

Л. Г. КРОЛИК и В. О. ЛУКАШЕВИЧ

ОСОБЕННОСТИ В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ ГИДРАЗСОЕДИНЕНИЙ РЯДА НАФТАЛИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 I 1949)

Общеизвестно, что перегруппировка гидразосоединений происходит при взаимодействии с кислотами. Наиболее употребительны сильные минеральные кислоты (соляная и серная) при получении, например, известнейших бензидиновых оснований — бензидина, *о*-толидина, *о*-дианизида и т. п.; однако вполне осуществима перегруппировка в присутствии гораздо более слабых кислот (уксусная) в случаях особо чувствительных к кислотам гидразосоединений, как, например, *о*-гидразоанизола и др. Следует оговориться, что сказанное полностью справедливо лишь для производных бензольного ряда, перегруппировка же гидразосоединений ряда нафталина возможна и в отсутствие кислотных реагентов.

Мейзенгеймер и Витте ⁽¹⁾, восстанавливая 2,2'-азонафталин цинковой пылью в растворе спиртовой щелочи, обнаружили, что наряду с гидразосоединением* образуется 2,2'-диамино-1,1'-динафтил. Последнее вещество было получено ими также при нагревании 2,2'-гидразонафталина со спиртовой щелочью. Эта загадочная перегруппировка истолкована авторами, а позднее и Якобсоном ⁽²⁾ как перегруппировка под действием щелочи.

Экспериментальные данные Мейзенгеймера и Витте сомнений не вызывают, но их объяснения нас не удовлетворили и мы попытались полнее осветить это интересное явление.

На основании нашего опыта мы можем гладко превращать азосоединения в соответствующие гидразопроизводные при помощи цинковой пыли и хлористого аммония. Способ этот интересен тем, что дает возможность вести восстановление не только при повышенной, но и при нормальной температуре. В зависимости же от этого фактора в рассматриваемом случае результаты оказываются существенно различными: если восстанавливать 2,2'-азонафталин при комнатной температуре, гладко получается соответствующее гидразосоединение, но если проводить процесс при температуре кипения смеси, то, наряду с некоторым количеством 2,2'-гидразонафталина (35,7%), образуются 2,2'-диамино-1,1'-динафтил (48%) и 1,1'-динафто-2,2'-имин (13,9%), т. е. в основном продукты перегруппировки.

* Гантц ⁽¹⁰⁾, восстанавливая 2,2'-азонафталин цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте, ошибочно принял за 2,2'-гидразонафталин продукты его перегруппировки.

Естественно, у нас возникла мысль, что не щелочь, как предполагали наши предшественники, но нагревание вызывает перегруппировку 2,2'-гидразонафталина. В развитие этого нам следовало, исключив процесс восстановления, подвергнуть нагреванию готовое гидразосоединение.

Мы убедились, что в спирте перегруппировка проходит гораздо быстрее, чем в бензоле: при 10-минутном кипячении спиртового раствора 2,2'-гидразонафталина в отсутствие воздуха около 6% взятого гидразосоединения превращаются в диамин, тогда как в бензоле такое же примерно количество 2,2'-диамино-1,1'-динафтила образуется лишь при двухчасовом нагревании (85°). В заключение мы подвергли длительному нагреванию (12 час. при 95—100°) раствор 2,2'-гидразонафталина в бензоле и получили 2,2'-диамино-1,1'-динафтил (65,4%), наряду с 1,1'-динафто-2,2'-имином (24%).

Обращает на себя внимание, что последнее вещество при перегруппировке 2,2'-гидразонафталина неизменно образуется в очень значительном количестве; для получения же его из готового диамина необходимы гораздо более жесткие условия (1). После двухчасового кипячения спиртового раствора 2,2'-диамино-1,1'-динафтила нам не удалось обнаружить даже следов 1,1'-динафто-2,2'-имина. Таким образом, следует заключить, что имин образуется в момент перегруппировки гидразосоединения.

Далее мы перешли к 1,1'-гидразонафталину. Как выяснилось, в литературе не имеется достоверных сведений об этом веществе. Описанный Ниетским и Голл (3) и вошедший в справочник (4) *α-α'*-гидразонафталин представляет собой вещество с т. пл. 275°. Впоследствии (1933 г.) Камминг (5) показал, что «гидразонафталин» Ниетского в действительности является 1,1'-диамино-2,2'-динафтилом. Любопытно, что Ниетский описал и продукты перегруппировки своего гидразосоединения под действием кислот: одно из них он назвал нафтидином с т. пл. 198° (это 4,4'-диамино-1,1'-динафтил), другое — динафтилом (в соответствии с дифенилином) с т. пл. 273°. Позднее Везели (6) показал, что последнее вещество является 1,1'-диамино-2,2'-динафтилом.

Восстановив на холоду 1,1'-азонафталин в спиртово-бензольном растворе цинковой пылью в присутствии хлористого аммония, мы получили бесцветное кристаллическое вещество, разлагающееся при плавлении (136—138°). При окислении в спиртовом растворе окисью ртути получается количественно исходный азонафталин. Таким образом, 1,1'-гидразонафталин оказался открытым в третий раз. Действительно, при длительном кипячении нашего гидразосоединения со спиртом мы получили слабо окрашенное вещество, плавящееся около 153° без разложения, т. е. «гидразосоединение» Камминга. Это вещество без труда удается раскристаллизовать, причем можно выделить 1,1'-диамино-2,2'-динафтил и 4,4'-диамино-1,1'-динафтил. Стало ясно, что Камминг имел не гидразосоединение, но смесь продуктов перегруппировки (быть может, с примесью гидразосоединения), и что 1,1'-гидразонафталин, подобно 2,2'-изомеру, при нагревании в спиртовом растворе претерпевает перегруппировку.

Наконец, мы подвергли спиртовый раствор 1,1'-гидразонафталина 6-часовому нагреванию (95°) в запаянной трубке. По охлаждении часть вещества выкристаллизовалась, более значительное количество осталось в растворе и выделялось по частям при осторожном испарении растворителя и разбавлении водой. В качестве основных продуктов получены 4,4'-диамино-1,1'-динафтил (т. пл. 202—203°) и 1,1'-диамино-2,2'-динафтил (т. пл. 280°); менее значительно количество 1,1'-динафтилен-2,2'-имина (т. пл. 221—222°).

В заключение мы можем лишь отметить, что общепринятое объяснение механизма перегруппировки гидразосоединений, согласно которому первоначальной стадией является присоединение кислоты к гидразогруппе или, по новым представлениям (7), присоединение протона (из внешней среды) к одному из атомов азота с последующей перезарядкой атомов молекулы, для наших случаев неприменимо. Если гидразосоединения являются очень неустойчивыми системами, как, например, гидразосоединения ряда нафталина, то превращение их в более устойчивые соединения может происходить при простом нагревании в отсутствие всякого химического воздействия.

Описание опытов

Получение 2,2'-гидразонафталина. Чистое (т. пл. 207—208°) азосоединение (8) (0,5 г) растворяют в смеси спирта (80 мл) с бензолом (30 мл), добавляют раствор хлористого аммония (1 г в 10 мл воды) и быстро охлаждают до 10—15°. Энергично встряхивая приборчик, вносят порциями цинковую пыль и перемешивают до тех пор, пока смесь не обесцветится. Раствор сливают и встряхивают повторно с большим количеством холодной воды. Эфирно-бензольный раствор гидразосоединения упаривают в вакууме и отфильтровывают осадок гидразосоединения. Почти бесцветное вещество плавится с разложением при 133—135°. Заметим, что Мейзенгеймер и Витте (1) указывают т. пл. 140—141°, хотя вряд ли их продукт был чист. Для окисления к гидразосоединению (0,102 г) в бензоле (10 мл) прибавляют окись ртути и, испаря растворитель, получают чистый 2,2'-азонафталин (0,101 г).

Перегруппировка 2,2'-гидразонафталина при нагревании в бензоле. Гидразосоединение (0,398 г) в абсолютном бензоле (10 мл) нагревают в запаянной трубке под азотом 12 час. при 95°. Оранжевого цвета раствор для окисления возможного гидразосоединения обрабатывают окисью ртути (2 г), фильтруют, промывают бензолом, встряхивают с разбавленной соляной кислотой и осаждают аммиаком 2,2'-диамино-1,1'-динафтил (0,261 г) с т. пл. 189—190°. Бензольный раствор упаривают в вакууме, остаток раскристаллизовывают из спирта, выделяя 2,2'-азонафталин (0,04 г) с т. пл. 205—207° и 1,1'-динафто-2,2'-имин (0,09 г), плавящийся в пределах 143—152°; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. его 150—152°; т. пл. соответствующего пикрата 218—219° (1).

Получение 1,1'-гидразонафталина. 1,1'-азосоединение мы получали так же, как 2,2'-азонафталин (8, 9); т. пл. чистого вещества 189,5—190,5° (10). 1,1'-азонафталин (0,6 г) растворяют в смеси спирта (60 мл) с бензолом (40 мл) и восстанавливают так же, как 2,2'-изомер. Слегка желтоватое гидразосоединение плавится с разложением при 136—138°. При окислении 1,1'-гидразонафталина (0,105 г) получается 1,1'-азонафталин (0,104 г) с т. пл. 189—190°.

Перегруппировка 1,1'-гидразонафталина при нагревании в спирте. Гидразосоединение (0,584 г) в абсолютном спирте (10 мл) нагревают в течение 6 час. при 95° под азотом. Кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом (2 мл), получая продукт (0,129 г), плавящийся протяженно. Путем кристаллизации из спирта и бензола получают 4,4'-диамино-1,1'-динафтил и 1,1'-диамино-2,2'-динафтил с т. пл. 280° (5). Из основного фильтра добавочно выпадает 4,4'-диамино-1,1'-динафтил (0,059 г); т. пл. чистого вещества 202—203°. При разбавлении водой (5 мл) основного спиртового фильтра выпадают кристаллы (0,145 г) с т. пл. 172—182°, откуда кристаллизацией из бензола получают 2,2'-динафто-1,1'-имин, т. пл. 221—222° (по Везели (6), 216°); пикрат плавится при 243° (по Везели,

238,5°). Разбавив еще больше водой, выделяют низкоплавкое вещество (0,142 г), в котором содержится некоторое количество имина.

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

Поступило
5 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Meisenheimer u. K. Witte, Ber., 36, 4153 (1903) ² P. Jacobson, Ann., 428, 84 (1922). ³ R. Nietzki u. O. Goll, Ber., 18, 3253 (1885). ⁴ Beilsteins Handb., 15, 562, 1932. ⁵ W. Cumming and G. Howie, J. Chem. Soc., 133 (1933). ⁶ V. Veselý, Ber., 38, 136 (1905). ⁷ C. K. Ingold and H. V. Kidd, J. Chem. Soc., 984 (1933); R. Robinson, *ibid.*, 220 (1941). ⁸ M. Lange, D. R. P. 78225, Frdl. 4, 1016 (1894). ⁹ S. Cohen and R. E. Oesper, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit., 8, 306 (1936); C. I., 665 (1937). ¹⁰ A. Hantzsch u. M. Schmiedel, Ber., 30, 81 (1897).