

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1972 г.

ТОМ XLI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541. 623 : 547.556.3

ТАУТОМЕРИЯ В РЯДУ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

И. Я. Берштейн и О. Ф. Гинзбург

Рассмотрены современные данные по таутомерным свойствам ароматических азосоединений в нейтральных и кислых растворах. Обсуждены таутомерия сопряженных кислот азосоединений (*транс*-азониевых катионов), а также таутомерные равновесия между азо- и хинонгидразонными формами в кислых растворах *p*-аминоазосоединений, в нейтральных растворах окси- и аминооксиазосоединений. Сопоставлены имеющиеся качественные и количественные результаты по влиянию заместителей и свойств среды на положение таутомерного равновесия. Проанализирована проблема применения корреляционного анализа к таутомерным системам.

Библиография — 179 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Таутомерия оксиазосоединений	178
III. Таутомерия аминооксиазосоединений	184
IV. Таутомерия сопряженных кислот азосоединений	185
V. Таутомерия сопряженных кислот <i>p</i> -аминооксиазосоединений	189

I. ВВЕДЕНИЕ

Азосоединения (AC)* являются чрезвычайно интересным и важным классом соединений как с практической, так и с теоретической точек зрения. Доступность, дешевизна и универсальность свойств обеспечили AC большой удельный вес в ассортименте выпускаемых промышленностью органических красителей¹. В лабораторной практике AC нашли широкое применение в качестве кислотно-основных, окислительно-восстановительных, металлохромных и других индикаторов, красителей для бактериологических и гистологических исследований, стандартных веществ в адсорбционной хроматографии и т. п.

Большое значение имело изучение AC для развития теоретической органической химии. Наряду с соединениями трифенилметанового ряда, кето-енолами и некоторыми другими классами соединений, AC широко использовались при разработке и проверке теорий цветности, теорий индикаторов, теорий кислотно-основных и таутомерных превращений.

Таутомерные свойства некоторых ароматических AC были обнаружены еще в начале XX века. В работах Ганча и ряда других исследова-

* Принятые сокращения: AC — азосоединения, OAC и AAC — окси- и аминооксиазосоединения, AB — азобензол, AAB — аминоазобензол, DMAAB и DЭAAB — диметиламино- и диэтиламиноазобензол, м. к. э. — молярный коэффициент экстинкции.

телей (см. библиографию в²) была изучена таутомерия сопряженных кислот *p*-аминоазосоединений (*p*-AAC). Несколько позднее³ в литературе утверждалось представление о таутомерии между азоидными и хинонгидразонными формами в нейтральных растворах оксиазосоединений (OAC) нафталинового ряда. Наконец, уже в 60-х годах была изучена таутомерия сопряженных кислот *транс*-AC⁴.

Без преувеличения можно сказать, что почти все известные в настоящее время методы изучения таутомерного равновесия были применены для количественного и качественного изучения таутомерных отношений в различных классах AC. Многие из этих методов были впервые разработаны именно на примере AC.

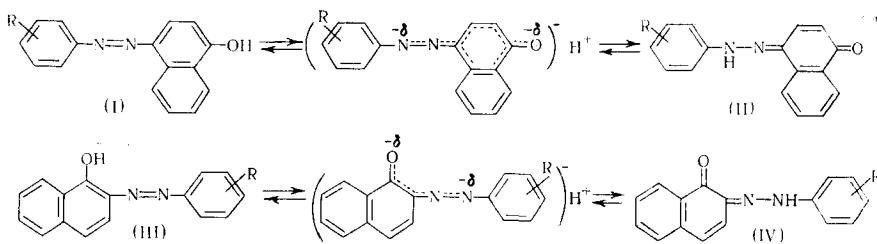
Общее количество работ, посвященных таутомерии ароматических AC, вряд ли уступает количеству работ по классической кетоенольной таутомерии. Однако в настоящее время отсутствуют обзорные статьи, освещающие современное состояние этого вопроса. Основное внимание при составлении настоящего обзора было обращено на работы, выполненные начиная с 1955 г. (до начала 1970 г. включительно). Библиография более ранних исследований имеется в монографиях Венкатарамана¹, Цоллингера⁵, а также в обзорах^{2, 6}.

II. ТАУТОМЕРИЯ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

1. Оксиазосоединения нафталинового ряда

Интерес к таутомерии OAC у широкого круга исследователей возник после работы Цинке и Бинdevальда⁷, показавших, что при сочетании фенилдиазония с *α*-нафттолом образуется тот же продукт, что и при конденсации фенилгидразина с 1,4-нафтохиноном. Строение этого продукта, которое могло быть выражено формулами (I, R = H) или (II, R = H) стало предметом дискуссии (см. библиографию в работах^{8, 9} и в монографиях^{1, 5}).

Уже Цинке⁷, в качестве одного из возможных, выдвинул предположение о существовании в растворе подвижного равновесия между обеими формами. Аналогичное предположение сделано и для продукта конденсации фенилгидразина с 1,2-нафтохиноном, оказавшегося идентичным 2-фенилазонафтотолу-1 (III, R = H). Впоследствии представление о таутомерии между азо-(I, III) и хинонгидразонными (II, IV) формами в растворах *p*- и *o*-OAC нафталинового ряда высказывалось не раз, однако общепринятым оно стало после классической работы Куна и Бера³.

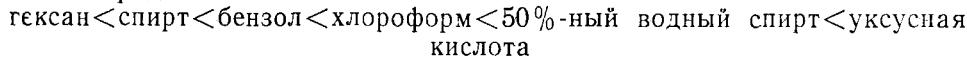


Они предположили, что спектр поглощения I должен быть аналогичен спектру его O-метилового эфира, а спектр II — спектру его N-метильного производного. Сопоставляя спектры поглощения 4-фенилазонафтотола-1 в различных растворителях со спектрами его O- и N-метильных производных, авторы пришли к выводу о существовании во всех изученных растворах таутомерного равновесия I ⇌ II. Положение этого

равновесия (согласно современным представлениям в него должен быть включен общий ион) в значительной степени зависит от природы растворителя, сдвигаясь, например, в пиридине в сторону I, а в ледяной уксусной кислоте — в сторону II. В случае *o*-ОАС нафталинового ряда, по мнению авторов³, таутомерное равновесие III \rightleftharpoons IV в большинстве растворителей сдвинуто в сторону хинонгидразонной формы IV.

Концепция таутомерии была развита в большом количестве работ, посвященных изучению спектров поглощения *o*- и *p*-ОАС нафталинового ряда^{10–22}. Установлено, что в спектрах поглощения производных 4-фенилазонафтола-1 имеются два максимума поглощения 390—420 и 470—510 нм, обусловленные присутствием в растворе соответственно азоидной и хинонгидразонной форм. Изменение полярности, а также сольватирующей способности растворителя приводит к сдвигу таутомерного равновесия. При этом оптическая плотность в максимуме поглощения одной из форм увеличивается, а в максимуме поглощения другой формы падает. В некоторых случаях при варьировании растворителей в спектрах наблюдается изобестическая точка (смеси спиртов с водой^{15, 19}). Однако часто выделить такую точку не удается вследствие влияния растворителя на спектры таутомеров^{3, 14}.

Увеличение полярности растворителя сдвигает равновесие I \rightleftharpoons II в сторону более полярной хинонгидразонной формы. В то же время образование водородных связей с растворителем стабилизирует азоформу. В целом, согласно данным Буравого и Томпсона¹⁴, по возрастанию доли хинонгидразонной формы растворители могут быть расположены в ряд:



Увеличение щелочности среды приводит к сдвигу равновесия в сторону азоформы²¹.

Заместители в *o*-положении к азосвязи препятствуют сольватационной стабилизации хинонгидразонной формы, поэтому для *o*-ОАС влияние растворителей противоположно по сравнению с *p*-ОАС: в аprotонных растворителях предпочтительной оказывается хинонгидразонная, а в спиртах — азоформа¹⁴.

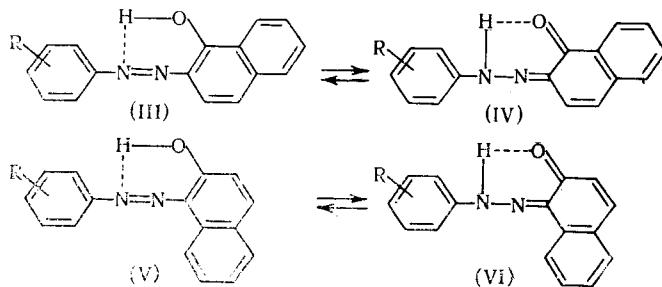
Влияние заместителей на равновесие I \rightleftharpoons II было оценено по относительной интенсивности максимумов поглощения обеих таутомерных форм^{10, 13, 14, 17, 23}. Показано, что электронодонорные *m*- и *p*-заместители в фенильном кольце (I) увеличивают долю азоформы, а электроноакцепторные сдвигают равновесие в сторону хинонгидразонной формы (II).

В случае *o*-ОАС нафталинового ряда, а именно для производных 2-фенилазонафтола-1 (III) и 1-фенилазонафтола-2 (V) влияние растворителей на равновесия III \rightleftharpoons IV и V \rightleftharpoons VI, а следовательно, и на спектры растворов этих соединений, значительно меньше, чем в случае *p*-ОАС^{3, 13}. Это объясняется тем, что таутомерное равновесие *o*-ОАС в значительной степени сдвинуто в сторону хинонгидразонных форм^{3, 10, 13, 20}.

Сдвиг равновесия для *o*-ОАС в сторону форм (IV) и (VI) объясняется сильной внутримолекулярной водородной связью, существование которой впервые предположили Оддо и Пукседу²⁴. Это предположение подтверждено впоследствии при изучении ИК-спектров^{20, 25–28}. Внутримолекулярная водородная связь стабилизирует хинонгидразонную форму* и приводит к резкому понижению общей основности *o*-ОАС^{30, 31},

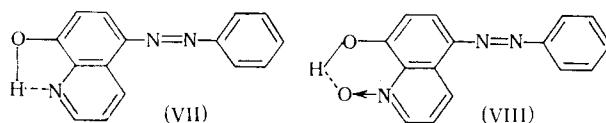
* Квантово-химические расчеты по методу МОХ, проведенные без учета влияния водородной связи, предсказывают для III большую энергетическую выгодность азоформы. Для 4-фенилазонафтола-1 энергия сопряжения обеих форм близка²⁹.

а также к появлению у них хелатообразующих свойств. Последние особенно сильно проявляются у *o*, *o'*-диоксиазосоединений, используемых часто в качестве аналитических реагентов на металлы.



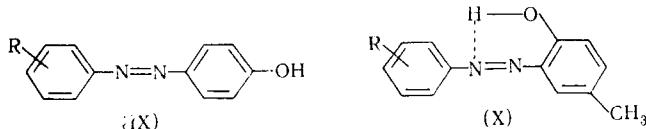
Внутримолекулярная водородная связь в соединениях типа (III) и (V) входит в состав квазиароматического шестичленного цикла^{32, 33}. Энергия образования такого цикла может составлять до 16 ккал/моль³³. Это объясняет отсутствие в ИК-спектрах *o*-ОАС нафталинового ряда частот группы -OH^{27, 34}, батохромный сдвиг УФ-спектров *o*-ОАС по сравнению с *p*-ОАС³⁵, а также затрудненность обмена водорода оксигруппы на дейтерий при кипячении в тяжелой воде³⁶.

Примером внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей азоформу, является водородная связь в 8-окси-5-фенилазохинолине (VII) и, особенно, в его N-окиси (VIII)¹⁶:



Влияние заместителей на прочность водородной связи, а также влияние этой связи на основность было оценено по разности между основностью замещенных *p*- и *o*-оксиазобензолов (IX и X)^{31, 37}. Если электронные эффекты оксигруппы в пара- и в орто-положениях одинаковы, а присутствием постоянного заместителя — 5-метильной группы в X — пренебречь, то водородная связь в X может быть охарактеризована разностью $pK_X - pK_{IX} = pK_H$.

В работах^{31, 37} было найдено, что электроноакцепторные R уменьшают величину pK_H вследствие уменьшения электронной плотности на атоме азота. Корреляция pK_H с σ -константами заместителей характеризуется величиной $\rho = -0,531$, по данным³⁷, и $-0,489$ по данным³¹, а зависимость $pK_X = f(\sigma)$ имеет $\rho = -1,21$ ³⁷.



Сравнение этих величин подтверждает, что влияние заместителей на основность *o*-ОАС передается в значительной мере через атом азота и водородную связь.

Аналогичный вывод получен в работе Королева и Степанова³⁸, которые использовали двухпараметровую корреляцию pK_a производных X от σ - и σ -констант заместителей. При этом σ -константы характеризовали влияние заместителей через азогруппу и атом кислорода, а σ -кон-

станты — влияние заместителей через один атом азота и водородную связь. Полученные значения ρ_1 и ρ_2 были равны соответственно $-0,396 \pm 0,108$ и $-0,757 \pm 0,180$.

Зависимость положения равновесия III \rightleftharpoons IV от характера заместителей по спектрофотометрическим данным аналогична найденной для равновесия I \rightleftharpoons II¹³. Количественные данные получены с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{14}N

(табл. 1). В качестве модельных соединений, имеющих азоидное и хинонгидразонное строение использовались азобензол и 10-(4'-метоксифенилазо)фенантрол-9. Наличие в хинонгидразонной форме подвижного протона мешает точному определению сигнала тем в большей мере, чем выше концентрация этой формы. Поэтому данные табл. 1 недостаточно точны, чтобы на их основе исследовать связь положения таутомерного равновесия с характером заместителя методами корреляционного анализа.

Спектры ПМР не дали возможности точного определения положения таутомерного равновесия^{40, 41} вследствие быстрого протонного обмена между обеими формами (время жизни каждой формы $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ сек.³⁹).

Изучали также полярографическое поведение ОАС^{42, 43}, поверхностное натяжение их растворов⁴⁴ и полупроводниковые характеристики ОАС в твердом состоянии^{45, 46}. Перечисленные свойства оказались мало связанными с положением таутомерного равновесия.

Спектры ЯМР на ядрах ^{15}N были применены для исследования зависимости таутомерного равновесия 1-фенилазонафтола-2 от температуры^{47, 48}. Показано, что в метиленхлориде при понижении температуры происходит сдвиг таутомерного равновесия в сторону хинонгидразонной формы ($\Delta H = 1,38$ ккал/моль). Аналогичный вывод сделан на основании изучения спектров поглощения при низких температурах^{18, 49}. Для 4-фенилазонафтола-1 при охлаждении равновесие сдвигается в сторону азоформы в этаноле и хинонгидразонной в метилциклогексане ($\Delta H = 2 \pm 0,2$ ккал/моль)^{18, 50}.

Основность производных V изучали в 50%-ном водном этаноле⁵¹, причем была получена корреляционная зависимость

$$pK_a = 12,53 - 1,44\sigma^0 \quad (r=0,99) \quad (1)$$

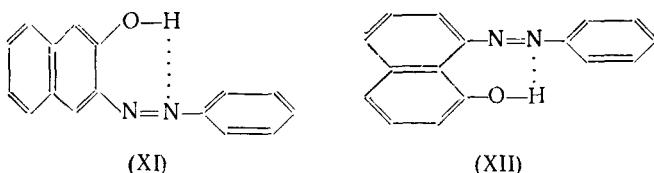
Вопрос о зависимости показателей эффективных констант основности таутомерной смеси от σ -констант заместителей будет разобран ниже (стр. 185). Здесь отметим только, что линейный характер зависимости (1) обусловлен значительным сдвигом равновесия в сторону одной из таутомерных форм (ср. данные табл. 1).

Особым случаем среди *o*-ОАС нафтилинового ряда является 2-фенилазонафтол-3 (XI). Пониженный порядок связи 2—3 в нафтилине приводит в данном случае к тому, что XI существует только в азоформе^{52, 53}. Наличие в XI водородной связи доказано с помощью ИК-спектров⁵³ и проявляется в понижении энергии активации *цис-транс*-изомеризации XI по сравнению с его О-метиловым эфиrom⁵⁴. Аналогичное явление —

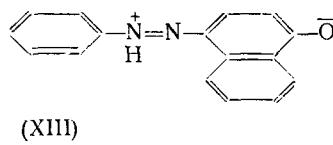
ТАБЛИЦА 1
Содержание хинонгидразонной формы
в растворах производных
1-фенилазонафтола-2
в дейтерохлороформе³⁹

Заместитель	% хинонгидразонной формы	Заместитель	% хинонгидразонной формы
4'-CN	97	H	79
3'-CN	91	4'-Cl	78
3'-Cl	81	4'-Me	69
3'-Me	80	4'-OMe	52
3'-OMe	81	H (в гексане)	38

наличие водородной связи при отсутствии азо-хинонгидразонной таутомерии показано и для *peri*-ОАС нафталинового ряда (XII)⁵⁵:



Строение хинонгидразонных форм ОАС, по-видимому, выражается формулами (II), (IV) и (VI) недостаточно точно. Пониженная частота и интенсивность колебаний СО-группы в ИК-спектрах I и V^{26, 53} свидетельствуют о большом вкладе цвиттерионных структур типа (XIII), значительно поникающих порядок связи C=O.



Этот вывод подтверждается и измерениями дипольных моментов (I)⁵⁶. Так как оксигруппа является сильным электронодонорным заместителем, нет необходимости учитывать возможное появление гидразонных таутомеров с протоном у α -азота (см. стр. 188).

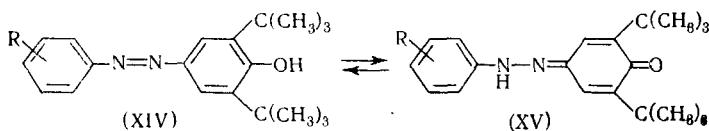
По данным ИК-спектров, ОАС, способные к таутомерии, в твердом состоянии находятся в виде хинонгидразонов или таутомерных смесей¹⁵.

2. Оксиазосоединения бензольного и антраценового рядов

На основании сравнительного изучения УФ-спектров оксиазобензола и его производных, а также их О-метиловых эфиров^{10, 11, 22, 57-59}, по данным ПМР-⁴⁰ и ИК-спектров⁶⁰, полярографического исследования^{42, 43} и изучения процессов *цис-транс*-изомеризации^{61, 62} сделан вывод, что как орто-, так и пара-оксипроизводные азобензола существуют в азоформе. О возможности присутствия в их растворах очень незначительных количеств хинонгидразонных форм говорит найденная для *o*- и *p*-оксиазобензола слабая флуоресценция⁴⁹. Известно, что истинные азо-соединения не способны к флуоресценции, которая, наоборот, характерна для всех соединений с гидразонной структурой.

Имеющиеся в литературе данные о реакции 2'- или 4'-нитрозамещенных 4-оксиазобензола с 2,4-динитрофенилгидразином⁶³, а также о вступлении их в реакцию Дильса — Альдера с цикlopентадиеном⁶⁴ объясняются, по-видимому, явлениями двойственной реакционной способности.

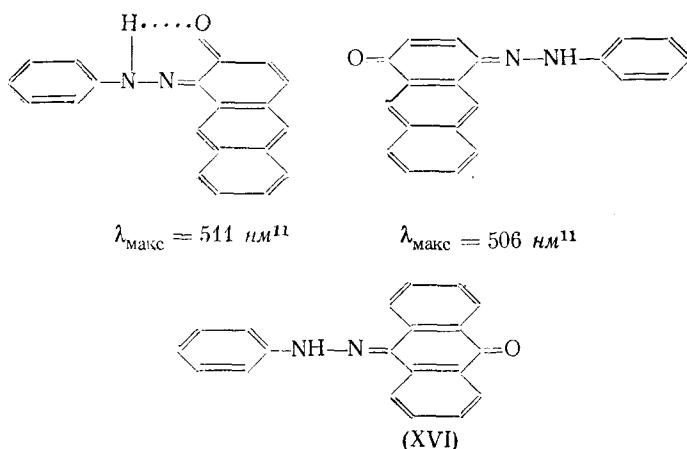
Единственным известным в настоящее время исключением в ряду ОАС бензольного ряда являются производные 2,6-ди-*тетр*-бутил-4-оксиазобензола (XIV), для которых было показано наличие равновесия XIV \rightleftharpoons XV (для всех R кроме N(CH₃)₂ и OCH₃)⁶⁵.



Это исключение объясняется большей склонностью пространственно-затрудненных фенолов к переходу в хиноидные формы⁶⁶. Определенные спектрофотометрическим методом, описанным в⁶⁷, константы равновесия XIV \rightleftharpoons XV показывают, что, как и в случае ОАС нафталинового ряда, введение электроноакцепторных R увеличивает долю XV.

При исследовании основности производных *o*- и *p*-оксиазобензола во всех случаях была обнаружена линейная зависимость pK_a от σ -констант заместителей^{31, 37, 68, 69}. В 96—100%-ной серной кислоте возможно образование двухзарядных катионов, по-видимому, за счет протонизации не только азо-, но и оксигруппы⁷⁰.

Сравнение спектров поглощения продуктов сочетания фенилдиазония с 1-, 2- или 9-антролом со спектрами поглощения их O-ацетильных производных показывает, что *p*-ОАС антраценового ряда существуют преимущественно в хинонгидразонной форме^{11, 71, 72}.

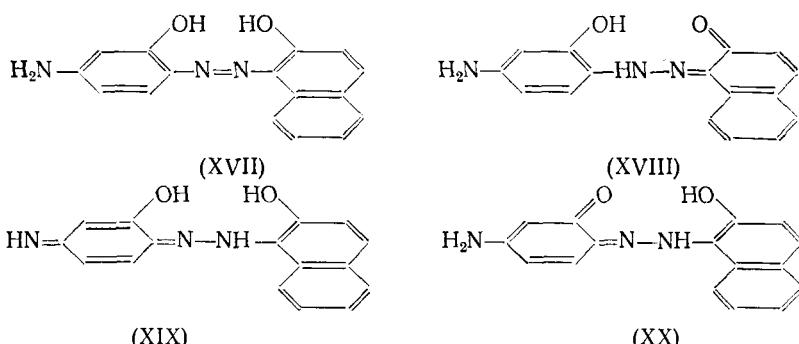


Таутомерные свойства XVI подтверждаются сильной флуоресценцией его растворов, а также идентичностью продукта конденсации фенилгидразина и антрахинона (XVI) с 10-фенилазоантранолом-9, полученным по реакции азосочетания⁷³.

Сдвиг таутомерного равновесия в сторону хинонгидразонной формы при переходе от бензольных к полиаценовым ОАС, по мнению Оспенсона¹¹, связан с уменьшением редокс-потенциала соответствующих хинонов при переходе от 1,4-бензохинона (E_0 0,715 в, спирт) к 1,4-нафто-(0,484 в) и 1,4-антрахинону (0,401 в). Нарушение этой закономерности наблюдается при сравнении *p*- и *o*-ОАС нафталинового ряда с редокс-потенциалами *o*- (0,555 в, вода) и *p*-нафтохинонов, что объясняется наличием в молекуле *o*-ОАС внутримолекулярной водородной связи.

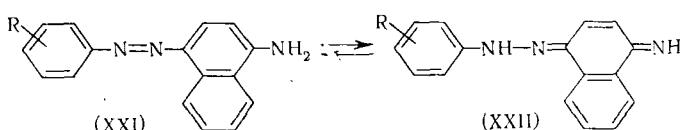
Аналогичные данные о сдвиге таутомерного равновесия при переходе от оксиазо-производных бензола к оксиазо-производным нафталина и антрацена были получены при изучении мономолекулярных слоев АС с длинными алкильными группами⁷⁴.

Интересный случай таутомерии описали недавно Дедков и Котов⁷⁵ для 5'-аминофенол-(2'-азо-1)-нафтоля-2, для которого возможны 4 таутомерные формы (XVII—XX). По данным УФ-спектров, подкрепленным расчетами по методу MOX, в равновесии находятся три формы (XVII—XIX) в соотношении 1 : 1, 2 : 1, 25.



III. ТАУТОМЕРИЯ АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ

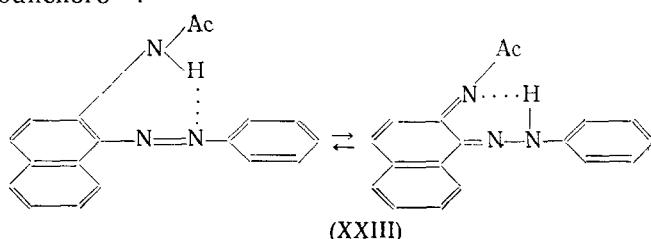
Возможность таутомерии между азо- (XXI) и хинонгидразонными формами (XXII) в нейтральных растворах *o*- и *p*-AAC нафталинового ряда исследована многими авторами, которые в основном сравнивали спектры поглощения AAC, их N-ацетильных^{35, 71, 76, 77} и N,N-диметильных производных³⁵ со спектрами соответствующих азосоединений без ауксочромных групп^{78, 79}. Большинство авторов пришло к выводу, что в растворах *p*-AAC нафталинового ряда хинонгидразонная форма (XXII) отсутствует.



Для *o*-AAC определенного вывода в настоящее время сделать нельзя. Имеются данные как о том, что они существуют в хинонгидразонной форме с внутримолекулярной водородной связью³⁵, так и о том, что в этом случае таутомерия отсутствует^{78, 80}. Наличие сильной внутримолекулярной водородной связи в *o*-AAC нафталинового ряда подтверждается данными ИК-спектроскопии^{81, 82}.

Существование AAC в азоформе подтверждается сравнением их дипольных моментов с дипольными моментами соответствующих производных анилина⁸³, а также полярографическими исследованиями⁸⁴. В работе Филиппычева⁸⁵ сообщалось о получении гидразонных форм (XXII) в твердом виде в результате нагревания AAC в концентрированной соляной кислоте. При этом выделенные автором соединения оказались не способными к реакции диазотирования. Однако в работе⁸⁵ отсутствуют данные элементарного анализа и другие доказательства строения полученных соединений.

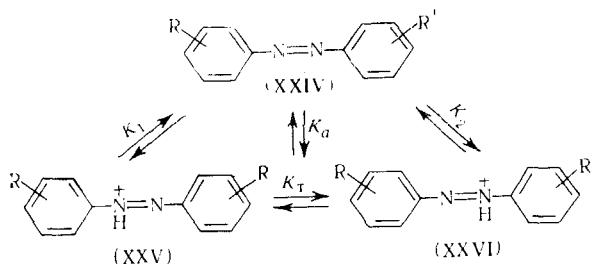
Следует отметить, что N-ацилпроизводные не могут рассматриваться как модельные вещества, несомненно имеющие азостроение. Понижая основность аминогруппы и уравнивая, тем самым, основность обоих реакционных центров⁸⁶, ацильная группа делает азохинонгидразонную таутомерию более вероятной. На возможность такой таутомерии для 2-ацетиламино-1-фенилазонафталина (XXIII) указано в работе Скульского и Урбанского⁷⁷:



По спектрофотометрическим данным ААС антраценового ряда, по-видимому, способны к таутомерии между аминоазо- и хинонгидразонными формами^{71, 72}, однако это равновесие подробно не исследовано.

IV. ТАУТОМЕРИЯ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Солеобразование азосоединений в концентрированных минеральных кислотах известно давно⁸⁷⁻⁸⁹, однако строение образующихся при этом продуктов стало предметом дискуссии лишь в последнее время. Если допустить, что в азогруппе существует два потенциальных центра основности, то для монозамещенных и несимметричных дизамещенных АБ (XXIV) можно ожидать образования двух таутомерных сопряженных кислот (XXV) и XXVI):



При этом эффективная константа основности (K_a) и константа таутомерного равновесия (K_t) будут связаны с K_1 и K_2 следующим образом⁹⁰:

$$K_a = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2} \quad (2)$$

$$K_t = \frac{[\text{XXV}]}{[\text{XXVI}]} = \frac{K_2}{K_1} \quad (3)$$

Возможность таутомерии $\text{XXV} \rightleftharpoons \text{XXVI}$ исследовал Джраффе с сотр. на примере моно-⁹¹ и дизамещенных АБ⁶⁸ с помощью корреляционного анализа. Если влияние заместителей на кислотно-основные свойства таутомеров XXV и XXVI описывается уравнением Гамметта:

$$\text{p}K_1 = (\text{p}K_1)_0 - \rho_1 \sigma \quad (4)$$

$$\text{p}K_2 = (\text{p}K_2)_0 - \rho_2 \sigma \quad (5)$$

то после потенцирования уравнений (4) и (5) и подстановки K_1 и K_2 в уравнение (2) получим:

$$K_a = \frac{(K_1)_0 (K_2)_0 \cdot 10^{(\rho_1 + \rho_2)\sigma}}{(K_1)_0 10^{\rho_1 \sigma} + (K_2)_0 10^{\rho_2 \sigma}} \quad (6)$$

или, логарифмируя:

$$\text{p}K_a = (\text{p}K_1)_0 + (\text{p}K_2)_0 - (\rho_1 + \rho_2) \sigma + \lg [(K_1)_0 10^{\rho_1 \sigma} + (K_2)_0 10^{\rho_2 \sigma}] \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что зависимость показателей эффективных констант основности таутомерной системы от σ -констант заместителей выражается кривой, имеющей в качестве асимптот прямые (4) и (5). Анализ уравнения (7) проведен в работах Кабачника^{92, 93} и Джраффе^{91, 94}, причем ими показано, что нелинейная в общем случае зависимость (7) становится прямолинейной, когда

$$\rho_1 = \rho_2 \quad (8)$$

то есть тогда, когда заместители не влияют на положение таутомерного равновесия.

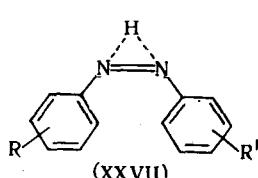
Кроме того, кривизна зависимости $pK_a = f(\sigma)$ становится малой при близких значениях ρ_1 и ρ_2 , значительном сдвиге равновесия в сторону одного из таутомеров

$$K_1 \gg K_2 \text{ или } K_1 \ll K_2 \quad (9)$$

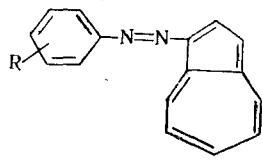
и, наконец, при больших абсолютных значениях ρ_1 и ρ_2 ⁹⁵. Во всех этих случаях зависимость $pK_a = f(\sigma)$ для таутомерных систем может аппроксимироваться прямой с высоким коэффициентом корреляции *.

Для процесса солеобразования АС Джраффе с сотр.^{68, 91} показали, что значения pK_a для большого числа производных АБ линейно связаны с σ^+ -константами заместителей (для дизамещенных брали сумму σ^+ -констант) (рис. 1).

Так как в данном случае нельзя было априорно предсказать выполнение условий (8) или (9), авторы сделали вывод, что азогруппа при солеобразовании выступает в качестве единого реакционного центра, а структура сопряженных кислот АБ и его производных должна изображаться формулой (XXVII), в которой протон связан одновременно с обоими атомами азота:



Линейная зависимость $pK_a = f(\sigma)$ была найдена также Герсоном и Хейльброннером при изучении основности замещенных фенилазоазуленов (XXVIII)⁹⁶:



Симметричное строение катиона АБ было принято впоследствии для объяснения различий в спектрах сопряженных кислот АБ и бензальани-

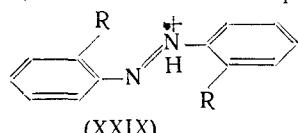
* Проведенное нами построение модельных кривых по уравнению (7) показало, что кривизна этой зависимости, учитывая погрешности эксперимента, становится достоверной при одновременном выполнении весьма узких граничных условий $|\rho_1 - \rho_2| \geq 2$; ρ_1 или $\rho_2 < 3$; K_t для изученных соединений варьирует в интервале 0,3–3.

лина⁹⁷, а также при квантово-механических расчетах спектров АБ в концентрированной серной кислоте⁹⁸.

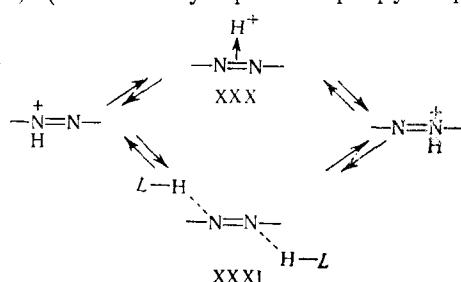
Одновременная связь протона со свободными электронными парами обоих атомов азота требует, чтобы сопряженная кислота АБ имела *цикло*-конфигурацию, независимо от конфигурации исходного основания. Однако в 1960 г. одновременно Льюис⁹⁹ и Герсон с сотр.¹⁰⁰ показали, что *транс*- и *цикло*-АБ образуют две сопряженные кислоты, отличающиеся по спектрам поглощения и по основности. Таким образом, формула (XXVII), по крайней мере для сопряженных кислот *транс*-АС, оказалась неверной.

Строение *транс*-азониевых катионов подробно исследовано в работах Хасельбаха и Хайльброннера^{4, 101}. Проблема была рассмотрена в нескольких аспектах.

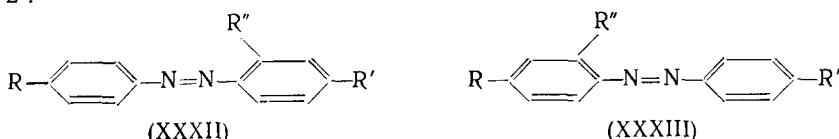
При асимметричном N-протонировании эквивалентность двух одинаковых заместителей в *o*- и *o'*-положениях к азогруппе в соединении (XXIX) должна быть нарушена. При этом в спектрах ПМР (XXIX) должно наблюдаться расщепление сигналов протонов, входящих в R.



Такое расщепление найдено для 2,2'-ди- и 2,2',4,4'-тетраметоксиазобензолов в смеси CF_3COOH с HClO_4 , а также для 2,2'-азоизобутана в 95%-ной H_2SO_4 и D_2SO_4 ¹⁰¹. Отсутствие расщепления сигналов для большого числа других метилзамещенных АБ⁴ авторы объясняют быстрым протонным обменом между таутомерными формами. Промежуточным состоянием при этом является π -комплекс (XXX) (внутrimолекулярная перегруппировка) или комплекс с двумя сольватированными протонами растворителя (XXXI) (межмолекулярная перегруппировка)¹⁰¹:



В качестве другого доказательства несимметричного протонирования азогруппы Хасельбах⁴ рассматривает изменение основности при введении в несимметрично замещенный АБ заместителей в положения 2 или 2'.



Если протонированная азогруппа симметрична, то основность XXXII и XXXIII должна быть близка. Фактически основности XXXII и XXXIII отличаются, причем тем больше, чем больше разность в свойствах заместителей R и R'. Например, при $\sigma_{\text{R}} - \sigma_{\text{R}'} = 1,56$ разность $pK_{\text{XXXII}} - pK_{\text{XXXIII}} = 1,90^4$.

Наконец, принимая гипотезу о несимметричном протонировании азогруппы, Хасельбах сделал попытку оценить влияние заместителей отдельно на ближайший и удаленный атомы азота с помощью условных характеристик R_α и R_β . Обработав методом наименьших квадратов данные по основности 57 производных АБ, этот автор после ряда последовательных приближений получил следующие значения R_α и R_β (приведены в скобках) для заместителей 4-CH_3 ($-0,21, -0,75$), 4-OCH_3 ($-0,31, -1,85$), 4-NO_2 ($1,37; 2,76$)⁴. Статистически достоверное различие в величинах R_α и R_β автор рассматривает как подтверждение исходной гипотезы о несимметричном N-протонировании.

Привлекая данные о влиянии заместителей на основность производных бензальанилина^{101, 103} и предполагая параллелизм между влиянием заместителей в рядах бензальанилина и АБ, Хасельбах вывел следующие характеристики влияния заместителей на основность ближайшего и удаленного атома азота азогруппы (в параметрах уравнения Гамметта): $\rho_\alpha=1,74$ и $\rho_\beta=2,99$ ⁴.

Так как в отличие от АС производные бензальанилина имеют неплоское строение, полученные Хасельбахом величины являются весьма приближенными. Однако положив их в основу дальнейшего рассмотрения, можно прийти к следующим важным выводам. Так, если нанести на рис. 1 кривую, построенную по уравнению (7) с $\rho_1=1,7$ и $\rho_2=3,0$ (изображена пунктиром), можно заключить, что данные Джраффе с успехом могут быть описаны уравнением (7) и, таким образом, не противоречат существованию тautомерии **XXV**↔**XXVI**.

Так как сам АБ симметричен, в уравнениях (4) и (5) $(K_1)_0=(K_2)_0$. Подставляя значения ρ_α и ρ_β в уравнения (4) и (5) мы определили, что при наличии в молекуле АБ заместителя с $|\sigma|=0,5$ содержание одной из тautомерных форм будет менее 20% ($K_t>4,4$ или $<0,2$). При σ -константе заместителя (или разности σ -констант двух заместителей в различных бензольных кольцах) равной 1, положение тautомерного равновесия будет сдвинуто в сторону одной из форм на 95% и более.

С выводом о несимметричном протонировании азогруппы согласуются данные по ПМР-спектрам производных *p*-оксиазобензола¹⁰⁴, данные по основности и скорости окисления ряда производных АБ¹⁰⁵, а также результаты изучения ИК-спектров и структуры комплексов АС с галогенидами металлов¹⁰⁶.

Таким образом, можно считать установленным, что протонизация *транс*-АС в концентрированных кислотах сопровождается образованием тautомерной смеси двух катионов (XXV) и (XXVI). Этот вывод не может быть распространен на сопряженные кислоты *цик*-АС. В работе Коллинса и Джраффе¹⁰⁷ показано, что основность *транс*-АС коррелируется σ^+ , а *цик*-АС — σ^- -константами. Это различие объясняется тем, что в *транс*-АС азогруппа является электроноакцепторным реакционным центром, а в *цик*-АС с их неплоским строением¹⁰⁸ возможность конкурирующего n, π -сопряжения неподеленных электронных пар азота с фенильными ядрами придает азогруппе электронодонорный характер.

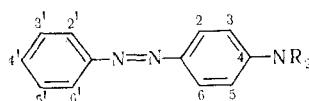
Чрезвычайно глубокий цвет *p,p'*-бис-(диметиламино)азобензола (XXXIV) в кислых растворах ($\lambda_{\text{макс}}=670 \text{ нм}$) побудил Силенто¹⁰⁹ присвоить сопряженной кислоте этого АС строение π -комплекса. Однако из данных, содержащихся в работах^{110, 111}, можно заключить, что свойства **XXXIV** вполне согласуются с установленными для других АС закономерностями. Таким образом, нет необходимости принимать для **XXXIV** особое строение сопряженной кислоты.

Интересным, но до сих пор не исследованным фактом является изменение спектров АБ в олеуме⁸⁹, которое связывают с процессом образования двухзарядной соли.

V. ТАУТОМЕРИЯ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ *p*-АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Производные *p*-аминоазобензола (*p*-ААБ) в течение почти 100 лет широко используют в качестве индикаторов¹¹². После того как Тиле¹¹³ показал, а Ганч и Гильшер⁸⁷ подтвердили, что из кислых растворов *p*-аминоазосоединений (*p*-AAC) можно выделить в твердом виде два ряда изомерных солей* — желтые и красно-фиолетовые, было высказано

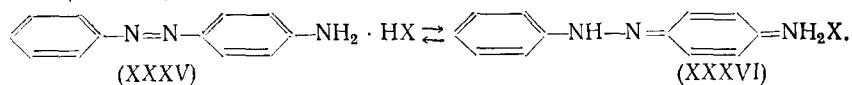
ТАБЛИЦА 2

Спектры поглощения некоторых *p*-AAC в 50%-ной спиртовой HCl

Соединение	<i>C</i> -линия $\lambda_{\text{макс.}} (\varepsilon_C \cdot 10^{-3})$	<i>A</i> -линия $\lambda_{\text{макс.}} (\varepsilon_A \cdot 10^{-3})$	$\varepsilon_C / \varepsilon_A$	Ссылки на литературу
1 ААБ	500 (12,2)	320 (16,8)	0,73	131
2 DMAAB	520 (34,0)	320 (10,1)	3,4	131
3 4-Метилэтиламинно-АБ	516 (21,5)	318 (15,2)	1,4	131
4 ДЭААБ	518 (9,50)	318 (19,5)	0,49	131
5 3-Метил-DMAAB	508 (2,6)	a	—	148
6 3-Этил-DMAAB	490 (1,0)	a	—	148
7 3-Изопропил-DMAAB	460 (0,6)	a	—	148
8 2-Метил-DMAAB	512 (47,6)	330 (3,0)	15,9	118
9 2,6-Диметил-DMAAB	496 (53,2)	328 (2,0)	26,8	118
10 2'-Метил-DMAAB	515 (5,10)	325 (17,6)	0,29	131
11 2'-Этил-DMAAB	510 (2,60)	332 (18,1)	0,14	131
12 2'-COOH-DMAAB	518 (43,4)	325 (3,3)	13,1	131
13 3'-Этокси-DMAAB	522 (36,6)	318 (8,2)	4,5	131
14 3'-Нитро-DMAAB	500 (37,8)	312 (10,5)	3,6	131
15 4'-Метокси-DMAAB	548 (18,5)	352 (18,2)	1,0	131
16 4'-Нитро-DMAAB	512 (61,6)	332 (7,10)	8,7	131

^a Соответствующие данные в статье 148 отсутствуют.

предположение о существовании в кислых растворах *p*-AAC двух таутомерных форм, в которых протон связан с аминогруппой (XXXV) и с азогруппой (XXXVI) (последнюю формулу впервые предложил Ауверс¹¹⁵).



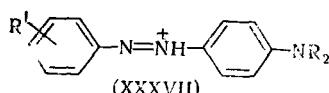
Это предположение подтверждено спектроскопическими исследованиями. Обнаружено², что спектры поглощения *p*-AAC в разбавленных кислотах при 300—600 нм имеют два максимума поглощения — в районе 320 и 520 нм (табл. 2). По аналогии с АБ и его *p*-триметиламмоний-производным, спектры которых в нейтральных и слабокислых растворах имеют максимум поглощения 320 нм, соответствующий максимум в спектрах *p*-AAC был отнесен к аммониевому таутомеру (XXXV). На основании сравнения со спектрами азоанизола ($\lambda_{\text{макс.}} 500 \text{ нм}$ ¹¹⁶) и *p*-метилтиоазобензола ($\lambda_{\text{макс.}} 532 \text{ нм}$ ¹¹⁷) в концентрированных кислотах максимум поглощения в районе 520 нм был отнесен к хинонгидразонному таутомеру.

* Следует, однако, отметить, что до сего времени нет доказательств различия химического строения этих солей. Данные по их ИК-спектрам¹¹⁴ говорят скорее о том, что два ряда солей *p*-AAC являются лишь кристаллическими модификациями.

Анализ спектров поглощения кислых растворов *p*-AAC проведен в работах Ганча (библиографию см.²) и впоследствии подтвержден многими авторами на большом числе соединений (см. обзор⁶). В этих работах доказано, что оба максимума поглощения не относятся к одному и тому же соединению. Так, еще Ганч заметил, что при увеличении концентрации кислоты в растворе оптическая плотность в максимуме 520 нм возрастает, а в максимуме 320 нм падает². Это он истолковал как сдвиг равновесия в сторону таутомера (XXXVI). При изучении ряда метил-¹¹⁸ и сульфопроизводных *p*-диметиламиноазобензола (DMAAB)¹¹⁹ показано, что если введение в молекулу заместителя увеличивает молярный коэффициент экстинкции (м. к. э.) при 520 нм, то м. к. э. при 320 нм уменьшается. Наоборот, если замещение вызывает понижение м. к. э. при 520 нм, то м. к. э. при 320 нм растет. Это хорошо согласуется с представлением о наличии в растворе двух соединений, концентрации которых связаны между собой.

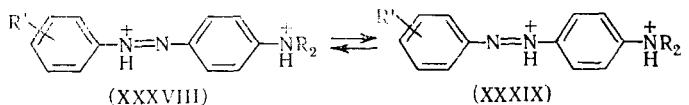
В настоящее время представление о таутомерии в кислых растворах *p*-AAC общепринято. Отдельные работы, в которых солеобразование *p*-AAC трактовалось как процесс присоединения протона только к амино-¹²⁰⁻¹²³ или только к азогруппе^{89, 124, 125} были основаны на неполных данных или ошибочных представлениях. Все они подвергнуты обоснованной критике^{6, 117, 126, 127}.

Возможность участия в равновесии таутомера с протоном у α -азота азогруппы (формула XXXVII) может быть оценена на основе проведенного выше анализа таутомерии азониевых катионов (стр. 188). Так как аминогруппа является сильным электронодонорным заместителем ($\sigma_{\text{NH}_2}^+ = -1,3$; $\sigma_{\text{N(CH}_3)_2}^+ = -1,7$; $\sigma_{\text{N(C}_6\text{H}_5)_2}^+ = -1,42$ ¹²⁸) можно предположить, что доля катиона (XXXVII) в таутомерном равновесии сопряженных кислот *p*-AAC в большинстве случаев должна быть незначительной. Этот вывод подтверждается результатами квантово-механических



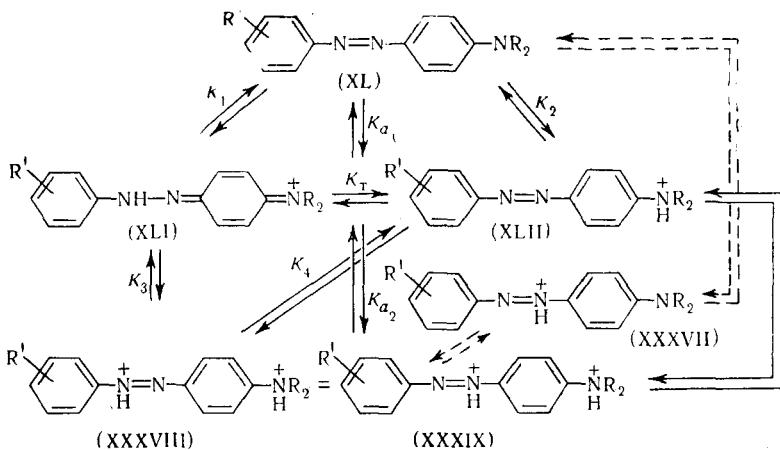
расчетов по методу MOX, показывающих значительно меньшую энергетическую выгодность катиона (XXXVII)¹²⁹ сравнительно с катионами типа (XXXV) и (XXXVI).

В растворах концентрированных минеральных кислот *p*-AAC присоединяют второй протон с образованием двухзарядного катиона. Строение этого катиона обычно выражают формулой (XXXVIII). Однако, учитывая изложенный выше материал по таутомерии азониевых катионов, необходимо принять, что в концентрированных кислотах существует таутомерное равновесие двухзарядных катионов (XXXVIII) и (XXXIX).



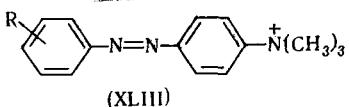
Если превращение *p*-AAC в монокатионную соль приводит к углублению цвета раствора от желтого до красно-фиолетового, то присоединение второго протона повышает его окраску. Максимум поглощения двухзарядного катиона лежит обычно в области 410—440 нм¹³⁰, т. е. приблизительно там же, где поглощает сопряженная кислота АБ (435 нм).

Таким образом, кислотно-основные и таутомерные превращения *p*-AAC (XL) в широком интервале кислотностей можно выразить следующей схемой:



Значения pK_{a_1} для *p*-AAC колеблются в интервале 1,8—2,5 (50%-ный спирт)^{116, 120, 125, 126, 131, 132}, значения pK_{a_2} лежат в пределах $-2,1 \div -6,7$ (водная H_2SO_4)^{116, 120, 125} и $-2,3 \div -8,5$ (серная кислота, содержащая 20 об.-% спирта)^{95, 133}. Изучались также кислотно-основные свойства производных *p*-AAB в аprotонных растворителях^{134, 135}.

После завершения первого солеобразования в интервале кислотности $0 \geq H_0 \geq -1$ происходят изменения в сольватной оболочке молекул *p*-AAC. Эти изменения отражаются на интенсивности полос поглощения в спектрах *p*-AAC, а также производных *p*-триметиламмонийазобензола (XLIII), являющихся аналогами аммониевых таутомеров (XLII)^{130, 133}.



Аналогичные изменения в том же интервале кислотности изучены Пальмом и Халдна^{136, 137} для большого числа органических оснований. Суть происходящих изменений заключается в образовании водородных связей между молекулами *p*-AAC и гидратированными протонами среды, что может рассматриваться как начальная стадия второй протонизации.

Дальнейшее увеличение концентрации кислоты в растворе сопровождается сдвигом таутомерного равновесия в сторону таутомера (XLII)^{68, 126, 131, 138, 139}, продолжающимся вплоть до второго солеобразования (рис. 2).

Для большинства работ, посвященных таутомерному равновесию в кислых растворах *p*-AAC и выполненных за последние 15 лет, характерно стремление количественно охарактеризовать положение равновесия $XLII \rightleftharpoons XLIII$ и влияние на это равновесие заместителей. Так как солеобразование *p*-AAC происходит практически мгновенно даже при низких температурах¹⁴⁰, основное внимание при этом уделялось физико-химическим методам, а из них — главным образом спектрофотометрии. Суще-

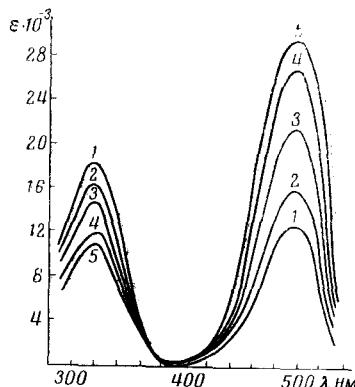


Рис. 2. Спектры поглощения серникоислых растворов *p*-AAB. Концентрация кислоты (*N*): 1—3,2; 2—4,9; 3—6,5; 4—9,8; 5—10,7 (по данным¹³⁰)

ственным препятствием на этом пути была невозможность получить раствор, содержащий только один из таутомеров*. Поэтому нельзя было определить м. к. э. таутомеров и применить к равновесию $\text{XLI} \rightleftharpoons \text{XLII}$ обычные методы количественного спектрофотометрического анализа.

Одной из попыток обойти это препятствие был примененный рядом авторов^{142–146} и наиболее последовательно Савицким^{117, 127, 131, 147} способ характеристики положения таутомерного равновесия по относительной интенсивности соответствующих обоим таутомерам максимумов в спектре поглощения. При этом использовалось отношение $\varepsilon_C/\varepsilon_A$, где ε_C и ε_A — м. к. э. раствора при максимумах поглощения хинонгидразонного и аммониевого таутомеров соответственно.

Легко показать, что если таутомеры не поглощают при λ_{\max} друг друга, то

$$\frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_A} = \frac{[\text{XLI}]}{[\text{XLII}]} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{XLI}}}{\varepsilon_{\text{XLII}}} = K_t \frac{\varepsilon_{\text{XLI}}}{\varepsilon_{\text{XLII}}} \quad (10)$$

где ε_{XLI} и $\varepsilon_{\text{XLII}}$ — м. к. э. таутомеров при их λ_{\max} . Использование $\varepsilon_C/\varepsilon_A$ вместо K_t основано на допущении, что отношение $\varepsilon_{\text{XLI}}/\varepsilon_{\text{XLII}}$ постоянно или мало изменяется для всех исследуемых соединений.

Несмотря на заведомую неточность такого допущения, с его помощью удалось найти некоторые качественные закономерности влияния заместителей в разных положениях молекулы на положение равновесия $\text{XLI} \rightleftharpoons \text{XLII}$ (табл. 2).

Из рассмотрения данных табл. 2 видно, что замена атомов водорода аминогруппы метильными группами резко уменьшает долю аммониевого таутомера, вероятно, вследствие уменьшения его сольватационной энергии стабилизации¹¹⁸. Замена метильных групп этильными снижает $\varepsilon_C/\varepsilon_A$ благодаря большему положительному индукционному эффекту этильных групп и, возможно, частичному выведению диэтиламиногруппы из плоскости молекулы.

Заместители в положении 3(5) ДМААБ выводят диметиламиногруппу из плоскости бензольного кольца, нарушая тем самым ее сопряжение с общей π -системой. Поэтому доля хинонгидразонного таутомера падает по мере увеличения объема заместителя (соединения № 5—7 в табл. 2). Этот эффект проявляется и у производных ААБ, хотя несколько слабее^{145**}.

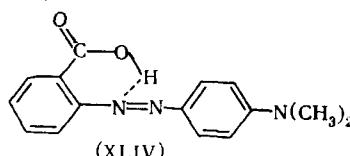
Метильные группы в положениях 2 и 6 резко увеличивают азопротонизацию, что объясняется увеличением электронной плотности β -азота азогруппы благодаря $+I$ -эффекту и эффекту гиперконъюгации метильных групп¹³¹. Наоборот, 2'-замещение резко уменьшает долю хинонгидразонного таутомера (соединения № 10—11 в табл. 2), что трактуется всеми авторами как проявление пространственных затруднений атаке протонов на β -азот азогруппы, и в то же время рассматривается как косвенное доказательство присоединения протона к β -, а не α -азоту. Кроме того, по данным¹⁰⁴, 2'-метильные группы несколько нарушают копланарность молекулы.

Исключением в ряду 2'-замещенных является метиловый красный (№ 12 в табл. 2) (XLIV). Резкое увеличение $\varepsilon_C/\varepsilon_A$ в данном случае объясняют наличием внутримолекулярной водородной связи¹⁴². Киприя-

* Как полагают Миллиареси и Измаильский¹⁴¹ в дихлорметане с добавкой CF_3COOH присутствует лишь катион (XLI), однако спектр его несомненно отличается от спектра в водных растворах.

** Интересно отметить, что 3,5-диметил-ДМААБ, присоединяющий протон только по аминогруппе, не обладает канцерогенными свойствами, характерными для большинства *p*-AAB¹⁴⁵.

нов и Жмурова¹⁴⁸ отметили, что даже введение в **XLIV** алкильных групп в положение 3 не снижает в значительной мере доли хинонгидразонного таутомера.



По изменению величин ϵ_C/ϵ_A не удалось охарактеризовать влияние заместителей, находящихся в положении 3', так как диапазон наблюдаемых изменений мал (соединения № 13, 14 в табл. 2). Несмотря на то, что для соединений с заместителями в положении 4' этот диапазон достаточно велик, сделанные разными авторами^{118, 119, 131, 143} выводы о характере влияния 4'-заместителей часто противоречивы. Причина этого, по-видимому, в неправильности для этих соединений исходного постулата о постоянстве отношения $\epsilon_{\text{XLII}}/\epsilon_{\text{XLII}}$. Наиболее надежен вывод о сдвиге равновесия **XLI** ↔ **XLII** в сторону аммониевого таутомера при действии электронодонорных заместителей, и в сторону хинонгидразонного таутомера при действии заместителей электронноакцепторного характера (соединения № 15, 16 в табл. 2).

В ряде работ Джраффе с сотр.^{126, 133, 149–152} предложены два способа определения K_t для равновесия **XLI** ↔ **XLII** при помощи модельных соединений. В качестве таковых были выбраны производные *p*-триметиламмонийазобензола (**XLIII**), являющиеся близкими аналогами аммониевых таутомеров (**XLII**). В первом из этих способов, использованном позднее Ривсом¹⁵³, м. к. э. катионов (**XLII**) и (**XLIII**) приравнивались

$$\epsilon_{(\text{XLII})} = \epsilon_{(\text{XLIII})} \quad (11)$$

и по оптической плотности раствора *p*-AAC при $\lambda_{\text{макс.}}$ катиона (**XLII**) рассчитывалась концентрация аммониевого таутомера (суммарная концентрация таутомеров принималась равной исходной концентрации основания). При этом предполагалось, что таутомер (**XLI**) не поглощает при $\lambda_{\text{макс.}}$ таутомера (**XLII**). Полученные таким образом данные¹³³ для ряда производных DMAAB в водной серной кислоте, содержащей 20 об. % спирта, представлены в табл. 3, столбец А.

Была сделана также попытка учесть возможное поглощение таутомера (**XLI**) при $\lambda_{\text{макс.}}$ таутомера (**XLII**). Величина этого поглощения принята равной 2000 моль⁻¹ л⁻¹ (по данным для 3,5-ди-трет-бутил-4-AAB, присоединяющего протон, по мнению авторов¹²⁶, только по азогруппе). Полученные данные приведены в столбце Б табл. 3.

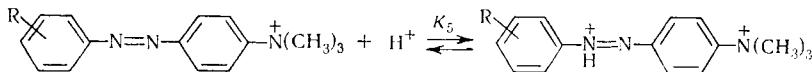
Второй способ, предложенный Джраффе с сотр., связан с использованием величины μK_{a_2} . Рассматривая процесс образования дикатионной соли *p*-AAC [без учета присутствия таутомера (**XXXIX**)], Джраффе показал, что

$$K_t = \frac{K_{a_2}}{K_4} - 1 \quad (12)$$

(см. обозначения на схеме стр. 191). Так как K_4 не известна, Джраффе принимает

$$K_4 = K_5 \quad (13)$$

где K_5 — экспериментально определяемая константа равновесия:



Константы, полученные этим способом, представлены в столбце В табл. 3. Они оказались в 3—4 раза больше констант, полученных по спектрофотометрическим данным. Сопоставляя полученные данные, авторы склонны отдать предпочтение константам, приведенным в столбце В.

Кроме заведомой неточности принятых Джраффе предположений [уравнения (11) и (13)], к недостаткам этих работ следует отнести пре-небрежение зависимостью положения таутомерного равновесия от концентрации кислоты в растворе. Между тем именно факт сдвига таутомерного равновесия при изменении концентрации кислоты в растворе позволил разработать способ определения K_t без использования модельных соединений^{154—156}.

Если в растворах, спектры поглощения которых изображены на рис. 2, суммарная концентрация таутомеров постоянна

$$C_{\text{XLI}} + C_{\text{XLII}} = C_0 \quad (14)$$

где C_0 — исходная концентрация основания, и для обоих таутомеров справедлив закон Бера, то оптические плотности этих растворов связаны линейной зависимостью⁶⁷. При выборе в качестве аналитических длин волн максимумов поглощения таутомеров (λ_{XLI} и λ_{XLII}) и в том случае, если таутомеры не поглощают при $\lambda_{\text{макс.}}$ друг друга, уравнение этой зависимости будет иметь вид:

$$\frac{D^{\lambda_{\text{XLI}}}}{\varepsilon_{\text{XLI}}^{\lambda_{\text{XLI}}}} + \frac{D^{\lambda_{\text{XLII}}}}{\varepsilon_{\text{XLII}}^{\lambda_{\text{XLII}}}} = C_0 d \quad (15)$$

где $D^{\lambda_{\text{XLI}}}$ и $D^{\lambda_{\text{XLII}}}$ — оптические плотности этих растворов при λ_{XLI} и λ_{XLII} ; $\varepsilon_{\text{XLI}}^{\lambda_{\text{XLI}}}$ и $\varepsilon_{\text{XLII}}^{\lambda_{\text{XLII}}}$ — м. к. э. таутомеров (XLI) и (XLII) при этих длинах волн, d — толщина кюветы. Справедливость предположения об отсутствии поглощения одного из таутомеров при $\lambda_{\text{макс.}}$ другого может быть проверена по методике, предложенной в⁶⁷.

Уравнение (15) позволяет найти (аналитически или графически) величины (16) и (17):

$$D_{\text{макс.}}^{\lambda_{\text{XLI}}} = \varepsilon_{\text{XLI}}^{\lambda_{\text{XLI}}} C_0 d \quad (16)$$

$$D_{\text{макс.}}^{\lambda_{\text{XLII}}} = \varepsilon_{\text{XLII}}^{\lambda_{\text{XLII}}} C_0 d \quad (17)$$

равные оптической плотности раствора при λ_{XLI} и λ_{XLII} в случае, если равновесие полностью сдвинуто в сторону таутомера (XLI) (т. е. при $C_{\text{XLI}} = C_0$) или (XLII) (т. е. при $C_{\text{XLII}} = C_0$). После определения величин (16) и (17) нахождение значений м. к. э. таутомеров и расчет K_t во всех исследованных растворах не представляет труда.

Этим методом было изучено таутомерное равновесие ряда 3'- и 4'-замещенных ААБ, ДМААБ и ДЭААБ^{95, 156, 157} (табл. 4).

Из рассмотрения данных табл. 4 видно, что заместители в положении 3' мало влияют на положение таутомерного равновесия. Поэтому, в соответствии с изложенным выше (стр. 186), зависимость $\lg K_t$ — σ для 3'-производных ДМААБ линейна¹⁵⁶. Малые изменения K_t при варьировании 3'-заместителей от нитро- до метоксигруппы говорят о нечувствительности равновесия **XLI**—**XLII** к индукционному эффекту заместителей.

ТАБЛИЦА 4

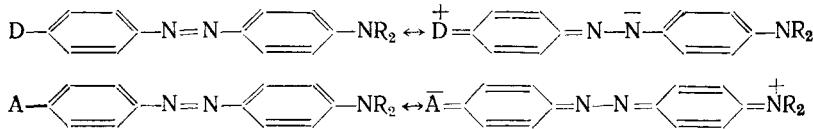
Значения K_t при $H_0 = -1,20$ и параметры уравнения (18)
для некоторых *p*-AAC по⁹⁵ (значения H_0 по¹⁵⁹)

Заместитель	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	K_t
Производные <i>p</i> -аминоазобензола				
H	-0,620	0,217	0,995	0,44
3'-NO ₂	-0,673	0,209	0,995	0,38
Производные <i>p</i> -диметиламиноазобензола				
H	0,241	0,104	0,994	2,3
4'-CH ₃	0,078	0,102	0,993	1,6
4'-OCH ₃	-0,066	0,091	0,974	1,1
4'-Br	0,127	0,114	0,998	1,8
4'-F	-0,305	0,090	0,976	0,65
4'-SO ₃ Na	0,457	0,080	0,983	3,7
3'-OCH ₃	0,195	0,100	0,997	2,1
3'-Cl	0,273	0,114	0,976	2,7
3'-F	0,193	0,102	0,998	2,1
3'-COOH	0,149	0,106	0,999	1,9
3'-SO ₃ Na	0,136	0,100	0,991	1,8
3'-NO ₂	0,159	0,075	0,995	1,8
Производные диэтиламиноазобензола				
H	-0,532	0,104	0,995	0,39
4'-CH ₃	-0,715	0,128	0,997	0,27
4'-OCH ₃	—	—	—	0,04
4'-F	-0,982	0,125	0,998	0,15
4'-Br	-0,724	0,100	0,995	0,25
4'-SO ₂ NH ₂	-0,129	0,090	0,996	0,95
4'-CN	-0,006	0,099	0,992	1,30
4'-NO ₂	+0,019	0,076	0,999	1,29
4'-COCH ₃	-0,287	0,089	0,997	0,66
3'-OCH ₃	-0,670	0,116	0,994	0,29
3'-Cl	-0,673	0,123	0,999	0,30
3'-NO ₂	-0,703	0,097	0,996	0,26

Этот вывод подтверждается существующей для 4'-производных ДМААБ и ДЭААБ корреляцией $\lg K_t$ с разностью $\sigma^+ - \sigma_1$ или $\sigma^- - \sigma_1$ для +С и —С-заместителей соответственно^{95, 156} (рис. 3). Главенствующая роль эффекта сопряжения во влиянии заместителей на положение таутомерного равновесия сопряженных кислот *p*-AAC согласуется с найденной Изаксон и Джрафе¹³³ корреляцией $\lg K_t$ с σ^+ или σ^- -константами ($r=0,968$), для определенных ими приближенных значений K_t 4'-замещенных ДМААБ (табл. 3, столбец В).

Использование в корреляции одновременно значений σ^+ для электронодонорных и σ^- для электроноакцепторных заместителей объясняется наличием в молекулах *p*-AAC двух реакционных центров противоположного характера: +С (аминогруппа) и —С (азогруппа). При этом

электронодонорные (D) заместители могут вступать в сопряжение с азо-, а электроноакцепторные (A) с аминогруппой.



Это предположение объясняет ряд особенностей поведения *p*-AAC, содержащих в положении 4' сильные —С-заместители^{125, 133, 146}. Для подобных соединений отмечена также повышенная склонность к ассоциации в растворах^{132, 146} и в газовой фазе¹⁵⁸.

Изложенные выше закономерности влияния заместителей на тautomerное равновесие **XLI**↔**XLII** согласуются с результатами расчетов по методу МОХ. Пюльман и Бодо^{161, 192} показали, что доля таутомера в смеси изменяется симметрично с изменением электронной плотности на соответствующем реакционном центре. В другой работе¹²⁹ сделана попытка раздельно оценить влияние на таутомерное равновесие индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Найдено, что π-электронные плотности на реакционных центрах, а также разности энергий делокализации таутомеров мало чувствительны к индукционному влиянию заместителей, а также к наличию заместителей в положении 3'¹²⁹.

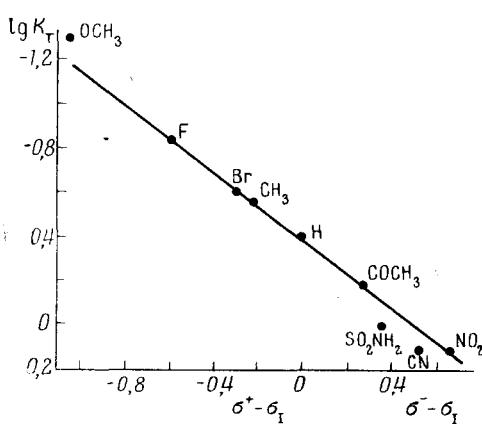


Рис. 3. Зависимость $\lg K_t$ 4'-производных ДЭАБ от значений $\sigma^+ - \sigma_i$ для электронодонорных и $\sigma^- - \sigma_i$ для электроноакцепторных заместителей¹⁶⁰

также с помощью спектров ПМР¹⁶³. В качестве модельного соединения при этом применяли 3'-нитро-3-метил-ДМАБ, присоединяющий протон, как предполагалось, исключительно по аминогруппе. Расчет проводили по химическим сдвигам 2,6- и 3,5-протонов, а также по положению сигнала N-метильной группы. Полученные результаты находятся в качественном согласии с приведенными выше данными спектрофотометрических исследований. Невысокая точность полученных с помощью ПМР-спектров констант (10—20%) и недостаточная растворимость веществ не позволили расширить этот метод на большой круг соединений.

Метод определения констант таутомерного равновесия по спектрам поглощения растворов *p*-AAC в кислоте различной концентрации^{154—156} позволил также количественно исследовать зависимость равновесия **XLI**↔**XLII** от концентрации кислоты в растворе. Показано^{95, 156, 157}, что $\lg K_t$ линейно связан со значением функции кислотности раствора:

$$\lg K_t = a + b \cdot H_0 \quad (18)$$

Параметры уравнения (18) для некоторых *p*-AAC приведены в табл. 4.

Зависимость положения таутомерного равновесия от концентрации кислоты в растворе объясняется тем, что таутомеры (**XLI**) и (**XLII**) принадлежат к различным химическим типам. Поэтому с изменением

свойств среды их коэффициенты активности (f_{XLII} и f_{XLIII}) изменяются по-разному, что в свою очередь приводит к изменению определяемой концентрационной константы таутомерного равновесия

$$K_t = K_t^* \frac{f_{XLII}}{f_{XLIII}} = \frac{K_2^*}{K_1^*} \frac{f_{XLII}}{f_{XLIII}} \quad (19)$$

здесь K_t^* — термодинамическая константа таутомерного равновесия.

Так как K_t связана с термодинамическими константами равновесий $XL + H^+ \rightleftharpoons XLII$ и $XL + H^+ \rightleftharpoons XLIII$ (K_1^* и K_2^*), то, выражая K_1^* и K_2^* через концентрации и коэффициенты активности участвующих в равновесии форм, и подставляя эти выражения в (19), получим после логарифмирования и преобразования:

$$\lg K_t^* = \lg \frac{[XLII]}{[XLIII]} + \lg \frac{[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot f_{XL}}{f_{XLII}} - \lg \frac{[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot f_{XL}}{f_{XLIII}} \quad (20)$$

Так как

$$f_{H^+} \cdot [H^+] = a_{H^+} \quad (21)$$

то по определению функции кислотности¹⁶⁴ можно написать

$$-\lg \left(a_{H^+} \cdot \frac{f_{XL}}{f_{XLII}} \right) = H'_0 \quad (22)$$

$$-\lg \left(a_{H^+} \cdot \frac{f_{XL}}{f_{XLIII}} \right) = H_0 \quad (23)$$

где H_0 и H'_0 — значения функций кислотности, основанных соответственно на индикаторах — азосоединения и на индикаторах — производных анилина. Подставляя (22) и (23) в (20) и преобразовывая, получим:

$$\lg K_t = \lg K_t^* + (H_0 - H'_0) \quad (24)$$

Большинство функций кислотности в используемом интервале концентраций кислоты (3—20 N) линейно связано с нормальностью кислоты в растворе. Поэтому уравнение (18) непосредственно вытекает из уравнения (24) и, кроме того, существует линейная зависимость $\lg K_t$ от нормальности кислоты в растворе¹⁶⁵.

Установленная на примере *p*-ААС зависимость положения таутомерного равновесия от концентрации кислоты в растворе, а также линейная связь $\lg K_t$ с нормальностью и функцией кислотности раствора, должны носить общий характер для любых прототропных (или иных) равновесий, затрагивающих реакционные центры разного химического типа. При этом наклон зависимости (18) будет зависеть от разности ($H_0 - H'_0$) в уравнении (24). Этот вывод естественно не относится к равновесию $XXV \rightleftharpoons XXVI$, так как реакционные центры в **XXV** и **XXVI** однотипны.

Так как основности первичных и третичных ароматических аминов описываются разными функциями кислотности¹⁶⁶, ААБ и его производные, с одной стороны, и производные ДМААБ и ДЭААБ, с другой стороны, характеризуются разными значениями коэффициентов b в уравнении (18) (табл. 4). Для последних среднее значение коэффициента b равно 0,103⁹⁵, то есть при увеличении функции кислотности раствора на единицу шкалы H_0 значение K_t производных ДМААБ и ДЭААБ возрастает в среднем в 1,3 раза. По-видимому именно этим объясняется разница в значениях K_t (табл. 3), полученных Джонсе спектрофото-

метрическим методом и с использованием величин pK_{a_2} , определяемых при более высоких концентрациях кислоты.

Близость коэффициентов b в уравнении (18) для производных ДМААБ и ДЭААБ проявляется также в том, что для них осуществляется выведенная Кабачником¹⁶⁷ зависимость

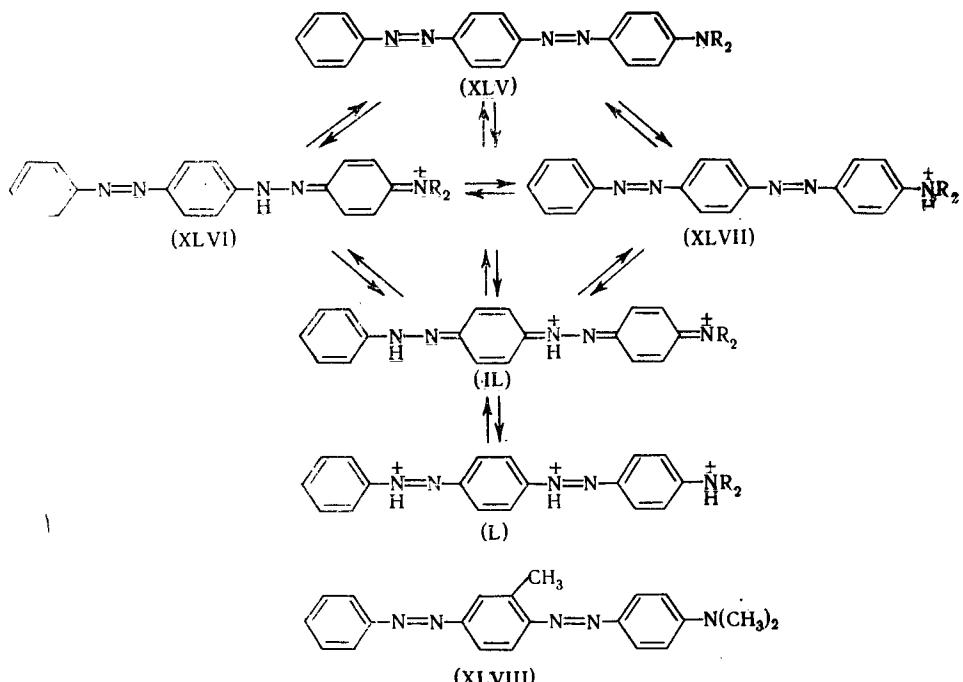
$$pK_{T_1} = pK_{T_2} + \text{const} \quad (25)$$

связывающая положение таутомерного равновесия в разных растворителях^{156, 157}. В данном случае K_{T_1} и K_{T_2} относятся к растворам с разной концентрацией кислоты.

Добавки различных солей, а также ионная сила растворов влияют на положение таутомерного равновесия сопряженных кислот *p*-AAC^{146, 168}. Это влияние объяснялось изменением силы водородных связей *p*-AAC с молекулами воды¹⁶⁸, а также явлениями ассоциации¹⁴⁶. Однако более вероятной причиной этого влияния представляется изменение кислотности среды при добавках солей¹⁶⁹.

В возбужденном состоянии электронная плотность азогруппы в *p*-AAC повышена¹⁷⁰, вследствие чего таутомерное равновесие должно быть полностью сдвинуто в сторону хинонгидразонного таутомера ($K_T \sim 10^{26}$)¹⁷¹.

Особым случаем в ряду *p*-AAC являются аминопроизводные дисазобензола (XLV), обладающие пятью потенциальными центрами основности. Как показывают спектрофотометрические исследования^{172, 173}, при присоединении к XLV первого протона образуется смесь таутомерных катионов (XLVI) ($\lambda_{\text{макс.}} 540 \text{ нм}$) и (XLVII) ($\lambda_{\text{макс.}} 355 \text{ нм}$). Присоединение протона к β -азоту азогруппы доказывается резким сдвигом таутомерного равновесия в сторону аммониевого таутомера при переходе к 2'-метил-4-диметиламинодисазобензолу (XLVIII), в котором β -азот экранирован метильной группой.



Присоединение второго протона ($11\text{--}22\text{ N H}_2\text{SO}_4$) сопровождается значительным углублением цвета раствора (λ_{\max} , 630 нм), что связано с образованием двухзарядного катиона (IL). Присутствие других таутомерных форм в этих растворах не обнаруживается. Наконец, в концентрированной серной кислоте происходит образование трехзарядного катиона (L) (λ_{\max} , 500 нм). Для равновесия $\text{XLVI} \rightleftharpoons \text{XLVII}$ характерны все закономерности, описанные выше для производных *p*-ААБ¹⁷³.

Следует упомянуть, что ААС образуют комплексы с кислотами Льюиса^{106, 174–177}, причем спектры поглощения таких комплексов вполне аналогичны спектрам поглощения кислых растворов *p*-ААС. Этот факт позволил Гутману и Штейнингеру сделать вывод, что и при взаимодействии с кислотами Льюиса также образуется смесь двух таутомерных форм¹⁰⁶.

Протропные таутомерные превращения, затрагивающие азогруппу, описаны для *p*-ААС нафталинового ряда¹³¹, различных N-замещенных ААБ^{111, 142, 178}, а также для аминоизоизводных фенилазоазулена¹⁷⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, Л., 1956.
2. A. Hantzsch, A. Bura wo u, Ber., **63**, 1760 (1930).
3. R. Kuhn, F. Bär, Ann., **516**, 143 (1935).
4. E. J. Haselbach, Diss., Techn. Hochschule, Zürich, 1967.
5. Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, Госхимиздат, Л., 1960.
6. G. E. Lewis, Tetrahedron, **10**, 129 (1960).
7. T. Zincke, H. Bindewald, Ber., **17**, 3026 (1884).
8. J. T. Newitt, H. A. Phillips, J. Chem. Soc., **79**, 160 (1901).
9. H. E. Fierz-David, L. Blangey, H. Streif, Helv. chim. acta, **29**, 1718 (1946).
10. J. N. Ospensen, Acta chem. Scand., **4**, 1351 (1950).
11. J. N. Ospensen, Там же, **5**, 491 (1951).
12. J. B. Müller, L. Blangey, H. E. Fierz-David, Helv. chim. Acta, **35**, 2579 (1952).
13. A. Bura wo u, A. G. Salem, A. R. Thompson, J. Chem. Soc., **1952**, 4793.
14. A. Bura wo u, A. R. Thompson, Там же, **1953**, 1443.
15. D. Hadz i, Там же, **1956**, 2143.
16. G. M. Badger, R. C. Butter y, Там же, **1956**, 614.
17. E. Sawicki, J. Org. Chem., **22**, 743 (1957).
18. E. Fischer, Y. F. Frei, J. Chem. Soc., **1959**, 3159.
19. G. Gabor, Y. Frei, D. Gagio u, M. Kaganowitch, E. Fischer, Israel. J. Chem., **5**, 193 (1967).
20. L. Skulski, T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. Chim., **8**, 569 (1960).
21. Y. Yagi, Bull. Chem. Soc. Japan., **37**, 1875 (1964).
22. W. R. Brode, L. E. Herdle, J. Org. Chem., **6**, 713 (1941).
23. J. Schreiber, J. Socha, K. Rotschein, Coll. Czech. Chem. Comm., **35**, 857 (1970).
24. G. Oddo, E. Puxedd u, Gazz., **36**, II, 1 (1906).
25. S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Hilbert, U. Liddel, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1991 (1936).
26. K. J. Morgan, J. Chem. Soc., **1961**, 2151.
27. K. Ueno, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3066 (1957).
28. Г. Д. Багратишили, Тр. ин-та химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР, **14**, 89 (1958).
29. Л. А. Грибов, Ю. М. Дедков, А. В. Котов, Теорет. и эксперим. химия, **4**, 316 (1968).
30. Б. И. Степанов, Б. А. Королев, С. Л. Полякова, ЖХХ, **37**, 2138 (1967).
31. J. Socha, J. Horska, M. Večega, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 2982 (1969).
32. Д. Н. Шигорин, И. Я. Павленышвили, В. И. Кокачашвили, ЖФХ, **40**, 3006 (1966).
33. Д. Н. Шигорин, в сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964, стр. 198.
34. M. Dolinsky, J. H. Jones, J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **37**, 197 (1954).
35. L. Sculsei, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. Chim., **14**, 37 (1966).
36. Г. Д. Багратишили, Сообщ. АН Груз. ССР, **17**, 615 (1956).
37. Б. И. Степанов, Б. А. Королев, ЖХХ, **38**, 1365 (1968).

38. Б. И. Степанов, Б. А. Королев, ЖОрХ, **5**, 1673 (1969).
39. А. Н. Berrie, P. Hampson, S. W. Longworth, A. Mathias, J. Chem. Soc., (B), **1968**, 1308.
40. B. L. Kaul, P. M. Nair, A. V. R. Rao, Tetrahedron Letters, **1966**, 3897.
41. L. W. Reews, Canad. J. Chem., **38**, 748 (1960).
42. И. Ф. Владимиров, И. Я. Постовский, ЖФХ, **31**, 432 (1957).
43. И. Я. Постовский, И. Ф. Владимиров, ДАН, **83**, 855 (1952).
44. C. H. Giles, J. A. Grant, J. Soc. Dyers Colour., **84**, 432 (1968).
45. H. Rau, Naturforsch., **B24**, 494 (1969).
46. H. Rau, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 810 (1969).
47. V. Bekarek, K. Rothschein, P. Vetešník, M. Večera, Tetrahedron Letters, **1968**, 3711.
48. V. Bekarek, J. Dobas, J. Socha, P. Vetešník, M. Večera, Coll. Czech. Chem. Comm., **35**, 1406 (1970).
49. H. Rau, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **72**, 637 (1968).
50. E. Fischer, Fortschr. Chem. Forsch., **7**, 605 (1967).
51. J. Schreiber, M. Večera, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 2145 (1969).
52. H. E. Fierz-David, L. Blangely, E. Merigan, Helv. chim. Acta, **34**, 846 (1951).
53. D. Samuel, E. Fischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 155 (1965).
54. G. Gabor, E. Fischer, J. Phys. Chem., **66**, 2478 (1962).
55. В. Пере��алин, З. С. Сегалина, ЖОХ, **24**, 683 (1954).
56. S. Millefiori, F. Guerrera, Ric. Sci., **39**, 612 (1969).
57. A. Burawoy, J. Chamberlain, J. Chem. Soc., **1952**, 3734.
58. L. Skulski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., **14**, 29 (1966).
59. W. R. Brode, L. Verne, E. Cheyne, J. Org. Chem., **6**, 341 (1941).
60. A. G. Catchpole, W. B. Foster, R. S. Holden, Spectrochim. acta, **18**, 1353 (1962).
61. G. Wettermark, M. E. Langmuir, D. G. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 476 (1965).
62. G. Gabor, J. F. Frei, E. Fischer, J. Phys. Chem., **72**, 3266 (1968).
63. W. Borsche, W. Müller, C. A. Bodenstein, Ann., **472**, 201 (1929).
64. W. Lauer, S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **57**, 520 (1935).
65. Л. С. Гейдыш, Г. А. Никофоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1045.
66. В. В. Ершов, Г. А. Никофоров, Усп. химии, **35**, 1953 (1966).
67. И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский, Оптика и спектр., **15**, 705 (1964).
68. H. H. Jaffe, Si-Yung Yeh, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3279 (1959).
69. Ч. С. Франковский, Н. В. Меламед, ЖОрХ, **5**, 108 (1969).
70. W. Strachan, A. Dolenc, A. Binsel, Canad. J. Chem., **47**, 3631 (1969).
71. L. Skulski, T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. Chim., **8**, 561 (1960).
72. F. Kaufler, W. Suchanek, Ber., **40**, 518 (1907).
73. S. S. Joshi, D. S. Deorha, P. C. Joshi, J. Indian Chem. Soc., **38**, 395 (1961).
74. C. H. Giles, E. L. Neustädter, J. Chem. Soc., **1952**, 1864.
75. Ю. М. Дедков, А. В. Котов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1161.
76. P. Ramart-Lucas, T. Guilmart, M. Martynoff, Bull. soc. chim. France, **1947**, 415.
77. L. Skulski, T. Urbanski, Roczniki Chem., **36**, 801 (1962).
78. M. Martynoff, C. r., **236**, 87 (1953).
79. М. А. Чекалин, Н. А. Жукова, Ж. прикл. спектроск., **10**, 1008 (1969).
80. W. R. Brode, D. R. Eberhart, J. Org. Chem., **5**, 157 (1940).
81. Г. Д. Багратишвили, ДАН, **96**, 753 (1954).
82. М. А. Чекалин, Н. А. Жукова, ЖОрХ, **3**, 908 (1967).
83. D. A. Jbbitson, P. S. James, R. A. Knaust, J. Chem. Soc., **1961**, 5163.
84. A. G. Catshpole, R. A. Knaust, Там же, **1960**, 4241.
85. С. Ф. Филиппычев, ДАН, **73**, 731 (1950).
86. Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, Н. П. Зосимова, Ю. И. Померанцев, ЖФХ, **33**, 2096 (1959).
87. A. Hantzsch, F. Hilscher, Ber., **41**, 1171 (1908).
88. F. Kehrmann, Ber., **48**, 1933 (1915).
89. F. Kehrmann, S. Nemppel, Ber., **50**, 856 (1917).
90. C. Gustafson, Suomen Kem., **18B**, 11 (1945).
91. H. H. Jaffe, R. W. Gardner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 319 (1958).
92. М. И. Кабачник, Т. А. Мастюкова, А. Э. Шипов, Т. А. Мелентьева, ДАН, **124**, 1061 (1959).
93. М. И. Кабачник, ЖВХ им. Д. И. Менделеева, **7**, 263 (1962).
94. H. H. Jaffe, H. L. Jones, в сб. Advances in Heterocyclic Chem., 1965, Т. 4, стр. 209.
95. И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, Реакц. спос. орг. соед., **5**, 690 (1968).
96. F. Gerson, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, **42**, 1877 (1959).

97. A. Saupé, *Naturforsch.*, **18A**, 336 (1963).
98. H. H. Jaffe, Si-Yung Yeh, R. W. Gardner, *J. Mol. Spectr.*, **2**, 120 (1958).
99. G. E. Lewis, *J. Org. Chem.*, **25**, 2193 (1960).
100. F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen, B. M. Webster, *Helv. chim. acta*, **43**, 1889 (1960).
101. E. Haselbach, E. Heilbronner, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4531.
102. J. Weinstein, E. McIninch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6064 (1960).
103. H. H. Jaffe, *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953).
104. G. L. Eian, C. A. Kingsbury, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 739 (1970).
105. M. A. Hoeinagel, A. Van-Veen, B. M. Webster, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **88**, 562 (1969).
106. V. Gutmann, A. Steininger, *Monatsch. Chem.*, **96**, 1173 (1965).
107. J. H. Collins, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4708 (1962).
108. G. S. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 409.
109. G. Cilento, *J. Org. Chem.*, **24**, 2015 (1959).
110. F. Gerson, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, **45**, 51 (1962).
111. Л. М. Ягупольский, Л. З. Гандельман, *ЖОХ*, **35**, 1252 (1965).
112. W. Michler, *Ber.*, **11**, 1944 (1878).
113. J. Thile, *Там же*, **36**, 3965 (1903).
114. Г. Д. Багратишивили, Кандид. диссерт., Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карапова, М., 1954.
115. K. Auwers, *Ber.*, **33**, 1314 (1900).
116. G. M. Badger, R. G. Butterly, G. E. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1888.
117. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **22**, 1084 (1957).
118. G. Cilento, E. C. Miller, J. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1718 (1956).
119. A. J. Ryan, *Tetrahedron*, **20**, 1547 (1964).
120. I. M. Klotz, H. A. Friess, J. Y. Chen Ho, M. Melody, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5136 (1954).
121. W. S. McGuire, T. F. Izzo, S. Zuffanti, *J. Org. Chem.*, **21**, 632 (1956).
122. H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **21**, 415 (1953).
123. L. Pentimalli, *Tetrahedron*, **5**, 27 (1959).
124. C. R. Burry, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2115 (1935).
125. M. T. Rogers, T. W. Campbell, R. W. Matman, *Там же*, **73**, 5122 (1951).
126. Si-Yung Yeh, H. H. Jaffe, *Там же*, **81**, 3283 (1959).
127. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **22**, 365 (1957).
128. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского ун-та, Ростов, 1966, стр. 117.
129. И. Я. Берштейн, В. И. Минкин, *ЖОрХ*, **5**, 2207 (1969).
130. И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, *Там же*, **3**, 2032 (1967).
131. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **22**, 621 (1957).
132. A. Zenhäusern, H. Zollinger, *Helv. chim. acta*, **45**, 1882 (1962).
133. M. Jaks, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2209 (1964).
134. T. Jasinski, T. Skarzynska-Klentak, *Roczn. Chem.*, **44**, 657 (1970).
135. T. Jasinski, T. Skarzynska-Klentak, *Там же*, **44**, 1081 (1970).
136. Ю. Л. Халдна, В. А. Пальм, *ДАН*, **135**, 667 (1960).
137. Ю. Л. Халдна, *Реакц. спос. орг. соед.*, **5**, 525 (1968).
138. Y. Tanizaki, T. Kobayashi, T. Hoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 558 (1966).
139. R. Titeica, G. Palade, G. Banateanu, A. Strugariu, *Bull. Inst. petrol. gase si geol.*, **9**, 189 (1963).
140. D. Vorländer, *Ber.*, **37**, 1648 (1904).
141. Е. Е. Миллиареси, В. А. Измайловский, *ЖОХ*, **32**, 3451 (1962).
142. W. C. J. Ross, G. P. Warwick, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1719.
143. F. Gerson, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, **45**, 42 (1962).
144. И. Н. Жмурова, *ЖОХ*, **27**, 2704 (1957).
145. L. Höglund, H. Müller, *Chem. Ber.*, **89**, 2756 (1956).
146. A. Zenhäusern, H. Zollinger, *Helv. chim. acta*, **45**, 1890 (1962).
147. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **21**, 605 (1956).
148. А. И. Киприянов, И. Н. Жмурова, *ЖОХ*, **23**, 626 (1953).
149. H. H. Jaffe, Si-Yung Yeh, *J. Org. Chem.*, **22**, 1281 (1957).
150. H. H. Jaffe, A. L. Miller, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1489.
151. M. Jaks, *Diss. Abstr.*, **24**, 4998 (1964).
152. H. H. Jaffe, A. L. Miller, *Реакц. спос. орг. соед.*, **2**, вып. 4(6), 177 (1965).
153. R. L. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2240 (1966).
154. Ю. Л. Каминский, И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, *ДАН*, **145**, 330 (1962).
155. Ю. Л. Каминский, И. Я. Берштейн, Тр. конф. по проблемам применения корреляц. ур-ний в орг. химии, Тарту, 1962, том I, стр. 333.
156. И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, *ЖОрХ*, **4**, 1260 (1968).
157. И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, *ДАН*, **180**, 98 (1968).

158. H. S. Green, F. Jones, M. Syz, H. Zollinger, *Helv. chim. acta*, **48**, 386 (1965).
 159. Si-Yung Yeh, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3274 (1954).
 160. И. Я. Берштейн, Канд. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1968.
 161. В. Pullman, J. Baude, *C. r.*, **238**, 2529 (1954).
 162. A. Pullman, B. Pullman, Там же, **243**, 1322 (1956).
 163. J. Grénacher, H. Suhr, A. Zenhäusern, *Helv. chim. acta*, **44**, 313 (1961).
 164. M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Revs.*, **57**, 1 (1957).
 165. Ю. Л. Каминский, И. Я. Берштейн, см. ¹⁵⁵, стр. 338.
 166. E. M. Aggett, G. W. Mach, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1177 (1966).
 167. М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 407 (1952).
 168. В. В. Пальчевский, Л. А. Полянская, Э. М. Семенова, Е. Е. Юдович, *Оптика и спектроск.*, **26**, 1031 (1969).
 169. A. Ferse, E. Ferse, *Ztschr. Chem.*, **6**, 241 (1966).
 170. D. L. Beveridge, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1948 (1966).
 171. R. H. Ellerhorst, H. H. Jaffe, A. L. Miller, Там же, **88**, 5342 (1966).
 172. E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, **23**, 532 (1958).
 173. И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, *ЖОрХ* (в печати).
 174. G. E. Lewis, *J. Franklin Inst.*, **226**, 293 (1938).
 175. F. Feigl, G. R. Heisig, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5631 (1951).
 176. R. J. Shuba, S. T. Zenchelsky, Там же, **82**, 4136 (1960).
 177. Н. Б. Куплетская, Н. Н. Делягин, В. А. Птицына, А. В. Упадышева, Л. А. Казицина, О. А. Реботов, *ЖОрХ*, **3**, 1537 (1967).
 178. J. A. Richetts, C. S. Cho, *J. Org. Chem.*, **26**, 2125 (1961).
 179. F. Gerson, *Helv. chim. acta*, **46**, 1109 (1963).

Ленинградский научно-исследовательский
институт антибиотиков