

УДК 547.02; 547.53; 547.556.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОКСИБЕНЗОЛОВ В КИСЛОТАХ. МЕХАНИЗМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВАЛЛАХА

Фурии Г. Г.

Проанализированы данные по использованию различных кислот для осуществления в ряду азоксибензолов перегруппировки Валлаха. Рассмотрено влияние химической природы и положения заместителей на реакции азоксибензолов в присутствии кислот, в том числе на перегруппировку Валлаха и побочные процессы. Обсуждены данные, полученные при исследовании механизма перегруппировки Валлаха кинетическим методом и методом меченых атомов. Рассмотрено действие кислот Льюиса и УФ-облучения на азоксибензолы.

Библиография — 63 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	911
II. Влияние природы кислоты и функции кислотности среды на кислотно-катализируемую перегруппировку азоксибензолов	912
III. Влияние заместителей на перегруппировку Валлаха	917
IV. Действие кислот Льюиса на азоксибензолы	923
V. Фото- и термининцированная перегруппировка Валлаха	924
VI. Механизм перегруппировки Валлаха	926

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения с азотсодержащей функциональной группой играют исключительно важную роль в природных и технологических процессах. Среди них есть лекарственные препараты, красители, пестициды, взрывчатые вещества и др. Большим теоретическим и практическим значением этих соединений стимулируется изучение химических свойств азотсодержащих функциональных групп. Среди органических соединений азота особое место занимают азоксибензолы. Их высокая термическая и химическая стабильность ведет к тому, что, независимо от валентного состояния азота в функциональной группе, все соединения, содержащие атом азота у бензольного ядра, могут быть превращены в конечном счете в азоксибензолы путем окисления или восстановления (см. например, [1]).

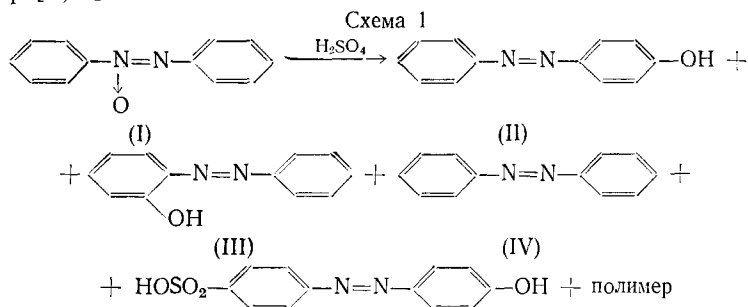
В то же время известные примеры обратных превращений азоксибензолов довольно немногочисленны. Этим вызван интерес к открытой более 100 лет назад перегруппировке Валлаха, которая заключается в превращении азоксибензола в 4-окси- и 2-оксизобензолы при действии концентрированной серной кислоты. Доступность исходных веществ и простота условий способствовали широкому использованию и подробному исследованию перегруппировки Валлаха, которая в настоящее время входит в число основных синтетических методов органической химии. Особенно подробно перегруппировка Валлаха изучена на примере самого азоксибензола: были вскрыты основные закономерности ее протекания и, казалось, выявлен механизм. Однако данные проведенных в последнее десятилетие исследований, показали, что даже при незначительных изменениях условий реакции и структуры исходных азоксибензолов в кислотах начинают протекать процессы, не связанные с собственно перегруппировкой Валлаха. При этом были обнаружены необычные реакции, предсказать которые *a priori* при современном развитии химии было, пожалуй, невозможно. Оказалось также, что механизм перегруппировки более сложен, чем представлялось ранее.

Новые данные требуют переосмысления накопленного материала для более адекватного понимания положения, сложившегося вокруг изучения и трактовки перегруппировки Валлаха. Анализ экспериментального материала, относящегося к перегруппировке Валлаха, неоднократно проводился в ряде обзорных статей и монографий, причем рассматривались как отдельные аспекты этой реакции, так и вся она в целом [2—4]. Весомый вклад в выявление основных закономерностей перегруппировки Валлаха внесли японские исследователи из школ Ямамото [5, 6] и Оаэ [7], которым принадлежат и основные оригинальные работы в этой области. Большую роль в понимании механизма перегруппировки сыграли фундаментальные исследования школы М. М. Шемякина, выполненные с привлечением метода меченых атомов (^{15}N , ^{18}O) [8—10]. Данные по кинетике перегруппировки Валлаха получены в [4, 11].

Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению механизма перегруппировки Валлаха, единого представления о нем до сих пор не выработано. Остается нерешенным один из ключевых вопросов, заключающийся в идентификации катионоидной частицы, ответственной за протекание перегруппировки. Ола с сотр. [12] высказали предположение, разделяемое рядом химиков, что такой частицей является дикатион, генерируемый дегидратированием дипротонированной формы азоксибензола. В настоящем обзоре проанализированы данные последних лет, полученные при изучении синтетических аспектов перегруппировки Валлаха и ее механизма. Более ранние работы обсуждаются только в тех случаях, если это требуется для понимания нового материала.

II. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТЫ И ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМУЮ ПЕРЕГРУППИРОВКУ АЗОКСИБЕНЗОЛОВ

Изучая поведение азоксибензола в концентрированной серной кислоте, Валлах обнаружил образование 4-оксиазобензола наряду с 2-оксиазобензолом и другими продуктами (схема 1). Несколько позднее этот результат был подтвержден рядом авторов, констатиовавших его общий характер [2, 3].

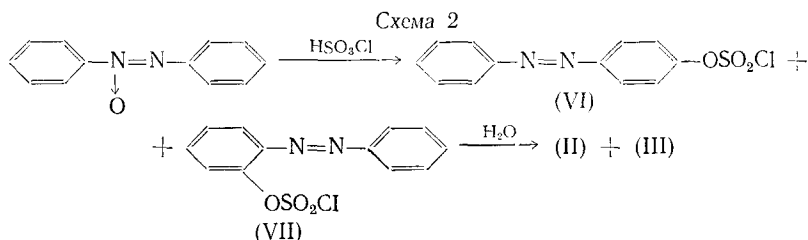


Кинетические данные показывают, что скорость перегруппировки существенным образом зависит от кислотности среды [4]. Так, при переходе от 75,3%-ной ($-\text{H}_0=6,65$) к 99,99%-ной ($-\text{H}_0=11,9$) серной кислоты (25° С) константа скорости возрастает на 5 порядков.

В настоящее время диапазон применяемых для перегруппировки Валлаха кислот довольно широк, начиная с серной кислоты ($-\text{H}_0=11,93$) и кончая смесью $\text{HSO}_3\text{F—SbF}_5$ (1 : 1) ($-\text{H}_0=19,5$). Имеются также отдельные примеры использования смесей кислот (например, *пара*-толуолсульфо-кислота — ангидрид уксусной кислоты). Однако эти кислотные системы каких-либо особых преимуществ перед серной кислотой не имеют. Для перегруппировки, как правило, используется серная кислота (концентрация $>80\%$). Соотношение продуктов (*орто* : *пара*) составляет 0,02. Показано [13], что при таких концентрациях серной кислоты сольватированный протон H_3O^+ не является достаточно сильной кислотой для катализа рассматриваемой реакции. Роль катализатора в этих условиях выполняют более сильные кислоты — H_2SO_4 и H_3SO_4^+ .

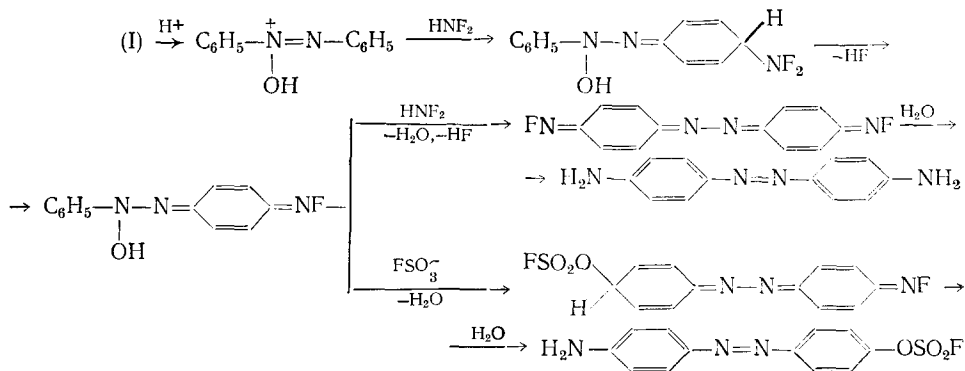
Предполагается [11], что продуктом перегруппировки азоксибензола в концентрированной серной кислоте является азобензол-4-бисульфат, гидролиз которого дает 4-оксиазобензол. Действительно, азобензол-4-бисульфат в серной кислоте подвергается гидролизу с образованием 4-оксиазобензола. При этом показано, что вначале протонируется атом азота азогруппы, затем протекает медленное протонирование атома кислорода, связанного с бензольным кольцом, и, наконец, расщепляется связь O—S. Идея промежуточного образования 4-замещенных эфиров с последующим их гидролизом в 4-оксиазобензол была применена к объяснению процессов, протекающих в различных кислотах [3, 4].

Растворение азоксибензола в HSO_3Cl при -10°C приводит к образованию ее эфиров (VI) и (VII) (соотношение *орто* : *пара* равно 0,51), легко гидролизующихся слабыми щелочами (схема 2) [14, 15].



Как и в случае концентрированной серной кислоты, перегруппировка в HSO_3F приводит к преимущественному образованию *пара*-замещенного продукта (II) [15, 16].

Исключительно важным является наличие в кислотной системе различных анионов, причем нуклеофильность последних оказывает решающее влияние на характер образующихся продуктов. Например, проведение перегруппировки Валлаха в HSO_3F с добавлением HNF_2 приводит к 4-фторсульфонатазобензолу (17—35%), 4,4'-диаминоазобензолу (16—45%) и 4-фторсульфонат-4'-(амино)азобензолу (5—20%) [16]. Образование аминопроводных протекает через промежуточно получающиеся фторимины:



Проведение перегруппировки Валлаха в смеси кислот, содержащей различные анионы, приводит к различным продуктам, например, в смеси *пара*-толуолсульфокислота — ангидрид уксусной кислоты образуются как тозилаты, так и ацетаты. Это свидетельствует о том, что на второй стадии перегруппировки имеет место взаимодействие катионидной частицы, генерируемой из азоксибензола, с анионом среды [17]. *пара*-Замещенный продукт преобладает и в этом случае (схема 3).

Это демонстрирует важную роль второй стадии реакции, которая заключается в атаке нуклеофила среды по наиболее электрофильному центру промежуточной катионидной частицы, ответственной за перегруппировку Валлаха.



Таблица 1

Реакция азоксибензола с ангидридами сульфокислот [22]

Ангидрид	Продукт реакции	Выход, %
Tos ₂ O	4-TosOC ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₅	92
(C ₆ H ₅ SO ₂) ₂ O	4-C ₆ H ₅ SO ₂ OC ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₅	92
(4-BrC ₆ H ₄ SO ₂) ₂ O	4-(4-BrC ₆ H ₄ SO ₂ O)C ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₅	86

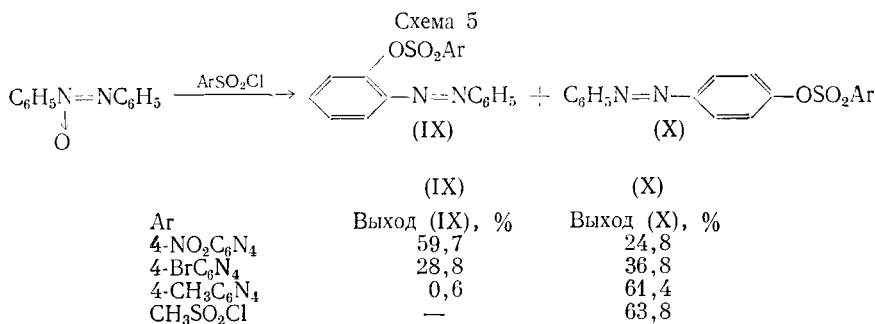
Таблица 2

Реакция замещенных азоксибензолов с ангидридом *пара*-толуолсульфокислоты [22]

Соединение	Продукт	Выход, %
4-BrC ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₅ 	4-BrC ₆ H ₄ N=N--CH ₃	62
4-BrC ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₅ 	то же	75
2-CH ₃ C ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₄ CH ₃ -2 		74
C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₄ CH ₃ -4 	4-CH ₃ C ₆ H ₄ N=N--CH ₃ H ₃ C-	68
	-N=N--CH ₃	70

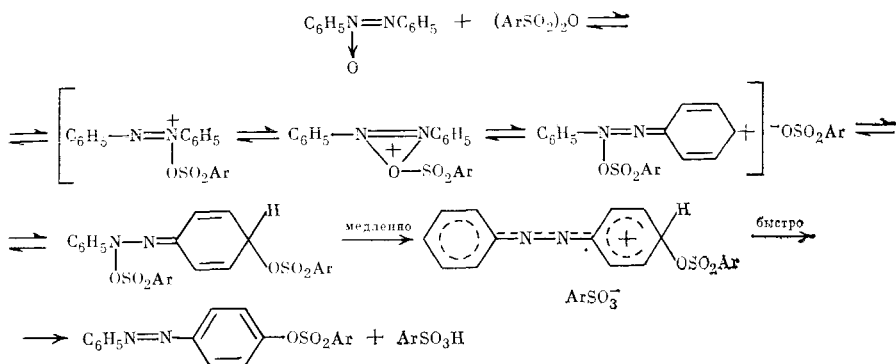
В трихлоруксусной кислоте в присутствии ангидрида уксусной кислоты из азоксибензола с небольшими выходами образуются обычные продукты перегруппировки Валлаха — 2-окси- и 4-оксиазобензолы [20].

Таким образом, в кислотной системе, содержащей электрофильные частицы CH₃CO⁺, во-первых, получают не продукты перегруппировки Валлаха, а в основном продукт восстановления. Во-вторых, имеется возможность катализа перегруппировки Валлаха не только H⁺, но и другими катионоидными частицами. Первой стадией при этом является атака катионоидной частицей на атом кислорода азоксигруппы. Действительно, оказалось, что нагревание азоксибензола с аренсульфохлоридами приводит к получению сульфоарилловых эфиров (IX) и (X) [21], продуктов перегруппировки Валлаха. При этом соотношение *орто* : *пара* меняется в зависимости от природы используемого аренсульфохлорида (схема 5).



Перегруппировка азоксибензолов происходит и при действии ангидридов бензолсульфокислот [22] (табл. 1). Однако в этом случае с высоким выходом получается исключительно *пара*-замещенный продукт

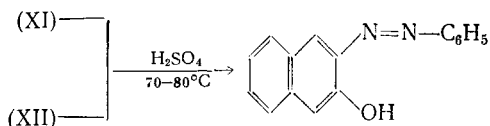
Схема 6



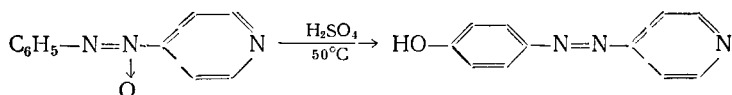
(табл. 2). Авторы работы [22] предполагают, что реакция протекает по схеме 6.

Кинетические данные (при избытке ангидрида арилсульфокислоты реакция псевдопервого порядка, $E_a = 22,4$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -14,2$ э. е.) и особенно влияние заместителей как в азоксибензоле ($\rho = -1,5$), так и в ангидриде арилсульфокислоты ($\rho = +1,3$) на скорость реакции указывают на то, что общую скорость этой реакции определяет стадия расщепления N—O-связи [22].

Подобно азоксибензолу, в перегруппировку Валлаха вступают азоксисоединения нафталинового ряда [23, 24]. Показано, что при действии серной кислоты (концентрация 60—93%) на 2-нафтил-ONN-азоксибензол (XI), 2-нафтил-NNO-азоксибензол (XII), 1,1'-азоксинафталин, 1,2'-ONN-азоксинафталин и 2,2'-азоксинафталин наблюдается перегруппировка Валлаха и образование соответствующих оксиазопроизводных, причем место атаки нуклеофила является *орто*-положение в нафталиновом цикле.



В то же время введение в бензольное кольцо диметиламиногруппы, например для 2-нафтил-ONN-азокси(4'-диметиламинобензола), препятствует (из-за протонирования по ее атому азота) протеканию перегруппировки Валлаха в 70%-ной серной кислоте [25]. Однако при концентрации серной кислоты 97—99,9% протонирование по заместителю не препятствует протеканию перегруппировки [26]. Так, 4-пиридин-NNO-азоксибензол, однако, не перегруппировывается, что указывает на важность и самой структуры азоксипроизводного для процесса кислотно-катализируемой перегруппировки.



Аналогичные закономерности были выявлены и для изомерных (α - и β -) 4(фенилазокси)-пиридин-N-окисей [27]. Кинетические данные по перегруппировке 4-пиридин-NNO-азоксибензола показывают, что при переходе от 98,46%-ной к 99,91%-ной серной кислоте константа скорости возрастает на 2 порядка [26].

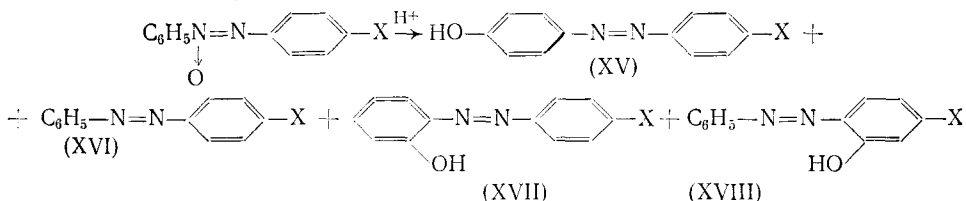
Таким образом, характер используемой кислоты оказывает существенное влияние на продукты, получающиеся при проведении перегруппировки Валлаха.

III. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПЕРЕГРУППИРОВКУ ВАЛЛАХА

Введение в молекулу азоксибензола электроноакцепторных заместителей приводит к понижению электронодонорной способности атома кислорода азоксигруппы и к повышению акцепторной способности атомов углерода бензольных колец (табл. 3) [28].

Поэтому влияние заместителей сказывается как на скорости перегруппировки Валлаха, так и на характере продуктов, так что изучение влияния химической природы и положения заместителей в азокисбензолах на реакционную способность и ориентацию в условиях перегруппировки Валлаха является весьма важным для рассматриваемого вопроса. В частности, это касается тех случаев, когда структурные факторы затрудняют перегруппировку Валлаха, а характер кислотной системы может способствовать протеканию других процессов. Действительно, как будет видно из приведенных ниже данных, в ряде случаев наблюдается образование неожиданных продуктов, которое может быть объяснено как с позиции стабилизирующего влияния заместителя на катионоидную частицу, так и исходя из характера генерируемого электрофильного интермедиата.

Рассмотрим прежде всего влияние галогена, находящегося в положениях 2 и 4, на перегруппировку Вальфа. При действии серной кислоты на 4-галогеназобензолы основными продуктами реакции являются 4-окси-4-галогеназобензолы, т. е. ОН-группа оказывается в незамещенном бензольном кольце.



Соотношение продуктов мало меняется от структуры 4-галогеназоксибензола, т. е. от того, является ли он α - или β -изомером (4-галоген-ONN-азоксибензол (XIII) или 4-галоген-NNO-азоксибензол (XIV)) (табл. 4) [29].

В случае азоксибензолов, в которых атомы галогена находятся в положениях 2,2' и 3,3', действие различных кислот приводит к продуктам

Таблица 3

Основность 4-замещенных NNO-азоксибензолов [28]

X	pK_a	X	pK_a
OCH ₃	$-6,10 \pm 0,04$	H	$-6,45 \pm 0,05$
OC ₂ H ₅	$-6,04 \pm 0,03$	Br	$-7,01 \pm 0,04$
CH ₃	$-6,04 \pm 0,03$	NO ₂	$-9,83 \pm 0,07$

Таблица 4

Реакция 4-галоген-ONN-азоксибензолов с серной кислотой
(92%, 50° С, 30 мин) [29]

X	Выход, %			
	(XV)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)
F	54	26	0,5	0,3
Cl	34	46	1,4	0,2
Br	27	55	1,7	0,3
I	5	72	2,0	0,3
Br*	27	52	2,0	0,1

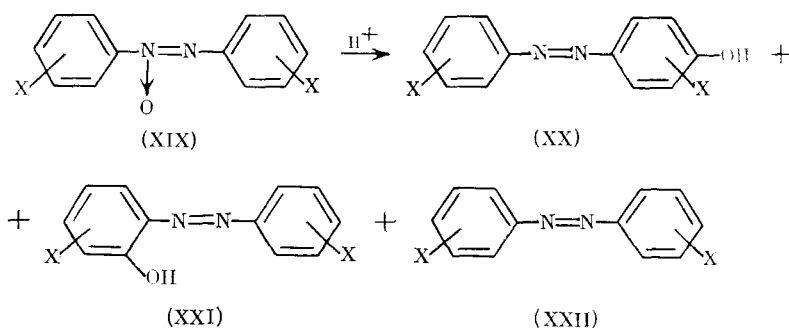
* $[\beta]$ -Изомер.

Реакция азоксибензолов с кислотами

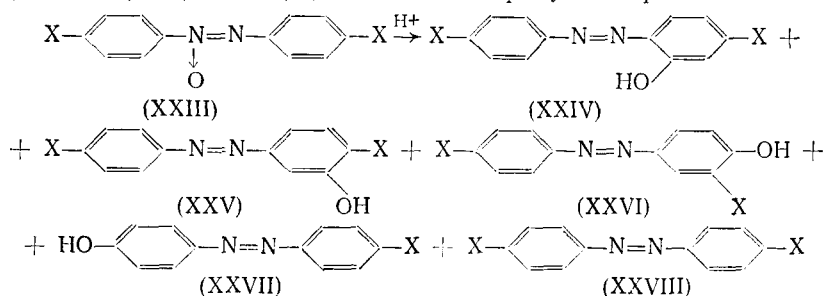
X	Реагент *	Количество возвращенного продукта (XIX), %	Выход, %			Ссылки
			(XX)	(XXI)	(XXII)	
2,2'-Br ₂	H ₂ SO ₄ (82%)	14,1	62,7	—	33,8	[6]
2,2'-Br ₂	HSO ₃ Cl	41,5	33,4	2,4	20,9	[6]
2,2'-Br ₂	H ₃ PO ₄ (80%)	74,3	3,9	3,9	—	[6]
2,2'-Cl ₂	H ₂ SO ₄ (82%)	16,2	75,3	—	15,7	[6]
2,2'-Cl ₂	HSO ₃ Cl	51,4	30,5	—	23,7	[6]
2,2'-Cl ₂	H ₃ PO ₄ (80%)	68,5	3,2	3,2	5,4	[6]
3,3'-Cl ₂	H ₂ SO ₄ (92%)	75	16	1	—	[30]
4,4'-Cl ₂	H ₂ SO ₄ (92%)	—	—	13	58	[30]
4,4'-Br ₂	H ₂ SO ₄ (92%)	—	—	15	59	[30]
2-Cl	H ₂ SO ₄ (78%)	13,6	35,4	6,9	30,3	[31]
2,2'-Cl ₂	H ₂ SO ₄ (78%)	28,4	43,5	0	11,8	[31]
4,4'-Cl ₂	H ₂ SO ₄ (78%)	71,6	—	7,3	18,1	[31]
2,2',4,4'-Cl ₄	H ₂ SO ₄ (78%)	73,5	0	0,5	17,1	[31]

* В скобках приведена концентрация.

перегруппировки Валлаха — 4-оксидигалогеназобензолам, наряду с заметными количествами соответствующих дигалогеназобензолов (табл. 5).



Перегруппировка Валлаха протекает селективно в *пара*-положения. Однако если оба *пара*-положения бензольных колец заняты, то она идет в *орто*-положение. Вместе с тем детальное исследование продуктов превращения 4,4'-дигалогеназоксибензолов в 92%-ной серной кислоте выявило ряд неожиданных веществ, среди которых оказались соединения (XXV), (XXVI) и (XXVIII) [28]. Выходы продуктов приведены в табл. 6.



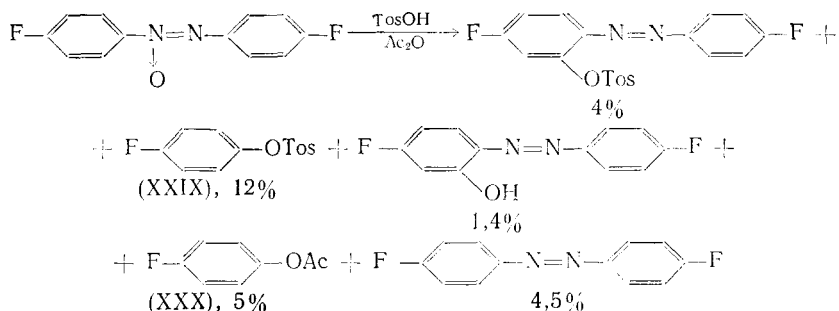
Пути их образования рассмотрены ниже. Данные табл. 6 иллюстрируют влияние природы галогена на характер продуктов превращений азоксибензолов в серной кислоте. Во всех случаях в значительных количествах образуются азобензолы, а при X=F, I среди продуктов отсутствуют соединения типа (XXVI). В случае 4,4'-дифторазоксибензола обнаружено также влияние кислотности среды на соотношение продуктов реакции. Так, при переходе от 85%-ной серной кислоты к 98%-ной возрастает выход

Таблица 6

Реакции 4,4'-дигалогеназоксибензолов (XXIII) с 92%-ной серной кислотой (50° С, 30 мин) [29]

X	Состав реакционной смеси, %				
	(XXIV)	(XXV)	(XXVI)	(XXVII)	(XXVIII)
F	0,6	7,4	—	25	40
Cl	42	3,6	2,4	0,2	59
Br	11	—	1,5	0,2	69
I	1	—	—	—	83

продуктов (XXV) и (XXVIII) и резко падает выход соединения (XXVII). Действие *n*-толуолсульфокислоты на 4,4'-дифторазоксибензол в присутствии ангидрида уксусной кислоты приводит к продуктам (XXIX) и (XXX) в результате взаимодействия анионов среды с 4-фторфенильным катионом [17]. Это предполагает расщепление связи C—N в протонированной форме 4,4'-дифторазоксибензола и последующее превращение 4-фторбензолдиазониевого катиона в 4-фторфенильный катион.



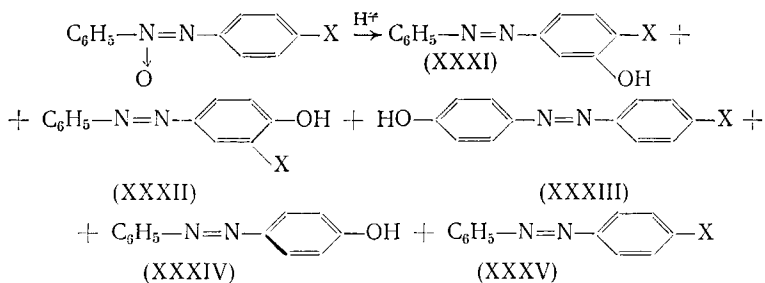
Естественно, образование этих продуктов и их превращение протекают в различных средах неодинаково. Действие кислотной системы $\text{TosOH} - \text{As}_2\text{O}_3$ на 4,4'-дихлоразоксибензол при 100°C ведет к сложной смеси продуктов: 2-тозилокси-4,4'-дихлоразоксибензолу (3%), 4,4'-дихлоразоксибензолу (5,5%), 4-хлорфенилтозилату (0,5%) и 4,4'-дихлор-2'-оксиазобензолу (0,5%).

Накопление атомов галогенов в бензольных кольцах способствует увеличению содержания азобензолов. Так, в 90%-ной серной кислоте из 4,4'-дихлоразоксибензола образуется 59% 4,4'-дихлоразобензола, а из 2,2', 4,4'-тетрахлоразоксибензола получается 76,8% 2,2',4,4'-тетрахлоразобензола. Исключительное образование продукта восстановления 2,2',4,4'-тетрахлоразоксибензола наблюдается и в других кислотах — хлорсульфоновой и 80%-ной полифосфорной кислотах [31]. Однако следует учитывать роль природы кислоты в общем процессе превращений азоксибензолов в кислотных средах. Так, в работе [32] показано, что 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторазоксибензол при действии HSO_3F , HF , H_2SO_4 не подвергается перегруппировке Валлаха, тогда как в HSO_3Cl наблюдается, хотя и медленно, образование продукта этой перегруппировки — 4-хлорсульфонат-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторазобензола. В то же время действие очень сильной кислоты $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) при 20° С приводит к получению после гидролиза лишь 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторазобензола. Отметим, что для азоксибензолов, для которых перегруппировка Валлаха невозможна, например для декафторазоксибензола, 4,4'-диметилоктафторазоксибензола, в этой кислотной системе образуются соответственно декафторазобензол и 4,4'-диметилоктафторазобензол.

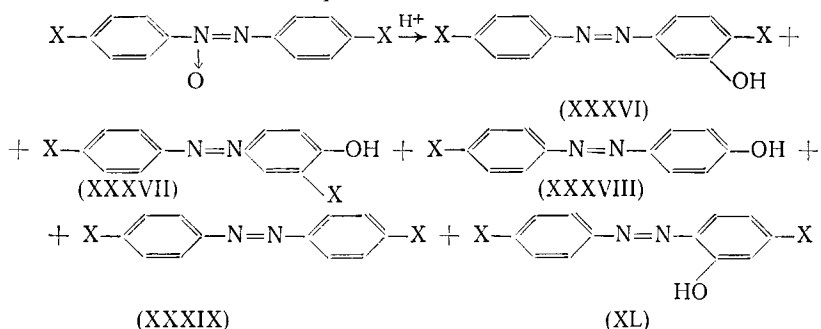
Таким образом, приведенные данные указывают на важное значение для перегружировки Валлаха таких факторов, как положение заместителя в бензольном кольце, природа кислоты, наличие в системе активных

нуклеофилов и условия проведения реакции. Естественно поэтому ожидать, что и для других заместителей, таких как алкильная, алкоксильная, нитро-, карбоксильная и т. п. группы в азоксибензолах будут проявляться те же закономерности, что и для галогензамещенных.

Действительно, действие серной кислоты на 4-алкилазоксибензолы приводит к образованию как обычных продуктов перегруппировки Валлаха (XXXIII), так и «аномальных» соединений (XXXI), (XXXII) и (XXXIV) [33], причем их соотношение меняется в зависимости от характера алкильного заместителя. Так, в случае заместителя CH_3 преобладает соединение (XXXI), тогда как для $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ получается исключительно соединение (XXXIV). Это может быть связано со способностью группы X отщепляться в виде катионоидной частицы от продукта присоединения аниона на второй стадии перегруппировки Валлаха.



Образования «аномальных» продуктов следовало ожидать и для 4,4'-диалкилазоксибензолов. В самом деле, при действии серной кислоты на такие азоксибензолы получаются соединения (XXXVI), (XXXVII), (XXXVIII), наряду с азосоединением (XXXIX) и 2-оксиазосоединением (XL) [30]. Однако соотношение этих продуктов существенным образом зависит от характера алкильного заместителя. Так, при переходе от CH_3 - к $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -группе выход 4,4'-диалкилазоксибензолов возрастает в два раза, а соединений типа (XXXVIII) — в 51 раз. В то же время из азоксибензолов, содержащих $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - и $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -группы, получаются соединения (XXXVI) и (XXXVII) в следовых количествах. Эти закономерности можно объяснить способностью алкильной группы образовывать стабильные карбокатионы.

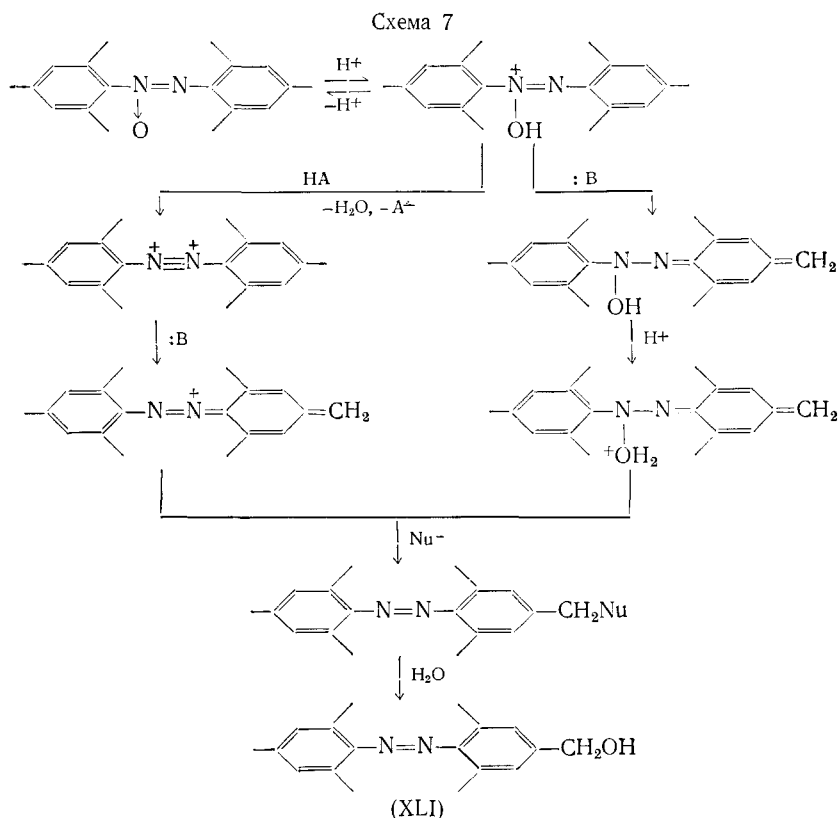


Здесь также проявляются закономерности, которые можно объяснить способностью алкильной группы образовывать стабильные карбокатионы.

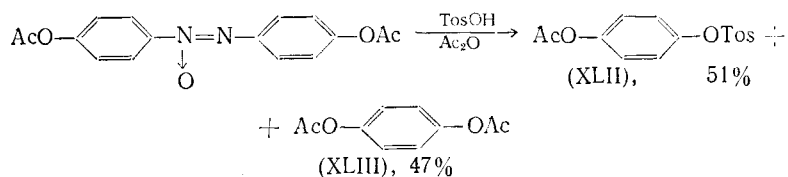
Использование более мягкой кислоты — трихлоруксусной, применяемой в смеси с ангидридом уксусной кислоты, приводит к образованию из 2,2'-диметил- и 4,4'-диметилазоксибензолов нормальных продуктов перегруппировки Валлаха — 4-окси- и 2-оксиазобензолов с хорошими выходами [5].

2,2',4,4',6,6'-Гексаметилазоксибензол, для которого перегруппировка Валлаха невозможна, под действием концентрированной серной кислоты перегруппировывается другим образом — так, что OH-группа оказывается у атома углерода метильной группы, находящейся в *пара*-положе-

нии, и образуется 4-(оксиметил)-2,2',4',6,6'-пентаметилазобензол (XLI) (выход 91,5% в 85,6%-ной серной кислоте) [34—36]. Полагают, что перегруппировка в этом случае протекает по схеме 7.

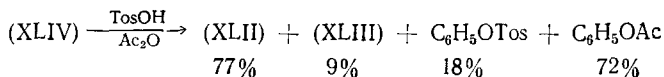


Авторы работы [37] нашли, что реакция 4,4'-диметоксиазоксибензола со смесью *para*-толуолсульфокислоты — ангидрид уксусной кислоты за час при 100° С дает 4,4'-диметокси-3-ацетоксиазобензол (42%), 4,4'-диметокси-2-тозилоксилазобензол (3,5%) и 4,4'-диметоксиазобензол (32%). 4-Метоксиазоксибензол в этой кислотной системе образует 4-метокси-3-ацетоксиазобензол (38%), 4-метокси-4'-тозилоксилазобензол (5,6%) и 4-метоксиазобензол (42%) наряду с небольшим количеством продуктов гидролиза эфиров, например 3-окси-4-метоксиазобензола [37]. Между тем растворение 4,4'-диацетоксиазоксибензола в той же кислотной системе вообще не дает продукта перегруппировки Валлаха, а наблюдается образование исключительно продуктов 1-*ulso*-замещения и выделение азота [17].



Подобно этому, 2,2'-диацетоксиазоксибензол дает 2-ацетоксифенилтозилат (41%), диацетат катехина (18%) и 2,2'-диацетокси-4-тозилоксилазобензол (16%). Отметим, что в случае использования ангидрида *para*-толуолсульфокислоты в ацетонитриле при кипячении в течение 2 ч получается с выходом 16% соединение (XLII), тогда как в серной кислоте в присутствии ангидрида уксусной кислоты при 100° С за 1 ч образуется соединение (XLIII) (выход 35%).

Таким же образом, как в ToSOH , в As_2O (100°C , 2 ч) ведут себя и 4-ацетокси-ONN-азоксибензол и 4-ацетокси-NNO-азоксибензол (XLIV), различия между которыми лишь в том, что β -изомер реагирует медленнее [17].



Поведение в кислотах азоксибензолов, содержащих в 4,4'-положениях электроноакцепторные заместители, отличается от рассмотренного выше. Так, при действии концентрированной серной кислоты на 4,4'-динитро- и 4,4'-дикарбоксиазоксибензолы получают продукты перегруппировки Валлаха — соответствующие 2-оксиазобензолы [37]. 4,4'-Динитро- и 4,4'-дикарбоксиазобензолы образуются с очень низким выходом. В то же время наличие CH_3CO -группы приводит к азосоединению, в котором одна группа CH_3CO замещена на OH -группу.

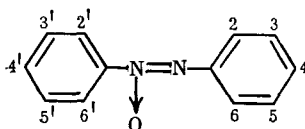
Наличие NO_2 -группы лишь в одном бензольном кольце (α - и β -изомеры) приводит к продукту перегруппировки, в котором OH -группа находится в другом бензольном кольце. Так, в 92%-ной серной кислоте получается 4-окси-4'-нитроазобензол с выходом 83% [6, 38]. Использование HSO_3Cl приводит к тому, что из α - и β -изомерных 4-нитроазоксибензолов образуется смесь продуктов: 4-окси-4'-нитроазобензола, 2-окси-4'-нитроазобензола и 4-нитроазобензола [39]. Сравнение этих данных с результатами, полученными в концентрированной серной кислоте, показывает увеличение соотношения *орто* : *пара* в случае HSO_3Cl [39].

Наличие в положении 4 заместителя, например, CH_3CO [33], AcNH , CH_3COO , $(\text{CH}_3)_2\text{N}\rightarrow\text{O}$ [40], не препятствует перегруппировке Валлаха. Так, азоксибензол с заместителем $(\text{CH}_3)_2\text{N}\rightarrow\text{O}$ в 100%-ной серной кислоте образует с выходом 55,1% 4-окси-4'-диметиламиноазобензол, что является первым примером участия N-оксидов третичных аминов в перегруппировке Валлаха. При соотношении реагентов 1 : 1 общий выход 2-окси- и 4-окси-4'-диметиламиноазобензолов составляет ~22%, а при соотношении 4 : 1, когда существенно недостает кислоты, перегруппировка Валлаха не происходит. Здесь имеет место восстановление N-оксида третичного амина с образованием смеси α - и β -изомеров 4-диметиламино-ONN-азоксибензола. Подобное восстановление в кислой среде наблюдалось и для окиси N-пентафторфенилпиперидина [41].

Кинетические данные по влиянию природы и положения заместителя в бензольном кольце на скорость перегруппировки свидетельствуют о ее:

Таблица 7

Кинетика реакции азоксибензола с серной кислотой (при 30°C) [42]



X	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$			pK_a
	$[\text{H}_2\text{SO}_4]=83,6\%$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]=90\%$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]=98\%$	
3,3'-(NO_2) ₂	—	0,25	18	—8,01
4- NO_2	—	3,5	320	—6,18
3- NO_2	0,28	6,5	684	—6,33
4'- NO_2	—	300	33 300	—6,21
3'- NO_2	9	450	38 000	—6,47
H	200	1 280	9 170	—5,13
3,3'-(OCH_3) ₂	110	1 350	—	—5,15
4-Br	467	2 920	—	—5,03
4-OH	6120	33 000	—	—5,21

зависимости от функции кислотности среды и pK_a исходного азоксибензола (табл. 7) [42].

Электроноакцепторность заместителя в положении 4 бензольного кольца, по-видимому, оказывает значительное влияние на скорость перегруппировки Валлаха. По данным кинетических исследований, скорость перегруппировки пропорциональна $[H^+]^2$ [4]. В силу этого наличие электронодонорной группы, гетероатом которой способен взаимодействовать с протоном, должно приводить к снижению скорости перегруппировки и к необходимости применения более сильной кислотной системы. Действительно, показано [25], что 1-нафтил-4-диметиламино-ONN-азоксибензол в 70%-ной серной кислоте не подвергается перегруппировке Валлаха; при этом происходит лишь протонирование по диметиламиногруппе.

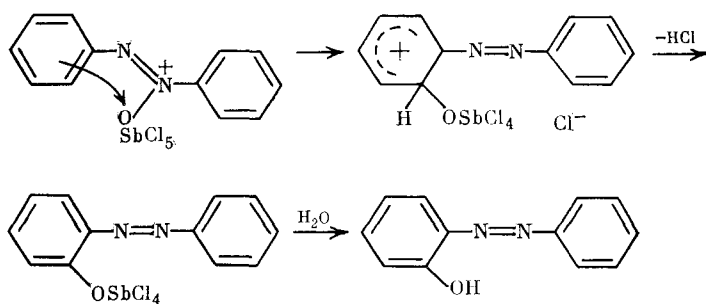
IV. ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА АЗОКСИБЕНЗОЛЫ

Исследование реакций азоксибензола с кислотами Льюиса показало, что вначале получают комплексы состава 1 : 1, которые при нагревании образуют в качестве основного продукта азобензол. Так, при действии на азоксибензол PCl_5 получается с выходом 95% азобензол [43]. В то же время $AlCl_3$ и $FeCl_3$ дают 4-хлоразобензол с выходами 83 и 63% соответственно. Если реакцию с $AlCl_3$ проводить в SO_2Cl_2 , то с выходом 70% получается 4,4'-дихлоразобензол, тогда как в SO_2Cl_2 образуется смесь продуктов: 4-хлоразобензол (3,1%), 4,4'-дихлоразобензол (5,2%) и азобензол (75,3%) [43]. В случае проведения реакции в нитрометане получают 65% 4-хлор-, 4% 4,4'-дихлор-, 6% 2-хлор-, 18% 2,4-дихлор- и 48% 2,4'-дихлоразобензола [44].

Проведение реакции азоксибензола с $ZnBr_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $TiCl_4$ в нитрометане при кипении дает в качестве основного продукта азобензол, причем его количество возрастает с увеличением силы кислоты Льюиса, продукты перегруппировки Валлаха получают в следовых количествах [45].

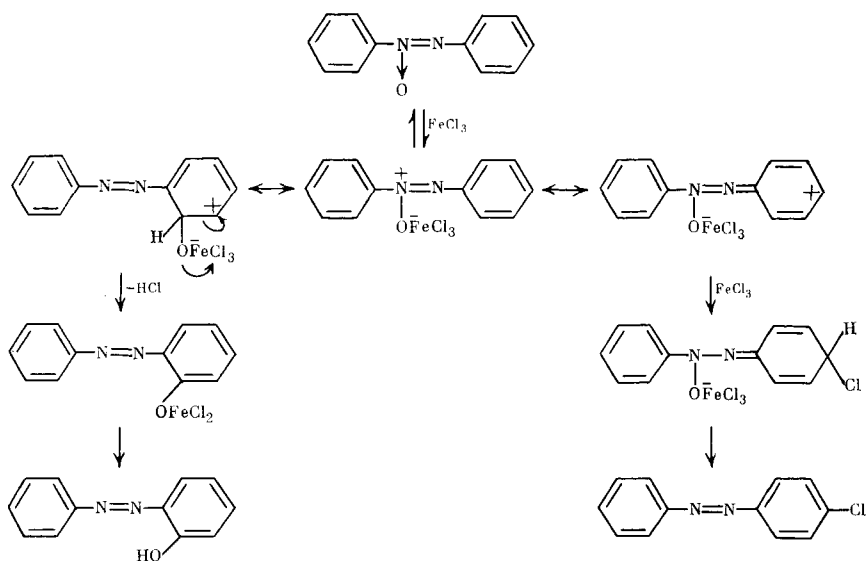
На строение продуктов реакции определяющим образом может влиять координация. Так, термоллиз комплекса азоксибензола со $SbCl_5$ селективно приводит к *орто*-замещенному продукту перегруппировки Валлаха [45—47]. Предполагается, что реакция протекает по схеме 8.

Схема 8



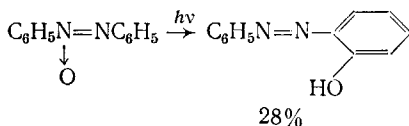
Реакция замещенных азоксибензолов с $FeCl_3$ [48] или $AlCl_3$ [49] приводит исключительно к образованию продуктов восстановления — замещенных азобензолов. Лишь из 4-хлор- NNO -азоксибензола (β -изомер) получают 2-окси-4'-хлоразобензол и 4-хлоразобензол в соотношении $\sim 1 : 1$. Обращает на себя внимание образование соответствующих хлорпроизводных азобензола, что может быть объяснено схемой 9.

Схема 9

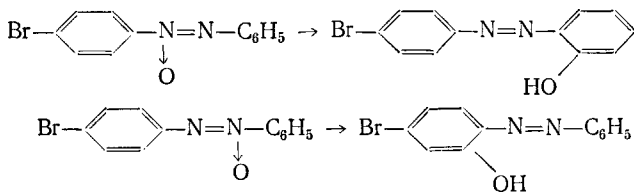


V. ФОТО- И ТЕРМОИНИЦИИРОВАННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ВАЛЛАХА

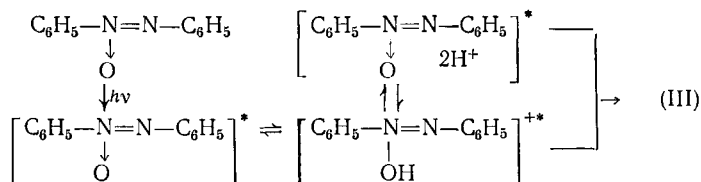
В 1925 г. Кемминг обнаружил, что облучение раствора азоксибензола в этиловом спирте УФ-светом от ртутной лампы приводит к образованию 2-оксиазобензола.



В работе [48] показано, что при действии солнечного света на растворы ряда несимметрично-замещенных азоксибензолов в бензоле атом кислорода азоксигруппы оказывается в бензольном кольце, связанном с фрагментом $-\text{N}=\text{N}-$ азоксигруппы. Поскольку валентный угол $-\text{N}=\text{N}-$ равен 120° , атом кислорода находится ближе всего к орто-положению соседнего кольца. Например, в случае перегруппировки α - и β -изомерных 4-бром-NNO-азоксибензолов оксигруппа оказывается в бензольном кольце, которое в исходном соединении не было связано с фрагментом NO.



Эти факты приводят к выводу о внутримолекулярном характере фотоинициированной перегруппировки Валлаха. Полагают [49], что она протекает следующим образом:



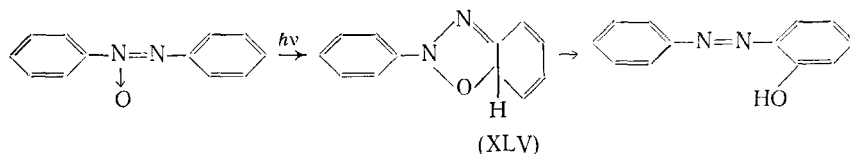
С помощью азоксибензола, меченного изотопом ^{15}N по не связанному с кислородом атому азота азоксигруппы, показано [9], что у образую-

щегося 2-оксизобензола выравнивания изотопного состава азота не наблюдается, и меченый атом азота находится у бензольного кольца, содержащего оксигруппу. В работе [8] с помощью азоксибензола, меченого ^{18}O , показано, что изотопный состав кислорода оксигруппы получающегося 2-оксизобензола не отличается от изотопного состава кислорода азоксигруппы исходного азоксибензола. Следовательно, при этой перегруппировке оксигруппа 2-оксизобензола образуется за счет кислорода азоксигруппы, и реакция носит внутримолекулярный характер. Отсюда можно сделать вывод, что перегруппировка азоксибензола в 2-оксизобензол протекает, минуя стадию симметризации, и гидроксильированию подвергается бензольное кольцо, удаленное от группы $\text{=N}-$.



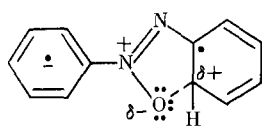
Вместе с тем при облучении азоксибензола-1- ^{14}C в этиловом спирте распределение изотопной метки ^{14}C в продуктах реакции не соответствует лишь внутримолекулярной перегруппировке [21]. Так, радиоактивность ^{14}C в перегруппированном продукте ниже таковой в исходном образце [21]. Это предполагает одновременное протекание α - β -изомеризации; на этот факт указывают и данные работы [50], в которой показано, что при облучении α - и β -4-метоксизазоксибензолов в серной кислоте образуется 2-окси-4-метоксизазобензол. Скорости перегруппировки Валлаха и α - β -изомеризации зависят от характера заместителей в бензольном кольце.

В работе [51] подробно изучены фотореакции 2,2',6,6'-тетраметил- и 2,6-диметил-NNO-азоксибензолов; сделан вывод, что нуклеофильная атака фенильного кольца атомом O азоксигруппы с промежуточным образованием соединения (XLV) более вероятна, чем гомолитический отрыв атома H из *орто*-положения с последующим переносом OH-группы. Этот вывод подтвержден результатами измерений квантовых выходов фотореакции и изучения изотопного эффекта фотоизомеризации азоксибензола-D $_{10}$. Вероятно, лимитирующей стадией фотореакции азоксисоединений является не образование соединения (XLV), а внутримолекулярная миграция H-атома.

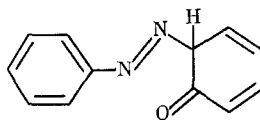


Природа заместителя и его положение в бензольном кольце существенным образом влияет на квантовый выход фотореакции замещенного азоксибензола. Так, квантовый выход для перегруппировки 4-метил- и 4-трифторметил-NNO-азоксибензолов составляет 0,37 и 1,70, тогда как для 3,5-диметил- и 3,5-бис(трифторметил)-NNO-азоксибензолов он равен соответственно 0,80 и 2,5 [52].

Обсуждая пути образования соединения (XLV), авторы работы [52] исходят из предположения о том, что при π, π^* -возбуждении азоксибензола менее стабильное синглетное состояние переходит в более стабильное триплетное типа (XLVI) за счет взаимодействия в электровозбужденном состоянии электрофильного кислородного радикала и электронобогатого удаленного бензольного кольца.



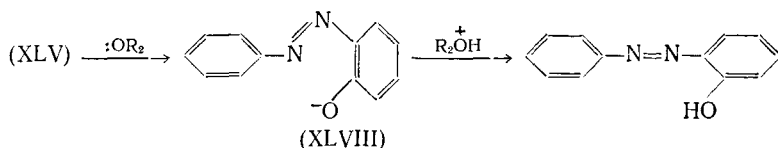
(XLVI)



(XLVII)

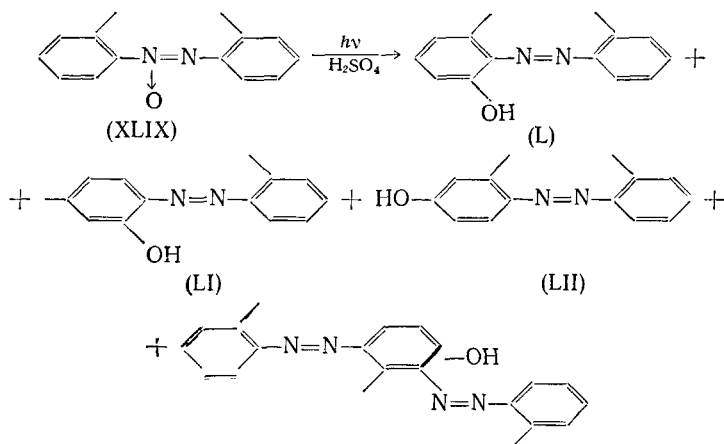
При наличии умеренно основных растворителей, например, этилового спирта или диэтилового эфира, соединение (XLV) через анион (XLVIII)

превращается в продукт реакции (III).



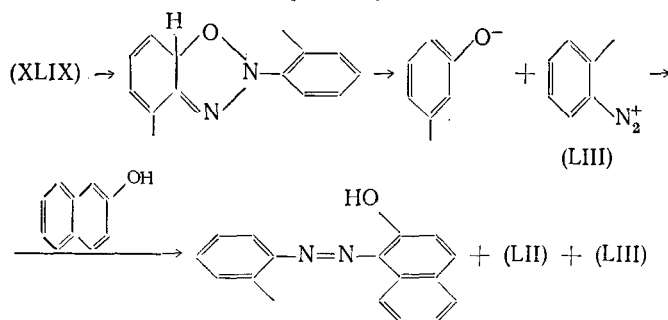
Образование побочных продуктов фотореакции приписано интермедиату (XLVII), получаемому из (XLV) внутримолекулярным 1,2-гидридным сдвигом. Из соединения (XLVII) образуется диазониевый ион, который был фиксирован реакцией сочетания с β -нафтолом [52]. Разумеется, проведенное рассмотрение носит общий характер, в силу чего не может претендовать на объяснение многих деталей процесса.

Интересные данные получены при изучении фотореакции 2,2'-диметилазоксибензола (XLIX) [53], в которой образуются неожиданные продукты:



Авторы показали (с использованием добавок в систему β -нафтола) участие в этой реакции арендиазониевого кетона (LIII) (схема 10).

Схема 10



В работе [54] показано, что при облучении 4- и 4'-замещенных метокси- и диметиламинопроизводных азоксибензола, образуются 2- и 2'-оксиазобензолы. Авторы полагают, что реакция идет через промежуточное образование соединений типа (XLV).

Если азоксибензол нагреть до 250° , то происходит экзотермический распад и вместе с азобензолом получаются смолообразные вещества; 4-окси- и 2-оксиазобензолы образуются в незначительных количествах [55]. Термические реакции азоксибензолов подробно исследованы в работе [56].

VI. МЕХАНИЗМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВАЛЛАХА

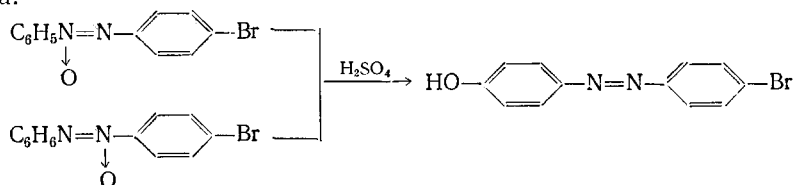
До шестидесятых годов исследования перегруппировки Валлаха были сосредоточены главным образом на ее синтетических аспектах, а механизму реакции внимания практически не уделялось. Высказывав-

шие предположения о механизме перегруппировки Валлаха носили умозрительный характер и не были подкреплены экспериментальными данными. Лишь после фундаментальных работ школы М. М. Шемякина [8—10] и кинетических измерений Бансела [4] были сформулированы первые обоснованные представления о механизме перегруппировки Валлаха. Однако несмотря на значительное число публикаций на эту тему, после упомянутых работ следующего сколько-нибудь серьезного шага в понимании механизма перегруппировки Валлаха сделано не было. Напротив, появился ряд экспериментальных данных, не получавших объяснения в рамках имевшихся представлений о механизме перегруппировки. Сложность изучения перегруппировки Валлаха состоит прежде всего в том, что при растворении азоксибензола в кислоте возможно образование множества промежуточных соединений, каждое из которых способно оказать влияние на последующий ход реакции. Вопрос о том, какая катионоидная частица определяет скорость перегруппировки Валлаха, остается нерешенным.

При изучении некоторых перегруппировок, катализируемых кислотами, например перегруппировок диазоаминобензолов и фенилгидроксиламинов, был сделан вывод о том, что для понимания их механизма может быть использована ориентация замещения в бензольном кольце. Так, при межмолекулярном механизме должен образовываться главным образом *пара*-замещенный продукт, тогда как при внутримолекулярном — в основном *орто*-замещенные продукты. В тех случаях, когда из азоксибензолов образуется исключительно 4-оксиазобензолы, можно было предполагать межмолекулярный механизм перегруппировки Валлаха. Остановимся на некоторых аспектах механизма перегруппировки Валлаха.

1. α,β -Изомеризация азоксибензолов, катализируемая кислотами

Как α -, так и β -изомеры 4-бромазоксибензола подвергаются катализируемой кислотой перегруппировке, причем образуется один и тот же продукт — 4-окси-4'-бромазобензол. Таким образом, оксигруппа оказывается в обоих случаях в *пара*-положении незамещенного бензольного кольца.

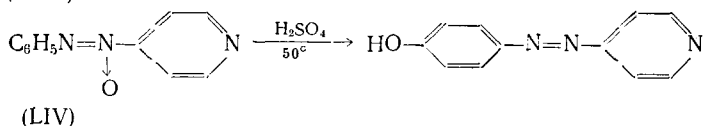


То же наблюдается и для α - и β -изомеров 4-метоксiazоксибензолов. В то же время неожиданно было обнаружено, что основной продукт реакции α - и β -изомеров 4-метилазоксибензолов соответствует миграции кислородного атома в *орто*-положение незамещенного бензольного кольца [57]. В более поздней работе [58] показано, что α - и β -изомеры 4-метилазоксибензола в 80—90%-ной серной кислоте образуют только 2-окси-4-метилазобензол, а α - и β -изомеры 4-нитрозоксибензола — 4-окси-4'-нитрозобензол. 4-Бром-ONN-азоксибензол не подвергается перегруппировке Валлаха, тогда как 4-бром-NNO-азоксибензол образует в этих условиях 2-окси-4-бромазобензол.

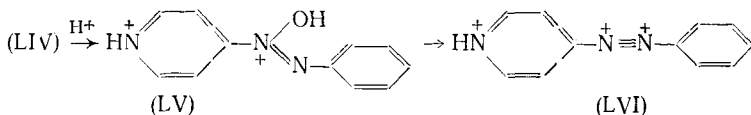
Оказалось, что скорость перегруппировки изомеров различна и зависит от характера заместителя в бензольном кольце. Использование одинаковых условий для осуществления перегруппировки α - и β -изомерных азоксибензолов показало, что скорость перегруппировки α -изомеров выше при заместителе CH_3 и ниже при заместителях NO_2 и Br . Соотношение скоростей перегруппировки для α - и β -изомерных азоксибензолов зависит также от кислотности используемой среды.

Пример необычайно большого различия в скоростях перегруппировки α - и β -изомеров обнаружен в работе [26] для 4-(бензол- α (β)-азокси)пи-

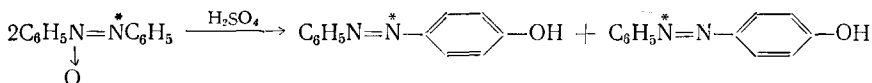
ридинов (LIV).



В этом случае в перегруппировку вступает только β -изомер (LIV), а α -изомер остается неизменным, что использовано для его выделения в индивидуальном виде. Кинетические измерения показали, что определяющей скоростью реакции стадией является образование промежуточной частицы (LVI) (трипротонированной формы) в результате протонирования атома азота пиридинового цикла и азоксигруппы.

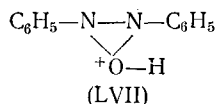


Выяснить, является ли α - β -изомеризация внутримолекулярной, можно было изучая поведение в кислотах азоксибензола, меченного по одному из атомов азота или углерода изотопами ^{15}N или ^{14}C . Эти данные могли также дать ответ на вопрос о том, в какое из бензольных колец вступает оксигруппа в процессе перегруппировки Валлаха. Авторы работы [9] использовали азоксибензол, меченный изотопом ^{15}N по одному атому азота азоксигруппы. Они нашли, что образование 4-оксиазобензола сопровождается полным выравниванием изотопного состава азота в обоих положениях, и сделали заключение, что оба бензольных кольца гидроксилируются в одинаковой степени:

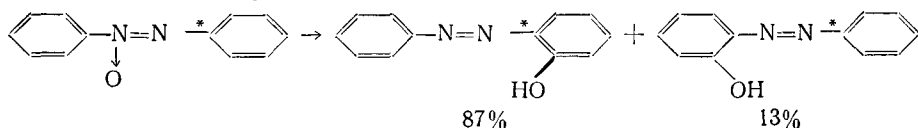


Установлено [9], что наблюдаемое выравнивание распределения изотопной метки происходит во время самой перегруппировки Валлаха, а не до нее. Было показано, что перегруппировке азоксибензолов не предшествует его обратимая изомеризация и что перегруппировка не сопряжена с предварительным превращением азоксибензола в азобензол, подвергающийся затем гидроксилированию.

Выравнивание изотопного состава азота в конечном продукте перегруппировки может указывать на то, что α - β -изомеризация протекает через стадию образования свободного, независимо существующего катиона. Шемякин с сотр. предположили [9], что это может быть оксониевый катион (LVII), который и является ответственным за перегруппировку Валлаха.



В работе [59], авторы которой использовали азоксибензол, меченный изотопом ^{14}C по атому углерода, связанному с атомом азота азоксигруппы, эти выводы получили некоторое подтверждение.



Однако соотношение образующихся продуктов составляет 87 : 13, что ставит под сомнение необходимость промежуточного образования оксониевого катиона и его роль в механизме перегруппировки Валлаха и подтверждает возможность изомеризации азоксибензолов в кислотной среде через соответствующий интермедиат. Позднее эти результаты были подтверждены на том же объекте другими авторами [58]. Сейчас уже

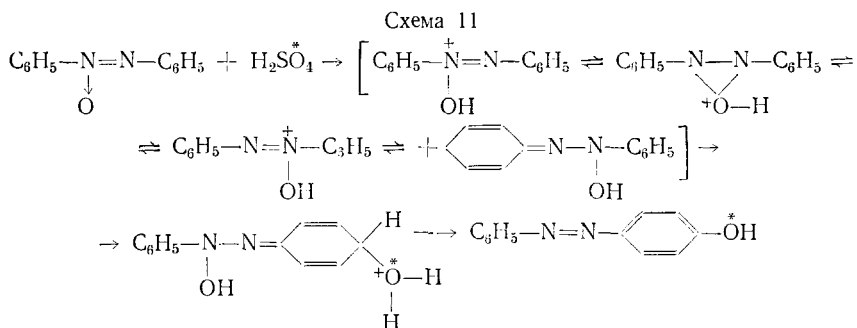
нет сомнений, что катализируемая кислотами α - β -изомеризация является общим свойством азоксибензолов и происходит независимо от персгруппировки Валлаха. Возможно, что эта изомеризация протекает через частицу (LVII).

2. Данные, полученные методом меченых атомов (^{15}N , ^{18}O , ^{14}C)

Важным моментом в понимании механизма перегруппировки Валлаха явилось решение вопроса о его меж- или внутримолекулярном характере. В работе [9] показано, что при реакции азоксибензола, меченного изотопом ^{15}N , с ангидридом уксусной кислоты (при 230—240° С) наблюдается образование только 2-оксиазобензола, в котором не происходит выравнивания распределения изотопной метки ^{15}N . Это указывает на то, что перегруппировка идет по внутримолекулярному механизму.

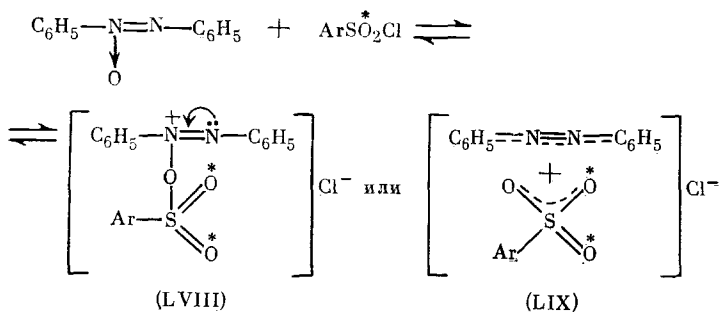
В работах [8, 10] в качестве объектов использованы 4-бром-ОНН-азоксибензол, 4-нитро-ННО-азоксибензол и 3,3'-динитро-азоксибензол, которые подвергались перегруппировке Валлаха в меченной изотопом ^{18}O серной кислоте в условиях, позволяющих выделить некоторое количество непрореагировавшего исходного азоксибензола. Изотопный состав оксигруппы в продукте перегруппировки такой же, как и изотопный состав кислорода кислотной среды. Это указывает на межмолекулярный механизм перегруппировки.

Справедливость этого вывода и его независимость от применяемых условий, количества заместителей, их характера и положения в молекуле подтверждена в работе [60], авторы которой предложили механизм перегруппировки Валлаха, показанный на схеме 11.



Однако эта понятная на первый взгляд картина становится значительно более сложной при внимательном критическом анализе. Прежде всего предположения об изменении структуры монопротонированной формы в ходе реакции и тем более об образовании промежуточных интермедиатов не имеют строгих доказательств. Позднее межмолекулярный механизм перегруппировки Валлаха был подтвержден и для других кислотных систем. Так, в работе [22] установлено, что при действии на азоксисбензол ангидрида бензолсульфокислоты, меченного изотопом ^{18}O , в оксигруппе конечного продукта реакции оказывается атом кислорода кислотной системы.

При реакции азоксибензола с бензолсульфохлоридом, меченным изотопом ^{18}O , которая приводит к перегруппировке Валлаха в *орто*-положение, изотоп ^{18}O попадает в оксигруппу конечного продукта [22]. Это указывает на внутримолекулярный характер перегруппировки. Однако содержание изотопа ^{18}O в конечном продукте оказывается меньшим по сравнению с его содержанием в бензолсульфохлориде, что может быть объяснено образованием соединений (LVIII) или (LIX). Этим же можно объяснить понижение содержания изотопа ^{18}O в *пара*-замещенном продукте перегруппировки Валлаха.

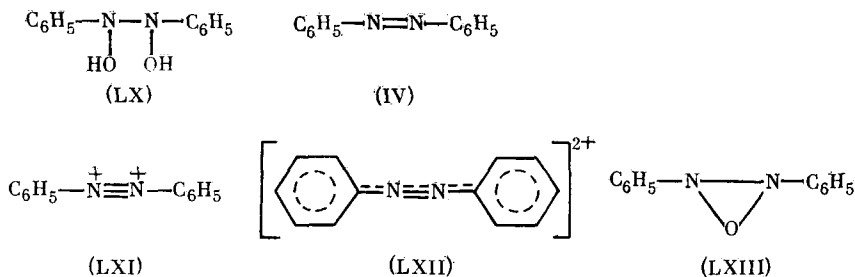


При использовании в перегруппировке Валлаха азоксибензола, меченного изотопом ^{18}O , получается 4-оксиазобензол, в котором содержание изотопа ^{18}O составляет $\sim 10\%$ [1]. При действии 83%-ной серной кислоты на 4-метил-ONN-азоксибензол и 2-метил-ONN-азоксибензол в получающемся продукте перегруппировки Валлаха также обнаруживается незначительное количество изотопа ^{18}O .

В то же время при изучении перегруппировки 4,4'-диметилазоксибензола в концентрированной серной кислоте, меченной изотопом ^{18}O , показано, что 2-окси-4,4'-диметилазобензол содержит $\sim 70\%$ этого изотопа [10]. Отсюда следует, что для таких азоксибензолов продукт перегруппировки Валлаха получается по двум механизмам — меж- и внутримолекулярному. Таким образом, условия проведения перегруппировки Валлаха, природа заместителей в бензольном кольце и их положение могут естественным образом влиять на соотношение скоростей протекания процесса по этим двум механизмам. По существу, затронутая здесь проблема принадлежит к числу центральных в понимании механизма других перегруппировок азотсодержащих ароматических соединений, катализируемых кислотами. Это следует иметь в виду при формулировке общего механизма перегруппировки Валлаха.

3. Генерирование и строение промежуточных частиц, образующихся под действием кислот на азоксибензолах

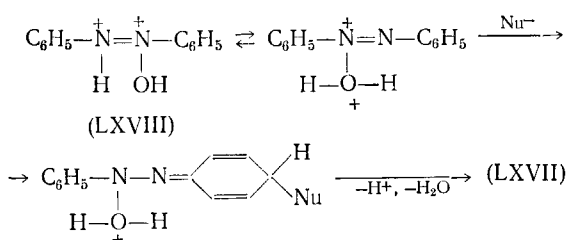
Уже в первых работах, посвященных исследованию перегруппировки Валлаха, предполагалась возможность протонирования как исходного азоксибензола, так и промежуточных соединений, образующихся в ходе перегруппировки. Исходя из своих данных, согласно которым выравнивание распределения метки ^{15}N в конечном продукте перегруппировки должно происходить в симметрично построенной структуре, Шемякин и сотр. в работе [8] рассмотрели возможность образования при перегруппировке Валлаха соединений (LX) — (LXIII):



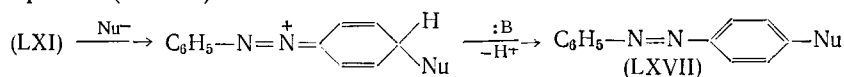
N,N-Диол (LX), предложенный в работе [61], по-видимому, не может образовываться в условиях перегруппировки Валлаха, поскольку гидратирование, необходимое для его образования, невозможно представить в таких сильных кислотах, как HSO_3F и HSO_3Cl . Шемякин и сотр. [9] показали, что азобензол (IV) не является интермедиатом перегруппировки Валлаха, поскольку прибавление азоксибензола, содержащего лишь изотоп ^{14}N , к азоксибензолу- ^{15}N в условиях перегруппировки не

привело к разбавлению изотопной метки в продукте реакции — 4-оксиазобензоле [9]. Структура оксида (LXIII) на первых порах хорошо объясняла экспериментальные данные. Однако позднее стали появляться результаты, которые с этих позиций объяснить трудно. Оказалось, что увеличение концентрации серной кислоты от 75,3 до 99,99% приводит к увеличению скорости перегруппировки на 5 порядков. Это указывало на чрезвычайно важную роль кислотности среды. Действительно, кинетические исследования перегруппировки Валлаха, проведенные Банселом [4], показали, что реализуется двухпротонный процесс. Поэтому лимитирующей стадией перегруппировки должна быть стадия генерирования дикатионидных частиц.

В литературе в основном обсуждаются дипротонированная форма азоксибензола и дикатион (LXI) или (LXII), генерируемый дегидратированием дипротонированной формы. Дипротонированная форма (LXVIII) может отвечать за перегруппировку Валлаха, поскольку при реакции ее с анионом среды (или водой) образуется продукт перегруппировки.



В то же время и дикатион (LXI), генерируемый из дипротонированной формы азоксибензола дегидратированием, также дает продукты перегруппировки (LXVII).

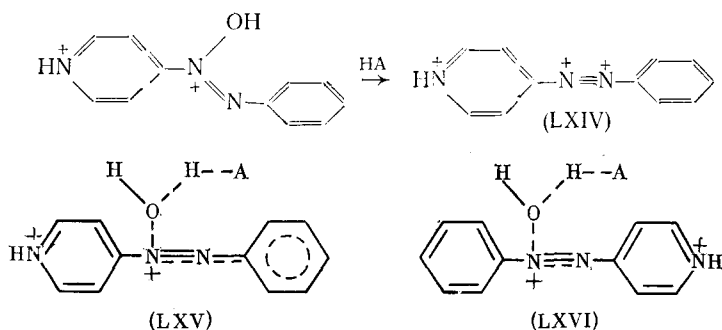


Естественно возник вопрос о том, какие промежуточные частицы действительно генерируются в каждой из кислотных систем. Применение спектроскопии ПМР позволило Ола с сотр. [12] на примере азоксибензола и 4,4'-дихлоразоксибензола проследить все промежуточные стадии перегруппировки Валлаха — генерирование моно- и дипротонированных форм азоксибензола и образование дикатиона типа (LXI). В работах [18, 63] с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{15}N аналогично были зафиксированы эти промежуточные частицы на примере декафтор- и 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторазоксибензолов.

Следует, однако, заметить, что спектроскопия ЯМР позволяет наблюдать лишь достаточно долгоживущие карбокатионы. В связи с этим указанные данные не обязательно отражают реальную картину, поскольку лимитирующей стадией может явиться генерирование короткоживущего карбокатиона, обладающего высокой реакционной способностью. Тем не менее Ола высказал предположение, что ответственным за перегруппировку Валлаха является дикатион типа (LXI). Ряд исследователей разделяют эту точку зрения, и полученные при изучении перегруппировки Валлаха результаты трактуются в рамках концепции Ола. Например, авторы работы [35] представление о генерировании катиона типа (LXI) привлекают для объяснения результатов реакции 2,2',4,4',6,6'-гексаметилазоксибензола с концентрированной серной кислотой (см. схему 7).

В работе [26] предполагается путь протекания перегруппировки через генерацию промежуточного трикатиона (LXIV) из дипротонированной формы. Лимитирующей стадией при этом является процесс его генерации. Именно этим авторы объясняют различия в скоростях перегруппировки α - и β -изомерных 4-(бензолазоксипиридинов. Действительно, образование из β -изомера переходного состояния (LXV) является энергетически выгодным процессом из-за делокализации заряда бен-

зольным кольцом, тогда как переходное состояние из α -изомера (LXVI) с этой точки зрения оказывается невыгодным [26].



С этих позиций легко объяснить образование конечного продукта, но объяснение многих других фактов наталкивается на трудности, обусловленные отсутствием сведений о строении комплексов, образующихся в реальных условиях процесса и об их реакционной способности. Так, в работе [23] констатируется различие в путях протекания перегруппировки Валлаха в зависимости от функции кислотности среды. В относительно слабых кислотах (например, в серной кислоте при концентрации ниже 80%) азоксибензол вначале протонируется по атому кислорода в равновесной стадии, после чего следует обратимая атака нуклеофила вероятно, HSO_4^-) с образованием субстрата хиноидного типа. Далее следует протонирование этого соединения по атому кислорода. В лимитирующей стадии осуществляется атака основанием (например, HSO_4^-) с согласованным отщеплением воды и последующим быстрым гидролизом, что приводит к конечному продукту.

В кислотах более сильных, чем 80%-ная серная кислота, после протонирования по атому кислорода азоксигруппы происходит лимитирующий скорость реакции перенос протона от недиссоциированной серной кислоты (общий кислотный катализ) с одновременным отщеплением воды и образованием дикатиона типа (LXI), который подвергается быстрой нуклеофильной атаке, приводящей к конечному продукту. Как важный аргумент в пользу образования дикатиона типа (LXI) рассматривалось утверждение Ола с сотр. [12] об образовании 4-оксиазобензола при гидролизе дикатиона, генерированного действием $\text{HF}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ на азоксибензол при -50°C . Однако авторы работы [18] подробно исследовали эту реакцию и нашли, что в условиях генерирования дикатиона типа (LXI) гидролиз дает азобензол с выходом 68–72%, а 4-оксиазобензол образуется в небольших количествах.

Приведем еще пример поправки старых экспериментальных данных, основанной на тщательном анализе продуктов перегруппировки Валлаха. Так, авторы работы [57] сообщили, что при действии серной кислоты на 4-бромазоксибензол образуется только 4-окси-4'-бромазобензол. Однако авторы [29] повторили эту работу и нашли, что в качестве основного продукта в этой реакции получается 4-бромазобензол, тогда как 4-окси-4'-бромазобензол образуется в небольших количествах.

В работе [6], в отличие от данных [14], при действии HSO_3Cl на азоксибензол при -10°C авторы констатировали образование 26,5% азобензола (ранее найдено 5%); это представлялось несколько странным. Мы воспроизвели эту реакцию и показали, что азобензол образуется в количестве $\sim 5\%$ [18]. Поскольку азобензол и 4-хлорсульфатазобензол имеют одинаковые R_f , определять с помощью тонкослойной хроматографии полноту гидролиза сульфата водным раствором аммиака (как было сделано в работе [6]), трудно, и по-видимому, значение 26,5% относится к смеси двух веществ.

Пока не находит объяснения тот факт, что по мере введения в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей, понижающих pK_a азоксибензолов и симбатно этому способность к дипротонированию суб-

страта, возрастает доля получающегося азосоединения — продукта восстановления азоксибензолов.

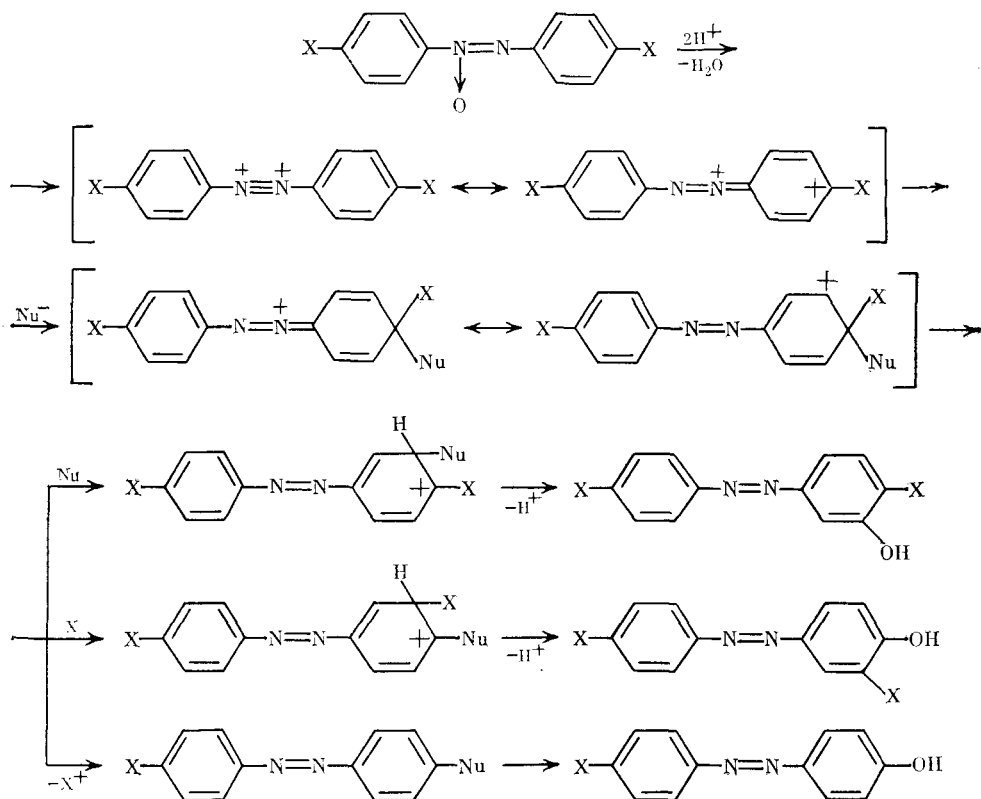
В случае дикатиона типа (LXI), меченного изотопом ^{14}C по одному бензольному кольцу, из-за равной вероятности атаки нуклеофила по обоим бензольным кольцам должны получаться продукты перегруппировки Валлаха с одинаковым содержанием метки ^{14}C в обоих кольцах. Однако на примере реакции азоксибензола- ^{14}C в серной кислоте [60] или в ангидриде бензолсульфокислоты [22] показано, что соотношение содержания изотопа ^{14}C в бензольных кольцах несколько отличается от 1 : 1. В то же время в дипротонированной форме азоксибензола экранирование атомов углерода обоих колец, симбатное величине положительного заряда на атоме, несколько различно (см. данные по ЯМР ^{13}C дипротонированной формы декафторазоксибензола [18]). Небольшое различие в экранировании атомов углерода может объяснить экспериментальные данные по распределению метки ^{14}C . Эти обстоятельства могут свидетельствовать о том, что истинной промежуточной частицей, определяющей ход перегруппировки Валлаха, является дипротонированная форма азоксибензола.

Из-за отсутствия прямых экспериментальных доказательств сделанные выше выводы и заключения в большой степени носят характер предположений и, следовательно, не исключают в принципе других возможных объяснений.

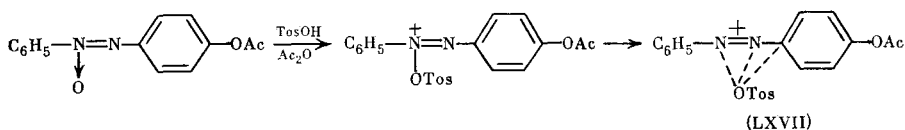
4. Интерпретация «аномальных» процессов, сопровождающих классическую перегруппировку Валлаха

Выше было отмечено образование «аномальных» продуктов при действии кислот на 4-алкил- и 4,4'-диалкилазоксибензолы [30, 33]. Допуская генерирование дикатиона типа (LXI), возникновение этих продуктов можно объяснить следующим образом (схема 12).

Схема 12



Первоначальное дипротонирование с последующим отщеплением воды приводит к образованию дикатиона, который подвергается атаке нуклеофила по атому углерода, находящемуся в *пара*-положении. Получающийся σ -комплекс, в котором при С(3) имеется значительный положительный заряд, далее превращается в продукты реакции несколькими путями: а) отщеплением X^+ — в 4-оксазобензол (XXXIII); б) перегруппировкой с миграцией Nu в положение 3 — в 3-оксазобензол (XXXI); в) перегруппировкой с миграцией X в положение 3 — в 4-оксазобензол (XXXII). Миграционная способность X увеличивается с увеличением электронной плотности на α -С-атоме. Группа X легко уходит, если она способна образовывать стабильный карбкатион (например, продукт (XXXIII) получается при $X = \text{изо-Pr}$ и *трет*-Bu, тогда как легкость миграции групп CH_3 и CH_3CH_2 приводит к продуктам типа (XXXII)). Этими данными подтверждается катионидный характер перегруппировки Валлаха.



Спектральными методами и реакцией азосочетания с диметиланилином показано [58], что выдерживание декафторазоксибензола в HSO_3Cl в течение 200 ч приводит к образованию пентафторбензолдиазониевого катиона и пентафторхлорбензола.

Как было отмечено выше, при перегруппировке Валлаха в ряде случаев получают азобензолы, иногда в преобладающем количестве. Сведения о путях их образования носят отрывочный и часто противоречивый характер. Предполагается [19, 29], что они получают за счет диспропорционирования дипротонированной формы азоксибензола, приводящего к катионрадикалу азобензола.

По аналогии с превращениями диарилсульфоксидов в серной кислоте,

где с помощью ЭПР были зафиксированы катион-радикалы диарилсульфидов, а с использованием изотопа ^{18}O определена их рацемизация [62], авторы работ [19, 29] предприняли попытки фиксации катион-радикала азобензола, однако они не увенчались успехом. В то же время на примере полифторированных азоксибензолов показано [32, 63], что азобензолы образуются лишь в тех случаях, когда в системе $\text{HF} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) или $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) наблюдаются по данным ЯМР ^{19}F и ^{15}N дикатионы типа (LXI).

Если принять схему авторов работ [19, 29], то со временем можно было бы наблюдать дипротонированную форму азобензолов. Однако в работе [32] показано, что сигнала при 13,6 м. д., относящегося к дипротонированной форме декафторазобензола, не наблюдается для раствора декафторазоксибензола в $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ (1 : 1), выдержанного при 20° С в течение 20 ч, тогда как гидролиз приводит к образованию декафторазобензола. Авторы работы [32] высказали предположение, что образование в этой реакции декафторазобензола обусловлено высокими окислительными свойствами дикатиона типа (LXI), который окисляет воду до перекиси водорода, в результате чего сам дикатион восстанавливается до декафторазобензола.

Во всех случаях генерирования дикатионов типа (LXI) из азоксибензолов при гидролизе образуются соответствующие азобензолы. Например, при действии $\text{HF} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) — SO_2 на 4,4'-дифторазоксибензол (—50° С, 10 мин) и 2,2',4,4'-тетрафторазоксибензол (—10° С, 30 мин) по спектрам ЯМР ^1H наблюдается катион H_3O^+ , и при гидролизе таких растворов образуются 4,4'-дифтор- или 2,2',4,4'-тетрафторазобензол. Дипротонированная форма азоксибензолов не способна приводить к азобензолам, и во всех случаях возвращаются исходные продукты. Так, растворение в системе $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) или $\text{HF} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) 4,4'-бис(трифторметил)октафторазоксибензола, по данным спектров ЯМР ^1H и ^{19}F , при 20° С приводит лишь к дипротонированной форме, а выдерживание в течение 50 ч не приводит к появлению в спектре ЯМР ^1H сигнала протонов катиона H_3O^+ . Гидролиз такого раствора приводит лишь к исходному продукту.

В работе [18] показано, что в суперкислотах, где нуклеофилы обладают низкой реакционной способностью, генерирование дипротонированной формы азоксибензола является недостаточным условием для протекания перегруппировки Валлаха; необходимо еще наличие активных нуклеофильных частиц. Так, в случае 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторазоксибензола в $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) — SO_2ClF (при —40° С) или $\text{HF} - \text{SbF}_5$ (1 : 1) — SO_2 (при —60° С), когда фиксируется дипротонированная форма азоксибензола, перегруппировка Валлаха, в отличие от реакции в HSO_3Cl , не наблюдается.

Более вероятной нам представляется схема, в которой образование азобензолов при действии кислот на азоксибензолы происходит через дикатион типа (LXI), тогда как продукт перегруппировки Валлаха образуется в результате реакции дипротонированной формы азоксибензола с нуклеофилом среды.

* *
*

Обзор данных по перегруппировке Валлаха позволяет сделать следующие основные выводы. Во-первых, ее механизм все еще до конца не выяснен. Во-вторых, подобные перегруппировки, по-видимому, возможны для систем, имеющих $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -группу и способных отщеплять при протонировании воду, генерируя катионоидные частицы. Например, можно ожидать, что N-окиси третичных ароматических аминов и C,N-диарилнитроны в кислых средах способны подвергаться перегруппировке, протекающей по типу перегруппировки Валлаха.

Таким образом, для понимания всей совокупности процессов, протекающих при перегруппировке Валлаха, предстоит решить еще немало

сложных задач. Становится очевидной необходимость перехода к детальному изучению механизма перегруппировки Валлаха. Решение этой задачи может быть только комплексным, включающим использование современных физических методов исследования. Можно выделить две основные группы проблем. Одна связана с изучением с помощью спектральных методов электронной структуры электрофильных частиц, генерируемых в ходе проведения перегруппировки. Другая касается установления их истинной роли в перегруппировке Валлаха, особенно в лимитирующей стадии. Не вызывает сомнений, что дальнейшее изучение механизма перегруппировки Валлаха существенно расширит представления о молекулярных перегруппировках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яндовский В. Н., Гидаспов Б. В., Целинский И. В. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 296.
2. Reactions Mechanisms in Organic Chemistry/Eds. Eaborn C., Chapman N. B. Monograph, v. 6, p. 272.
3. Cox R. A., Buncel E. The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups/Ed. Patai S., N. Y.: Wiley, 1975, p. 808.
4. Buncel E. Acc. Chem. Res, 1975, v. 8, p. 132.
5. Yamamoto J., Sato N., Koshikawa M., Isoda Y., Umezumi M. J. Synth. Org. Chem. Japan, 1975, v. 33, p. 270.
6. Yamamoto J., Aimi H., Tanigawa T., Kodani S., Umezumi M., Matsuura T. Ibid, 1976, v. 34, p. 571.
7. Oae S., Shimao I. Kagaku no Ryoiski, 1983, v. 37, № 2, p. 39.
8. Шемякин М. М., Агаджанян Ц. Е., Майминд В. И., Кудрявцев Р. В., Курсанов Д. Н. Докл. АН СССР, 1960, т. 135, с. 346.
9. Шемякин М. М., Майминд В. И., Вайцуняйте Б. К. Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 866.
10. Шемякин М. М., Агаджанян Ц. Е., Майминд В. И., Кудрявцев Р. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, с. 1339.
11. Buncel E., Strachen W. M. J. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 911.
12. Olah G. A., Dunne K., Kelly D. P., Mo Y. K. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7438.
13. Cox R. A. Ibid., 1974, v. 96, p. 1059.
14. Лукашевич В. О., Курдюмова Т. Н. Журн. общей химии, 1948, т. 18, с. 1963.
15. Pearl I. A., Rongio A. R. J. Org. Chem., 1947, v. 12, p. 785.
16. Stevens T. E. Ibid, 1968, v. 33, p. 2667.
17. Shimao I., Fujimori K., Oae S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 1538.
18. Furin G. G., Andreevskaya O. I., Rezvukhin A. I., Yakobson G. G. J. Fluor. Chem., 1985, v. 28, p. 1.
19. Oae S., Maeda T., Kozuka S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 442.
20. Yamamoto J., Sato N., Isoda Y., Koshikawa M. Tottori Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 1973, v. 4, p. 53; C. A., 1977, v. 86, 16087.
21. Oae S., Maeda T., Kozuka S., Nakai M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2495.
22. Oae S., Maeda T. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 2127.
23. Cox R. A., Dolenko A. J., Buncel E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 471.
24. Buncel E., Cox R. A., Dolenko A. J. Tetrahedron Letters, 1973, p. 215.
25. Khan K. A. Pak. J. Sci. Ind. Res., 1975, v. 18, p. 205; C. A., 1978, v. 87, 52503.
26. Buncel E., Sam-Rok Keum. Chem. Commun., 1983, p. 578.
27. Buncel E., Sam-Rok Keum, Cygler M., Varughese C., Birnbaum G. I. Canad. J. Chem., 1984, v. 62, p. 1628.
28. Chi-Sun Hahn, Jaffe H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 949.
29. Shimao I., Fujimori K., Oae S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 546.
30. Shimao I., Matsumura S. Ibid., 1976, v. 49, p. 2294.
31. Yamamoto J., Maki J., Umezumi M. Nippon Kagaku Kaishi, 1980, № 1, p. 153.
32. Андреевская О. И., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 1684.
33. Shimao I., Matsumura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 926.
34. Cox R. A., Buncel E. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3143.
35. Buncel E., Cox R. A. Chem. Commun., 1972, p. 1259.
36. Cox R. A., Buncel E. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1871.
37. Shimao I., Oae S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, v. 56, p. 643.
38. Yamamoto J., Kagehi K., Aimi H., Umezumi M. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi., 1975, v. 33, p. 775; C. A., 1976, v. 85, 176986.
39. Yamamoto J., Kagehi K., Aimi H., Hamada N., Umezumi M. Tottori Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 1976, v. 6, p. 64; C. A., 1977, v. 86, 29218.
40. Yamamoto J., Sakamoto T., Kusunoki K., Umezumi M., Matsuura T. Nippon Kagaku Kaishi, 1977, № 1, p. 66; C. A., 1977, v. 86, 139152.
41. Furin G. G., Krupoder S. A., Rezvukhin A. I., Kilina T. M., Yakobson G. C. J. Fluor. Chem., 1983, v. 22, p. 345.
42. Dguffey D., Hendley E. C. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1918.

43. *Vozza J. F.* Ibid., 1969, v. 34, p. 3219.
44. *Shimao I.* Nippon Kagaku Kaishi, 1985, p. 1556.
45. *Yamamoto J., Nishigaki Y., Umezumi M., Matsuura T.* Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 3177.
46. *Yamamoto J., Nishigaki Y., Imagawa M., Umezumi M., Matsuura T.* Chem. Letters, 1976, p. 261.
47. *Yamamoto J., Inohara T., Tamura T., Michikawa Y., Umezumi M.* Nippon Kagaku Kaishi, 1983, p. 1629.
48. *Badger G. M., Butterley R. G.* J. Chem. Soc., 1954, p. 2243.
49. *Squire R. H., Jaffe H. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8188.
50. *Bunce N. J.* Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 3477.
51. *Goon D. J. W., Murray N. G., Schoch J.-P., Bunce N. J.* Ibid., 1973, v. 51, p. 3827.
52. *Shine H. J., Subotkowski W., Gruszecka E.* Ibid., 1986, v. 64, p. 1108.
53. *Bunce N. J.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 725.
54. *Albini A., Fasani E., Moroni M., Pietra S.* J. Org. Chem., 1986, v. 51, p. 88.
55. *Shimao I., Hashidzume H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 754.
56. *Hahn C. S., Lee K. W., Jaffe H. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4975.
57. *Hahn C. S., Jaffe H. H.* Ibid., 1962, v. 84, p. 946.
58. *Yamamoto J., Aimi H., Masuda Y., Sumida T., Umezumi M., Matsuura T.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1982, p. 1565.
59. *Oae S., Fukumoto T., Yamagami M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, p. 601.
60. *Behr L. C., Hendley E. C.* J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2715.
61. *Wohl A.* Ber., 1903, B. 36, S. 4140.
62. *Ode S., Kunitada N.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 696.
63. *Yakobson G. G.* The Second Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemistry. Abstracts. Tokyo, 1981, p. 158.

Новосибирский институт органической
химии Сибирского отделения
Академии наук СССР