

В. О. ЛУКАШЕВИЧ

## О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОСОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ СТАННИТА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 18 III 1947)

Согласно схеме Габера (<sup>1</sup>), азосоединения, получающиеся при восстановлении нитросоединений, образуются исключительно в результате окислительно-восстановительной реакции между нитро- (отчасти нитрозосоединениями) и гидразо-телами, возникающими в этом же процессе вследствие более глубокого восстановления. Теория эта, изложенная применительно к случаям электрохимического восстановления в спиртово-щелочных растворах (<sup>2</sup>) и перенесенная Габером же на восстановление чисто химическим путем (<sup>3</sup>), встретила с затруднениями, главным образом ввиду того, что до недавнего времени не была раскрыта причина возникновения смешанных азосоединений при восстановлении смесей двух различных нитропроизводных (<sup>4</sup>).

Несколько времени тому назад мы показали (<sup>5</sup>), что эти осложнения основаны на ошибочных наблюдениях Бамбергера (<sup>6</sup>), которому не удалось получить смешанные азоксисоединения при взаимодействии нитрозосоединений и бета-арилгидроксиламинов с несоответствующими друг другу радикалами. Эти азоксисоединения, согласно требованиям схемы Габера, должны давать начало смешанным гидразо- и, в конечном счете, азосоединениям. Устраненное нами препятствие было важнейшим, однако, не единственным. Мы знаем немало случаев образования азосоединений, не охватываемых схемой Габера (<sup>7</sup>). Непонятным кажется, например, обильное образование азосоединений при восстановлении нитросоединений закисным оловом в щелочной среде (<sup>8</sup>), в особенности при умеренной температуре в опытах Гольдшмидта (<sup>9</sup>). Взаимодействие гидразо- и нитросоединений в этих условиях практически не имеет места, так что схема Габера здесь неприложима.

Механизм образования азосоединений, согласно гипотезе, выдвинутой Гольдшмидтом, заключается в следующем:



Пространная работа Гольдшмидта, помещенная на страницах крупнейшего журнала и поддержанная авторитетом Курта Бранда (<sup>10</sup>), бросающая тень на всю схему Габера, заслуживает освещения уже потому, что в своих выводах, как оказывается, мы вынуждены внести добавление в схему Габера. Внимание Гольдшмидта было сосредоточено на определении констант скоростей восстановления нитросоединений щелочными растворами закисного олова. Нам интересна та группа веществ, к которой относятся нитробензойные кислоты, *m*-нитробензол-сульфокислота, *p*-нитрофенол-сульфокислота, *m*-нитрофенол, *m*-нитранилин и *o*-нитробензальдегид. На все эти соединения расходуется два моля станнита, причем дальнейшее потребление восстановителя происходит уже гораздо медленнее, что указывает на образо-

вание в первоначальной фазе реакции обильных количеств арилгидроксиламинов или же азосоединений. Те и другие вещества были найдены, однако, арилгидроксиламины нигде не выделялись. Против схемы Габера говорит, во-первых, то обстоятельство, что скорости восстановления нитрозосоединений, по данным Гольдшмидта, бесконечны; во-вторых, расход станнита — 2 моля на моль нитросоединения; наконец, константы скоростей восстановления нитросоединений, вычисленные в том предположении, что на моль нитро- расходуется 2 моля восстановителя. Весьма характерно, что азоксисоединения, основные вещества щелочного восстановления, присутствуют здесь только в небольших количествах, уступая свое место азосоединениям. Гольдшмидт считает, что подобные количества могут появиться в результате разрушения арилгидроксиламинов.

Подходя критически к изложенной гипотезе, отметим прежде всего, что, помимо литературных данных <sup>(11)</sup>, нам было известно из личного опыта, что некоторые из нитросоединений, с которыми оперировал Гольдшмидт, гладко превращаются в азоксисоединения при помощи других восстановителей, например цинком в щелочной среде. Стремясь доказать, что и со станнитом процесс протекает через стадию азокси-, мы взяли один из наиболее характерных примеров Гольдшмидта и восстановили *p*-нитробензойную кислоту в условиях, которые привели его к получению азосоединения, но количество станнита сократили из расчета превратить 95% нитросоединения в азокси-. Этим путем мы получили *p*-азоксибензойную кислоту с очень хорошим выходом. Аналогично была получена и *m*-азоксибензойная кислота. Приводим вкратце наши опыты.

1. В подходящем приборе растворяют *p*-нитробензойную кислоту (1,67 г) в водном растворе щелочи (0,9 г NaOH в 180 мл воды). Все газовое пространство заполнено азотом. Хлористое олово (3,4 г)\* растворяют в 15 мл воды и добавляют раствор едкого натра (7,5 г в концентрации 45%). При 20° С смешивают и спустя 30 мин. подкисляют соляной кислотой, взятой в небольшом избытке; осадок промывают разбавленной кислотой и водой. Иодометрическое испытание фильтра указывает, что станнит использован полностью. Осадок растворяют в минимальном количестве разбавленного раствора едкого натра и фильтруют. Колориметрически <sup>(12)</sup> количество азокси- не превышает 0,07 г. К раствору осторожно прибавляют уксусную кислоту, удаляя избыток щелочи, затем раствор азотнокислого серебра (2 г в 20 мл воды). Сухие серебряные соли суспендируют в бензоле (15 мл) и, прибавив иодистый этил (2 г), кипятят 3—4 часа. Получают довольно чистое азоксисоединение (1,51 г), расплавляющееся при 114,5° (из спирта). Колориметрически количество азокси- не превышает 4%.

2. Опыт отличается от предыдущего тем, что количество станнита равно 2 молям на моль нитро-; восстановление обрывают через 1—1½ мин. кислотой. Анализ фильтра указывает, что из 4 грамм-эквивалентов SnCl<sub>2</sub> израсходовано 3,03 г. Найдено 2,40 г серебряной соли и 1,54 г диэтилового эфира азоксибензойной кислоты. Количество азосоединения не превышает 6—7%.

3. Заменяв *p*-нитробензойную кислоту *m*-изомером, мы пришли к *m*-азоксибензойной кислоте (1,31 г), в которой содержалось не более 4—5% азосоединения. Диэтиловый эфир *m*-азоксибензойной кислоты плавился при 76—78°, содержание азокси- 3—4%.

В связи с означенными результатами мы обратились к заключениям Гольдшмидта о бесконечности скоростей восстановления нитрозосоединений. Он определял скорости восстановления *o*- и *p*-нитрозобен-

\* Процентное содержание его было 95%, рассчитывая по формуле SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Получавшийся щелочной раствор станнита почти прозрачен.

зойных кислот. Вторым примером для нас более интересен: *p*-нитрозобензойная кислота (0,0378 г), растворенная в воде (100 мл) с добавлением бикарбоната, подвергалась действию станнита; через 30 сек. избыток восстановителя оттитровывался иодом, причем оказалось, что нитрозосоединение полностью прореагировало.

В противовес этому мы поступили следующим образом: раствор *p*-гидроксиламинбензойной кислоты (0,0378 г в 50 мл воды) сразу смешали с раствором *p*-нитрозобензойной кислоты (0,040 г в 50 мл воды) с небольшим количеством бикарбоната, причем за 1—2 сек. до смешивания к раствору нитрозо- добавили несколько капель раствора едкого натра. Через 10 сек., вместо 30 сек. в опыте Гольдшмидта, смесь была подкислена уксусной кислотой и для окисления искомого гидроксиламина прибавлен раствор иода. Оказалось, что гидроксиламинбензойная кислота полностью прореагировала с нитрозосоединением.

Таким образом, образование *p*-азоксибензойной кислоты происходит очень быстро и, несмотря на большую (но отнюдь не бесконечную!) скорость восстановления нитрозосоединения, гладкое получение азоксисоединения не представляется загадочным.

Рассмотрим теперь материалы, на основании которых Гольдшмидт установил наличие обильных количеств азосоединений при восстановлении некоторых нитросоединений. В первую очередь остановимся на примере *p*-азобензойной кислоты. Ориентировочные опыты убедили нас в том, что в условиях Гольдшмидта получается смесь, в которой неизбежно присутствует гидразосоединение, что им не было отмечено. В связи с этим обработку реакционной массы необходимо изменить, а именно, осадок выделенных карбоновых кислот следует кипятить с кислотой, причем, как нами проверено, гидразосоединение вследствие диспропорционирования почти количественно превращается в смесь азо- и аминсоединений, так что по количеству последнего легко учесть образовавшееся гидразо-. Кроме того, мы восстановили *m*-нитробензол-сульфо-кислоту. Вот наши цифры.

4. *p*-нитробензойная кислота (1,67 г) в растворе щелочи (0,9 г NaOH в 100 мл воды); восстановитель — хлористое олово (4,78 г) в щелочном растворе (4,5 г NaOH в 30,5 мл воды). Смесь указанных веществ оставляют стоять 1½ часа\* при 25° С, после чего осаждают карбоновые кислоты. Осадок кипятят 2½ часа с 5% соляной кислотой, фильтруют и промывают; расход нитрита (0,5 *N*) на фильтрат составляет 2,1 мл, откуда следует, что количество образовавшейся гидразобензойной кислоты составляет 21% от теории и добавочное количество азо- равно 0,171 г. Смесь дикарбоновых кислот превращают, как обычно, в диэтиловые эфиры; получено 1,30 г вещества, плавящегося в интервале 124—137,5°. Судя по колориметрическому анализу, 81% от этого количества составляет азо-, стало быть, 19% приходится на долю азоксисоединения. Состав реакционной смеси после восстановления: 21% гидразо-, 14,4% азокси- и 54,1% азо-, или, относя к 100, будем иметь соответственно: 23,5, 16,1 и 60,4%.

5. *m*-нитробензол-сульфонатриевая соль (0,01 моля) растворена в воде (40 мл) в присутствии едкого натра (0,45 г). Поступая по-предыдущему, вводят указанное количество восстановителя; постепенно смесь сильно краснеет. Количество *m*-азобензол-дисульфокислоты составляет 60,5%. Реакционную массу выливают на серную кислоту (10 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 г воды) при 20°. Общее количество бензидин-дисульфокислоты вместе с диазотирующимися примесями — 16% от теории\*\*.

\* Через 25 мин. — условия Гольдшмидта — реакция до конца не доходит.

\*\* Согласно нашим данным<sup>(13)</sup>, оптимальное количество бензидин-дисульфокислоты равно 80% от гидразо-; в фильтрате содержится 16% примесей.

Как видно, данные Гольдшмидта в части образования больших количеств азосоединений подтверждаются; правда, количества эти несколько меньше — возможно, вследствие того, что он не учел гидразосоединения. Однако для понимания механизма образования азосоединений гораздо проще допустить, что азосоединения образуются в результате непосредственного восстановления азоксипроизводных. Следующие соображения подтверждают наше предположение.

Во-первых, как было показано, если ограничиться  $1\frac{1}{2}$  молями станнита, нитросоединения гладко превращаются в азоксисоединения. Помимо этого, мы убедились, что совершенно та же картина получается, если, взяв 2 моля станнита на моль нитросоединения, быстро оборвать процесс восстановления нейтрализацией кислотой.

Во-вторых, мы тщательно проверили, что если ограничиться сперва  $1\frac{1}{2}$  молями восстановителя и по истечении некоторого времени (30 мин.) ввести в реакционную смесь еще  $\frac{1}{2}$  моля, или если *p*-азоксибензойную кислоту или *m*-азоксибензол-дисульфокислоту восстановить  $\frac{1}{2}$  молекулой станнита, соблюдая обычные условия, то мы будем иметь смеси, очень близкие по составу к тем, которые получаются при непосредственном восстановлении нитросоединений двумя молями станнита.

Наконец, приняв во внимание, что азокси- и гидразосоединения при комнатной температуре почти не действуют друг на друга, становится ясным, что азосоединения образуются в результате непосредственного восстановления азоксисоединений. Исследуя восстановление нитросоединений цинковой пылью<sup>(12)</sup> мы пришли к аналогичным выводам в части механизма образования азосоединений. Однако количества получавшихся в этих случаях азосоединений были сравнительно невелики и процесс проводился при нагревании. Только что рассмотренные примеры, когда азосоединения образуются в обильных количествах при комнатной температуре, несомненно более интересны.

Таким образом, следует считать неправильными утверждения, что азоксисоединения не могут быть непосредственно превращены в азосоединения при восстановлении; экспериментальные же трудности при осуществлении этого процесса обусловлены близостью окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих азокси- и азосоединений.

O

↑  
Реакция  $RN=NR + 2H \rightarrow RN=NR + H_2O$ , не предусмотренная схемой Габера и даже отрицавшаяся им, позволяет объяснить в некоторых случаях механизм образования азосоединений.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов  
и красителей  
им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
18 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Haber u. C. Schmidt, Z. phys. Chem., **32**, 271 (1900). <sup>2</sup> K. Eibs u. O. Kopp, Z. Elektrochem., **5**, 103 (1898). <sup>3</sup> F. Haber u. C. Schmidt, *ibid.* A. Werigo, Lieb. Ann., **165**, 203 (1873). <sup>4</sup> W. Löb, Ber., **31**, 2201 (1898); Z. Elektrochem., **5**, 456 (1899). <sup>5</sup> В. О. Лукашевич, ДАН, **21**, № 8 (1938). <sup>6</sup> E. Vamberger u. E. Renaud, Ber., **30**, 2278 (1897). <sup>7</sup> K. Brand, Die Elektrochem. Reduktion organ. Nitrokörper, usw., Stuttgart, 1908. <sup>8</sup> O. W. Witt, Ber., **18**, 2912 (1885); G. Lock u. E. Bayer, Ber., **69**, 2666 (1936). <sup>9</sup> H. Goldschmidt u. M. Eckardt, Z. phys. Chem., **56**, 385 (1906). <sup>10</sup> K. Brand, *ibid.*, **123**, 130. <sup>11</sup> G. Schulz, Lieb. Ann., **196**, 18 (1879); F. Meyer u. K. Dahlem, *ibid.*, **326**, 331 (1903). <sup>12</sup> В. О. Лукашевич, ЖОХ, **5**, 103 (1935). <sup>13</sup> В. О. Лукашевич, ПОХ, **9**, 506 (1940).