

УДК 547.556.7.07.

**ДИАЗОТИРОВАНИЕ В СИЛЬНОКИСЛЫХ СРЕДАХ
СЛАБООСНОВНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
АМИНОВ**

Годовикова Т. И., Ракитин О. А., Хмельницкий Л. И.

Обзор посвящен диазотированию слабоосновных аминов ароматической природы. Рассмотрены способы получения нетрадиционными методами солей диазония на основе этих аминов. Обобщены данные по механизму диазотирования в сильнокислых средах. Приведены реакции солей диазония, открывающие пути синтеза новых соединений.

Библиография — 75 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	777
II. Механизм диазотирования в сильнокислых средах	777
III. Способы получения солей диазония	778
IV. Реакции солей диазония	781

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция диазотирования давно известна в органической химии. Особенно хорошо изучено диазотирование в слабокислых водных растворах. Таким путем из сильно- и среднеосновных аминов получают соли диазония, которые используются для синтеза самых разнообразных классов соединений. Так, на основе реакции без выделения азота синтезированы всевозможные азопродукты, в том числе азокрасители. Реакции с выделением азота приводят к функциональным производным ароматических соединений. Школой академика А. Н. Несмиянова разработана реакция замены диазогруппы на металлы.

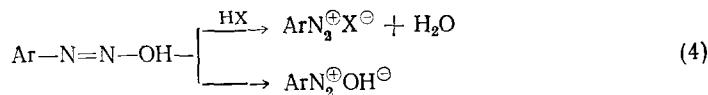
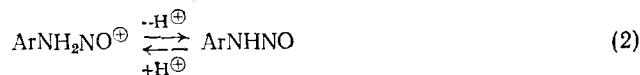
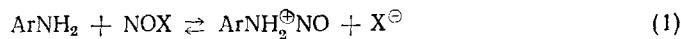
Значительно меньше исследовано диазотирование слабоосновных аминов, под которыми в данном обзоре подразумеваются ароматические амины, содержащие в ядре электроотрицательные группы. Диазотирование таких соединений, как правило, проводят в сильнокислых средах. На это существует ряд причин. Наиболее инертные амины такие, как 2,4,6-тринитроанилин [1] или 2,4-динитро-6-броманилин [2], в других условиях не диазотируются. Многие соли диазония, содержащие сильные электроотрицательные заместители, например, сульфаты 2,4,6-три-нитрофенилдиазония [3] или 3-карбоксициазолил-4-диазония [4] устойчивы только в концентрированных кислотах и при разбавлении водой разлагаются, часто с заменой диазогруппы на гидроксил [4]. Высокая концентрация кислоты мешает, из-за протонирования аминогруппы, образованию в процессе реакции 1,3-дизамещенных триазенов из соли диазония и исходного амина [5—8].

Круг реакций солей диазония, полученных на основе слабоосновных аминов, ограничен. Причиной этого, на наш взгляд, является недостаточное внимание, уделяемое диазотированию таких аминов.

Необходимость анализа литературных данных и их систематизация вызваны возможностью использования в реакции диазотирования слабоосновных аминов, что может привести к получению ряда практических важных веществ, трудно доступных другими методами.

II. МЕХАНИЗМ ДИАЗОТИРОВАНИЯ В СИЛЬНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

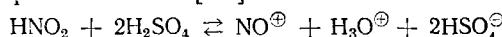
Современное понимание реакции диазотирования ароматических и гетероциклических аминов базируется на рассмотрении четырех стадий процесса [9, 10]:



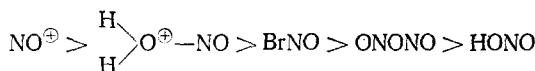
При диазотировании в разбавленных кислотах стадией, определяющей скорость реакции, является первая — действие нитрозирующего агента NOX с образованием иона нитрозаммония, который, являясь сильной кислотой [11], легко депротонируется до нитрозамина. Вероятно, что обе стадии могут протекать одновременно.

В третьей стадии происходит таутомерная перегруппировка нитрозамина в диазогидрат¹, который моментально образует катион диазония (стадия (4)).

Реакция в сильнокислой среде отличается высокой активностью диазотирующего агента и большой скоростью нитрозирования. В качестве нитрозирующего агента чаще всего используется нитрозоний сульфат (нитрозилсерная кислота), который состоит из ионов [12]. Генерирование активных катионов нитрозония доказывается характером УФ-спектров растворов в серной кислоте [13]:



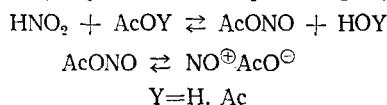
По силе действия катион нитрозония превосходит все известные нитрозирующие агенты [9]:



Кинетические исследования показывают, что в сильнокислой среде стадия N-нитрозирования не определяет скорость реакции. Авторы работы [14] полагают, что ариламин быстро нитрозируется до небольшой равновесной концентрации иона нитрозаммония, который превращается в ион диазония с медленным переносом и отщеплением протонов. Эти две стадии определяют скорость реакции диазотирования в сильнокислой среде.

При возрастании кислотности среды уменьшаются равновесная концентрация иона нитрозаммония и скорость потери протона.

Следует заметить, что образование солей нитрозония возможно и со слабыми кислотами, например, при взаимодействии азотистой кислоты с уксусной кислотой или уксусным ангидрилом [15]:



Отмечается неожиданно высокая активность ацетата нитрозония в реакции диазотирования [15].

III. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Обычно реакцию диазотирования слабоосновных ароматических и гетероциклических аминов проводят в концентрированной серной кислоте, смеси серной и фосфорной, серной и уксусной кислот, а также в концентрированной азотной кислоте.

¹ До настоящего времени не выделен [9].

1. Диазотирование в концентрированной серной кислоте

Диазотирование в концентрированной серной кислоте пригодно только для слабоосновных аминов. Ароматические амины с высокой основностью или выпадают из серной кислоты в виде солей, как анилин [16], или нитрозируются в *n*-положение ядра, как α -нафтиламин, *m*-толуидин и *m*-анизидин [1].

Как правило, диазотирование проводят следующим образом. В раствор нитрозилсерной кислоты в серной кислоте, приготовленный по методике Давида и Блангли [17], помещают при перемешивании и охлаждении амин, затем реакционную смесь выдерживают требуемое время. Соль диазония либо высаживают эфиром, либо подвергают дальнейшим превращениям в концентрированной серной кислоте.

ТАБЛИЦА 1
Диазотирование аминов в серной кислоте

Амины	τ *, ч	Ссылки
2-Карбокси-3-аминопиразол	0,25	[4]
2,3,4,5-Тетрахлоранилин	1	[18]
2,3,5,6-Тетрахлоранилин	1	[18]
2,4,5-Трихлоранилин	1	[18]
2,3,4-Трихлоранилин	1	[18]
2-Нитро-4-фторанилин	1	[19]
2,4-Динитроанилин	3	[17]
2,4-Динитро-5-хлоранилин	4	[20, 21]
2,3,4,5-Тетрахлорантралиловая кислота	16	[22]
2-Иод-4-аминохинолин	—	[23]
<i>n</i> -Фенилендиамин	—	[24] **
3,5-Динитро-2-метиланилин	—	[25]

* Время полного диазотирования.

** Образуется *bis*-диазониевая соль.

Время, необходимое для полного диазотирования, зависит от строения амина. В табл. 1 сведены данные по диазотированию слабоосновных аминов в концентрированной серной кислоте.

Скорость диазотирования можно увеличить разбавлением серной кислоты водой [1]. Однако этот прием ограничен растворимостью аминов [21], а также разложением некоторых солей диазония, например, сульфата 2,4,6-тринитрофенилдиазония [3].

Авторы работы [26] отмечают, что диазотирование нитроанилинов в концентрированной серной кислоте требует соблюдения предосторожностей: реакционные смеси в случае динитроанилинов являются очень взрывоопасными.

2. Диазотирование в смеси серной и уксусной кислот

Слабоосновные амины успешно и с высокой скоростью диазотируются в смеси серной и уксусной кислот. Существуют две методики проведения реакции, разработанные Ходжсоном и соавторами, в зависимости от растворимости амина в уксусной кислоте.

А. Если амин растворим в уксусной кислоте, то раствор прибавляют к сернокислому раствору нитрозилсерной кислоты; при этом стараются избегать образования осадка сульфата амина [27, 28]. Так диазотируют, например, *o*-фенилендиамин [27] и 4-нитронафтиламин-1 [29].

Б. Если амин плохо растворим в уксусной кислоте, рекомендуется сначала растворить его в сернокислом растворе нитрозилсерной кислоты и затем добавить примерно равное количество уксусной кислоты, как при диазотировании 1,6-динитронафтиламина-2 [30] или *n*-амиnobензальдегида [31].

ТАБЛИЦА 2
Диазотирование аминов в смеси серной и уксусной кислот

Амины	Методика	Ссылки
1-Нитро-3,5-диброманилин	А	[32]
2,4-Диаминохинолин	Б	[23]
2-Метокси-4-аминохинолин	Б	[23]
o-Нитроанилин	А	[33]
m-Нитроанилин	А	[33]
n-Нитроанилин	А	[33]
2,4-Динитроафтиламин	А, Б	[34, 35]
2,5-Дихлоранилин	А	[33]
3,5-Динитро-n-толуидин	А	[33]
2-Нитро-4-трифторметиланилин	А	[19]
2-Нитро-4-амиnobензальдегид	А	[19]
4,5-Динитроафтиламин	А	[36]
4,4'-Диамино-3,3'-динитробифенил	Б	[27]
2,3-Динитроанилин	А	[37]
2,4,6-Триброманилин	А	[38]
n-Аминобензальдегид	Б	[31]
2-Аминобензо-1,4-диоксан	Б	[39]
1-Нитро-4-тет-бутиланилин	А	[40]

Список слабоосновных аминов ароматического и гетероциклического рядов, продиазотированных по первой и второй методикам в смеси серной и уксусной кислот, приведен в табл. 2.

Метод диазотирования в уксусной кислоте довольно распространен; он позволяет успешно диазотировать не только слабоосновные, но и сильноосновные амины ароматического и гетероциклического рядов, если они не разлагаются в серной кислоте.

Сульфаты диазония могут быть выделены в твердом виде осаждением эфиром или другими подходящими растворителями [41—43].

К недостаткам этого метода следует отнести относительно высокую температуру замерзания уксусной кислоты, даже в растворе серной кислоты. Если необходимо проводить реакцию при низкой температуре, то используют смесь уксусной и пропионовой кислот, как например, при диазотировании этилового эфира 5-аминотиофен-2-карбоновой кислоты [44].

3. Диазотирование в смеси серной и фосфорной кислот

Способ диазотирования в смеси серной и фосфорной кислот разработан Шоутиссеном для слабоосновных аминов и диаминов ароматического ряда [16, 31; 35, 45]. Диазотирование в смеси серной и фосфорной кислот проходит гораздо быстрее, чем в серной кислоте. Реакция, как и в случае смеси серной и уксусной кислот, проводится двумя методами:

ТАБЛИЦА 3
Диазотирование аминов в смеси серной и фосфорной кислот

Амины	Ссылки
2,4-Динитроанилин	[16]
2,4,6-Тринитроанилин *	[16]
2,5-Дихлор-1,4-диаминобензол **	[16]
o-Фенилендиамин **	[8]
n-Аминобензальдегид	[31]
2-Амино-1,3-селеназол	[46]
2-Амино-4-фенил-1,3-селеназол	[46]
2,3-Динитроанилин	[47]
2,6-Динитроанилин	[47]
2,4-Дифтор-5-нитроанилин	[48]
2,6-Диод-4-нитроанилин	[49]

* 2, 4, 6-Тринитроанилин предварительно растворяют в нитробензоле.
** Образуются бис-диазониевые соли.

1) раствор амина в фосфорной кислоте прибавляется к раствору нитрозилсерной кислоты в серной кислоте; 2) к раствору амина и нитрозилсерной кислоты в серной кислоте добавляется фосфорная кислота.

В табл. 3 приведен список слабоосновных аминов ароматического и гетероциклического рядов, для которых проведено диазотирование этим методом.

К достоинству метода следует отнести возможность работы при низких температурах.

4. Диазотирование в концентрированной азотной кислоте

Авторы работ [50, 51] показали, что некоторые амины могут гладко диазотироваться в концентрированной азотной кислоте. Реакция протекает значительно быстрее, чем в концентрированной серной кислоте и даже в смесях серной и уксусной или фосфорной кислот. Часто диазотирование заканчивается через несколько минут. Это объясняется высокой растворяющей способностью концентрированной азотной кислоты.

Несмотря на эти преимущества, способ применяется редко, поскольку существует опасность, что часть амина будет пронитрована раньше, чем произойдет диазотирование [52, 53].

Реакция в азотной кислоте проводится различными диазотирующими агентами. Так, 2,6-нитро-4-толуидин диазотируют нитрозными газами [50]; 3,5-дигром-4-аминобензойную кислоту — нитритом калия [54]; 3,4,5-триоданилин — нитритом натрия [55]; 3,5-динитро-2-метиланилин [25], 13-аминобензантрон [56] — нитрозилсерной кислотой, образующейся при введении в азотную кислоту тиосульфата калия. Следует заметить, что продиазотированный амин нитруется очень медленно [56] из-за сильного отрицательного мезомерного эффекта диазогруппы [57].

5. Диазотирование в органических растворителях

Этот метод применяется для слабоосновных аминов довольно редко. Так, 2,4-динитро-6-броманилин [2] диазотируется в 1,1-диокси тетрагидротиофена смесью нитрозилсерной и муравьиной кислот, а 2,4,6-тринитроанилин [16] — в нитробензоле смесью нитрозилсерной и фосфорной кислот.

Авторы работы [58] сообщили, что 2,4,6-тринитроанилин можно гладко диазотировать нитрозилсерной кислотой в смеси пиридина и серной кислоты, и даже выделили продукт реакции азосочетания соли диазония с β -нафтоловом. Позднее, при проверке этой работы было установлено [59], что в этом случае диазотирование не имеет места, а так называемый «продукт реакции азосочетания» представляет собой эквимольный аддукт присоединения β -нафтолова и ликрамида.

Следует упомянуть также о попытке получения солей диазония из 2,4,6-трихлор- и 2,4,6-триброманилинов с помощью нитрозилсерной кислоты в этиловом спирте [18]: после разложения реакционной массы были выделены лишь соответствующие диарилтриазены, что свидетельствует о невысокой скорости диазотирования.

Вопрос о границах применения реакции неясен, и возможность диазотирования слабоосновных аминов в органических растворителях необходимо выяснить в каждом отдельном случае.

Таким образом, слабоосновные амины ароматического и гетероциклического рядов наиболее удобно диазотировать нитрозилсерной кислотой в смеси концентрированной серной и фосфорной ($d 1,7$) или уксусной кислот. Фосфорнокислые смеси позволяют проводить реакцию при низкой температуре. Другие диазотирующие смеси используются редко.

IV. РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Реакции ионов диазония исследуются очень давно. Известны различные превращения солей диазония, часто приводящие к соединениям, которые не могут быть получены другими методами.

Существует несколько классификаций реакций ионов диазония. Наиболее полная современная классификация дана Золлингером в 1973 г. [60].

В обзоре рассмотрены лишь те реакции, которые известны для солей диазония, полученных из слабоосновных аминов ароматического и гетероциклического рядов диазотированием в сильнокислых средах. Часто эти превращения делят на три типа:

1) реакции присоединения к β -атому диазогруппы (азосочетание с электронодонорными π -электронными системами, образование триазенов и азидопроизводных);

2) реакции с гетеролитическим разрывом связи атома углерода кольца с атомом азота диазогруппы (гидролиз);

3) реакции с гомолитическим разрывом той же связи (замещение на галоген, нитро- и циангруппы, а также восстановление солей диазония).

1. Азосочетание с π -электронными системами

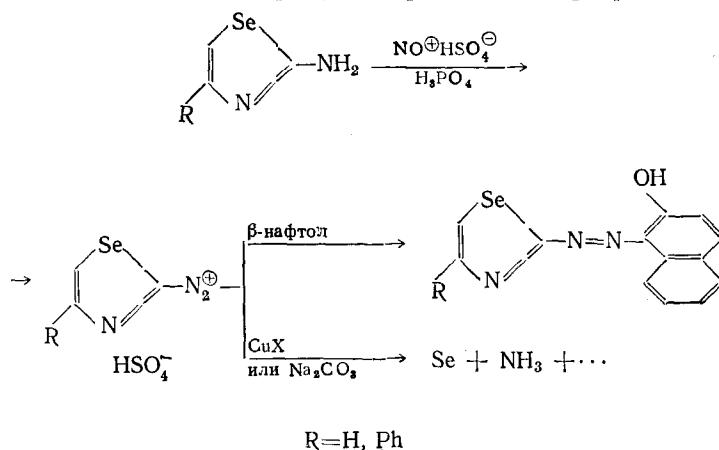
Одной из самых характерных реакций солей диазония является реакция азосочетания.

Обычно реакцию азосочетания проводят в средах близких к нейтральной, поскольку в кислой среде амины и фенолы, используемые в качестве азокомпоненты, протонируются и в значительной мере теряют свою активность.

Реакция ускоряется, если в катионе арилдиазония присутствует одна или несколько электроноакцепторных групп. Так, ион 2,4,6-тринитрофенилдиазония реагирует даже с такой малоактивной азокомпонентой, как мезитилен [61].

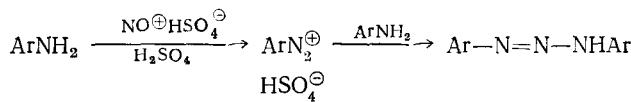
Для сильнокислых растворов солей диазония, если последние трудно или невозможно получить в твердом состоянии или в водном растворе умеренной кислотности, азосочетание проводят прибавлением азокомпоненты в твердом виде, в растворе пиридина [16] или хлористого метиlena [62]. В качестве азокомпоненты используют обычно β -нафтол или фенол. Выпадающий осадок продукта азосочетания, как правило, окрашен в ярко-красный цвет.

Из химических методов эта реакция служит наиболее надежным приемом для обнаружения солей диазония. Во многих случаях по реакции азосочетания проверяют присутствие солей диазония. Так, образование солей диазония при диазотировании 2-амино-1,3-селеназолов смесью нитрозилсерной и фосфорной кислот удалось подтвердить только реакцией с β -нафтолом, в то время как взаимодействие с другими реагентами приводит лишь к продуктам разложения [43]:

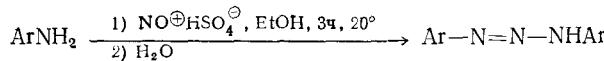


2. Образование триазенов

Триазены образуются обычно при диазотировании аминов (особенно слабоосновных) в слабокислой среде. Использование сильных кислот предотвращает эту реакцию. Если диазотирование проведено не до конца или амин вводят в полностью прореагированную массу дополнительного, то возможно образование 1,3-дизамещенных триазенов при выливании сильнокислых растворов в воду [18]:

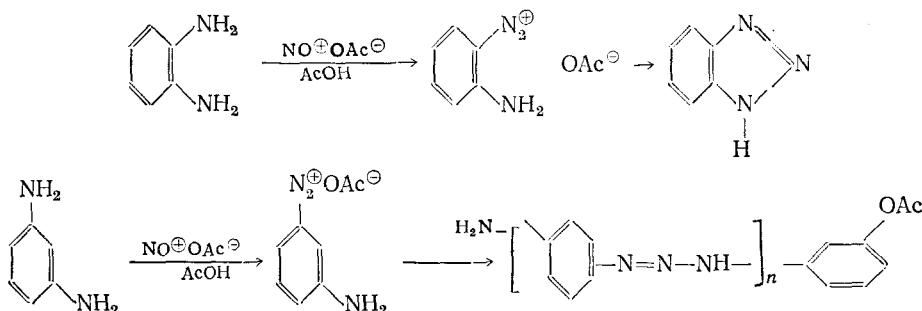


$\text{ArNH}_2 = 2,4,6$ -трихлор- и $2,4,6$ -триброманилин



$\text{ArNH}_2 = 1,2,4,5$ -, $2,3,4,6$ -тетрахлор-, $2,4,5$ -трихлоранилин и др.

Особенно важно учитывать эту реакцию при разложении моносолей диазония, полученных на основе диаминов. При этом образуются как циклические (из о-фенилендиаминов), так и линейные триазены [7, 63]:

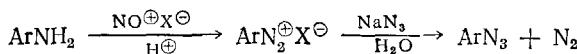


3. Образование азидопроизводных

Соли диазония взаимодействуют с аммиаком, гидразином и многими их производными, такими, как гидроксиламин, арилсульфонамиды, фенилгидразин, гидразиды ароматических кислот, с образованием азидов.

Однако эти методы применимы для слабокислых или нейтральных растворов солей диазония, поскольку в сильных кислотах производные аммиака и гидразина протонируются и не реагируют с катионами диазония.

Для слабоосновных аминов наиболее распространена реакция солей диазония с азотистоводородной кислотой и ее солями. Выходы азидопроизводных высоки, часто близки к количественным.



Так, получают, например, 2-нитро-4-трифторметил-, 2-нитро-4-формил-, 2-нитро-4-фтор- [19], 2-нитро-4,6-дигидро-1-азидобензолы [32].

В случае 2,2'-диаминоазобензола и 2,4,6-триаминомезитилена можно ввести две [64] или три [65] азидогруппы, соответственно.

4. Замена на гидроксил

Практически все соли диазония реагируют с водой, обменявая диазогруппу на гидроксил. Для солей диазония, полученных из слабоосновных аминов, эта реакция может даже мешать их нормальным превращениям и конкурировать с реакцией замещения под действием других нуклеофилов [3, 4].

Сильнокислые растворы солей диазония, полученные из слабоосновных аминов, разлагаются, выливая в воду, как в случае сульфата 3-кар-

боксириазолил-2-диазония [4], или в раствор медного купороса, как в случае сульфата 2,3,4,5-тетрахлорфенил-1-диазония [22]. При необходимости разбавленные растворы солей диазония кипятят с обратным холодильником. Таким образом получают, например, *n*-оксибензальдегид [31], 2- и 4-оксихинолины [23].

5. Замена на хлор, бром, нитро- и циангруппы (реакция Зандмейера)

При действии на раствор соли диазония соответствующего нуклеофила X^- ($X = Cl, Br, NO_2, CN$) в присутствии медного катализатора происходит замена диазогруппы на хлор, бром, циан- или нитрогруппу. Катализатором может служить металлическая медь, закись или окись или сульфат меди, а также соли одновалентной меди (хлорид, бромид, цианид).

Реакцию Зандмейера проводят, как правило, в нейтральной или слабокислой среде. Соли диазония, полученные из слабоосновных аминов диазотированием в сильнокислых средах, разлагаются также, выливая их в раствор соответствующего нуклеофильного реагента в присутствии медного катализатора.

Замену на хлор (бром) проводят обычно добавлением к раствору соли диазония раствора однохлористой (однобромистой) меди в соляной (бромистоводородной) кислоте.

Нитросоединения лучше всего получать с предварительным высаживанием солей диазония из сильнокислых растворов эфиром.

Замещение диазогруппы на циангруппу малораспространено. Обычно реакцию проводят в строго нейтральной среде, добавляя раствор цианида щелочного металла и сульфата меди (иногда применяют одноцианистую медь). Так диазотируют, например, *o*-, *m*-, *n*-нитроанилины [66], 3-амино- и 2-метил-5-аминопиридины [67].

ТАБЛИЦА 4

Реакция Зандмейера для слабоосновных ароматических и гетероциклических аминов

Амин	Диазотирующая смесь	Замещающий анион	Разлагающая смесь	Ссылки
2,3-Динитроанилин	$NOHSO_4 + H_3PO_4$	Cl^-	$HCl + CuCl$	[47]
То же	$NOHSO_4 + AcOH$	Br^-	$HBr + CuBr$	[37]
2,6-Динитроанилин	$NOHSO_4 + H_3PO_4$	Cl^-	$HCl + CuCl$	[47]
4,5-Динитроафтиламин	$NOHSO_4 + AcOH$	Cl^-	То же	[36]
То же	То же	Br^-	$HBr + CuBr$	[36]
4,4'-Диамино-3,3'-динитробифенил	»	Cl^-	$HCl + CuCl$	[27]
2,4-Динитроафтиламин	»	Cl^-	То же	[27]
То же	»	Br^-	$HBr + CuBr$	[27]
2-Метокси-4-аминохинолин	»	Cl^-	$HCl + CuCl$	[23]
То же	»	NO_2^-	$NaNO_2 + Cu_2O$	[23]
2,4-Диаминохипополин	»	Cl^-	$HCl + CuCl$	[23]
То же	»	NO_2^-	$NaNO_2 + Cu_2O$	[23]
4-Бром-2,6-динитроанилин	$NOHSO_4$	Br^-	$HBr + CuBr$	[68]
3,4,5,6-Тетрахлор-2-аминонензойная кислота	То же	Br^-	То же	[69]
3-Нитро-4-аминоанизол	»	Br^-	»	[70]
2,4,6-Триброманилин	$NOHSO_4 + AcOH$	Br^-	»	[38]
<i>n</i> -Фенилendiамин	То же	CN^-	$KCN + CuCN$	[66]
<i>m</i> -Фенилendiамин	$NOHSO_4 + AcOH$	CN^-	»	[66]
3,5-Динитроафтиламин	То же	NO_2^-	$NaNO_2 + CuSO_3$	[71]
7-Амино-6-нитротетрапалин	»	NO_2^-	»	[71]

Данные по реакции Зандмейера для сильнокислых растворов солей диазония приведены в табл. 4.

Реакция Зандмейера не реализуется, если конкурирующая реакция гидролиза идет с более высокой скоростью, как в случае сульфата 2-карбоксириазолидиазония [4], или если происходит разрыв гетероцикла [46].

6. Замена на иод

Замена диазогруппы на иод не требует присутствия медных катализаторов. Замещение происходит при выливании сильнокислых растворов солей диазония в раствор иодистого калия. Список слабоосновных аминов, которые вводились в эту реакцию, представлен в таблице 5.

ТАБЛИЦА 5

Замещение диазогруппы на иод в солях диазония, полученных в сильнокислой среде

Амин	Диазотирующая смесь	Ссылки
4,5-Динитро-2-аминобензойная кислота	NOHSO ₄ +H ₂ SO ₄	[72]
2,4-Дифтор-6-нитроанилин	NOHSO ₄ +H ₃ PO ₄	[48]
2,6-Диод-4-нитроанилин	То же	[49]
3,5-Дибром-4-аминобензойная кислота	NOHSO ₄ +H ₂ SO ₄	[73]
2,3-Динитроанилин	NOHSO ₄ +AcOH	[37]
<i>n</i> -Аминобензальдегид	NOHSO ₄ +H ₃ PO ₄ (AcOH)	[31]
2-Аминобензо-1,4-диоксан	NOHSO ₄ +AcOH	[39]
2-Метокси-4-аминохинолин	То же	[23]
2,4-Диаминохинолин	»	[23]
2,4-Динитроафтиламин-1	»	[74]
1,6-Динитроафтиламин-2	»	[74]

7. Замена на водород (восстановление)

Реакцию восстановления солей диазония можно проводить с помощью многих реагентов. Наиболее распространенные — спирты и фосфорноватистая кислота. (По отношению к исходному амину эту реакцию называют дезаминированием.)

Соли диазония, полученные из слабоосновных аминов, таких, как 2,4-динитротолуидин [50] и 2-нитро-5-трит-бутиланилин [40], чаще всего восстанавливают нагреванием с этиловым спиртом. Иногда применяют медные катализаторы, например, окись меди — для *o*-, *m*-, *n*-нитроанилинов, 2,4-динитроафтиламина и 2,5-дихлоранилина [33], или медный купорос — для 2,6-дибром-4-карбоксианилина [54].

2,4,6-Тринитроанилин удобно дезаминировать фосфорноватистой кислотой [75].

Подводя итог обсуждению, можно сказать, что соли диазония, полученные из слабоосновных аминов в сильнокислых средах, способны претерпевать различные превращения, как без выделения молекулы азота, так и с выделением ее. Реакции без выделения молекулы азота (азосочетание, образование триазенов) протекают, как правило, легко. Методы замены диазогруппы на различные функциональные группы разработаны менее полно, что связано часто с малой устойчивостью солей диазония в водных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie. B. 10/3, Ed. G. Thiele. Stuttgart, 1965, S. 22.
2. Leverenz K. Пат. ФРГ 2516032 (1970); С. А., 1977, в. 86, Р56734.
3. Blangley L. Helv. Chim. Acta, 1925, в. 8, р. 782.
4. Ericson A. E., Spoerri P. E. J. Am. Chem. Soc., 1946, в. 68, р. 400.
5. Козлов В. В., Силаева Т. Д. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 1663.
6. Saunders K. U. The Aromatic Diazocompounds and their Technical Application. London, 1947, р. 21.
7. Kroupa J., Matrka M. Collect. Czech. Chem. Communs, 1970, в. 35, р. 2187; С. А., 1970, в. 73, 55331.

8. Schoutissen H. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, v. 58, p. 259.
9. Порай-Кошиц Б. А. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 608.
10. Butler R. N. *Chem. Rev.*, 1975, v. 75, p. 241.
11. Зайонц В. И. Порай-Кошиц Б. А. Чепиганска И. Изв. АН ЛатвССР, 1963, с. 735.
12. Singer K. Wamplew P. A. *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3971.
13. Bayliss N. S., Witt D. W. *Austral. J. Chem.*, 1956, v. 9, p. 318.
14. Challis B. C., Ridd J. H. *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 245.
15. Liddel H. F., Saville B. *Chem. Ind.*, 1957, p. 493.
16. Schoutissen H. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, v. 55, p. 4531.
17. Fierz-David H. E., Blangley L. *Grundlende Operation der Farben Chemie*. Wien: Springer-Verlag, 1952, S. 244.
18. Лукашевич В. О., Лисицина Е. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, с. 129.
19. Ghosh P. B., Ternei B., Whitenhouse M. W. *J. Med. Chem.*, 1972, v. 15, p. 253.
20. Misslin E. *Helv. chim. acta*, 1920, v. 3, p. 630.
21. Konecny J., Wenger H. *Helv. chim. acta*, 1972, v. 55, p. 127.
22. Howe R. Пат. Великобр. 924299 (1960); РЖХим., 1961, № 12.
23. Fatutta S., Mauro M., Pasin C. *Ric. Sci. Rend. Ser. A*, 1965, v. 7, p. 736; *C. A.*, 1966, v. 64, 19550d.
24. Schnitzspann K. Пат. ФРГ 611463 (1933); *C. A.* 1935, v. 29, 4030.
25. Morgan B. G. T., Drew H. D. *K. J. Chem. Soc.*, 1920, p. 791.
26. Bersier P., Valpiana L., Zubler H. *Chem. Ing. Techn.*, 1971, v. 43, № 24, p. 1311; РЖХим., 1972, 10B978.
27. Hodgson H. H., Walker J. *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1620.
28. Hodgson H. H., Walker J. *Ibid.*, 1935, p. 530.
29. Hodgson H. H., Mahadevan A. P., Ward E. R. *Org. Synth.*, 1948, v. 28, p. 52.
30. Hodgson H. H., Turner H. S. *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 88.
31. Schoutissen H. A. *J. Rec. trav. chim.*, 1933, v. 54, p. 97.
32. Ghosh P. B., Everitt B. *J. Med. Chem.*, 1974, v. 17, p. 205.
33. Hodgson H. H., Turner H. S. *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 748.
34. Hodgson H. H., Birtwell S. *Ibid.*, 1943, p. 433.
35. Schoutissen H. A. *J. Rec. trav. chim.*, 1933, v. 52, p. 869.
36. Hodgson H. H., Hathaway D. E. *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 544.
37. Vivian D. L. *J. Org. Chem.*, 1956, v. 21, p. 1189.
38. Hodgson H. H., Mahadevan A. P. *Ibid.*, 1947, p. 173.
39. Gilman H., Dietrich J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 1441.
40. Bierkert H. J. B. *Rec. trav. chim.*, 1952, v. 71, p. 331.
41. Hodgson H. H., Mahadevan A. P. *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 325.
42. Piercy M. R., Ward E. R. *Ibid.*, 1962, p. 3841.
43. Hodgson H. H., Ward E. R. *Ibid.*, 1947, p. 327.
44. Dann O. *Chem. Ber.*, 1949, B. 82, S. 72.
45. Schoutissen H. A. *J. Rec. trav. chem.*, 1938, v. 57, p. 710.
46. Metzger J., Baily P. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1249.
47. Welsh L. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, v. 63, p. 3276.
48. Carlin R. B., Heininger S. A. *Ibid.*, 1955, v. 77, p. 2276.
49. Sandin R. B., Cairns T. L. *Org. Synth.*, 1943, v. II, p. 604.
50. Staedel W. *Lieb. Ann. Chem.*, 1883, B. 217, S. 197.
51. Witt O. W. *Ber.*, 1909, B. 42, S. 2953.
52. Elion L. *Rec. trav. chim.*, 1923, v. 42, p. 145.
53. Bruining W. J. *Ibid.*, 1922, v. 41, p. 663.
54. Koopal S. A. *Ibid.*, 1915, v. 34, p. 150.
55. Kal L., Schweizer F., Zellner H., Berthold E. *Ber.*, 1926, B. 59, S. 1867.
56. Dias A., Kothare A. W., Nadkarny V. V. *Curr. Sci.*, 1949, v. 18, p. 216; *C. A.*, 1951, v. 44, 1435.
57. Lewis E. S., Johnson M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 2070.
58. de Milt C., van Zandt G. *Ibid.*, 1936, v. 58, p. 2044.
59. Lothrop W. C. *Ibid.*, 1938, v. 60, p. 725.
60. Zollinger H. *Acc. Chem. Res.*, 1973, v. 6, № 10, p. 335.
61. Агрономов А. Е. Извбранные главы органической химии. М.: изд. МГУ, 1975, с. 403.
62. Tedder J. M., Webster B. *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3270.
63. Белов Б. И., Козлов В. В. *Ж. общей химии*, 1962, т. 32, с. 3362.
64. Carbone R. A., Gastle J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 2453.
65. Morgan G. T., Davies G. R. *J. Chem. Soc.*, 1923, v. 123, p. 228.
66. Hodgson H. H., Heyworth F. *Ibid.*, 1949, p. 1131.
67. Binz A., Rath C. *Lieb. Ann. Chem.*, 1931, B. 486, S. 95, 102; B. 487, S. 127.
68. Hammond J. S., Modie F. J., Hedges R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 1388.
69. O'Connor W. F., Moriconi E. J. *Ibid.*, 1951, v. 73, p. 5481.
70. Samant B. V. *Ber.*, 1942, B. 75, S. 1010.
71. Ward E. R., Coulson T. M. *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4545.
72. Goldstein H., Jaurin R. *Helv. Chim. Acta*, 1951, v. 34, p. 2222.
73. Goldschmidt S., Suchanek L. *Ber.*, 1957, B. 90, S. 19.
74. Ward E. R., Marriott J. E. *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2151.
75. Kornblum N. *Org. Reactions*, 1944, v. 2, p. 296.

Институт органической химии АН СССР
им. Н. Д. Зелинского, Москва