью извлекают эфиром; в водной части — следы бензидина, difенилинов и анилина. Отделив бензидин, сумму difенилина и анилина устанавливают diaзотированием, количество анилина определяют после повторной дистилляции с парами воды. В опыте 3 (табл. 3) I прибавляют в течение 15 минут к кислоте при 45—50°. II, IV, V и VI прибавляют равномерно в течение получаса к раствору HCl (0,1 моля) в спирте (100 мл) при 0°. Через 1,5 часа реакционные смеси обрабатывают, руководствуясь указаниями, только что сделанными для I, а также для случаев перегруппировки в кеионизированных кислотах.

В части анализа исследователи опираются обычно на данные Карлина с сотрудниками²⁸ (авторы применяли спектрофотометрический метод); по этим данным в 95%-ном этаноле гидразобензол в широком диапазоне условий нацело переходит в смесь бензидина и difенилина в отношении 70:30. В действительности мы видели (табл. 4), что отношение бензидина к difенилину отличается от данных Карлина и в добавок тесно связано с концентрацией спирта: в 95%-ном этаноле оно равно 79:21, в 75%-ном 84:16, в 45%-ном — 87:13 (в водных растворах хлористого водорода 92:8). С повышением температуры количество

бензидина заметно убывает за счет дифенилина и других веществ, среди которых имеется *o*-аминодифениламин. Наконец, с повышением температуры сильно возрастают количества веществ диспропорционирования.

Что касается иных гидразосоединений, то при перегруппировке 2,2'-диметил- и 3,3'-диметилгидразобензола, согласно Карлину и Одизо²², получаются только соответствующие бензидины*. Но хорошо известно, что в технике, даже в специальных условиях вместе с *o*-толидином неизбежно получаются побочные продукты. В спиртовой же среде с HCl (табл. 4, опыт 8) получается ~11% 3,3'-диметил-2,4'-диаминодифенила. В случае 3,3'-диметилгидразобензола (опыт 9, табл. 4) образуются 11% 4,2'-диметил-2,4'-диаминодифенила и 3% 3,4'-диметил-2'-аминодифениламина.

Ингольд и Кидд³⁰ сочли доказанным внутримолекулярный характер перегруппировки на основании диаграммы плавкости смесей веществ, образующихся при совместной перегруппировке 2,2'-диметокси- и 2,2'-диэтоксигидразобензола: по их данным наряду с веществами диспропорционирования получаются только чистые 3,3'-диметокси- и 3,3'-диэтоксибензидин, притом с одинаковыми выходами (73%). В действительности же в условиях Ингольда и Кидда в абсолютированном этаноле выход 3,3'-диметоксибензидина (опыт 11) ~66%, а 3,3'-диэтоксибензидина (опыт 12) — 76%. Кроме дианизидина получается ~20%, а в случае дифенетидина до 12% изомеров, которые могут быть отделены без потерь основных веществ только путем специальной кислотной очистки.

По нашим определениям²⁴, гидразобензол в эфирных растворах HCl перегруппировывается в 30—40 раз быстрее, чем в растворах HCl в 95%-ном этаноле, в 99,9%-ном этаноле скорость перегруппировки приблизительно в 150 раз больше, чем в 95%-ном. В бензольно-толуольных растворах HCl скорости несравненно выше, чем в эфирных.

2,2'-Диметилгидразобензол перегруппировывается приблизительно в тысячу раз быстрее гидразобензола в эфирных растворах HCl, но лишь в 4 раза быстрее, чем в растворах HCl в 95%-ном этаноле. Скорости перегруппировки в эфирных и бензольно-толуольных растворах HBr в сотни тысяч раз превосходят скорости перегруппировки в HCl, причем сопоставимы результаты только в эфирных или в бензольно-толуольных растворах.

В 95%-ном этаноле с HCl и HBr гидразобензол перегруппировывается почти одинаково быстро; 2,2'-диметилгидразобензол с HBr вдвое быстрее, чем с HCl.

О механизме перегруппировки гидразосоединений в присутствии кислот

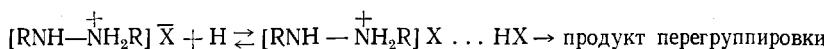
Недавно почти все исследователи считали, что в ионизированных кислотах скорость перегруппировки прямо пропорциональна первой степени концентрации гидразосоединения и квадрату концентрации протонов³¹. Мы изложили отрицательное отношение к указанной гипотезе²⁶; защитники же этой теории оказались вынужденными пересматривать свои положения^{32—37}.

Можно утверждать, что гидразосоединения непригодны для ценных кинетических исследований, так как они лишь чисто формально напоминают двухкислотные основания обычного типа; если скорость монопротонирования зависит от основности исходного гидразосоединения, то

* Ту же ошибку допустили в недавней работе Бэнхорп, Ингольд, Рой²⁹, считая, что *o*-толидин получается без примесей изомеров.

скорость последующей стадии только косвенно связана с основностью монопротонированной молекулы и определяется другим ее свойством — *устойчивостью в присутствии кислотного агента*. Если разница в скоростях первой и второй фаз значительна — создается иллюзия двукратного протонирования, что бывает для соединений, способных образовывать соли, сравнительно устойчивые к дальнейшему воздействию кислоты (см. табл. 1). В ряде же случаев (табл. 1, опыты 13, 16, 17, 19, 20, 22—25) монопротонированные гидразосоединения весьма нестойки к кислотам, иными словами, скорость второй фазы очень велика, и этот простой факт становится очевидным на основании знакомства с солями гидразосоединений; он доказывает существование «самопроизвольной» перегруппировки монопротонированных гидразосоединений.

В присутствии кислот перегруппировка неизменно ступенчата: образовавшаяся монопротонированная молекула перегруппировывается *только при условии дальнейшего воздействия кислоты*. Очень большое различие результатов в неионизированных и ионизированных кислотах связано, по-видимому, прежде всего с тем, что создающиеся переходные состояния существенно различны. В первом случае наиболее характерна, пожалуй, реакция кристаллических гидразосоединений с HCl или HBr . Процесс протекает в твердой фазе; его можно изобразить следующим образом:



Присутствие растворителей весьма существенно: они изменяют силу кислот, могут в известной мере растворять соли гидразосоединений, что приводит к тому, что перегруппировка частично проходит в растворах. Наконец, очень возможно влияние природы кислоты, что следует из сравнения результатов с HCl и HBr .

Не соглашаясь с гипотезой Блэкаддера и Хиншельвуда, касающейся частичной самопроизвольной перегруппировки, мы считаем целесообразным их предположение о том, что в ионизированных кислотах монопротонированное гидразосоединение перегруппировывается уже при приближении протона³⁷. В водных и водно-спиртовых растворах переходное состояние можно изобразить следующим образом:



В безводном спирте катализатором реакции является ион этоксония; существенно, что хотя скорость реакции в 99,9%-ном этаноле приблизительно в 150 раз больше, чем в 95%-ном, результаты перегруппировки гидразобензола почти одинаковы (табл. 4, опыт 1). И все же, природа растворителя и кислоты сказывается на результатах. Мы уже видели, что при разбавлении спирта водой отношение бензидина к дифенилину повышается. Заметно возрастает также это отношение (87:13) в 95%-ном спирте при замене соляной кислоты на серную. Быть может, это связано со специфическим влиянием неионизированной кислоты на монопротонированное гидразосоединение, что вероятно также для перегруппировки в слабых кислотах.

По данным табл. 1 можно составить себе ориентировочное представление об относительных скоростях перегруппировки ряда гидразосоединений, и вместе с тем получить дальнейшее подтверждение представлений о механизме перегруппировки. Применялась 95%-ная уксусная кислота.

Разница в скоростях перегруппировки многих гидразосоединений настолько велика, что не представляется возможным выразить эти ско-

ности в одном масштабе. Поэтому для понижения скоростей перегруппировки в ряде случаев прибавляли диоксан. При этом скорость реакции резко убывает: так, превращение гидразобензола в 95%-ной уксусной кислоте через 3 часа достигает 50,5%, при добавлении же 8 мл диоксана превращение через 800 часов составляет 68%; превращение 2,2'-диметилгидразобензола через 8 минут равно 42,5%, с добавлением же диоксана через 24 часа — 62%.

Примеры гидразонафталинов, избранные Бэнтхорпом, Хьюзом и Ингольдом, неудачны для выяснения истинной природы перегруппировки. Из-за крайней нестойкости монопротонированных гидразосоединений разница в скоростях первой и второй фаз незначительна, расчленение перегруппировки по стадиям весьма затруднительно, весь же процесс в целом протекает очень быстро (опыты 23—25). И все же, в противоположность данным упомянутых авторов, удается обнаружить соли 1,1'- и 1,2'-гидразонафталинов в диоксане, разбавленном эфиром, о чем сказано в разделе солей гидразосоединений.

1,1'- и 1,2'-Гидразонафталином целесообразно противопоставить 2,2'-диэтокси- и 2,2'-диметоксигидразобензолы (опыты 20 и 17). Скорости их перегруппировки близки к скоростям для названных гидразонафталинов, и вряд ли могут быть сомнения в том, что «кинетический порядок по кислоте» не будет здесь существенно отличаться от 1,0. Но на примере 2,2'-диэтоксигидразобензола отчетливо видна двухфазность перегруппировки: хлоргидрат гидразосоединения, очевидно вследствие крупнозернистости осадка в эфире, удается выделить в количестве 60—65% (табл. 1, опыт 20). Количество выделяемого хлоргидрата 2,2'-диметоксигидразобензола, несмотря на меньшую скорость перегруппировки, не превышает 10% (табл. 1, опыт 17).

Очень интересны 4,4'-диметокси- и 4,4'-диэтоксигидразобензолы (опыты 19 и 22). Скорости их превращения в кислотах особенно велики, причем образуется ~80% продуктов диспропорционирования, максимальное же количество *o*-семидинов, поддающихся выделению в особых условиях, не превышает 10%. Понятно, что нет возможности уловить промежуточные вещества и, тем не менее, на этих примерах безупречно доказывается ступенчатый характер всего процесса: как неоднократно говорилось, продукты диспропорционирования являются результатом вторичной реакции — взаимодействия двух молекул монопротонированного гидразосоединения. Приведенные цифры (80 и 10%) свидетельствуют о том, что скорость этой бимолекулярной реакции значительно превышает скорость превращения монопротонированного гидразосоединения в *o*-семидин.

Замечания о перегруппировке 4,4'-замещенных гидразобензола

За последнее время участились попытки установить с помощью методов кинетики механизм перегруппировки 4,4'-замещенных гидразобензолов. Ка́рлин и Уич²³ нашли, что при перегруппировке 4,4'-диметилгидразобензола кинетический порядок по кислоте равен двум: продуктами реакции являются *o*-семидин, *p*-толуидин и *p*-азотолуол в отношениях 40 : 40 : 20. Уже указывалось, что отношения этих компонентов в действительности иные, а именно — 58 : 23 : 16 (табл. 4, опыт 10); некоторое преобладание толуидина над азотолуолом объясняется, по нашему мнению, восстановительным действием спирта на монопротонированную молекулу гидразосоединения.

Дюар и Мак Никол³⁸ установили кинетический порядок по кислоте для 4-метил-4'-хлоргидразобензола (1,58) и для 4-тетр-бутил-4'-хлор-

гидразобензола (1,51); состав продуктов перегруппировки авторы **не** определили. По нашим данным в первом случае отношения *o*-семидина, анилинов и азосоединения равны 24:33,5:35,5; во втором — 38:25:28.

Шейн с сотрудниками^{39, 40} занимались перегруппировкой 4,4'-дигидрагидразобензола и 4,4'-дивинилгидразобензола; в первом случае 45—54% гидразосоединения подвергалось перегруппировке, 48—50% — диспропорционированию. Во втором случае авторы установили порядок реакции по кислоте (1,0), но осталось неизвестным, какие продукты образуются при взаимодействии дивинилгидразобензола с хлористым водородом в этаноле: во всяком случае, как сообщают авторы, это не семидин и не продукты диспропорционирования; на основании сказанного невозможно согласиться с авторами, что здесь происходит «бензидиновая перегруппировка».

Итак, в процессе перегруппировки 4,4'-замещенных гидразобензола, вслед за монопротонированием гидразосоединения, протекают параллельно две реакции: во-первых, перегруппировка монопротонированного гидразосоединения, дающая *o*-семидин и, во-вторых, взаимодействие двух последующих монопротонированных молекул, приводящее к анилинам и азосоединениям.

4. О «термической» перегруппировке гидразосоединений

Мейзенгеймер и Витте⁴¹ обнаружили, что при кипячении 2,2'-азо-нафтилина в растворе спиртовой щелочи с цинковой пылью образуется 2,2'-диамино-1,1'-динафтил. Авторы, а впоследствии и Якобсон¹², истолковали это явление как перегруппировку под влиянием щелочи, но было показано¹⁶, что не щелочь, а нагревание приводит к перегруппировке 2,2', равно как и 1,1'-гидразонафтилина.

Через несколько лет продукты перегруппировки были установлены, правда, только качественно, Вечержа с сотрудниками⁴² в результате очень длительного нагревания (150°) гидразобензола и 2,2'-диметилгидразобензола (а также 4-метилгидразобензола и 1,1'-гидразонафтилина). Почти в то же время «термической» перегруппировкой 2,2'-гидразонафтилина занимался Шейн⁴³, получивший удовлетворительные результаты лишь несколько лет спустя⁴⁴. Что касается 1,1'-гидразонафтилина, то, по признанию автора, этот случай оказался для него слишком трудным.

При изучении «термической» перегруппировки важно установить оптимальные температурные условия; перегревы приводят к обильному смелообразованию, что, по-видимому, было в опытах Вечержа.

Перегруппировка гидразосоединений бензольного ряда

Испытанные нами соединения можно разбить на две группы: во-первых, гидразосоединения, образующие почти исключительно продукты диспропорционирования; сюда относятся 4-хлор-, 4-бром-, а также 4,4'-дихлоргидразобензол. Во второй группе собраны основные представители гидразосоединений (табл. 5). Нагревание проводили в запаянных трубках в атмосфере азота. Наряду с продуктами диспропорционирования образуются продукты перегруппировки; количество их превышает иногда 25%. Это *o*- и *p*-семидины с преобладанием в отдельных случаях того или иного изомера; 4-метилгидразобензол дает не только 2-амино-5-метилдифениламин, но и второй возможный изомер — 2-амино-4'-метилдифениламин. Он не наблюдался при кислотной перегруппировке

ТАБЛИЦА 5

«Термическая» перегруппировка в ряду бензола

Гидразосоединение	Темпера- тура, °C	Продол- житель- ность нагрева, часы	Получено, %			
			o-семи- дины	p-семи- дины	ани- лины	азосоеди- нения
Гидразобензол	140—145	120	16,7	12,5	31,5	33,4
4-Хлоргидразобензол	140—145	20	—	—	45,2	47,5
4-Бромгидразобензол	110	16	—	—	46,5	50,3
4-Метилгидразобензол	140—145	116	18,6	8,1	33,5	35,6
2,2'-Диметилгидразобензол	140—145	120	8,3	13,1	36,0	38,0
3,3'-Диметилгидразобензол	140	100	32,0	8,2	26,2	29,1
4,4'-Диметилгидразобензол	140—145	100	15,5	—	38,0	38,2
2,2'-Диметоксигидразобензол	120—125	26	16,0	9,2	28,5	40,2

Якобсоном⁴⁵ и не был обнаружен при «термической» перегруппировке Вечержка⁴².

В ряде случаев появляется значительное количество *p*-семидинов, которые вовсе не образуются при перегруппировке этих же гидразосоединений в кислотных средах. Бензидинов и дифенилинов не удалось обнаружить в сколько-нибудь значительных количествах.

*Перегруппировка гидразосоединений ряда нафталина;
влияние растворителей*

При изучении «термической» перегруппировки особого внимания заслуживают гидразонафталины. Состав конечных веществ реакции резко колеблется в зависимости от факторов, почти не сказывающихся на перегруппировке гидразосоединений бензольного ряда; основное внимание уделено более сложной, но и более интересной перегруппировке 1,1-изомера^{46, 47}. Скорость перегруппировки в спиртах, этиленгликоле, формамиде значительно больше, чем в других растворителях. В этаноле при 100° уже через 10 минут разрушается 87% растворенного 1,1'-гидразонафталина, 53% 1,2'- и 27% 2,2'-изомеров; в формамиде скорости еще выше. В бензоле получается соответственно 52, 11 и 3,5%, в ацетонитриле — 45, 8 и 3,5% и в пиридине 23,5, 3,4 и 1,0% превращенных гидразосоединений. Гораздо важнее, однако, что с природой растворителя часто связан количественный состав веществ перегруппировки: последние могут быть разделены на две группы в соответствии с механизмом их образования, о чем будет сказано дальше. Первая группа — *o*- и *p*-диамины и отвечающий *o*-диамину 2,2'-динафто-1,1'-имин, вторая группа — *o*- и *p*-семидины. В растворителях со слабо выраженной полярностью (циклогексан, бензол, толуол, *p*-диоксан) количества семидинов превышают иногда 50% суммы веществ перегруппировки. С увеличением полярности растворителей количество семидинов убывает. Добавление воды с высокой диэлектрической постоянной к слабополярным растворителям может привести к существенному сокращению выходов семидинов; это происходит в бензоле и диоксане; гораздо меньше влияние воды оказывается в опытах с этанолом и пиридином.

Интересно проследить за влиянием растворителей на соотношение 1,1'- и 4,4'-диаминов. Обычно количества 1,1'-диамина (отношение 1,1'- к 4,4'- равно 0,67); 4,4'-диамин получается в виде формильного производного, тогда как менее основный 1,1'-диамин — в свободном состоянии.

Количества 2,2'-динафто-1,1'-имина также связаны иногда с природой растворителя: в углеводородах и спиртах имина получается гораздо больше, причем количества его в 3—4 раза превышают количества 1,1'-

ТАБЛИЦА 6
«Термическая» перегруппировка 1,1'-гидразонафталина

Растворитель	Количество растворителя, мл	Продолжительность реакции, часы	Получено, %							Отношение семи-диолов к сумме продуктов перегруппировки, %
			1,1'-диамин	имин	4,4'-диамин	o-семи-дин	p-семи-дин	нафтил-амин	азо-нафталин	
—	—	12	6,6	25,0	20,5	8,4	23,4	5,0	2,3	37,9
Циклогексан	25	6,5	4,7	13,5	9,8	12,9	24,9	15,2	11,0	57,4
Бензол (абс.)	20	6,0	3,4	14,1	8,3	10,2	20,0	19,8	17,1	53,9
Бензол + H_2O	20	6,0	5,1	18,6	11,1	8,8	12,6	18,0	17,3	38,1
Толуол	20	6,0	4,7	16,9	12,2	10,2	11,8	18,8	16,0	39,4
Диоксан (абс.)	15	3,0	5,2	12,7	7,3	10,8	20,3	18,4	15,1	55,2
Диоксан + H_2O	13,5	3,0	12,7	12,1	18,0	8,7	14,1	14,0	9,5	34,8
	1,5									
Метанол	15	2,0	5,8	25,0	25,4	7,1	5,8	14,8	9,1	18,7
Метанол + Na	15	1,5	25,2	—	24,8	7,1	8,9	15,1	10,0	24,2
Этанол	15	1,5	8,7	25,0	15,5	7,6	12,1	15,4	9,5	28,6
Этанол 85%-ный	15	1,5	8,8	25,4	18,0	7,1	8,8	13,2	8,3	23,3
Этанол + Na	15	1,0	33,7	—	24,4	7,0	4,7	13,0	9,2	16,8
Пиридин	10	4,0	23,2	4,0	17,2	7,5	8,3	18,5	13,5	26,6
Пиридин + H_2O	7,5	4,0	26,1	5,8	25,0	6,6	7,4	14,2	7,2	19,7
	2,5									
Этиленгликоль	15	2,0	10,7	39,4	24,1	1,1	9,0	7,2	1,8	12,0
Ацетон	10	3,0	4,3	13,5	14,1	1,8	11,4	22,2	18,3	29,3
Ацетонитрил	15	2,5	5,2	18,0	18,6	5,4	4,1	21,0	17,9	18,5
Формамид	15	3,0	21,4	16,0	52,6	—	—	—	1,1	0
Формамид + NH_4OH	14	2,5	40,4	11,2	33,5	Следы	4,2	2,1	0	
	1									
Формамид + пиридин + NH_4OH	6	2,0	36,7	8,6	30,0	1,0	1,8	8,5	5,1	3,6
	4									
	1									

диамина. Напротив, в пиридине выходы имина очень невелики; всего лишь $\sim 20\%$ от выходов o-диамина.

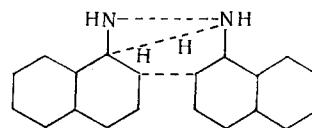
Очень интересны в части всех трех изомерных иминов результаты перегруппировки в спиртово-щелочной среде. В абсолютированном метаноле и этаноле получается $\sim 25\%$ 2,2'-динафто-1,1-имины, свыше 50% 1,2'-динафто-1,2-имины и $\sim 20\%$ динафто-2,2'-имины. Если же растворить предварительно в абсолютированном спирте металлический натрий для получения 0,1 N раствора алкоголята, то перегруппировка проходит так же быстро, но замечательно, что имины не образуются вовсе.

Результаты перегруппировки 1,2'- и 2,2'-гидразонафталинов проще⁴⁷. В случае 1,2'-изомера получаются o-диамин, имин и 4-амино-1,2'-динафтиламин; диспропорционирование незначительно. Точно так же, как и с 1,1'-гидразонафталином, в бензоле и диоксане количества p-семидина очень значительны; в спиртах семидин почти отсутствует. В случае 2,2'-гидразонафталина образуются только o-диамин и имин.

Если принять во внимание все изложенное о влиянии природы растворителя на результаты перегруппировки, кажется возможным существование межмолекулярного взаимодействия перегруппировывающихся молекул и молекул растворителя не только перед началом, но и на протяжении периода перегруппировки; таким образом, растворитель, способствуя повышению лабильности молекулы гидразосоединения, облегчает начальную стадию процесса и, кроме того, влияет на состав конечных веществ.

Если перегруппировка затруднена, получаются *o*- и *p*-семидины, это наблюдается в бензольном ряду, а также в ряде случаев для 1,1'- и 1,2'-гидразонафталинов. В согласии с предположением Вечержа⁴² весьма возможно, что образование семидинов является результатом взаимодействия радикалов, возникающих при разрыве связи $\text{HN}-\text{NH}$ гидразосоединения. Необходимо, однако, добавить, что подобная радикальная реакция должна быть связана условиями, не противоречащими нашим представлениям о перегруппировке как о процессе внутримолекулярном, иными словами, или это внутримолекулярная радикальная реакция⁴⁸, или, если радикалы кинетически независимы, то период их жизни чрезвычайно короток.

Растворители с ярко выраженной полярностью облегчают перегруппировку, что приводит к значительному сокращению количеств семидинов в случаях с 1,1'- и 1,2'-гидразонафталинами за счет повышения выходов диаминов и динафтоиминов. Очень важно, что все три изомерные динафтоимина, образующиеся иногда в очень больших количествах, не могут получиться из диамино-динафтилов, так как для этого требуются более жесткие условия¹⁶. Это проверено на всех трех изомерах. Следовательно, они образуются в момент перегруппировки. В качестве переходного состояния мыслимо, например, такое:



когда связь между атомами азота окончательно не нарушилась и окончательно не установились новые связи.

В результате межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции образуются азосоединения и анилины. В бензольном ряду, где перегруппировка сильно затруднена, получаются преимущественно вещества диспропорционирования; но в ряду нафталина диспропорционирование идет главным образом в случае 1,1'-гидразонафталина, где перегруппировка проходит гораздо легче, чем с 1,2'- и 2,2'-изомерами. Очевидно, что в случае 1,1'-гидразонафталина очень велика также и скорость окислительно-восстановительной реакции. Обращает на себя внимание то, что количество нафтиламина обычно значительно превышает количество 1,1'-азонафталина, в особенности со спиртами, этиленгликолем, водным пиридином и водным диксаном. Весьма возможно, что в этих растворителях приходится считаться с восстановительным действием воды и спиртов на 1,1'-гидразонафталин.

В заключение следует отметить, что исключительная нестойкость некоторых гидразосоединений позволяет осуществить их перегруппировку при обычной температуре. Так, например, 1,1'-гидразонафталин, растворенный в смеси формамида с пиридином, полностью разрушается через три недели; получается: 50% *o*-диамина, 2% имина, 40% *p*-диамина и ~2% азосоединения. Несколько медленнее разрушается 1,2'-гидразонафталин в смеси формамида с пиридином, причем наряду с небольшими количествами имина и азосоединения получается ~80% *o*-диамина. 2,2'-Гидразонафталин разлагается гораздо медленнее: после весьма длительного хранения под свежепрокипятым спиртом, заполнившим весь прибор, наряду с обильным количеством азосоединения образовалось ~16% чистого 2,2'-динамино-1,1'-динафтила. Очень быстро разрушаются 4,4'-диметокси- и 4,4'-диэтоксигидразобензол в смеси пиридина с формамидом: уже через несколько суток в реакционных смесях не ос-

тается гидразосоединений, которые окисляются в основном до азосоединений (45—50%). Кроме того, образуется 25—30% соответствующих арилгидроксиламинов и небольшие количества анилинов. Медленнее происходит разрушение гидразосоединений в других растворителях. Так, например, 4,4'-диметоксигидразобензол после месячного хранения в растворе диоксана с метанолом полностью исчезает; получается ~50% азосоединения, 25% арилгидроксиламина и 8% анилина.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. N. Zinin, J. prakt. Chem. (I), **36**, 93 (1845).
2. A. W. Hofman, Proc. Roy. Soc., **12**, 576 (1863); Jahresber., **1863**, 424.
3. G. Schultz, Ann., **174**, 201 (1874).
4. G. Schultz, H. Schmidt, Ber., **11**, 1754 (1878).
5. G. Schultz, Ann., **207**, 311 (1881).
6. G. Schultz, H. Schmidt, H. Straszer, Ann., **207**, 348 (1881).
7. P. Jacobson, W. Fischer, Ber., **25**, 992 (1892).
8. P. Jacobson, F. Negrich, J. Klein, Ber., **26**, 688 (1893).
9. E. Täuber, Ber., **25**, 1019 (1892).
10. O. N. Witt, H. Schmidt, Ber., **25**, 1013 (1892).
11. В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН, **53**, 543 (1948).
12. P. Jacobson, Ann., **428**, 81 (1922).
13. H. Wieland, S. Gambarjap, Ber., **39**, 1499 (1906).
14. H. Wieland, Ber., **45**, 484 (1912).
15. H. Wieland, Ber., **48**, 1098 (1915).
16. Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, **65**, 695 (1949).
17. Б. П. Орелкин, А. Т. Рыскальчук, М. А. Айзикович, ЖОХ, **1**, 696 (1931).
18. В. О. Лукашевич, ДАН, **120**, 316 (1958).
19. A. Pongratz, S. Böhmert-Süss, K. Scholtis, Ber., **77**, 651 (1944).
20. Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, **87**, 229 (1952).
21. G. S. Hammond, W. Grundmeier, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2444 (1956).
22. R. B. Carlin, B. C. Odioso, Там же, **76**, 100 (1954).
23. R. B. Carlin, R. S. Witch, Там же, **80**, 4023 (1958).
24. В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН, **129**, 117 (1959).
25. L. Kogg, Ber., **39**, 3265 (1906).
26. В. О. Лукашевич, ДАН, **133**, 115 (1960).
27. В. О. Лукашевич, ДАН, **159**, 1095 (1960).
28. R. B. Carlin, R. G. Neil, R. C. Odioso, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1002 (1951).
29. D. V. Bant horpe, C. K. Ingold, J. Rey. J. Chem. Soc., **1962**, 2436.
30. C. K. Ingold, H. J. Kidd, Там же, **1933**, 984.
31. M. Večeřa, Chem. Listy, **52**, 1373 (1958).
32. D. V. Bant horpe, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1962**, 2326.
33. D. V. Bant horpe, Там же, **1962**, 2407.
34. D. V. Bant horpe, Там же, **1962**, 2413.
35. D. V. Bant horpe, E. D. Hughes, C. K. Ingold, Там же, **1962**, 2418.
36. D. V. Bant horpe, Там же, **1962**, 1429.
37. D. A. Bläckadder, C. N. Hinschelwood, Там же, **1957**, 2898.
38. M. J. S. Dewar, H. Mc Nicoll, Tetrahedron Letters, **1959**, 22.
39. H. J. Schine, J. T. Charness, J. Org. Chem., **28**, 1232 (1963).
40. H. J. Schine, J. T. Charness, Tetrahedron Letters, **1963**, 641.
41. J. Meisenheimer, K. Witte, Ber., **36**, 4153 (1903).
42. M. Večeřa, J. Gasparić, J. Petránek, Chem. a. Ind., **1957**, 299.
43. H. J. Schine, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4807 (1956).
44. H. J. Schine, J. C. Trisler, Там же, **82**, 4054 (1960).
45. P. Jacobson, W. Lischke, Ann., **303**, 367 (1898).
46. В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН, **147**, 1090 (1962).
47. Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, **139**, 110, 1961.
48. H. E. De La Mare, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2691 (1959).