

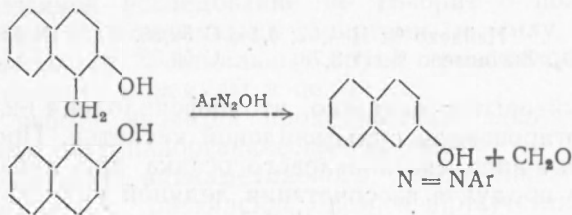
И. В. ХВОСТОВ

О РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ ДИФЕНИЛОЛ(4,4')-2,2-ПРОПАНА

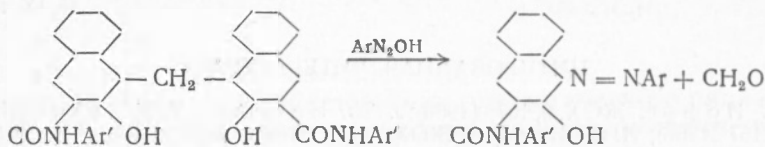
(Представлено академиком В. М. Родионовым 19 IX 1953)

Реакция азосочетания ароматических оксисоединений протекает в некоторых случаях таким образом, что азогруппа вытесняет находящийся в молекуле фенола заместитель. Так, при действии ароматических диазосоединений на α -бром, нитро-, сульфо-, карбокси- β -нафтолы образуется α -арилазо- β -нафтол; заместители вытесняются в виде соответствующих кислот (бромноватистая, азотистая и др.) или их ангидридов (двуокись углерода) (1).

Алкилиденные замещенные фенолов также вступают в реакцию азосочетания, при этом имеет место вытеснение алкилиденного радикала в виде альдегида или кетона. Из метилен-бис- β -нафтола и ароматических диазосоединений образуются соответствующие оксиазосоединения и формальдегид (2):



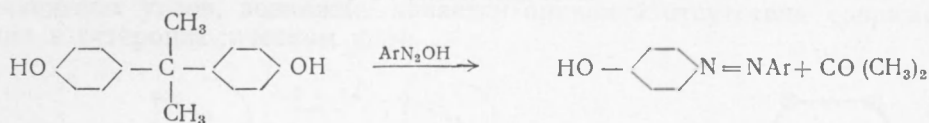
Аналогично ведут себя в отношении реакции азосочетания арил-амиды 2-окси-3-нафтойной кислоты, метановый углерод вытесняется в виде формальдегида (3):



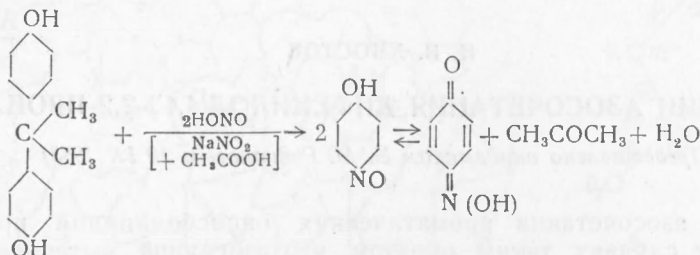
В настоящей работе было установлено, что изопропилиден-бис-фенол (2,2-(4,4')диоксидифенилпропан) также вступает в реакцию азосочетания с солями диазния.

Реакция протекает с образованием n -оксифенилазосоединений и с вытеснением изопропилиденного радикала в виде молекулы ацетона: из фильтрата после отделения продукта азосочетания была выделена разгонкой водно-ацетоновая фракция, где ацетон был качественно обнаружен цветной реакцией с фурфуролом (4).

Таким образом, реакция азосочетания протекает в соответствии со схемой:



Кроме того, в данной работе было показано, что дифенилол(4,4')-2,2-пропан может, подобно другим фенолам и энолам, нитрозироваться. Качественной реакцией (Либермана) в продуктах реакции обнаружен монооксид *n*-бензохинона:



Описание опыта. 2,28 г (0,01 мол.) дифенилол(4,4')-2,2-пропана, полученного из ацетона и фенола в соответствии с литературными указаниями⁽⁵⁾, растворяют в 20 мл 80% уксусной кислоты. К раствору дифенилолпропана приливается при размешивании диазораствор *n*-нитроанилина, приготовленный обычным способом из 0,02 *M* *n*-нитроанилина. После внесения в реакционную смесь ацетата натрия (отрицательная реакция на конго) начинается обильное выпадение оранжевых хлопьев азосоединения. Неперекристаллизованного продукта получено 4,3 г (~89% от теории). Продукт кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты; температура плавления перекристаллизованного вещества ~210°.

Найдено %: Н 4,02; 4,14; С 59,88; 60,18; N 17,47; 17,42
 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено %: Н 3,70; С 59,50; N 17,25

В отдельных опытах показано, что дифенилол(4,4')-2,2-пропан сочетается с диазотированной сульфаниловой кислотой. Продукт азосочетания выпадает в виде светлопалевого осадка при добавлении к водному раствору продукта азосочетания ледяной уксусной кислоты.

Нитрозирование дифенилол(4,4')-2,2-пропана происходит при добавлении (на холоду) 2 мол. нитрита натрия в среде уксусной кислоты. Монооксид бензохинона выпадает при разбавлении уксуснокислого раствора водой.

Поступило
14 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Иоффе, ЖОХ, **6**, 1074 (1936); J. Th. Nevitt, H. V. Mitchell, J. Chem. Soc., **89**, 1167 (1906); И. С. Иоффе, ЖОХ, **7**, в. 20—21, 2637 (1937). ² R. Möhlau, E. Strohbach, Ber., **33**, 1, 804, (1900); R. Henriques, Ber., **27**, 2996 (1894). ³ K. Brass, P. Sommer, Ber., **61**, 993 (1928). ⁴ А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, Анализ продуктов производства дивнилла из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, 1950, стр. 260. ⁵ А. П. Дианин, ЖРФХО, **23**, 492 (1891); J. Schmidlin, Ber., **43**, 2814 (1910).