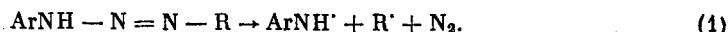


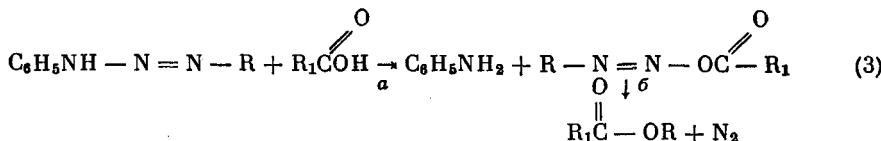
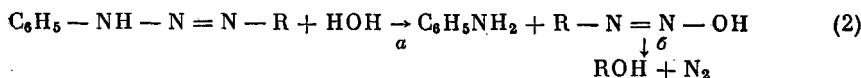
**МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ
ТРИАЗЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛОТ И ВОДЫ**

Л. В. Алферова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев

Как известно [1], термический распад жирноароматических триазенов в углеводородных средах протекает мономолекулярно с заметной скоростью при 80—100°, с образованием анильного и алкильного радикалов по схеме:



Распад триазенов под влиянием воды и кислот происходит более сложным путем при непосредственном химическом участии последних с количественным образованием анилина, азота, соответствующего спирта или сложного эфира [2,3]



Авторы, исследовавшие эти реакции, предполагали, что образование спирта или сложного эфира [стадия б реакций (2 и 3)] является результатом рекомбинации свободных радикалов, образующихся в качестве промежуточных продуктов при разложении алкилдиазогидрата или диазоэфира. Образование в реакции (2, б) некоторого количества непредельных углеводородов, как полагали, было обусловлено реакцией диспропорционирования радикалов:



Настоящая работа посвящена более подробному изучению механизма этих реакций.

Изучение кинетики разложения триазенов. Кинетику разложения триазенов в присутствии воды или кислот изучали по скорости выделения газа в ходе реакции. Ввиду того, что жирноароматические триазены нерасторимы в воде, кинетику распада исследовали в водно-спиртовых смесях. Количество триазена по отношению к воде составляло 0,25 мол. % и поэтому скорость реакции могла быть вычислена по кинетическим уравнениям для мономолекулярных реакций. Из рисунка видно, что скорость выделения газа точно соответствует мономолекулярной зависимости как для метилфенилтриазена (МФТ), так и для пропилфенилтриазена (ПФТ). В случае разложения триазенов в углеводородных средах в присутствии уксусной кислоты выделение азота соответствует реакции второго порядка (табл. 1).

При эквимолекулярном соотношении кислоты и триазена значение

констант значительно ниже. Последнее, по-видимому, объясняется тем, что в данном случае в реакции участвует не уксусная кислота, а ее соль с

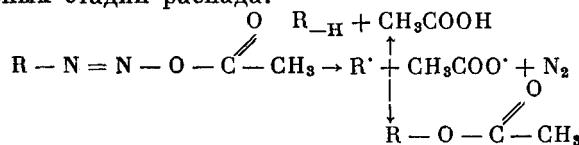
Таблица 1

Константы скорости разложения МФТ в изопропилбензole в присутствии уксусной кислоты при 20°
(Концентрация триазена 1,0 мол. %)

Молярное отношение кислот триазен	k_2 , $\text{с.моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
2	0,18
4	0,15
10	0,20

в присутствии кислот. В табл. 3 приведены экспериментальные результаты, полученные при изучении состава продуктов взаимодействия МФТ и ПФТ с уксусной кислотой при 20° и при эквимолекулярном соотношении триазена и кислоты.

Распад триазенов под влиянием уксусной кислоты сопровождается образованием азота, анилина и сложного эфира, выход которых по анализу близок к теоретическому. В случае пропилфенилтриазена в продуктах реакции обнаруживается некоторое количество изопропилацетата и пропилена. Как уже отмечалось, образование сложных эфиров и пропилена можно было бы объяснить исходя из представлений о наличии промежуточных радикальных стадий распада:



Стирол, α -метилстирол и бензохинон, как известно, количественно улавливают свободные радикалы, образующиеся при термическом распаде триазенов в углеводородных растворах, причем в случае стирола этот эффект сопровождается полимеризацией [4,5].

В случае справедливости приведенного выше механизма разложение в среде стирола, α -метилстирола или в присутствии бензохинона должно было бы сопровождаться полным исчезновением сложного эфира в продуктах реакции. Как показывают экспериментальные данные, выход сложных эфиров практически остается неизменным. Некоторое снижение выхода пропиляцетата в присутствии бензохинона, по-видимому, объясняется тем, что в этом случае эфир определяли в отгоне (омылением), а во всех остальных случаях — непосредственно в реакционной смеси. Разложение жирноароматических триазенов под влиянием уксусной кислоты не приводит к инициированию полимеризации стирола.

Из приведенных данных следует, что разложение МФТ и ПФТ в углеводородных средах под влиянием кислот протекает не по радикальному

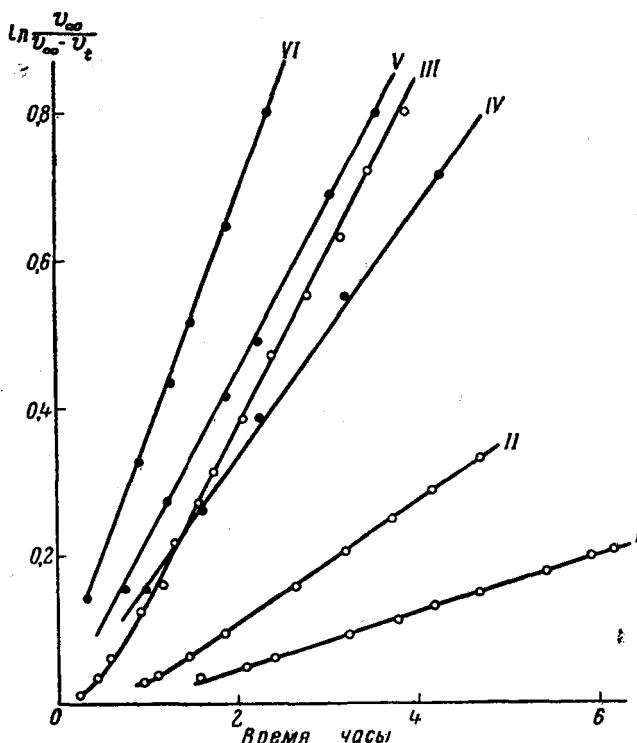
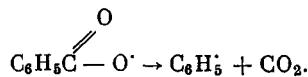
Таблица 2

Значения констант скоростей распада МФТ и ПФТ в изопропилбензоле в присутствии уксусной кислоты при эквимолекулярном соотношении триазена и кислоты

(Концентрация триазена 1.0 мол. %)

Температура, °C	$k_2, \text{ г}\cdot\text{моль}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	
	МФТ	ПФТ
20	0,08	0,405
30	0,182	0,808
40	0,35	1,60

механизму. Известно, что бензоатные радикалы, образующиеся при термическом распаде перекиси бензоила, легко распадаются с выделением CO_2 [6].



Кинетика распада жирноароматических триазенов в водно-спиртовых смесях (объемное отношение 1:1)
Пропилфенилтриазен: I — 30°, II — 40°, III — 50°; метилфенилтриазен:
IV — 50°, V — 60°, VI — 70°

Таблица 3
Состав продуктов разложения МФТ и ПФТ при 20°

Триазены	Растворитель	Выход, % от теоретического				
		анилина	азота	Общий выход сложного эфира	В том числе изопропиляцетата	Процент
МФТ	Изопропилбензол	99,5	100	96,0	—	—
	Стирол	99,0	98,3	95,0	—	—
	α -Метилстирол	99,2	99,7	97,3	—	—
	Раствор бензохинона (4 мол. %) в изопропилбензоле	99,7	95,1	89,0	—	—
ПФТ	Изопропилбензол	100,5	99,5	94,3	7,1	4,1
	Декалин	99,8	100,8	96,0	6,0	4,8
	Ксилол	99,5	99,0	93,4	7,8	3,9
	Стирол	101,1	99,8	95,0	—	4,2
	α -Метилстирол	99,0	98,1	94,2	—	4,6
	Раствор бензохинона (4 мол. %) в изопропилбензоле	98,9	96	90	—	3,9

При разложении МФТ в углеводородном растворе в присутствии бензойной кислоты при 120° процесс протекает при полном отсутствии CO_2 , что является еще одним доводом против предположения об образовании в качестве промежуточного продукта радикала $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^{\cdot}$.

При изучении строения сложного эфира, образовавшегося при распаде ПФТ в различных углеводородах, было обнаружено, что наряду с α -пропиляцетатом образуется изопропилацетат, причем содержание последнего, а также выход пропилена находятся в зависимости от молярного отношения кислоты к триазену в исходной смеси. Результаты изучения состава газа и содержания изо-формы эфира в зависимости от количества кислоты иллюстрируются табл. 4.

Таблица 4

Выход пропилена и изопропилацетата в зависимости от концентрации уксусной кислоты при распаде ПФТ в изопропилбензоле и α -метилстироле при 20°

Растворитель	Молярное отношение кислота / триазен	Концентрация кислоты в растворе, вес. %	Пропилен, % от теоретического	Содержание изопропилацетата в смеси сложных эфиров, %
Изопропилбензол	1	1,4	4,1	6
То же	10	14	19,3	25
α -Метилстирол	1	1,4	4,6	не определялся
То же	10	14	18,0	то же
Уксусная кислота ¹	1	100	18,5	23,0
То же ¹	4	100	20,2	25,0

¹ Эти опыты проводили при 0° , причем получались одни и те же результаты независимо от того, прибавлялся ли постепенно триазен к кислоте или кислота к триазену.

Из табл. 4 видно, что как в изопропилбензоле, так и в α -метилстироле с повышением молярного отношения «уксусная кислота : ПФТ» содержание пропилена в газе увеличивается с 4 до 18—19 %, и одновременно увеличивается содержание изопропилацетата с 6 до 25 %. Если распад ПФТ под влиянием кислоты протекает в отсутствие растворителя, то уже при молярном соотношении «кислота : триазен», равном единице, наблюдается максимальный выход пропилена и изопропилацетата.

Изучение продуктов разложения пропиленитриазена в водных средах. Взаимодействие триазена с водой протекает гораздо медленнее, чем с кислотой, и при более высокой температуре. При проведении процесса в гомогенной среде в качестве растворителя применяли диметилформамид в смеси с водой, взятой в большом избытке по отношению к триазену (содержание триазена 1,5 мол. % к воде). В табл. 5 приведен состав продуктов разложения ПФТ.

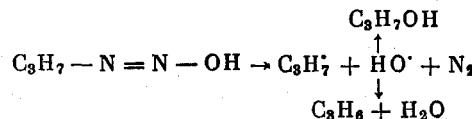
Как и в случае разложения триазенов в присутствии кислот в безводных углеводородных средах, выходы анилина и азота оказываются количественными. Основными продуктами разложения, содержащими алифатическую группу триазена, являются пропиленовый и изопропиленовый спирты и пропилен, выход которых мало колеблется от изменения условий разложения. Введение в систему небольшого количества серной кислоты приводит к резкому ускорению распада триазена; однако состав образующихся продуктов остается без изменения. Серная кислота, ускоряющая разложение триазена в воде, как показали аналитические определения, не претерпевает изменений. Таким образом, реакция триазенов с кислотами

в отсутствие воды приводит к образованию сложных эфиров, а в присутствии воды — только к продуктам взаимодействия триазенов с водой.

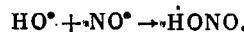
Таблица 5
Состав продуктов разложения ПФТ в при отсутствии воды

Реакционная среда	Температура, °С	Продолжительность разложение, часы	Выход, % от теоретического				Содержание изобутилового спирта в смеси спиртов	Выделено изобутилового спирта, % от теоретического
			анилина	азота	пропиленена	пропиленовых спиртов в смеси		
Гомогенный раствор в смеси диметилформамид — вода	50	24	100,3	99	17,9	не определяли	36	10,8
Дисперсия ПФТ в воде	50	36	99,7	99,8	17,5	75,3	43	55,3
То же с добавкой 1 мол. % H ₂ SO ₄	0	0,25	99,5	100,5	17,9	72,4	38	60,7
То же с добавкой 1 мол. % гидрохинона	30	4	98,9	99,1	17,0	не определяли	30	41,8
Гомогенный раствор ПФТ в смеси вода — аллиловый спирт	40	—	—	—	15	—	—	—
То же в смеси вода — этипол — метилметакрилат	40	—	—	—	13	—	—	—
То же в смеси вода — диметилформамид — метилвинилпиридин	50	—	—	—	16	—	—	—

Аналогичный эффект оказывает гидрохинон, который тоже ускоряет разложение ПФТ в воде. Предполагая возможность образования свободных радикалов при разложении диазогидрата



мы исследовали влияние мономеров, играющих роль акцепторов свободных радикалов. Как показано в табл. 5, метилметакрилат, метилвинилпиридин и аллиловый спирт не оказывают существенного влияния на выход пропиленена. Это является прямым доказательством того, что образование пропиленена не связано с возникновением в системе пропильного радикала. Изучение распада ПФТ в водной уксусной кислоте в присутствии избытка окиси азота в качестве акцептора свободных радикалов показало, что выход анилина остается количественным и окраска раствора не изменяется. Эти изменения можно было бы ожидать в случае реакции



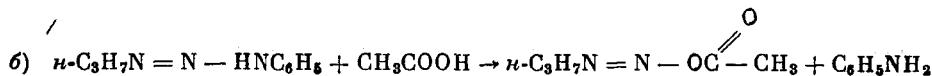
Образовавшаяся азотистая кислота в кислой среде должна была бы диазотировать анилин с образованием азокрасителя.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные с несомненностью указывают на отсутствие радикальных стадий при разложении жирноароматических триазенов под влиянием воды и кислот. Основными фактами, подтверждающими этот вывод, являются неизменность состава продуктов разложе-

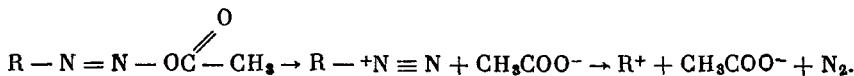
триазенов в присутствии акцепторов свободных радикалов и отсутствие эффекта инициирования полимеризации стирола и метилвинилпиридина в условиях распада при низких температурах. Об этом свидетельствует также отсутствие выделения CO_2 при разложении триазенов в углеводородной среде под влиянием бензойной кислоты при 120° . Особое внимание обращает на себя явление изомеризации алкильной группы пропилфенилтриазена, усиливающееся с повышением концентрации кислоты, а также симбатность между образованием пропилена и изо-формы (изопропилацетат и изопропиловый спирт), указывающая на генетическую связь обоих процессов.

Представляется доказанным, что первая стадия реакции должна быть выражена схемой:



Скорость разложения под влиянием кислоты гораздо больше, чем в случае воды. Отсюда следует, что реакция *b* протекает быстрее реакции *a*. При совместном присутствии воды и кислоты разложение идет с такой же скоростью, как в присутствии кислоты, но процесс протекает только в сторону образования продуктов, получающихся при взаимодействии триазена с водой. Поэтому представляется вероятным, что образующийся диазоэфир гидролизуется водой с образованием диазогидрата, распадающегося на смесь изомерных пропиловых спиртов и пропилена.

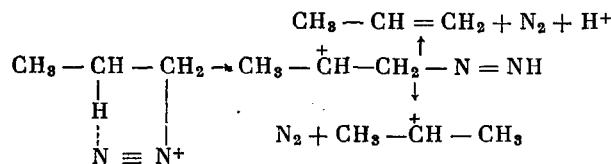
Исходя из представлений о дальнейшем развитии процесса через ионные стадии, мы полагаем, что следующая схема реакций наиболее соответствует экспериментальным фактам:



Образование пропилового спирта и пропилацетата легко объясняется взаимодействием противоположно заряженных ионов.

Известно [7], что вероятность изомеризации радикала $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ в $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$ мала из-за чисто стерических факторов. По-видимому, по этим же причинам трудно представить себе непосредственную изомеризацию иона $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ в $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$.

Образование изоформ кажется более вероятным на стадии диазониевого катиона:



Эта схема раскрывает генетическую связь образования изопропильных групп и пропилена.

Разложение жирноароматических триазенов в водных средах при $50-60^\circ$ сопровождается развитием процесса полимеризации стирола и метилвинилпиридина. Инициирование полимеризации в данном случае связано с термическим распадом триазена, который, как известно [8], протекает по радикальному механизму и существенно усиливается в присутствии мономера. В отсутствие мономера образующийся пропильный радикал должен в

основном реагировать с растворителем с образованием пропана: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2' + \text{AH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{A}'$. Поэтому по выходу пропана можно оценить долю радикальных реакций.

В табл. 6 приведены данные, характеризующие состав газа в зависимости от условий распада пропилфенилтриазена.

Таблица 6
Состав газа в зависимости от условий распада ПФТ
(Соотношение диметилформамид : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$)

Реакционная среда	Темпера- тура, °C	Пропилен, % от теоретиче- ского	Пропан, % от теоретиче- ского
Диметилформамид (абс. сухой)	90	1,2	34,0
Диметилформамид— H_2O	50	19	2,6
То же	70	20	4,0
» »	90	21,8	4,4
Изопропилбензол — H_2O (эмulsionия)	90	6,6	17,9
α -Метилстирол — H_2O (эмulsionия)	90	7,0	нет

В абсолютно сухом диметилформамиде, где осуществляется только термический распад, основным продуктом является пропан, выход которого составляет 34% от теории. В том же растворителе в присутствии воды выход пропана составляет лишь около 4%. Реакция в основном протекает по ионному механизму в сторону образования пропилена и пропилового спирта. Интересно отметить, что в эмульсии изопропилбензол—вода для радикального распада гораздо больше, чем в гомогенной среде (выход пропана повышается до 17,9%). Это объясняется, по-видимому, тем, что в рассматриваемой системе ПФТ практически полностью растворен в углеводородной фазе, а реакция с участием воды протекает лишь на границе раздела фаз. Этим определяется сравнительно высокая эффективность жирноароматических триазенов для инициирования процесса эмульсионной полимеризации. При разложении ПФТ в эмульсии α -метилстирол—вода в газовой фазе не было обнаружено пропана, что связано с количественным улавливанием свободных радикалов растворителем. Выход пропилена остается неизменным, что находится в соответствии с высказанными выше представлениями о механизме его образования.

Таким образом, при разложении жирноароматических триазенов в водноуглеводородных средах при повышенных температурах реакций протекают одновременно по ионному и радикальному механизмам.

Экспериментальная часть

Жирноароматические триазены получены взаимодействием галоидных магнийалкилов с фенилазидом; последний синтезировали путем diaзотирования солянокислого фенилгидразина по Димроту [9]. Опыты по разложению триазенов в водно-спиртовых смесях и в углеводородах проводили в ампуле, соединенной с капельной воронкой (через которую вводили исследуемые жидкости) и с газовой бюреткой, заполненной насыщенным раствором хлористого натрия. Кинетику разложения триазенов определяли по скорости выделения газа в ходе реакции. Все опыты проводили в атмосфере азота и при молярной концентрации триазена по отношению к воде 0,25 мол.%; в случае углеводородной среды концентрация была равна 1,0 мол. %.

Методы анализа конечных продуктов при распаде триазенов в водных средах. Суммарный выход спиртов при разложении триазенов определя-

ли окислением перманганатом по несколько измененному методу Алексеевой [10]. Перед окислением водный раствор конечных продуктов подкисляли серной кислотой для перевода анилина в соль, после чего спирт отгоняли вместе с водой. Водно-спиртовый погон в течение трех часов окисляли перманганатом.

Для определения качественного и количественного состава спиртов методом спектрального анализа необходимо было выделить их в чистом виде. Анилин связывали серной кислотой, а водно-спиртовую смесь отгоняли и собирали в охлаждаемый льдом приемник. Далее использовали метод разделения, рекомендованный Хейгеном [11]. После насыщения водного раствора поташом спиртовой слой экстрагировали спектрально-чистым циклогексаном. Экстракт сушили прокаленным поташом и перенесли в мерную колбу. Содержание пропилового и изопропилового спирта определяли при помощи инфракрасных спектров поглощения соответственно по полосам 10,0 и 10,3 μ [11]. Работу проводили на спектрометре с призмой из NaCl. Кювета имела толщину 0,2 $мм$ ¹. В качестве эталонов брали растворы пропилового и изопропилового спиртов в циклогексане с известной концентрацией. В табл. 7 приведены данные анализа искусственных смесей пропилового и изопропилового спиртов.

Таблица 7
Анализ искусственных смесей пропилового и изопропилового спиртов

Взято на анализ спиртов, молярные доли		Найдено спиртов, %	
<i>n</i> -пропилового	изопропилового	<i>n</i> -пропилового	изопропилового
0,251	0,296	99	104
0,310	0,336	103	105

Если распад проводили в гомогенной среде, содержащей 40% воды и 60% диметилформамида, то в конце процесса реакционную смесь разбавляли водой до 300—350 $мл$ и на небольшой колонке отгоняли 120 $мл$ дистиллата. Последующую обработку осуществляли, как описано выше. Анилин определяли бромированием по Кольтгоффу [12]. Газообразные олефины определяли поглощением бромной водой, а предельные углеводороды — сжиганием над окисью меди.

Анализ конечных продуктов распада триазенов в углеводородных средах под влиянием уксусной кислоты. Суммарный выход сложных эфиров устанавливали по эфирному числу, непосредственно в реакционной смеси или после отгонки из раствора; омыляющим агентом служила спиртовая едкая щелочь. Предварительно определяли содержание свободной

Таблица 8
Анализ искусственных смесей *n*-пропилацетата и изопропилацетата в сероуглероде

Взято на анализ, молярные доли		Найдено, % от введенного	
<i>n</i> -пропилацетата	изопропилацетата	<i>n</i> -пропилацетата	изопропилацетата
0,546	0,046	98	105
0,326	0,1083	99	104

кислоты. Для определения строения изомерных эфиров последние выделяли в чистом виде. В конце распада из реакционной смеси отгоняли эфир со следами кислоты, которую нейтрализовали раствором поташа. Эфир-

¹ Выражаем искреннюю благодарность Н. В. Михайловой за выполнение спектральной части работы.

ный слой отделяли и сушили поташом. Для снятия спектров приготавливали растворы сложных эфиров в сероуглероде. Для определения изопропиляцетата и η -пропиляцетата по инфракрасным спектрам использовали характерные линии при $9,00 \mu$ и $9,41 \mu$ [11]. Методику анализа изомерных эфиров, как и спиртов, проверяли на искусственных смесях. Концентрацию изопропиляцетата и η -пропиляцетата устанавливали по эталонам, полосы поглощения которых имели интенсивности, близкие к интенсивностям в анализируемой смеси (табл. 8).

Для определения выхода пропилена и пропана опыты проводили в ампуле, соединенной с обратным холодильником и змеевиковой ловушкой, охлажденной до -30° . После окончания распада температуру в колбе поднимали до температуры кипения растворителя и в этих условиях систему продували азотом, чтобы избежать потерь пропилена вследствие его хорошей растворимости в углеводороде.

Выводы

1. Исследована кинетика разложения жирноароматических триазенов в водно-спиртовых смесях и в углеводородных средах в присутствии уксусной кислоты и определены энергии активации.

2. Взаимодействие жирноароматических триазенов с водой и кислотами протекает по ионному механизму с образованием анилина, азота, спирта или соответствующего сложного эфира и непредельного углеводорода.

3. При разложении триазенов в воде или в углеводородной среде в присутствии кислоты наблюдается частичная изомеризация алкильных групп, приводящая к образованию спиртов или сложных эфиров изостроения. На основе полученных экспериментальных данных рассмотрен механизм реакций.

4. В водно-эмulsionионных нейтральных средах при повышенных температурах распад триазенов протекает одновременно по ионному и радиальному механизмам.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 X 1958

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, Ж. общ. химии, 24, 1775, 1954.
- В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск, И. И. Радченко, Ж. общ. химии, 26, 2972, 1956.
- В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск, И. И. Радченко, Ж. общ. химии, 26, 3403, 1956.
- Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 303.
- Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 494.
- Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
- В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, Докл. АН СССР, 81, 215, 1951.
- Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Докл. АН СССР, 112, 703, 1957.
- О. Димгот, Вег., 38, 2328, 1905.
- М. Алексеева, Ж. общ. химии, 5, 1324, 1435, 1935.
- R. Huisgen, Ch. Buschardt, Ann. d. Chem., 601, 1, 1956.
- О. Колтгофф, Объемный анализ, т. 3, ГХТИ, 1932, стр. 466.

**MECHANISM OF THE DECOMPOSITION OF ALIPHATIC-AROMATIC TRIAZENES
UNDER THE INFLUENCE OF ACIDS AND WATER*****L. V. Alferova, B. A. Dolgoplosk, V. A. Kropachev*****S u m m a r y**

A kinetic study has been made of the decomposition of aliphatic-aromatic triazenes in aqueous alcohol mixtures and in hydrocarbon media in the presence of acetic acid and the activation energy has been determined.

The interaction of aliphatic-aromatic triazenes with water and acids proceeds according to an ionic mechanism with the formation of aniline, nitrogen, alcohol or the corresponding ester and unsaturated hydrocarbon.

Partial isomerization of the alkyl groups leading to the formation of isoalcohols and esters is observed.

Decomposition of the triazenes in neutral aqueous emulsion media at elevated temperatures proceeds both by the ionic and radical mechanisms simultaneously.