

В. О. ЛУКАШЕВИЧ и Л. Г. КРОЛИК

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ 2,2'-ДИАМИНОДИФЕНИЛА
ПРИ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ГИДРАЗОВЕНЗОЛА**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 16 X 1948)

Попытки получить вещества типа 2,2'-диаминодифенила при перегруппировке гидразосоединений до сих пор не приводили к цели⁽¹⁾, и в бензольном ряду такой вид перегруппировки оставался неизвестным. В частности, при перегруппировке гидразобензола, кроме бензидина и дифенилина*, был обнаружен еще 2-аминодифенил-амин⁽²⁾.

Хорошо известно, что в обычных условиях при взаимодействии гидразобензола с водными или спиртовыми растворами кислот в качестве основного соединения получается бензидин в сопровождении сравнительно небольших количеств (10—15%) дифенилина. В поисках иных продуктов этой реакции мы обследовали действие сухого хлористого водорода на растворы гидразобензола в эфире, бензоле и тому подобных растворителях, так как здесь, за счет резкого сокращения бензидина, сильно возрастают количества побочных веществ (например, см.⁽³⁾), что порождает надежду уловить желаемый 2,2'-диаминодифенил.

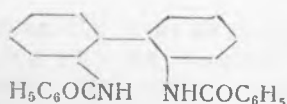
Опыты осуществлялись следующим образом: сухой толуол (150 мл) насыщают при охлаждении (-20°C) хлористым водородом, высушенным над пятиокисью фосфора. Одновременно растворяют в сухом толуоле (100 мл) гидразобензол (3,31 г) и охлаждают до -20° . Оба раствора сливают, энергично встряхивают 10—12 сек. и вводят пиридин в большом избытке (100 мл). При смешивании растворов гидразобензола и хлористого водорода смесь становится буровато-зеленой; после добавления пиридина остается слабая желтая окраска, вызываемая следами азобензола; в нижней части склянки собирается небольшой осадок белого цвета.

Как мы убедились, благодаря пиридину вещества перегруппировки разделяются на две части: более сильные основания — бензидин и дифенилин — находятся в осадке в виде солянокислых солей, другие вещества в виде свободных оснований переходят в толуольный раствор. Для выделения бензидина реакцию смесь фильтруют, осадок промывают толуолом, растворяют в горячей воде (50 мл) и осаждают бензидин в виде сульфата небольшим избытком разбавленной серной кислоты; после фильтрования промывают водой и высушивают. Фильтрат подщелачивают, экстрагируют эфиром и обрабатывают бензоилхлоридом в присутствии едкого натра. Упарив эфир, встряхивают остаток с водой, причем маслянистое вещество закри-

* Вследствие диспропорционирования здесь образуются также следы анилина и азобензола.

сталлизуется; его фильтруют; хорошо отжимают, промывают небольшим количеством спирта и перекристаллизовывают из нитробензола. Вещество плавится при 276—278°⁽⁴⁾, равно как и смешанная проба его с дибензоильным производным дифенилина. Дифенилин был получен нами также специально из маточных растворов после перегруппировки гидразобензола в производстве бензидаина. По отделении бензидаина (в виде сульфата) несколько литров такого раствора подщелачивают, экстрагируют эфиром, испаряют растворитель и оставшийся дифенилин бензоилируют как обычно.

Для идентификации веществ, находящихся в толуольном растворе, испаряют в вакууме основную часть растворителя и встряхивают остаток (15—20 мл) с бензоилхлоридом в присутствии водного раствора едкого натра. По удалении оставшегося толуола кристаллический осадок фильтруют, хорошо промывают водой, затем отдельно небольшими количествами спирта, получая раствор (I). Не растворившуюся в спирте часть перекристаллизовывают из спирта же. Полученное вещество является дибензоил-2,2'-диаминодифенилом:



Для доказательства мы превратили его в карбазол путем нагревания до 200° в течение 15 час. с 15% соляной кислотой⁽⁵⁾. Кроме того, мы показали, что это вещество идентично дибензоил-2,2'-диаминодифенилу, полученному бензоилированием 2,2'-диаминодифенила, синтезированного на основании литературных данных из диазо-*o*-нитробензола, для чего раствор названного диазония следует обработать свежесажженной медью и восстановить выделившийся 2,2'-динитродифенил⁽⁶⁾.

Вторым веществом, которое присутствует в виде свободного основания в толуольном растворе, является бензоил-2-аминодифениламин, содержащийся в упомянутом спиртовом растворе (I). При осторожном разбавлении его слабым водным раствором аммиака выпадают бесцветные иглы; после кристаллизации из спирта т. пл. 135—136°⁽⁷⁾. Для сравнения мы синтезировали 2-аминодифениламин из *o*-нитрохлорбензола и анилина⁽⁸⁾.

С количественной стороны взаимодействие гидразобензола с сухим хлористым водородом в толуоле при -20° привело нас к таким результатам:

	Рассчитано, % (на гидразо)		Выделено, г
Бензидаина	36,3	Бензидинсульфата	1,84
Дифенилина	42,5	Дибензоилдифенилина	3,00
2,2'-диаминодифенила	7,1	Дибензоил-2,2'-диаминодифенила	0,50
2-аминодифениламина	5,0	Бензоил-2-аминодифениламина	0,26
	90,9		

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

Поступило
16 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Schultz, Ber., 17, 463 (1884); E. Tauber, Ber., 25, 1020 (1892); P. Jacobson, Lieb. Ann., 428, 76 (1922). ² G. Schultz, Ber., 11, 1754 (1877); Lieb. Ann., 174, 227 (1874); 207, 318 (1881); E. Nölting u. A. Mayer, Chem. Ztg., 18, 1095 (1894). ³ Б. П. Орелкин, А. Т. Рыскальчук и М. А. Айзикович, ЖОХ, 1, 696 (1931). ⁴ J. Bieringer u. A. Busch, Ber., 35, 1969 (1902). ⁵ E. Tauber, Ber., 24, 200 (1891). ⁶ St. v. Niewnowski, Ber., 34, 3325 (1901). ⁷ L. Wolff, Lieb. Ann., 394, 67 (1912). ⁸ F. Kehrman u. E. Navas, Ber., 46, 342 (1913).