

Л. Г. КРОЛИК и В. О. ЛУКАШЕВИЧ

О ГИДРОХЛОРИДЕ ГИДРАЗОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 IX 1953)

До сих пор в литературе не имеется надежных сведений о солях гидразосоединений, что препятствует нормальному развитию представлений о механизме перегруппировки гидразосоединений. Возможно, что некоторые авторы (1, 2) наблюдали образование гидрохлорида гидразобензола, но освободить его от примесей родственных веществ и ближе познакомиться с его свойствами им не удалось.

На основании своих исследований мы пришли к выводу, что получение гидрохлорида гидразобензола пропусканьем хлористого водорода через эфирный раствор гидразосоединения (способ, которого придерживались некоторые химики) не сулит успеха, ибо под влиянием местных и общего избытков кислотных агентов, неизбежных при таком методе работы, гидрохлорид очень быстро претерпевает дальнейшие превращения. Напротив, если, сохраняя точно равномолекулярные отношения гидразобензола и хлористого водорода, прибавить по каплям при хорошем перемешивании растворенный в абсолютном эфире сухой хлористый водород (0,365 г в 6,3 мл) к эфирному же раствору гидразобензола (1,84 г в 35 мл) при 0°, то немедленно и почти количественно выпадает гидрохлорид гидразобензола в виде совершенно белого кристаллического осадка.

Очевидно, вследствие диссоциации соли реакция солеобразования не доходит до конца: даже если взять гидразобензол в избытке (10—15%) против теоретического количества, в эфирном растворе останется некоторое, правда незначительное, количество кислоты.

Будучи отфильтрована при 0°, по возможности без доступа влаги воздуха, и промыта эфиром, эта соль непродолжительное время сохраняется на воздухе, но вскоре заметно желтеет, местами наблюдаются легкие вспышки и мало-по-малу вся масса приобретает красновато-оранжевую окраску и частично спекается. При не сильном подогревании разрушение соли происходит иногда со вспышкой всей массы вещества. Вспышки имеют место и при осторожном смачивании соли водой. Но если сразу подействовать большим количеством воды (100 мл) на свежеприготовленный гидрохлорид в эфире, полученный так, как было указано выше, то вследствие гидролиза соли регенерируется около 85% гидразобензола.

Основания более сильные, чем гидразобензол, реагируя с солью, отнимают хлористый водород, освобождая гидразобензол. Действуя, например, анилином в эфирном растворе (1,03 г в 10 мл) на соль гидразобензола в эфире (1,84 г в 30 мл), мы получаем в осадке хлористоводородную соль анилина (1,36 г), а в эфирном растворе — свыше 90% от взятого гидразобензола (1,68 г).

Интересно взаимодействие соли гидразобензола (0,01 мол. в 35 мл эфира) при 0°, с *o*-гидразоанизолом (2,44 г в 100 мл абс. эфира), который, как более сильное основание, также отнимает HCl; однако соль гидразоанизола немедленно разрушается. Сравнительно небольшая часть ее превращается в продукты перегруппировки (0,22 г в пересчете на дианализин), главная же часть, реагируя с солью гидразобензола, восстанавливается в анизидин (1,124 г бензанизидида), окисляя равномолекулярное количество соли гидразобензола до азобензола (0,419 г). Освобождается почти все возможное количество гидразобензола (1,394 г); ни анилина, ни бензидина не найдено.

Гидрохлорид гидразобензола в присутствии кислоты быстро разрушается: если взять на 1 мол. гидразобензола немного больше 2 мол. HCl и через 3 мин. после смешения реагентов ввести воду, то удастся обнаружить всего лишь 15% от взятого гидразобензола (80% составляют продукты перегруппировки).

Подобно гидразобензолу ведет себя *m*-гидразотолуол. Беря равномолекулярные количества *m*-гидразотолуола и хлористого водорода в абсолютном эфире, удастся в тех же условиях почти количественно превратить *m*-гидразотолуол в хлористоводородную соль, которая еще менее устойчива, чем соль гидразобензола. Наши попытки получить гидрохлориды *o*- и *n*-гидразотолуолов и *o*-гидразоанизола успеха не имели: вследствие неустойчивости этих солей в реакционных смесях оказывались в подавляющих количествах продукты дальнейшего превращения гидразосоединений.

На этом основании утверждение группы исследователей (2), что ими получены гидрохлориды *o*-гидразотолуола и *o*-гидразоанизола мало надежным способом — пропусканием хлористого водорода в эфирные растворы названных гидразосоединений, вряд ли заслуживает внимания. Не удастся получить также гидробромид гидразобензола.

Дело в том, что кислотность HCl в соединении $\left| \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \text{O} - \text{H} \left| \text{Cl}^- \right.$ значительно понижена, вследствие чего разрушение образовавшейся соли гидразобензола в эфирном растворе HCl резко замедляется. Этого нельзя сказать о соединении HBr с этиловым эфиром, что можно наглядно продемонстрировать при помощи такого мало реакционного гидразосоединения как *o*-*o'*-дихлоргидразобензол. На последний совершенно не действует раствор HCl в этиловом эфире при 20—25°; при замене же HCl на HBr неизменно происходит перегруппировка.

Дальнейшие превращения гидрохлорида гидразобензола находятся в прямой зависимости от создаваемых условий. Соответствующие опыты сведены в табл. 1. Вначале для сравнения приводим результаты обычной перегруппировки гидразобензола (1,84 г) в абсолютном эфире при 0° (опыт 1). Наряду с бензидином (1,325 г сернокислой соли) и прочими продуктами перегруппировки (дифенилином, *o*-*o'*-диаминодифенилом и *o*-аминодифениламином, сумма которых определялась диазотированием) обнаружены лишь следы азобензола и анилина. Следует заметить, что эти результаты сходны с теми, которые были получены нами при взаимодействии гидразобензола и хлористого водорода в толуоле (3).

При стоянии в течение нескольких суток в эфире при обыкновенной температуре гидрохлорид гидразобензола полностью разрушается (опыт 2), причем весьма интересно, что наряду с продуктами перегруппировки (0,356 г бензидинсульфата, 0,330 г дибензоил-*o*-*n'*-диаминодифенила и 0,130 г дибензоил-*o*-*o'*-диаминодифенила) образуются в значительных количествах анилин (0,225 г бензанилида) и азобензол (0,160 г). Несомненно, что главная часть азобензола, отвечающая анилину, вместе с этим последним являются результатом диспропорционирования соли гидразобензола, что особенно отчетливо видно из последующих опытов

превращения соли, отделенной от эфира. При разрушении соли освобождается значительная часть исходного гидразобензола, который переходит в эфирный раствор (и определяется после обработки кислотой как сумма бензидина и дифенилина).

Опыт 3 представляет собой результат разрушения выделенной почти свободной от эфира соли в очень слабом токе высушенного над P_2O_5 азота при 20° . Наряду с бензидином (0,380 г сульфата) и дифенилином (определен вместе с *o-o'*-диаминодифенилом методом диазотирования) получены в очень больших количествах анилин (0,896 г бензанилида) и азобензол (0,419 г). Таким образом, перегруппировка отодвинута здесь на задний план вследствие окислительно-восстановительного распада соли.

Разрушение соли гидразобензола в слабом токе азота или углекислого газа при $75-80^\circ$ происходит очень быстро, сопровождаясь легкими вспышками (опыт 4). Велики количества анилина (0,817 г бензанилида) и азобензола (0,384 г). Но в отличие от предыдущего опыта здесь получается значительно больше продуктов перегруппировки (0,567 г бензидин-сульфата, 0,500 г дибензоил-*o-n'* диаминодифенила и 0,230 г дибензоил-*o-o'*-диаминодифенила) и сравнительно небольшие количества обратного гидразобензола. Весьма важно, что бензидин, получающийся в результате перегруппировки, оказывается не только в виде обычного хорошо растворимого в воде дигидрохлорида (0,117 г), но и в виде мало известного (4) трудно растворимого в воде гидрохлорида (0,252 г).

Заметим, что при разложении гидрохлорида гидразобензола в этиловом спирте основная часть бензидина получается также в форме одно-кислотной соли.

Опыт 5 относится к разложению гидрохлорида *m*-гидразотолуола на воздухе при 20° . Как видно, здесь получают большие количества толуидина (0,580 г бензотолуида) и азотолуола (0,326 г).

Таблица 1

№ опытов	Взято гидразо в виде соли, г	Бензидин, %	Дифенилин, %	<i>o-o'</i> -диаминодифенил, %	Анилин или толуидин, %	Азосоединение, %	Обратн. гидразосоединение, %	Сумма всех веществ, %
1	—	47,0	—	45,6	1,2	1,2	отс.	95,0
2	1,31	17,7	11,8	4,7	8,4	12,2	25,4	80,2
3	1,67	14,8	—	11,9	25,3	25,1	14,4	91,6
4	1,73	21,3	13,6	6,2	22,3	22,2	6,8	92,4
5	1,47	—	—	—	20,0	22,2	7,5	—

Все вышеизложенное дает нам право считать твердо установленным существование относительно устойчивых гидрохлоридов гидразобензола и *m*-гидразотолуола следующего вероятного строения:



Некоторые исследователи, видимо, уверены в реальности устойчивых дигидрогалогенидов гидразосоединений; имеется, например, указание (2) на способ получения дигидрохлорида гидразобензола путем пропуска HCl через сухой гидразобензол при -20° . Мы воспроизвели этот опыт и получили «зеленую соль» авторов. Состав ее оказался довольно неожиданным: азобензола 19,0%, анилина 16,0%, бензидина 20,6%, дифенилина 13,9%. Повидимому, в атмосфере сухого HCl образовавшийся гидрохлорид гидразобензола тотчас претерпевает такое же примерно превращение, как в атмосфере совершенно инертных газов (см. табл. 1, опыты 3 и 4).

Мы доказали⁽⁵⁾ также, что «дигидроиодид гидразобензола»⁽⁶⁾ в действительности представляет собой смесь 2 мол. иодгидрата анилина с 1 мол. триметилфенилammонийиодида.

Уже неоднократно упоминалось, что в присутствии кислоты гидрохлорид гидразобензола немедленно превращается в продукты перегруппировки. Наконец, известно⁽⁷⁾, что получить дигидрогалогениды не удастся даже в случаях более основных жирно-ароматических гидразинов. Поэтому мы считаем, что существование сколько-нибудь устойчивых дигидрогалогенидов гидразосоединений невероятно. Но в то же время образование крайне непрочного соединения гидрогалогенида с кислотой (двухвалентного катиона) следует считать возможным. При таком допущении объяснима поразительная разница в результатах перегруппировки гидрохлорида гидразобензола при наличии кислоты (табл. 1, опыт 1) и в ее отсутствие (табл. 1, опыты 3 и 4).

Недавно мы показали, что гидразосоединения ряда нафталина способны перегруппировываться в неполярных растворителях в отсутствие кислотных агентов⁽⁸⁾. Теперь мы видим, что более устойчивые гидразосоединения вступают в перегруппировку в виде солей (одновалентный катион), причем перегруппировка может осуществиться как под действием кислоты, так и без ее участия; возможно, что во втором случае она активируется параллельно идущим окислительно-восстановительным процессом распада соли (диспропорционирование свободных гидразосоединений происходит лишь в жестких условиях⁽⁹⁾).

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

Поступило
9 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Wieland, Ber., 45, 492 (1912). ² Б. П. Орелкин, А. Т. Рыскальчук, М. А. Айзикович, ЖОХ, 1, 696 (1931). ³ В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН, 63, № 5, 543 (1948). ⁴ H. Schmidt, G. Schultz, Chem. Ann., 207, 331 (1881). ⁵ Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, 87, № 2, 229 (1952). ⁶ A. Pongratz, S. Böhmeri-Süss, K. Scholtis, Ber., 77, 651 (1944). ⁷ L. Knorr, A. Weidel, Ber., 42, 3525 (1909). ⁸ Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, 65, № 1, 37 (1949). ⁹ J. Viehringer, A. Busch, Ber., 36, 339 (1903).