

Л. Г. КРОЛИК и В. О. ЛУКАШЕВИЧ

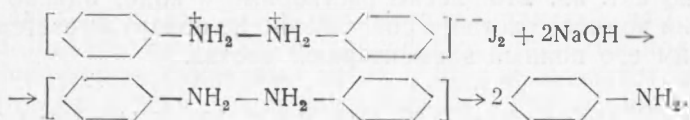
## ДЕЙСТВИЕ ИОДИСТОГО МЕТИЛА НА ГИДРАЗобенЗОЛ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 IX 1952)

Понграц с сотр. в статье (1) сообщили о получении иодистоводородной соли гидразобензола, которую они подвергли далее термохимическому обследованию.

Авторы весьма скупо охарактеризовали свою соль. Имеются лишь указания о растворимости ее в воде и спирте, приводится температура плавления (210° с разложением), причем остается неясным, касается ли этот показатель перекристаллизованного (из спирта) вещества или же вещества, непосредственно выделяемого из реакционной смеси и имеющего, как увидим далее, совсем иную температуру плавления. На основании процентного содержания иода (57%) авторы приписывают своему соединению формулу  $C_{12}H_{14}N_2J_2$ .

Удивительным образом под действием водных растворов щелочей эта соль гидразобензола разрушается с образованием анилина, что изображается следующим образом:



На иодистоводородную соль Понграта недавно появилась ссылка американских исследователей, работа которых посвящена теории бензидиновой перегруппировки (2).

Как известно, при действии диметилсульфата на гидразобензол в присутствии окиси магния получается N-метилгидразобензол. Замена диметилсульфата иодистым метилом приводит к осмоленным веществам (3).

Нам было неясно, каким образом будет взаимодействовать гидразобензол с иодистым метилом в отсутствие щелочных агентов, но мы никак не могли принять априори возможность образования при этом соли гидразобензола и решили ближе познакомиться с сущностью происходящих здесь превращений.

Придерживаясь в общем данных Понграта, чистый, тонкорастертый гидразобензол в количестве 2,34 г вносят в чистый и сухой иодистый метил (80 г) при комнатной температуре. Вначале получается бесцветный раствор, из которого вскоре начинают выпадать бесцветные кристаллы. После 5-суточного стояния в темноте осадок отфильтровывают, промывают иодистым метилом и доводят до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Получается 2,352 г крупных почти бесцветных кристаллов,

плавящихся в интервале 146—150°. Красновато-оранжевый фильтрат упаривают в вакууме и в остатке находят 1,065 г почти чистого азобензола (т. пл. 67°). Этот кристаллический продукт легко растворяется в воде и спирте, нерастворим в эфире и бензоле. При подщелачивании водного раствора выделяется анилин без примеси моно- или диметиланилина; однако при нагревании сухого вещества в запаянном капилляре образуется диметиланилин. Молекулярный вес и элементарный состав вещества позволяют приписать ему следующую эмпирическую формулу:  $C_7H_{10}NJ$ .

Найдено %: С 35,85; 36,03; Н 4,29; 4,16; N 6,16; 6,24; J 54,64; 54,56;  $CH_3$  6,71; 6,38  
 $C_7H_{10}NJ$ . Вычислено %: С 35,75; Н 4,25; N 5,96; J 54,04;  $CH_3$  6,38

Молекулярный вес определялся криоскопически.

Найдено: M 114; 122

$C_7H_{10}NJ$ . Вычислено: M 235

Для количественного определения анилина, образующегося при подщелачивании водного раствора этого вещества, поступают таким образом: 0,5007 г растворяют в 10 мл воды, подщелачивают, повторно извлекают 30 мл толуола и бензоилируют (4). Получается 0,276 г бензанилида (т. пл. 163—164°), или, в пересчете на иодгидрат анилина, 0,3097 г (62% от взятой навески).

Хотя описываемое вещество при наблюдении под микроскопом производит впечатление однородного, тем не менее путем однократной кристаллизации из спирта оно легко разделяется на компоненты. Выделившаяся из спирта часть плавится около 210°, т. е. имеет ту же температуру плавления, которую приводит Понгратц для своей иодиствоводородной соли гидразобензола, не указывая, что эта температура относится к перекристаллизованному продукту. Отметим кстати, что для дальнейших термохимических определений он применяет непрекристаллизованный продукт.

Вещество с т. пл. 210° легко растворимо в воде, однако при подщелачивании водного раствора совершенно не обнаруживается анилина.

Приводим его полный элементарный состав.

Найдено %: С 41,28; 40,93; Н 5,47; 5,37; N 4,90; 5,02; J 48,65  
 $C_5H_{11}NJ$ . Вычислено %: С 41,06; Н 5,32; N 5,32; J 48,3

Судя по элементарному составу, это вещество является триметилфениламмониййодидом. Определение температуры плавления смешанной пробы с триметилфениламмониййодидом и с пикратом триметилфениламмониййодида (121,4—122,4°) окончательно подтверждает его природу.

В спиртовой раствор переходит все количество иодгидрата анилина, который является второй составной частью исходного продукта. Для уточнения количественного соотношения иодгидрата анилина и триметилфениламмониййодида поступают следующим образом.

Навеску вещества с т. пл. 146—150° растворяют в воде, подщелачивают, анилин повторно экстрагируют толуолом и бензоилируют. По весу полученного бензанилида рассчитывают количество иодгидрата анилина. Водно-щелочной раствор нейтрализуют серной кислотой, упаривают на водяной бане и сухой остаток экстрагируют горячим ацетоном. По охлаждении из ацетона выделяется триметилфениламмониййодид.

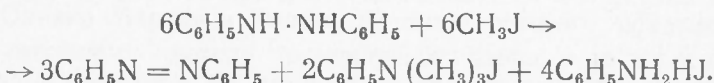
Наши опыты показали, что на 2 моля иодгидрата анилина приходится 1 моль триметилфениламмониййодида. Искусственно приготов-

ленная смесь из 2 мол. иодгидрата анилина и 1 моля триметилфенил-аммонийиодида ведет себя совершенно так же.

Взаимодействие иодистого метила с гидразобензолом представляется нам таким образом: гидразобензол под влиянием иодистого метила претерпевает окислительно-восстановительное превращение с образованием азобензола и анилина; последний в присутствии больших избытков иодистого метила исчерпывающе метилируется, причем образующийся иодистый водород полностью связывается анилином:



Суммируя, получаем:



На первый взгляд может показаться странным отсутствие в реакционной смеси моно- и диметиланилина, так как хорошо известно, например из работы Гофмана (5), что при взаимодействии анилина с иодистым метилом при комнатной температуре, наряду с остающимся анилином, получаются моно- и диметиланилин (триметилфенил-аммонийиодид отсутствует). Необходимо, однако, оговориться, что Гофман проводил свои опыты с недостаточным количеством иодистого метила (1 моль на 1 моль анилина). Поэтому следовало выяснить, как протекает реакция между анилином и иодистым метилом при наличии больших избытков последнего.

2,9 г анилина в 90 г иодистого метила оставляют на 7 суток при 0° в сосуде Дьюара. Кристаллический осадок, промытый иодистым метилом и абсолютным бензолом, весит 7,25 г и плавится в интервале 147—150°. Анализируя его вышеуказанным образом, мы нашли 3,83 г (95% от теории) бензанилида с т. пл. 162,5—163,2° и 2,5 г триметилфенил-аммонийиодида с т. пл. 205—207° (возгон. и разлаг.), т. е. 96% от взятого. В фильтрате диметиланилин обнаружен в следах. Таким образом, этот продукт в точности отвечает веществу, полученному при действии иодистого метила на гидразобензол.

Мы убедились, кроме того, что при действии анилина на иодгидрат диметиланилина иодистоводородная кислота полностью связывается анилином.

1,4638 г иодгидрата диметиланилина (т. пл. 111—114°) смешивают с 0,55 г анилина, добавляют 10 мл абсолютного бензола. Вес отфильтрованного и промытого бензолом осадка 1,2616 г (96,5%). Обычным путем из него было получено 1,0264 г (91%) бензанилида, т. пл. 163,5—164°. Константы диссоциации анилина  $4,0 \cdot 10^{-10}$ , монометиланилина  $2,5 \cdot 10^{-10}$ , диметиланилина  $2,42 \cdot 10^{-10}$ .

Как видно, небольшая разница в основности анилина и его N-метилзамещенных определяет течение процесса метилирования анилина в избытке иодистого метила.

Следует оговорить, что во всех наших опытах иодистый метил неизменно сушился хлористым кальцием, после чего разгонялся на колонке. Тем не менее, взаимодействие гидразобензола с иодистым метилом протекало неоднозначно. В ряде опытов количество выделив-

шегося кристаллического осадка было меньше, чем обычно; при нагревании продукт сильно темнел, но не плавился; содержание гидрата анилина значительно превышало обычное.

Поступило  
18 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Pongratz, S. Böhmert-Süss, K. Scholtis, Ber., 77, 651 (1944).  
<sup>2</sup> R. B. Carlin, R. G. Nelb, R. C. Odioso, J. Am. Chem. Soc., 73, No. 3, 4002 (1951).  
<sup>3</sup> В. Rasso, K. Berger, J. pract. Chem., 84, 260 (191).  
<sup>4</sup> В. О. Лукашевич, Анилино-красочная промышленность, 5, № 4, 193 (1935).  
<sup>5</sup> A. N. Hofmann, Ber., 10, 595 (1877).