

УДК 547.556.7

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О СТРОЕНИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Б. А. Порай-Кошиц

Автор, — один из ведущих исследователей химии diaзосоединений — изложил в статье свои взгляды о строении и реакционной способности ароматических diaзосоединений. В обычном понимании работа Б. А. Порай-Кошица не является полным обзором исследований, выполненных по diaзосоединениям: она не отражает все многочисленные данные, опубликованные за последнее время, и не содержит критического разбора нового материала, полученного за последнее десятилетие. В обзоре изложены взгляды автора, основанные на экспериментальных материалах его лаборатории. Приведена библиография — 32 наименования.

Редакция

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Реакция diaзотирования	608
2. Строение и реакционная способность diaзосоединений	610
3. Diaзогидраты и нитрозамины	616
4. Diaзотаты	617
5. Равновесие различных форм diaзосоединений	617

1. Реакция diaзотирования

Рассмотрение тонкого строения ароматических diaзосоединений без установления закономерностей их образования в настоящее время невозможно. Поэтому, прежде, чем говорить о строении, необходимо, хотя бы вкратце изложить современные взгляды на реакцию получения ароматических diaзосоединений.

Без преувеличения можно сказать, что реакция diaзотирования, также как и строение образующихся diaзосоединений — один из самых интересных и вместе с тем сложных вопросов органической химии. Причина трудности исследования заключается в чрезвычайной неустойчивости и изменчивости diaзосоединений, затрудняющих выделение индивидуальных веществ.

Наиболее простым и обычно применяемым методом diaзотирования является обработка амина, растворенного в водной минеральной кислоте нитратами щелочных металлов. Кислая реакция во время diaзотирования необходима, с одной стороны, для того, чтобы равновесие ион аммония \rightleftharpoons амин не было сдвинуто в сторону последнего (хотя, как мы увидим ниже, diaзотируется именно свободный амин, а не его соль), что приводит к нерастворимости амина, и, с другой, — для образования наиболее активных частиц, участвующих в реакции с амином при его diaзотировании. Наконец, отчетливо-кислая среда diaзотирования препятствует образованию некоторых побочных продуктов.

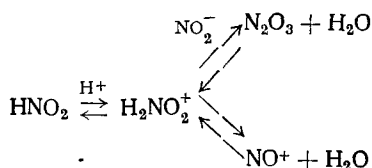
Нитриты щелочных металлов применяются в строго теоретическом количестве. Избыток, равно как и недостаток, неблагоприятно сказывается на устойчивости образующего диазосоединения.

С понижением основности диазотируемого амина проведение реакции в разбавленных водных растворах становится затруднительным. В этих случаях в качестве растворителя применяют концентрированные кислоты (чаще всего серную) и сухие нитриты щелочных металлов¹. Кроме этих, основных способов диазотирования, существуют еще некоторые, рассмотрение которых не вносит ничего принципиально нового.

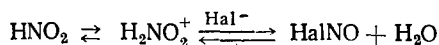
Проведение реакции диазотирования в кислой среде свидетельствует как будто в пользу того, что диазотируется не свободный амин, а его соль. Однако, если вспомнить о том, что даже в довольно концентрированной кислоте всегда имеется равновесие между ионом ариламмония и основанием амина, а также, что ароматические амины являются довольно слабыми основаниями, то предположение, что даже в сильно кислой среде может нитрозироваться свободный амин, не является неожиданным. К такому выводу пришли независимо друг от друга различные ученые²⁻⁶ и правильность его была доказана кинетическими методами в 1958 г. Хьюзом, Ингольдом и Риддом⁷. Однако в последнее время появляются публикации, в которых допускается возможность диазотирования некоторых солей ариламмония⁸, вероятно, по синхронному механизму. Так или иначе, первой стадией процесса диазотирования является введение в аминогруппу нитрозогруппы. Эта реакция, в принципе, не отличается от нитрозирования вторичных жирноароматических аминов и принадлежит к числу реакций ацилирования аминов.

Что касается нитрозирующей частицы, то, в соответствии с электрофильным механизмом замещения водорода при ацилировании, следовало ожидать, что она несет положительный заряд или резко-выраженную тенденцию к нему.

Образующаяся в первый момент реакции между нитритами щелочных металлов и минеральной кислотой — азотистая кислота вступает во взаимодействие с минеральной кислотой, образуя ряд равновесий, которые можно изобразить следующим образом:

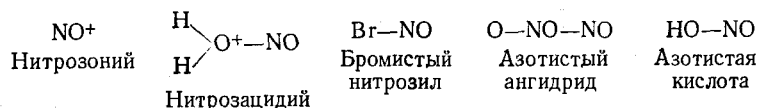


в среде галоидоводородных кислот:



Из этих схем, мы видим, что в серной кислоте образуется энергичная нитрозирующая частица, легко выделяющая нитрозоний-катион, являющийся необходимым электронофильным агентом. В среде галоидоводородных кислот возникает галоидный нитрозил с сильно поляризованной связью азот — кислород, что также приводит к наличию в среде электронофильной частицы. Учитывая написанные выше равновесия в системе: азотистая кислота — минеральная кислота, можно расположить все возможные нитрозирующие агенты по силе их действия в следующий

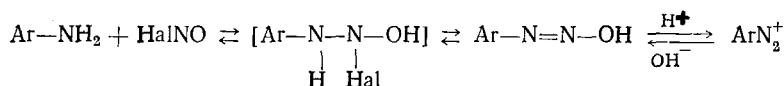
ряд:



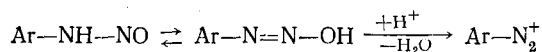
Несколько особняком стоит галоидный нитрозил $\text{HalN}=\text{O}$, занимающий по своей активности место рядом с нитрозацидием, но образующийся только в среде галоидоводородных кислот. Экспериментальные доказательства справедливости подобного расположения нитрозирующих частиц по их активности были найдены Гамметтом, Ингольдом и др.^{9, 10}

Казалось, что при взаимодействии иона нитрозония с основанием ароматического амина должен возникнуть нитрозаммоний-ион. Для этого нитрозамин должен обладать хотя бы небольшой основностью. В одной из наших работ было показано¹¹, что основные свойства нитрозамина чрезвычайно низки. Таким образом, нитрозаммоний-ион, если он образуется, такого мнения придерживается, например, Цоллингер¹², то в условиях реакции должен быстро гидролизываться. Следовательно, он должен рассматриваться как квазистационарная промежуточная ступень реакции. Весьма вероятен и другой механизм реакции нитрозирования, по которому взаимодействие иона нитрозония с амином и отщепление протона протекают синхронно. Разница между обоими механизмами минимальная.

Что касается диазотирования в среде галоидоводородных кислот, то первым продуктом реакции является сложный комплекс присоединения амина к галоидному нитрозилу, в дальнейшем превращающийся в соль диазония:



Превращение нитрозамина в соль диазония в общих чертах довольно ясно. Поскольку нитрозамин находится в таутомерном равновесии с амфотерным диазогидратом, последний в кислой среде моментально реагирует с минеральной кислотой, превращаясь в соль диазония:



2. Строение и реакционная способность диазосоединений

Рентгеноструктурным анализом кристаллов солей диазония показано¹³, что анион расположен на расстоянии 3,5 Å от диазониевой группы, причем чуть ближе к крайнему атому азота. Это свидетельствует о том, что оба атома азота несут положительные заряды, что является чрезвычайно важным для понимания строения и реакционной способности катионов диазония.

Эффективные радиусы аниона и атомов азота перекрываются, правда, в очень незначительной степени, однако, по-видимому, в достаточной, чтобы связь между анионом и катионом, оставаясь ионной, несколько меняла свой характер, в зависимости от свойств аниона. В этом, по-видимому, лежит причина различий между свойствами разных солей одного и того же диазония.

Тот же рентгеноструктурный анализ убеждает в том, что катион диазония представляет собой плоскую систему, с линейно-расположенными в плоскости ароматического ядра атомами азота, которые, таким обра-

зом, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Анион расположен по одну сторону плоскости органического иона. Следующая диаграмма дает наглядное представление о пространственном строении хлористоводородной соли фенил-дiazония.

Как заместитель ароматического ядра, diaзониевая группа является резко электроноакцепторной. Ее электроноакцепторность примерно в два раза превышает таковую нитрогруппы^{14–16}. Это означает, что по отношению к diaзониевой группе ароматическое ядро, заключающее даже такой электроноакцепторный заместитель как нитрогруппа — является донором электронов. В том же нас убеждают величины электронного экранирования, характеризующие обеднение электронного облака, в результате электронопритягивающего действия нитро- и diaзониевой

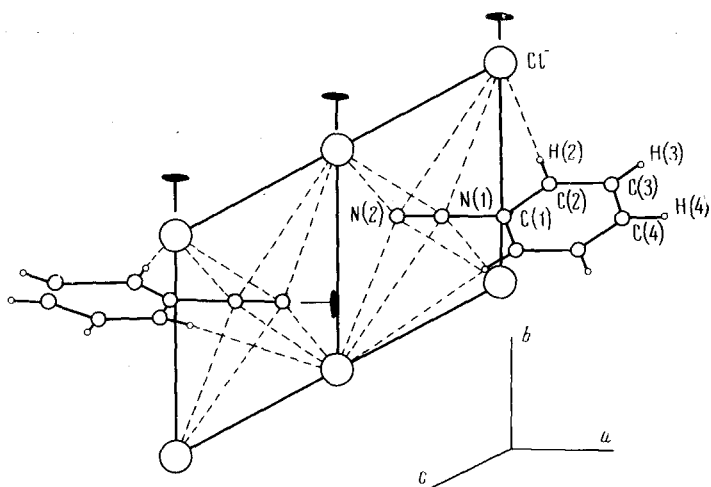
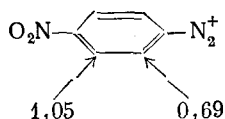


Схема кристалла хлористоводородного фенилдиазония по данным рентгеноструктурного анализа

групп, расположенных в пара-положениях друг к другу, определенные методом ЯМР. Они равны соответственно 1,05 и 0,6. Это можно иллюстрировать следующей схемой:



В незамещенном бензольном ядре эти числа равны 2,72.

Что касается связи между атомами азота, то твердо установлено, что она приближается к тройной^{17, 18}. Таблица иллюстрирует сказанное. В ней, в первом столбце даны заместители, имеющиеся в фенилдиазониевом кольце, в остальных — частоты поглощения тройной связи в вазелиновом масле и воде и значение кратности связи между азотами.

Из таблицы видно, что кратность связи колеблется между 2,645 и 2,850. К аналогичным выводам привел и расчет электронной плотности, проведенный по методу МО в приближении Хюккеля Шустером и Полянским^{19, 20}. Троевязанность обоих атомов азота в известной мере противоречит данным рентгеноструктурного анализа, по которым, на крайнем атоме азота сосредоточена большая часть положительного заряда, так как она предполагает наличие лишь одного (непосредственно связанного с ядром) положительно заряженного атома азота.

Для устранения этих противоречий можно привести следующие соображения. Из трех связей между атомами азота, находящихся в состоянии *sp*-гибридизации, только одна π -связь, плоскость колебаний электронов которой совпадает с плоскостью π -электронов ароматического кольца, способна к передаче сопряжения. Благодаря наличию этой связи, осуществляется сопряжение между ароматическим ядром со всеми имеющимися в нем заместителями и крайним атомом азота. Это

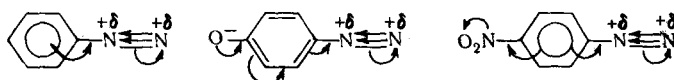
ТАБЛИЦА

Величины частот и кратностей между атомами азота в различных фенилдиазониях

Заместитель	В вазелиновом масле		В воде	
	V	P	V	P
<i>p</i> -NO ₂	2304	2,850	нераств.	—
<i>m</i> -NO ₂	2302	2,847	То же	—
<i>p</i> -SO ₂ NH ₂	2290	2,830	2296	2,837
<i>p</i> -COOCH ₃	2299	2,843	2292	2,834
<i>m</i> -Cl	2306	2,853	нераств.	—
<i>m</i> -COOCH ₃	2298	2,841	2290	2,830
<i>p</i> -COOC ₂ H ₅	2300	2,845	2288	2,827
<i>p</i> -SO ₃ ⁻	2284	2,821	2286	2,824
<i>m</i> -SO ₃ ⁻	2284	2,821	2288	2,827
<i>p</i> -I	2282	2,818	2278	2,812
<i>p</i> -Br	2286	2,824	2280	2,815
<i>p</i> -Cl	2290	2,830	2282	2,813
<i>p</i> -F	2294	2,836	2288	2,826
<i>m</i> -OCH ₃	2298	2,841	разл.	—
H	2296	2,837	2284	2,821
<i>m</i> -CH ₃	2296	2,837	разл.	—
<i>p</i> -CH ₃	2286	2,824	2276	2,809
<i>p</i> -OCH ₃	2252	2,773	2250	2,771
<i>p</i> -NH—COCH ₃	2252	2,773	2252	2,773
<i>p</i> -OH	2242	2,756	2236	2,750
<i>p</i> -NH ₂	2183	2,673	—	—
<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	2166	2,649	2164	2,645

сопряжение, как видно из данных ИК-спектроскопии, может в той или иной степени влиять на связь между обоими атомами азота, приближая, или наоборот, удаляя ее от «чисто» тройной.

Вторая π -связь, не находящаяся в плоскости π -электронных облаков ароматического кольца, равно как и третья σ -связь, могут передавать лишь индукционный эффект положительно-заряженного атома азота на крайний атом азота, несущий, вследствие этого, также постоянный положительный заряд, подтверждающийся данными рентгеноструктурного анализа. Представляется, что следующие формулы наиболее типичных катионов диазония в какой-то мере отражают все сказанное о их строении.



О реакционной способности солей диазония. Наиболее важной реакцией, к которой способны ароматические диазосоединения, является реакция азосочетания. Поэтому, говоря об «активности» диазосоединений, иными словами об их реакционной способности, чаще всего имеют в виду их активность в реакции азосочетания. Так как различными авторами было строго доказано, что в реакцию азосочетания вступает лишь катион

диазония, то реакционную способность обычно сводят к активности катиона диазония в реакции азосочетания.

Не имея возможности в рамках краткой статьи остановиться на всех реакциях, к которым способны ароматические диазосоединения, мы также рассмотрим лишь реакцию азосочетания, понимая ее, однако, несколько расширенно.

Из сказанного выше неизбежно следует, что активность катиона диазония связана с электрофильностью крайнего атома азота, или, в частном случае, с силой кислоты Льюиса, которой является катион диазония.

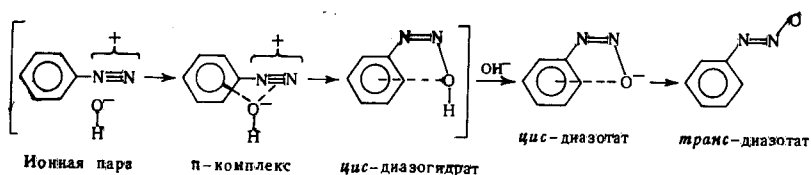
Если вспомнить, что по отношению к диазониевой группе ароматическое ядро, с любыми обычными заместителями всегда является донором и благодаря этому всегда, в той или иной степени, гасит положительный заряд крайнего атома азота, то проблема реакционной способности сводится к степени его погашения различными заместителями. С этой точки зрения, например, *p*-нитрофенилдиазоний должен быть значительно активнее *p*-диметиламинофенилдиазония.

Одновременно первое из упомянутых веществ является более сильной кислотой Льюиса, нежели второе. Очевидно, что между силой кислоты Льюиса и ее активностью в реакции азосочетания должна существовать корреляция, так как кислотность является частным случаем электрофильности. Поэтому реакционную способность катиона диазония вначале удобнее всего изучить на примере реакции его с гидроксильным ионом. Как мы увидим ниже, эта реакция, несмотря на кажущуюся ее простоту, обладает особенностями, позволяющими рассматривать ее в качестве модельной для значительно более сложных случаев.

Реакция гидроксила с катионом диазония начинается с образования ионной пары. Ионная пара должна быть довольно устойчивой, поскольку гидроксил ориентируется π -электронной системой ароматического ядра и диазониевой группы. Постепенный переход этой ионной пары в π -комплекс происходит таким образом, что в этом комплексе сохраняется связь гидроксила с π -электронной системой ядра, что предопределяет пространственную конфигурацию образующегося в дальнейшем диазогидрата. В π -комплексе связанный с ядром атом азота находится в состоянии *sp*-гибридизации и потому строение этого комплекса еще линейно.

В последующей, наиболее медленной стадии реакции, π -комплекс переходит в диазогидрат, в котором оба атома азота находятся уже в состоянии *sp*²-гибридизации, что обуславливает пространственную изогнутость молекулы. Так как гидроксил сохраняет, возможно, свою связанность с ароматическим ядром, оба остатка, по отношению к двойной связи в диазогидрате должны иметь *цис*-расположение. Сур с сотр.²¹ на основании изучения спектров ПМР ароматических диазотатов нашел, что не все водородные атомы кольца являются равноценными. Из этого он делает вывод о наличии связи между кислородом и диазотатного иона и орто-расположенным углеродным атомом, что также свидетельствует в пользу *цис*-расположения.

Реакция катиона диазония с гидроксидом схематично изображена на следующей схеме:



Обычно диазогидрат не считают конечным продуктом реакции, так как ни один из представителей этого ряда соединений до сих пор не был выделен. Его представляют себе либо как «промежуточный продукт в квазистационарном состоянии», либо как σ -комплекс. Нам представляется более логичным рассматривать *цис*- (или *син*-) диазогидрат в качестве конечного соединения, обладающего, однако, особыми свойствами, допускающими его дальнейшее превращение в данных условиях. Одним из самых важных свойств диазогидрата является его амфотерность, приводящая к быстрой ионизации его по кислотному или основному типу. Образующийся при кислотной ионизации диазогидрата ион диазотата, в котором кратность связи между атомами азота по расчетам равна 1,4²², также способен к *цис-транс*-изомерии и сравнительно легко, в условиях щелочной среды претерпевает стереохимическое превращение, образуя *транс*-(*анти*)-изомер, являющийся весьма устойчивым соединением.

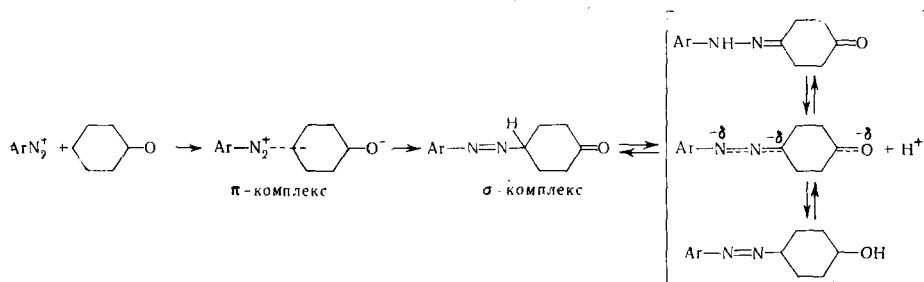
Однако реакции, следующие вслед за образованием *цис*-диазогидрата, по нашему мнению, не надо включать в собственно реакцию нуклеофильной атаки гидроксилом катиона диазония.

Таким образом, реакцию между катионом диазония и гидроксилом можно рассматривать, как проходящую по S_N2 -механизму. При этом субстрат (катион диазония) претерпевает наиболее сильные изменения: изменяется состояние гибридизации атомов азота, появляется ранее отсутствовавшая способность к стереоизомерии и т. д. Вряд ли кто-либо может считать в этой реакции субстратом не катион диазония, а гидроксил, а реагентом — катион диазония. В этом случае следовало бы считать, что в гидроксильном ионе происходит замещение атома водорода. А вместе с тем, реакцию азосочетания, проходящую точно таким же образом, принято считать проходящей по механизму S_E2 , с квазистационарной промежуточной стадией. Катион диазония при этом считают электрофильным реагентом, подобным, например, катиону нитрония, катиону хлора, карбокатиону и другим положительным частицам. «Квазистационарный промежуточный продукт» (или σ -комплекс) отличается от конечного соединения расположением протона, удаляющегося из молекулы каким-либо основанием, присутствующим в среде, во второй, более быстрой стадии реакции.

Нам представляется, что принципиальной разницы между взаимодействием катиона диазония с гидроксилом и азокомпонентой нет. И в том, и в другом случае катион диазония претерпевает одинаковые, гораздо более существенные изменения, чем реагент — гидроксил или азосоставляющая. И в том, и в другом случае устанавливается ковалентная связь между крайним атомом азота и атомом атакующей молекулы. В первом случае этим атомом является кислород гидроксила и, следовательно, можно говорить о кислотности катиона диазония. Во втором — им является атом углерода и в этом случае может быть оценена его электрофильность.

С другой стороны, если проанализировать строение так называемого σ -комплекса («квазистационарного промежуточного продукта»), образовавшегося при реакции азосочетания, то окажется, что он является ни чем иным, как конечным продуктом, в одной из возможных для него таутомерных форм. Дальнейшее его превращение в другую таутомерную форму: азо- или хинонгидразонную чаще всего имеет место, но в известных условиях может и не происходить. Поэтому на схеме, изображающей ступени протекания реакции азосочетания ионную пару, π -комплекс

и один из возможных пространственных изомеров азосоединения, стадия превращения образующегося таутомера в другой, связанная, возможно, с обращением пространственной конфигурации отделена от собственно реакции азосочетания:



Косвенным подтверждением правильности отделения дальнейших превращений продукта реакции от собственно реакции азосочетания служит разноречивость мнений о наличии или отсутствии кинетического изотопного эффекта, при реакции азосочетания²³. В некоторых случаях он отсутствует, в некоторых — наблюдается. По-видимому, это связано с различными скоростями таутомерных превращений так называемого σ -комплекса. Что касается изменения гибридизации атома углерода, соединяющегося с крайним атомом азота катиона диазония, то это изменение является обычным, сопровождающим любое таутомерное превращение.

Таким образом, представляется возможным рассматривать и реакцию азосочетания проходящей по механизму S_N2 , т. е. как присоединение реагента (азосоставляющей) по месту тройной связи субстрата (катиона диазония).

Новый подход к реакции азосочетания позволяет рассмотреть с одной точки зрения, казалось бы на первый взгляд совершенно различные реакции и объединить их. Имеются в виду (кроме собственно азосочетания) реакции катиона диазония с аминами, приводящие к образованию диазоаминосоединений; со спиртами, приводящие к эфирам; с такими нуклеофилами, как сульфитный ион, нитрильный ион и т. д. — словом все реакции катиона диазония, приводящие к установлению ковалентной связи между крайним атомом азота и каким-либо другим атомом, принадлежащим нуклеофильной частице (основанию). Появляется возможность обсуждения причин стереоизомерии, реакционной способности различных нуклеофилов и т. д.

Следует еще раз подчеркнуть, что свойства продукта присоединения нуклеофила по месту тройной связи определяют его дальнейшую судьбу. Если это продукт атаки азосоставляющей, то, как говорилось выше, он может подвергаться таутомерным превращениям; если это результат реакции с аминами, то может произойти перегруппировка образовавшегося диазоаминосоединения в аминоказосоединение; если это продукт присоединения гидроксила, то происходит его кислотная ионизация с дальнейшим стереохимическим превращением; если это продукт взаимодействия синильной кислоты с катионом диазония, то с ним происходят лишь стереохимические превращения; если это, наконец, соединение, получившееся в результате нуклеофильной атаки катиона диазония каким-либо алкоголем — то реакция на этом и заканчивается и т. д.

Интересно отметить, что во всех этих реакциях ряд катионов диазония, расположенный в порядке возрастающей или убывающей реакционной способности, — сохраняется. Представляется возможным оценить

активность разнообразных нуклеофилов, поставив ее в зависимость от их строения, и возможности дальнейших превращений первичного продукта присоединения по месту тройной связи.

Широко применяют в технике способность некоторых диазосоединений к разложению при облучении УФ светом. Особенно велика светочувствительность диазосоединений, имеющих в пара- или орто-положениях по отношению к diaзониевой группе электронодонорные окси-, диалкиламино-, арил-амино-, сульфидные и т. п. группы. Благодаря наличию этих групп, погашение положительного заряда крайнего атома азота происходит в значительной степени. Однако данные ИК-спектрофотометрии и расчеты по методу молекулярных орбит в приближении Хюккеля позволяют утверждать, что связь между атомами азота значительно ближе к тройной, нежели к двойной. Это справедливо и для тех случаев, когда в пара- (или орто-) положении к diaзониевой группе имеется легко ионизирующаяся окси- или кислая иминогруппа. Поэтому предложенное для них строение «хинондиазидов», как и само название, вряд ли является точным. «Хинондиазидную» формулу следует рассматривать лишь как одну из крайних резонансных структур, непременно вместе с другой, представляющей эти вещества в виде внутренней соли и имеющей значительно больший вес.

В соответствии со сказанным, электрофильная реакционная способность diaзониевых солей с сильными электронодонорными заместителями в пара- (или орто-) месте к diaзониевой группе является пониженной, хотя все они, в том числе и так называемые «хинондиазиды» сохраняют способность к азосочетанию. Зато сильно повышается их светочувствительность и термостойкость²⁴⁻²⁶. Последнее существенно для их технического применения.

3. Диазогидраты и нитрозаминны

При подщелачивании солей diaзония можно было бы ожидать, что нейтрализация одного эквивалента кислоты приведет к диазогидрату (как показано было выше, к *син*-диазогидрату). Однако, в силу амфотерных свойств диазогидрата и большей скорости реакции его со вторым эквивалентом гидроксила, приводящей к конечному соединению — синдиазотату, диазогидрат не образуется. Теоретически это обосновывается тем, как показал Брюске²⁷, что диазогидрат в водной среде полностью ионизирован. Поэтому попытки выделения представителей этого класса соединений были тщетными. Взаимодействие щелочи с солями diaзония приводит к образованию смеси диазокатиона с анионом диазотата, а не к диазогидрату. Амфотерность свойств диазогидрата и то, что реакция со вторым гидроксидом проходит быстрее, чем с первым, являются той фундаментальной основой, на которой покоится все современное здание представлений о строении ароматических диазосоединений. Эти свойства диазогидратов позволяют утверждать, что если диазогидрат и будет когда-нибудь выделен, то это произойдет при применении неводных растворов, да и то в условиях неустановившегося равновесия. Однако ни у кого не возникает сомнений относительно реальности диазогидратов как необходимой логической и химической стадии нейтрализации катиона diaзония щелочами. Хорошо известные кривые потенциометрического титрования различных диазокатионов щелочами подтверждают сказанное²⁸. Что касается антидиазогидратов, то такое строение иногда приписывали продукту подкисления *анти*-диазотатов. Однако в

недавно проведенной работе Эйгес²⁹ при помощи ИК-спектрофотометрии, дипольных моментов и расчетов по методу МО было показано, что для тех случаев, когда продукт подкисления *анти*-диазотата удастся выделить из растворов (а это бывает с диазосоединениями, обладающими электроноакцепторными группами в пара-положении к диазогруппе) — он имеет строение первичного нитрозамина. В свое время Ганч высказал мысль о том, что нитрозамин и *анти*-диазогидрат находятся в равновесии друг с другом. Эту точку зрения, видимо, следует принять, вкладывая в нее современный смысл: эти два соединения находятся в таутомерном равновесии, и *анти*-диазогидрат в водных растворах не существует в силу своих амфотерных свойств.

4. Диазотаты

Син-(или *цис*-)диазотаты, получаемые взаимодействием щелочей с солями диазония, удается выделить в виде осадков, хотя эта операция требует большого искусства экспериментатора. При нагревании в концентрированных щелочах эти диазотаты превращаются в стабильные, легко выделяемые *анти*-(*транс*-)диазотаты, которые, в отличие от *син*-изомеров, моментально сочетающихся с азокомпонентами, способны к этой реакции лишь после относительно продолжительной обработки их минеральными кислотами. Как мы увидим позже, происходит это потому, что равновесие в водных растворах между *син*-диазотатом и катионом диазония устанавливается мгновенно, а между *анти*-диазотатом и катионом диазония — медленно. В том, что оба диазотата являются пространственными изомерами, в настоящее время сомнений нет. Однако следует подчеркнуть, что современная точка зрения несколько отличается от гипотезы Ганча, который предполагал пространственную изомерию ковалентно построенных диазосоединений (например диазогидратов, полагая их неионизированными), а современные химики утверждают пространственную изомерию ионов (диазотатов).

В работе³⁰ удалось не только убедиться в этом, но и констатировать присутствие *син*-диазотата в растворе для случая *p*-нитрофенил-диазосоединения, для которого существование *син*-диазотата ранее считалось недоказанным. Обратный переход *анти*-диазотата в *син*-диазотат констатирован только для некоторых примеров. Он происходит при инсоляции антидиазотата УФ-светом.

5. Равновесие различных форм диазосоединений

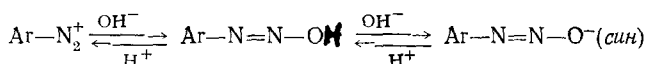
Выше были упомянуты различные формы диазосоединений. Как мы видели, к ним принадлежат: соли диазония, диазогидраты, нитрозамины и диазотаты. Схема взаимных превращений этих форм диазосоединений была дана впервые Ганчем, но в настоящее время она нуждается в некоторой модернизации, уточнениях и исправлениях. Все формы находятся в водных растворах во взаимном равновесии. Положение этого равновесия зависит от рН среды и в отдельных случаях может быть сдвинуто в ту или иную сторону до того предела, при котором та или иная форма диазосоединения становится доступной для выделения и детального изучения. Равновесия являются протолитическими и таутомерными. Стереоизомерные превращения не равновесны и в редких случаях — обратимы.

Попытаемся вначале рассмотреть частные равновесные системы, входящие в общую схему превращений, причем искусственно отделим чис-

то протолитические равновесия от таутомерных и стереохимических превращений.

Поведение диазокатиона типично для двухосновных кислот Льюиса. При действии щелочи он последовательно реагирует с одним, а затем и со вторым ионом гидроксила, превращаясь в анион диазотата. В какой-то мере это происходит и в отсутствие щелочи: в этом случае можно говорить о гидролизе кислоты Льюиса. Это кислотно-основное равновесие хорошо изучено. Оно устанавливается чрезвычайно быстро и имеет ряд характерных особенностей.

Первой стадией во взаимодействии катиона диазония с гидроксидом является, как говорилось выше, возникновение ковалентного *цис*-диазогидрата, вторая, протекающая быстрее первой — ионизация диазогидрата и образование *цис*-(*син*-) диазотата:



На нейтрализованных кривых при потенциометрическом титровании, после прибавления одного эквивалента щелочи не обнаруживается скачка потенциала, как это бывает при титровании обычных двухосновных кислот. Такой вид нейтрализационной кривой означает, что константа равновесия первой стадии реакции значительно меньше, чем константа второй ее стадии ³¹.

$$K_1 = \frac{[\text{Ar-N}_2\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{Ar-N}_2^+]}; \quad K_2 = \frac{[\text{Ar-N}_2\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{Ar-N}_2\text{OH}]}; \quad K_2 \gg K_1$$

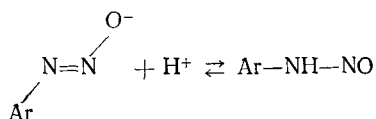
Условие $K_2 \gg K_1$ обозначает, что если к раствору соли диазония прибавить точно один эквивалент щелочи, то образуется не диазогидрат, как это написано в приведенном выше уравнении, а половинные количества аниона (диазотата) и катиона (диазония). Образуется, следовательно, своеобразная соль — диазотат диазония. В основе этого интересного явления лежат упомянутые выше амфотерные свойства диазогидрата. С быстротой установления равновесия между катионом диазония и *син*-диазотатом, на которую впервые указал Литлер ³², связана кажущаяся способность последнего к реакции азосочетания. С течением времени, под действием щелочей или тепла, *син*-диазотат перегруппировывается в *анти*-изомер. Так как *анти*-диазотат обладает меньшей основностью, то эта перегруппировка связана с самопроизвольным понижением значения pH среды. Чем сильнее кислота Льюиса (катион диазония), из которой получен *син*-диазотат, тем легче происходит стереоизомерная перегруппировка.

Так, для диазосоединения из *p*-нитроанилина она идет настолько быстро, что констатировать промежуточное образование *син*-диазотата можно, применяя специальные методы ³⁰. Наоборот, чем основнее амин, из которого приготовлено диазосоединение, тем жестче условия этой перегруппировки: для диазосоединения, например из анилина, требуется обработка в концентрированной щелочи при 130—150°.

Обратное превращение *анти*-диазотата в *син*-диазотат происходит, как было упомянуто выше, лишь в некоторых случаях, при облучении УФ-светом ³³. Поэтому стереоизомерное превращение нельзя считать обратимым. При подкислении растворов *анти*-диазотата никогда не образуется *син*-диазотата, а происходят иные превращения.

Протон, присоединяясь к *анти*-диазотату, образует кислоту, которая, как сказано было выше, для тех случаев, когда имелась возможность

выделения его имеет строение нитрозамина:

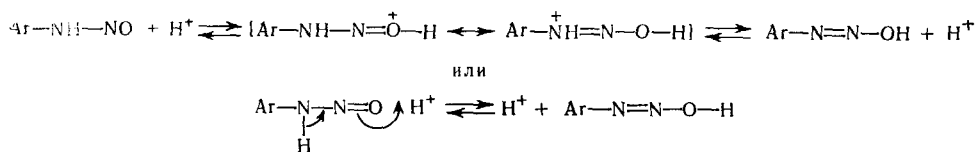


Взаимодействие нитрозамина с кислой средой приводит к постепенному образованию диазокатиона.

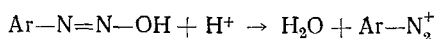
Напомним, что диазотирование, проводимое в кислой среде, также предполагает обязательную стадию образования нитрозамина, с дальнейшим превращением его в диазокатион. Механизм превращения в кислой среде, обладающего кислыми свойствами нитрозамина, в катион диазония еще не изучен, в кинетические методы, по-видимому, помогут его установить. В настоящее время, однако, можно предположить, что он заключается в таутомерной перегруппировке нитрозамина в диазогидрат, моментально ионизирующийся с образованием катиона диазония. Напомним, что Ганч придерживался как раз противоположного взгляда. Он предполагал, что при подкислении *анти*-диазотата образуется *анти*-диазогидрат, находящийся в равновесии с нитрозамином. Последний по неизвестному механизму перегруппировывается в соль диазония. С другой стороны, диазотирование не может предполагать предварительную стадию образования *анти*-диазогидрата, так как нитрозамин является первой стадией диазотирования.

Наоборот, превращение нитрозамина в катион диазония логически немыслимо без стадии диазогидрата, безразлично какой пространственной конфигурации, так как, образуясь, он должен моментально (особенно в кислой среде) распадаться с образованием диазокатиона.

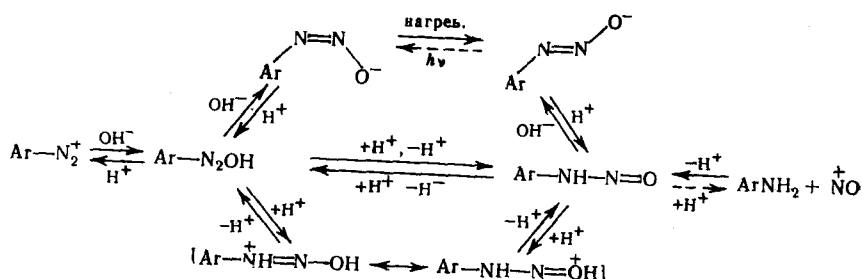
Превращение нитрозамина в диазогидрат происходит под влиянием протонов. Таутомерная перегруппировка предполагает образование общего для обоих таутомеров иона. Таким образом, как сказано было раньше, приходится допустить, что либо нитрозамин обладает минимальными основными свойствами, либо, что реакция превращения его в диазогидрат идет по пуш-пульному (синхронному) механизму. При этом атака протона направляется на наиболее нуклеофильный кислородный атом. Тогда схему превращения нитрозамина в диазогидрат можно представить себе следующей:



Образующийся диазогидрат, независимо от его пространственного строения, моментально превращается в катион диазония.



Подытоживая все сказанное выше, при рассмотрении равновесных систем, образующихся в водных растворах соли диазония, равно как и при действии на соль диазония щелочей с последующей обработкой кислотами, можно представить себе «круговорот превращений» диазосоединений в виде такой схемы:



В предлагаемой схеме налицо протолитические, таутомерные и стереохимические превращения, то есть все те, которые являются предметом изучения и обсуждения в современной теоретической органической химии. Не удивительно поэтому, что данные, собранные при изучении ароматических диазосоединений, часто распространяются на другие классы органических соединений, и выводы, сделанные из этих данных, имеют большое значение для становления теоретических взглядов в органической химии.

В заключение нам хотелось бы затронуть небольшой терминологический вопрос. Выше мы говорили о диазосоединениях, причисляя к ним соли диазония, диазогидраты, диазотаты и нитрозамины. Вместе с тем все эти соединения сильно отличаются друг от друга строением: соли диазония, действительно, являются «диазосоединениями», так как в них два атома азота заменяют водородный атом ароматического кольца; нитрозамины и диазогидраты — содержат кроме двух азотов, замещающих водород, еще атом кислорода и водорода. Диазоты — один кислород. Многие причисляют к диазосоединениям вещества, в которых между крайним атомом азота и иногда довольно сложным остатком имеется ковалентная связь (например диазосульфаты, диазоцианиды и др.), но не причисляют к ним диазоаминосоединения или азокрасители.

Для устранения этих логических противоречий нам кажется правильным называть диазосоединениями только такие, которые в водных или иных средах находятся в простых или сложных равновесиях с катионом диазония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 224.
2. T. Maki, J. Chem. Soc. Ind. Japan, **34**, 514 (1931).
3. С. Ф. Филиппычев, П. П. Петров, Анилино-красочная пром., **3**, 351 (1933).
4. J. Kellner, J. Chem. Soc., **1934**, 838; Chem. and Ind., **60**, 443, 899 (1941).
5. А. Е. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН, **1938**, 14.
6. Б. А. Порай-Кошиц, Сб. Памяти А. Е. Порай-Кошица, Госхимиздат, 1949, стр. 225, 235 и след.; ср. также ЖОХ, **10**, 1768 (1947).
7. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, Nature, **166**, 642 (1950); J. Chem. Soc., **1958**, 58 и след.
8. J. H. Ridd соотр., J. Chem. Soc., **1966**, 533; **1967**, 273.
9. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, **1940**, № 1, 294.
10. C. K. Ingold и др., J. Chem. Soc., **1938**, 929; **1950**, 2410; **1952**, 28.
11. В. И. Зайонц, Б. А. Порай-Кошиц, И. Чепчиански, Изв. АН ЛатвССР, **1963**, 735.
12. Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, Госхимиздат, М., 1960, стр. 44.
13. М. А. Порай-Кошиц и др., Ж. структ. химии, **6**, 878 (1965).
14. Справочник химика, Госхимиздат, т. III, стр. 958 (1964).
15. L. P. Hammett, Physical Organic Chem., **1940**, № 1, 245, 314.
16. В. М. Маремье, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., **1**, вып. 2, 85 (1963).
17. Л. А. Казизина и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 448.

18. И. Л. Багал, см.¹⁵, III, вып. 1(7), стр. 83, 102 (1966).
19. P. Schuster, A. E. Polansky, Monatsh. Chem., **96**, 396 (1965).
20. Л. А. Казичина, Докт. дисс., МГУ (1966).
21. H. Suhr, Ber., **96**, 1720 (1963).
22. И. Л. Багал, Б. А. Порай-Кошиц, см.¹⁵, III, вып. 1, стр. 89 (1966).
23. Г. Цоллингер, см.¹², стр. 175.
24. K. Holzach, Die Aromatischen Diazoferbindungen, Stuttgart, 1947, 242 и след.
25. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения, «Химия», 1964.
26. O. Süss, Апп., **556**, 65, **68**, 85 (1944); **579**, 133 (1963); **593**, 91 (1955).
27. Я. Э. Брюске, Дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1960.
28. Б. А. Порай-Кошиц, Б. В. Пассет, ЖОХ, **30**, 386 (1960); **30**, 889 (1960); ЖПХ, **32**, 2580 (1959).
29. Ц. А. Эйгес, Дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1967.
30. Б. А. Порай-Кошиц, В. В. Шабуров, ЖОРХ, **11**, 373 (1966).
31. Г. Цоллингер, см.¹², стр. 57.
32. I. S. Littler, Trans. Faraday Soc., **59**, 2296 (1963).
33. Г. Цоллингер, см.¹², стр. 73.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета