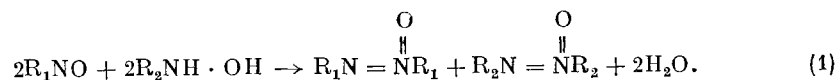


В. О. ЛУКАШЕВИЧ

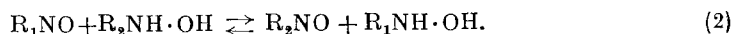
**ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ АЗОКСИСОЕДИНЕНИЙ ПРИ ДЕЙСТВИИ
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА β -АРИЛГИДРОКСИЛАМИНЫ (1)**

(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 10 X 1938)

Согласно Бамбергеру (2) при взаимодействии нитросоединений и β -арилгидроксиламинов с несоответствующими радикалами получаются только простые азоксисоединения (1)*:



Несомненно, наряду с реакцией азоксисочетания имеет место окислительно-восстановительный процесс, который в рассматриваемом случае изобразится схемой (2):



Таким образом причина возникновения здесь простых азоксисоединений очевидна.

Остается однако непонятным, что препятствует образованию смешанных азоксисоединений, тем более, что смеси двух различных нитросоединений при электролитическом восстановлении дают смешанные азоксисоединения (6). Последние же, если следовать общепринятому объяснению, могут получиться только через соответствующие азоксисоединения. Именно, они должны образовываться в результате окисления гидразосоединений, т. е. продуктов непосредственного восстановления азоксисоединений, остающимися в реакционных смесях нитросоединениями. Эти соображения побудили нас проверить справедливость положения Бамбергера.

Сначала мы попытались получить сравнительно легко идентифицируемые монокарбоновые кислоты азоксисоединений, для чего действовали простейшими нитросоединениями на 3 изомерные гидросиламинбензойные кислоты. Во всех случаях наряду с простыми были получены

* Позднее Бамбергер описал в виде исключения отклонение от этого правила— образование *p*-оксиазоксибензола при конденсации *p*-нитрозофенола и фенилгидроксиламина (3). Мы встретили в литературе еще случай получения с небольшим выходом и повидимому весьма нечистой азоксибензол-2-карбоновой кислоты из *o*-нитрозобензойной кислоты и фенилгидроксиламина (4). Недавно Мюллер и Крейцман (5) безрезультатно пытались получить смешанное азоксисоединение из *o*-хлорфенилгидроксиламина и *o*-бромнитрозобензола.

в больших количествах также и смешанные азоксисоединения (иногда 2 изомера).

Далее мы перешли к примерам, описанным Бамбергером, и рассмотрели действие нитрозобензола на *p*-хлорфенилгидроксиламин и на *p*-бромфенилгидроксиламин. И здесь были выделены значительные количества смешанных азоксисоединений, причем во втором случае получены 2 изомера, отвечающие α - β -формам Анжели (7).

Таким образом при взаимодействии нитрозосоединений и β -арилгидроксиламинов с несоответствующими радикалами наряду с простыми неизменными получаются смешанные азоксисоединения. Относительные количества тех и других определяются повидимому как скоростями окислительно-восстановительных процессов согласно уравнению (2), так и скоростями азоксисочетания различных нитрозосоединений и β -арилгидроксиламинов.

Противопоставляя найденную закономерность положению Бамбергера, мы считаем вместе с тем устраненными отмечавшиеся выше неясности в вопросах образования азокси- и азосоединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Три изомерные гидроксиламин-бензойные кислоты получались восстановлением на холоду цинковой пылью и хлористым аммонием аммонийных солей нитробензойных кислот. Выход *m*-изомера—70%, остальных двух изомеров—50—60%. Процентное содержание их было 96—98%.

m-нитрозобензойная кислота. Мало удовлетворительный способ Олвея (8) мы заменили окислением готового гидроксиламина, растворенного в спирте, водным раствором хлорного железа.

Смешанные азоксисоединения. Все они представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества с бледной желтоватой окраской; для идентификации они превращались в азосоединения путем восстановления в водно-спиртовых растворах амальгамой натрия с последующим окислением окисью ртути. В свою очередь в некоторых случаях азосоединения превращались обратно в исходные азоксисоединения окислением перекисью водорода в уксусной кислоте. Вначале описаны азоксисоединения, полученные при взаимодействии *m*-гидроксиламин-бензойной кислоты с подходящими нитрозосоединениями. Для этого смешивались нагретые до 30—35° растворы 0.02 грамма *m*-гидроксиламина в 30 мл спирта и нитрозосоединения в 20 мл спирта. Смесь разогревалась до 45—50° и через 1—2 мин. запах нитрозосоединения исчезал. Дальнейшая обработка реакционной смеси, аналогичная для всех этих соединений, описана на следующем примере.

Азоксибензол-3-карбоновая кислота. Реакционная смесь без охлаждения отфильтрована и осадок (I) промыт 20 мл спирта. Фильтрат упарен под вакуумом до $\frac{1}{3}$ и разбавлен водой, содержащей избыток аммиака. Азоксибензол извлечен смесью бензола и эфира; по испарении растворителей найдено 0.94 г азоксибензола. Водный раствор нагреет, подкислен, осадок отделен, высушен, измельчен и обработан кипящим толуолом. Не растворилось 0.22 г *m*-азоксибензол-дикарбоновой кислоты. По охлаждении толуольного раствора выделено 1.68 г почти чистой азоксибензол-3-карбоновой кислоты с т. пл. 183—184° и по упаривании толуола еще 0.11 г загрязненного продукта. (I) растерт в ступке с 20 мл спирта и обработан горячим толуолом. После отгонки спирта отделено 1.40 г *m*-азоксибензол-дикарбоновой кислоты с т. пл. 310—320°. Из фильтрата выделено 0.47 г совершенно чистой азоксибензол-3-карбоновой кислоты с т. пл. 184—185°.

Из спирта и бензола кристаллизуется в веретенообразных иглах, т. пл. 184—185°.

Совершенно аналогично азоксибензол-3-карбоновая кислота получена при действии *m*-нитрозобензойной кислоты на фенолгидроксиламин.

Азобензол-3-карбоновая кислота⁽⁹⁾ из спирта и бензола кристаллизуется в призмах с т. пл. 171—172°.

2'-метилазоксibenзол-3-карбоновые кислоты. Получено 1.66 г дикарбоновой кислоты, 1.25 г *o*-азокситолуола и 2.24 г смешанных азоксисоединений; в результате обработки последних аммиаком выделено в виде аммонийной соли 1.11 г чистого вещества с т. пл. 176—176.5°. Свободная кислота кристаллизуется из спирта в длинных тонких призмах. Кристаллизацией из бензола и лигроина оставшейся смеси изомеров выделено 0.26 г второго изомера, кристаллизующегося из лигроина в иглах, сросшихся в друзы; т. пл. 142—143°.

2'-метилазобензол-3-карбоновая кислота из водного спирта и уксусной кислоты кристаллизуется в призмах, большей частью изогнутых и перекрученных в виде лент; т. пл. 162—163°.

3'-метилазоксibenзол-3-карбоновая кислота выделена в количестве 2.08 г наряду с 1.71 г дикарбоновой кислоты и 1.08 г *m*-азокситолуола. Из спирта и бензола кристаллизуется в очень мелких иглах, плотно сросшихся в друзы; т. пл. 188—189°.

3'-метилазобензол-3-карбоновая кислота кристаллизуется из спирта или бензола в призмах с т. пл. 166.5—167.5°. С хорошим выходом она была получена при взаимодействии в течение 40 часов на холоду *m*-аминобензойной кислоты и *m*-нитрозотолуола в ледяной уксусной кислоте.

4'-метилазоксibenзол-3-карбоновая кислота. Выделено ее 2.23 г, 1.03 г *p*-азокситолуола и 1.53 г дикарбоновой кислоты. Из спирта, толуола и уксусной кислоты кристаллизуется в тонких, сильно изогнутых призмах; очень мелкие кристаллы представляют собой завитки; т. пл. 209—210°.

4'-метилазобензол-3-карбоновая кислота кроме обычного способа получалась с хорошим выходом при нагревании на водяной бане *m*-аминобензойной кислоты и *p*-нитрозотолуола в уксусной кислоте. Блестящие оранжевые шестиугольные пластинки, т. пл. 209.5—210°; Олвей⁽¹⁰⁾ и Лёб⁽¹¹⁾ для вещества, полученного иными способами, указывают 192°.

4'-хлоразоксибензол-3-карбоновая кислота выделена в количестве 2.3 г. Из спирта и толуола кристаллизуется в длинных призмах с т. пл. 258—259°. Соли щелочных металлов мало растворимы в воде.

4'-хлоразобензол-3-карбоновая кислота—длинные призмы из спирта и толуола; т. пл. 244.5—245.5°.

Азоксибензол-2-карбоновая кислота. Смешиваются нагретые до 50—60° растворы 0.04 грамма *o*-гидроксиламин-бензойной кислоты и нитрозобензола, каждый в 20 мл спирта, и смесь нагревается еще 15—20 минут. Выделено 1.68 г азоксибензола, 2.39 г *o*-азоксибензол-дикарбоновой кислоты и 4.58 г «сырой» азоксибензол-2-карбоновой кислоты, легко отделяемой от дикарбоновой горячим бензолом.

После однократной кристаллизации из разбавленной уксусной кислоты она плавится при 126—127°. Из разбавленной уксусной кислоты или лигроина кристаллизуется в ромбических таблицах с т. пл. 127—128°.

Фреундлер дает т. пл. 118°⁽¹²⁾ и 110—111°⁽¹³⁾; Рейссерт и Леммер⁽¹⁴⁾—105—106°. Обычным способом азоксисоединение превращено в известную азобензол-2-карбоную кислоту; она кристаллизуется

из разбавленной уксусной кислоты и лигроина в иглах или в шестиугольных таблицах; т. пл. 92.5—93.5°.

2'-метилазоксibenзол-2-карбоновая кислота в количестве 5.62 г получена по предыдущему, при замене нитрозобензола *o*-нитрозотолуолом. Найдено 1.7 г дикарбоновой кислоты и 1.38 г *o*-азокситолуола. Из спирта и уксусной кислоты кристаллизуется в призмах, плавится при 150—152°.

2'-метилазобензол-2-карбоновая кислота. Красивые длинные, очень тонкие красно-оранжевые призмы из разбавленной уксусной кислоты и спирта; т. пл. 138.5—139.5°.

Азоксibenзол-4-карбоновая кислота, отвечающая β -форме Анжели⁹⁾, получена в количестве 2.1 г при действии нитрозобензола на *p*-гидроксиламин-бензойную кислоту аналогично азоксibenзол-3-карбоновой кислоте.

4-хлоразоксибензол. 0.03 грамма нитрозобензола, растворенного в 50 мл спирта, быстро прилито к 0.03 грамма *p*-хлорфенилгидроксиламина в 100 мл спирта при 25°. Через 1—1½ мин. реакция закончилась; нагрето до растворения и по охлаждении выделено 2.08 г желтых кристаллов с т. пл. 125—144°(I). Фильтрат охлажден льдом с солью; выделено 0.73 г с т. пл. 55—75° (II). После упаривания второго фильтрата до 1/3 и охлаждения льдом с солью выделено 1.25 г желтых кристаллов с т. пл. 50—57° (III) и наконец после упаривания и охлаждения третьего фильтрата еще 0.33 г с т. пл. 43—50° (IV).

Двукратная кристаллизация (I) из спирта дает 1.86 г чистого *p*-дихлоразоксибензола. В результате фракционной кристаллизации (II), (III) и (IV) из спирта получено 1.75 г вещества с т. пл. 59—61°; после кристаллизации из лигроина т. пл. повысилась до 61—62°. Для идентификации это вещество было превращено в известный 4-хлоразобензол, при окислении которого по Анжели вновь получено. Из спирта кристаллизуется в ромбических таблицах.

Аналогичные результаты были получены при постепенном добавлении нитрозобензола к *p*-хлорфенилгидроксиламину при 0—5°, равно как и при взаимодействии фенилгидроксиламина и *p*-хлорнитрозобензола.

4-бромазоксибензолы получались аналогично 4-хлоразоксибензолу при действии нитрозобензола на *p*-бромфенилгидроксиламин. Выделено 2.65 г чистого *p*-дибромазоксибензола и 2.1 г вещества с т. пл. 60—64°, небольшая часть которого обычным образом количественно превращена в совершенно чистый 4-бромазобензол. Смесь смешанных азоксисоединений была раскристаллизована из лигроина. Выделено 0.2 г изомера с т. пл. 92—93° и 0.12 г с т. пл. 71—72°.

Институт органических полупродуктов
и красителей им. К. Ворошилова.

Поступило
11 X 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. О. Лукашевич, ДАН, XX, № 2—3 (1938). ² E. Bamberger u. E. Renauld, Ber., **30**, 2278 (1897). ³ E. Bamberger, Ber., **33**, 1939 (1900); E. Bamberger u. W. Bernays, Ber., **35**, 1624 (1902). ⁴ P. Freundler, C. R., **149**, 1135 (1909); Bull. Soc. chim. [4], **9**, 739 (1911). ⁵ E. Müller u. W. Kreuzmann, Lieb. Ann., **495**, 133 (1932). ⁶ W. Löb, Ber., **31**, 2201 (1898); ZS. f. Elektrochem., **5**, 456 (1899). ⁷ A. Angeli, Über die Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart (1913). ⁸ F. J. Alway, Amer. Chem. Journ., **32**, 385 (1904). ⁹ P. Freundler, C. R., **143**, 910 (1906). ¹⁰ F. L. Alway, l. c. ¹¹ W. Löb, Ber., **31**, 2201 (1898). ¹² P. Freundler, C. R., **149**, 1135 (1909). ¹³ P. Freundler, Bull. Soc. chim. [4], **9**, 739 741 (1911). ¹⁴ A. Reissert u. F. Lemmer, Ber., **59**, 351, 356 (1926).