

В. О. ЛУКАШЕВИЧ

ОБ АЗОКСИСОЕДИНЕНИЯХ. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АМАЛЬГАМОЙ НАТРИЯ

(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 9 V 1938)

Может показаться, что исчерпывающий ответ на вопрос о механизме образования азоксисоединений дан уже очень давно: согласно общепринятому пониманию они должны получаться путем конденсации нитрозосоединений и β -арилгидроксиламинов, возникающих при восстановлении амальгамой нитро- и нитрозосоединений.

Это общее для всех случаев восстановления классическое объяснение основано на следующем. Как показал впервые Бамбергер⁽¹⁾, нитрозосоединения и *p*-арилгидроксиламины быстро и количественно образуют соответствующие азоксисоединения.

С другой стороны, β -арилгидроксиламины сами по себе не могут служить источником образования азоксисоединений, так как согласно Бамбергеру⁽²⁾ в спиртово-щелочной среде фенилгидроксиламин превращается в азобензол; кроме того, Габер⁽³⁾ показал, что скорость разложения его в этих условиях невелика.

Заметим, что при таком понимании механизма образования азоксисоединений необходимо считаться с допущением, что скорости восстановления нитрозосоединений гораздо меньше, чем скорости конденсации их с β -арилгидроксиламинами.

Исследуя реакционные смеси, получающиеся при действии амальгамы на растворенные в спирте нитросоединения в атмосфере азота, мы обнаружили здесь арилгидроксиламины, причем оказалось, что при подкислении реакционной смеси непосредственно по окончании взаимодействия с амальгамой количество получающегося арилгидроксиламина обильно; но достаточно задержать нейтрализацию, например, в случае восстановления нитробензола при комнатной температуре минут на десять, чтобы арилгидроксиламин почти полностью исчез.

Это дало нам следующие указания. Во-первых, вопреки вышеуказанному априорному допущению в наших условиях скорость превращения нитрозосоединений в β -арилгидроксиламины гораздо больше, чем скорость азоксисочетания, и, во-вторых, в противовес наблюдениям Габера, рассматривавшего действие на фенилгидроксиламин спиртовой щелочи в отсутствие каких-либо иных реакционноспособных веществ, мы имеем дело с процессом быстрого разложения β -арилгидроксиламинов.

Какие могут быть тому причины?

Хорошо известно, что в щелочной среде в присутствии воздуха фенилгидроксиламин очень быстро превращается в азоксибензол⁽⁴⁾. Естественно

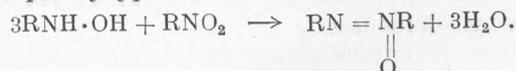
было предположить, что нитросоединения могут играть роль кислорода воздуха. Действительно, нами установлено, что при устранении воздуха β -арилгидроксиламины и нитросоединения в спиртово-щелочной среде быстро и почти количественно превращаются в соответствующие азоксисоединения.

Для того чтобы получить надлежащее представление о скоростях таких превращений, мы действовали весьма короткое время небольшими количествами β -арилгидроксиламинов на нитросоединения и определяли остающиеся количества арилгидроксиламинов.

Таким образом было установлено, что, вообще говоря, этот процесс протекает очень быстро. Между собой скорости взаимодействия различных нитросоединений и арилгидроксиламинов располагаются примерно в таком же порядке, как и скорости азоксисочетания последних с соответствующими нитрозосоединениями⁽⁵⁾.

Весьма важно, что если вместо данного арилгидроксиламина действовать на нитросоединение небольшим количеством амальгамы по возможности в тех же самых условиях, то количество образующегося арилгидроксиламина почти в точности отвечает остающемуся количеству его в первом случае (см. табл. 2).

На основании всего изложенного мы приходим к следующему объяснению механизма восстановления азоксисоединений. Благодаря тому, что под действием данного восстановителя нитрозосоединения восстанавливаются чрезвычайно быстро, нитросоединения превращаются в β -арилгидроксиламины. Порционно вводимый восстановитель заменяется таким образом новым, менее энергичным восстановителем — β -арилгидроксиламином, который в свою очередь взаимодействует с нитро- и возникающим нитрозосоединением; в результате азоксисоединения образуются согласно следующему суммарному уравнению:



Трудно решить a priori, какое объяснение более приложимо в каждом отдельном случае восстановления, так как помимо восстановителя здесь необходимо считаться с температурными условиями, концентрацией щелочи, скоростью введения данного восстановителя и т. п. Все же мы считаем возможным остановиться на некоторых примерах.

При восстановлении нитросоединений закисным оловом в щелочной среде основная масса азоксисоединений образуется, вероятно, согласно нашей схеме, так как по Гольдшмидту скорости восстановления нитрозосоединений закисным оловом бесконечно велики⁽⁶⁾.

Таково же, повидимому, происхождение азоксисоединений в случаях электролитического восстановления в щелочной среде при низких потенциалах на катоде⁽⁷⁾, когда скорости восстановления нитрозосоединений также должны быть весьма большими.

Наоборот, только классическое объяснение приложимо к случаям электролитического восстановления в кислой среде.

При обычном катодном восстановлении в щелочной среде или, например, при восстановлении в присутствии щелочей цинковой пылью необходимо, вероятно, считаться с обоими объяснениями.

Экспериментальная часть

Восстановление нитросоединений β -арилгидроксиламинами. 1. Азоксибензол. 3 г нитробензола растворяются в 50 г спиртового раствора едкого натра концентрацией 6.6%; в склянку с этим раствором в атмосфере азота вводится в ампулке 4.36 г фенилгидроксиламина в 4 г спирта. Создав в склянке сильное разрежение и быстро

подогрев содержимое до 55—60°, разбивают ампулку энергичным встряхиванием. В первые мгновения смесь становится черно-зеленоватой, но почти тотчас же окраска резко ослабевает, переходя в желтую. Через 5 мин. склянка охлаждается, подкисленная реакционная смесь разбавляется водой, повторно экстрагируется эфиром и эфирный раствор промывается щелочью и кислотой умеренной концентрации. По испарении эфира и нитробензола найдено 5.24 г азоксибензола с температурой застывания 34.9°. Анилина не обнаружено.

2. 4 г нитробензола в 40 мл бензола, 45 г 25% водного раствора едкого натра и 2.18 г фенилгидроксиламина энергично встряхиваются в склянке в атмосфере азота 15 мин. при 65—70°. После обработки бензольного раствора по предыдущему найдено 2.52 г азоксибензола с температурой плавления 34—35° и 0.048 г анилина.

m- и *p*-азокситолуолы. В первом опыте взято 3 г *m*-нитротолуола, 40 г 6.6% спиртовой щелочи и в ампулке введено 2.46 г *m*-толилгидроксиламина в 3 мл спирта. Во втором опыте—1 г *p*-нитротолуола, 30 г спирта, 4.4 г водного раствора едкого натра концентрацией 50% и 2.46 г *p*-толилгидроксиламина в 3 мл спирта. Перед началом взаимодействия реакционная смесь подогрета до 65—70°. Дальнейшая обработка сходна с описанной в п. 1 для азоксибензола. Найдено 2.88 г *m*-азокситолуола с температурой плавления 34—35° и 0.075 г *m*-толуидина в первом опыте и 2.87 г *p*-азокситолуола с температурой плавления 67—69° и 0.075 г *p*-толуидина—во втором.

o-азокситолуол. Взято 3.3 г *o*-нитротолуола, 43 г спирта, 6.7 г водного раствора едкого натра концентрацией 50% и 4.92 г *o*-толилгидроксиламина в 5 мл спирта. Смесь нагревается 25 мин. при 70°. Найдено 6.0 г *o*-азокситолуола с темп. плавл. 57—58.5°.

Восстановление нитросоединений амальгамой натрия. Ниже в табл. 1 приведены опыты восстановления нитросоединений при невысоких температурах. В склянку с охлажденным до 10° раствором 0.01 г мол. нитросоединения в 25 г спирта в атмосфере азота вводилась амальгама в ампулке, и склянка встряхивалась весьма энергично несколько секунд. Затем к реакционной смеси тотчас же приливался охлажденный до 0° раствор серной кислоты (1 г H₂SO₄ в 40 мл воды), смесь, отделенная от ртути и стекла разбитой ампулки, разбавлялась до 500 мл холодной водой и добавлялось 15 мл 15% раствора азотнокислого серебра.

Таблица 1

Нитросоединение	Колич. 0.5% амальгамы (г)	Найденное колич. серебра (г)	Колич. β-арилгидроксиламина в % теории
1. Нитробензол	87.4	0.695	67.8
2. »	87.4	0.130	12.7
3. <i>o</i> -нитротолуол	87.0	0.848	82.3
4. <i>m</i> -нитротолуол	87.4	0.900	87.8
5. »	86.8	0.610	59.3
6. <i>p</i> -нитротолуол	87.2	0.650	63.7
7. <i>m</i> -нитрохлорбензол	88.0	0.042	4.1
8. <i>m</i> -динитробензол	44.1	Не найдено	—
9. Нитробензол	90.2	—	58.0
10. <i>m</i> -нитротолуол	88.4	—	69.2

Через несколько часов осадок серебра отфильтровывался, промывался водой и спиртом и сжигался. По весу серебра рассчитывалось количество арилгидроксиламина по отношению к взятому натрию.

В опыте 2 смесь подкислялась через 10 мин. после взаимодействия с амальгамой, в опыте 5 к спиртовому раствору *m*-нитротолуола добавлялось 4 г водного раствора едкого натра концентрацией 32%. По понятным причинам в этих опытах арилгидроксиламины получились в меньших количествах. В опытах 9 и 10 арилгидроксиламины выделялись в свободном состоянии, для чего подкисленная реакционная смесь разбавлялась 50 мл воды и по добавлении уксуснокислого натрия обрабатывалась, как ранее (8) было указано.

Табл. 2 дает возможность сравнить те количества β-арилгидроксиламинов, которые удается уловить при восстановлении нитросоединений амальгамой натрия, с теми, которые остаются при взаимодействии определенных количеств соответствующих арилгидроксиламинов с нитросоединениями. Сравнительные опыты ставились по возможности в одинаковых условиях. Количество нитросоединения всюду было 0.01 грамма, амальгамы 6—8 г и соответственно этому 0.040 г арилгидроксиламина; количество спиртовой щелочи концентрацией 2.5% составляло 20 г. Амальгама или соответственно арилгидроксиламин в спиртовом растворе (несколько капель спирта) вводились в ампулке в раствор нитросоединения в атмосфере азота. Затем склянку встряхивали весьма энергично, следя за тем, чтобы по возможности продолжительность взаимодействия в сравниваемых опытах была одинаковой. Реакция обрывалась быстрой нейтрализацией охлажденным до 0° раствором 0.9—1.0 г серной кислоты в 25 мл воды; дальнейшая обработка и определение арилгидроксиламина происходили так, как было описано выше.

Таблица 2

Нитросоединение	Амальгама (г)	β-арилгидроксиламин (г)	Продолжительность реакции (сек.)	Температура (°C)	Серебро (г)	β-арилгидроксилам. (%)
1. Нитробензол	6.73	—	5	19	0.060	76.0
2. »	—	0.04	5	19	0.0576	72.7
3. »	6.87	—	5	50	0.046	57.0
4. »	—	0.04	5	50	0.0426	53.8
5. »	7.12	—	5	63	0.027	32.3
6. »	—	0.04	5	63	0.0618	88.1
7. <i>o</i> -нитротолуол	6.67	—	5	19	0.069	88.4
8. »	—	0.04	5	19	0.0618	88.1
9. <i>m</i> -нитротолуол	7.22	—	5	19	0.061	72.0
10. »	—	0.04	5	19	0.052	74.1
11. »	7.51	—	3	63	0.046	52.3
12. »	8.05	—	5	63	0.029	30.7
13. »	—	0.04	5	63	0.026	37.0
14. »	—	0.100	60	57	0.012	6.9
15. <i>m</i> -нитрохлорбензол	7.2	—	5	19	0.013	15.7
16. »	—	0.041	5	19	0.010	18.2

Институт органических полупродуктов
и красителей им. К. Воршилова.

Поступило
10 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Bamberger u. E. Renauld, Ber., 30, 2278 (1897); E. Bamberger u. A. Rising, Lieb. Ann., 316, 257 (1901). ² E. Bamberger u. F. Brady, Ber., 33, 271 (1900). ³ F. Haber, ZS. angew. Chem., 433 (1900). ⁴ E. Bamberger, Ber., 33, 113 (1900) ⁵ K. Brand u. J. Mahr, Journ. prakt. Chem. (2), 131, 97 (1931). ⁶ H. Goldschmidt u. M. Eckardt, ZS. phys. Chem., 56, 385 (1906). ⁷ W. Löb u. Moore, ZS. phys. Chem., 47, 418 (1904). ⁸ В. О. Лукашевич, ЖОХ, 7, 2209 (1937).