

В. В. КОЗЛОВ, Ю. М. КУЛИКОВ

**О РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ С УГЛЕВОДАМИ
(N, N'-ДИАРИЛ-С-АРИЛ-АЗОФОРМАЗАНЫ)**

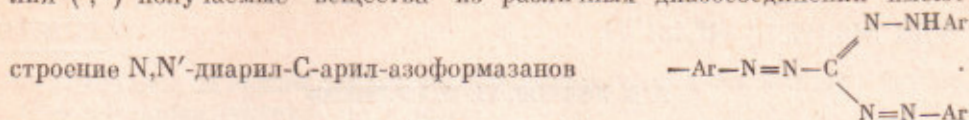
(Представлено академиком А. Н. Несмеловым 2 VI 1970)

Из патентной литературы известно, что некоторые ароматические диазониевые соли образуют с различными углеводами в водных растворах едких щелочей цветные осадки или интенсивные окрашенные растворы (^{1, 2}). Такие продукты рекомендуют использовать для крашения волокон, а окрашенные растворы — в колориметрии углеводов (^{3, 4}). Условия и направление реакции, а также природа образующихся продуктов не изучены.

Нами установлено, что ароматические диазосоединения с различными анионами образуют с восстанавливающими углеводами в 1,5—10% растворах едких щелочей, при $-5 \div 20^\circ$ интенсивно окрашенные растворы от желтого до сине-фиолетового цвета. При некотором стоянии или повышении температуры в окрашенном растворе образуется цветной осадок. Несколько иначе ведет себя *n*-нитрофенилдиазоний, образующий с восстанавливающими сахарами в щелочной среде зеленую, а в аммиачно-щелочной синюю окраску (⁵). На примерах взаимодействия растворов хлоргидратов или борофторидов диазониев из анилина, *n*-толуидина, *n*-хлорапилина и *n*-броманилина с глюкозой, галактозой, мальтозой или фруктозой изучен состав образующихся цветных продуктов. Наилучшие результаты получаются при соотношении диазосоединения с моносахаридом 1 : 1 и при 3—3,5 молей едкой щелочи на 1 моль углевода. Основные условия проведения реакций следующие: 100 мл 1*N* раствора хлоргидрата диазония (0,1 г-моль) после устранения избытка азотистой кислоты вносят в течение 45—60 мин. в охлажденный до 0—5° раствор 18 г глюкозы (0,1 г-моль) в 500 мл 10% едкого натра. При наличии в диазосоединениях отрицательных заместителей (COOH, SO₃H) реакцию проводят в более концентрированной едкой щелочи (рН 12—13). Реакционную смесь перемешивают при той же температуре 30 мин., затем выдерживают при низкой температуре 3—5 час. (в холодильнике). Из темно-красного раствора выделяется осадок, который отфильтровывают, промывают до нейтрального и бесцветного фильтрата, высушивают при комнатной температуре, взвешивают, затем хроматографируют на колонке с Al₂O₃ в растворе смеси петролейного эфира с бензолом (1 : 1). Хроматограмма показывает наличие в основном одного вещества, за исключением небольших двух слоев других соединений. Один слой розового цвета, вероятнее всего продукт окисления фенилгидразина, образование которого в реакционной среде констатировано нами. Второй слой желтого цвета, отвечающий продукту взаимодействия эндиола монозы с диазосоединением, аналогичного описанному в реакции эндиола аскорбиновой кислоты с диазосоединениями (⁶).

Основное вещество со слоя окиси алюминия элюируют бензолом или смесью бензола с хлороформом (1 : 1) и после выделения из растворителя кристаллизуют до постоянной температуры плавления. Вещества представляют собой темно-красные кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях, с серной концентрированной кислотой дают стойкую ярко-зеленую или ярко-синюю окраску. При низких температурах выделяется

из серной кислоты водой в неизменном виде. По развитию окрасок с различными растворителями, элементарному анализу, по спектрам, по способности превращаться в известные никелевые комплексы и в соли тетразолия (7, 9) получаемые вещества из различных диазосоединений имеют



Образованные при взаимодействии диазосоединений с углеводами арил-азоформазапы не дают в пробе смешения заметной депрессии температуры плавления с известными арил-азоформазапами, получаемыми иными путями.

Взаимодействие диазосоединений с углеводами в щелочной среде обеспечивает получение диарил-С-арил-азоформазапов удовлетворительной чистоты (в особенности при использовании борофторидов диазония), с выходами до 55—85%, считая на взятый для диазотирования амин.

Этот однофазный путь проще, чем получение диарил-С-арил-азоформазапов действием диазосоединений в водно-спиртовой щелочной среде на фенилгидразоны сахаров (8, 9). Он обеспечивает лучшие выходы, чем действие диазосоединений в щелочной среде на такие вещества с активными метиленовыми или метиновыми группами (7), как малоновая кислота и ее производные (10) или ацетальдегид, приводящий к выходу до 20—30% (11). Наибольшую чувствительность к образованию интенсивной окраски раствора и арил-азо-формазапов проявляют альдозы. Реакция с глюкозой проявляется уже при -15° . Взаимодействие диазосоединений с углеводами в щелочной среде сопровождается выделением азота, образованием продуктов восстановления диазо-группы (бензол, толуол, хлорбензол и др. в зависимости от взятого диазосоединения) и арилгидразина. Хотя фенилгидразин при действии фенилдиазония на фруктозу при -10° получается в заметном количестве, арилгидразины в наших условиях не участвуют в реакции образования арил-азоформазапов, служа лишь причиной появления некоторого осмоления вследствие окисления их воздухом.

Реакцию взаимодействия ароматических диазосоединений с углеводами в водно-щелочной среде, с образованием диарил-С-арил-азоформазапов можно представить следующими схемами (А и Б):

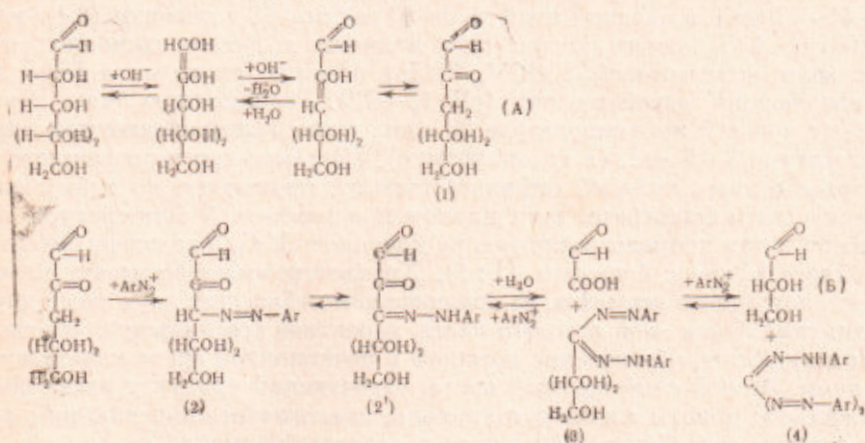
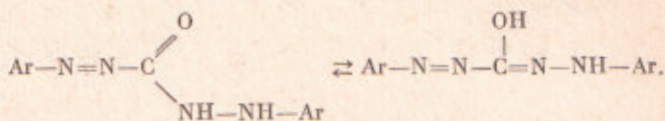


Схема (А) отражает превращения моносахаридов в сильнощелочной среде. Быстро образующаяся 3-дезоксигликозулоза (1) является очень активной и сочетание диазо-катиона идет по водороду у третьего атома углерода. Такая способность солей диазония (или активных диазотатов) вступать в реакцию сочетания с алифатическими соединениями, содержащими активированную углерод-водородную связь, известна для многих веществ

(12). Сочетание diaзосоединений в наших условиях с фруктозой или иными кетозами идет замедленнее чем с альдозами, требует несколько повышенной температуры (0—20°), более концентрированной щелочи и продолжительного времени, вероятно, вследствие меньшей скорости превращения кетозы в ендиол и последнего в 3-дезоксигликозулозу. Выходы диарил-С-арил-азоформазана с фруктозой примерно в 2 раза меньше, чем с альдозами. Вместе с тем количество арилгидразина и продуктов взаимодействия diaзония с ендиолом при использовании фруктозы несколько больше.

Образование в первой стадии (схема Б) азосоединения углевода (2) подтверждается молярным соотношением реагирующих веществ как 1 : 1, найденным методом сочетания 0,05 M раствора diaзосоединения с 0,1 M раствором монозы в 1,5% NaOH, с установлением конца титрования обычными пробами на вытек. Способность гидразона сахара (2), (2'), образовавшегося в результате внутримолекулярной перегруппировки, к сочетанию с diaзосоединениями до диарилформазана (3), а затем превращение последнего до диарил-С-арил-азоформазана (4) с расщеплением в обеих стадиях углерод-углеродной связи доказаны многими примерами (10). Отщепляющиеся в процессе реакции низкомолекулярные альдегиды не являются активными к сочетанию с diaзосоединениями и, вероятно, не способствуют непосредственному образованию диарил-С-арил-азоформазана.

Иные возможные представления о течении реакции взаимодействия diaзосоединений с углеводами, например через азэфир по карбонильному кислороду, по водороду альдегидной группы, по двойной связи ендиола и др., несостоятельны. В частности, предпоследняя стадия таких предполагаемых схем должна привести к дифенилкарбазону:



Однако по нашим опытам, а также по (13), это соединение в водной или водно-спиртовой щелочной среде не образует ни с фенилгидразином, ни с diaзосоединением N,N'-диарил-С-арил-азоформазана.

Московский институт народного хозяйства
им. Г. В. Плеханова

Поступило
25 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Герм. пат. 110767, 1898. Friedl., 5, 653 (1901); Chem. Zbl. II, 546 (1900). ² В. В. Козлов, Н. А. Козлова и др., Авт. свид. 229595 (1967); Бюлл. изобр. № 33 (1968). ³ S. Penzold, Zs. anal. Chem., 22, 466 (1883). ⁴ З. П. Небовидова, П. Н. Коваленко, В сборн. Современные методы химической технологии и контроля производства, Ростов-на-Дону, 1968, стр. 143. ⁵ В. В. Козлов, Ю. М. Куликов, Е. П. Якушкина, ЖОХ, 40, в. 8, 1901 (1970). ⁶ R. Weidenhagen, H. Wegner, Ber., 72, 2010 (1939). ⁷ H. Wahl, M. Th. Le Bris, Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields, N. Y.—London, 1962, p. 507. ⁸ М. Н. Малев, Сборн. Методы получения хим. реактивов и препаратов, 8, 44 (1964). ⁹ G. Zemplen, L. Mester, Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 2 (1), 9 (1952). ¹⁰ R. Pütter, In: Methoden der Organischen Chemie (Houben—Weyl), 10, T. 3, Stuttgart, 1965, S. 627. ¹¹ E. Bamberger, J. Müller, J. prakt. chem. (2), 64, 199 (1909). ¹² С. М. Пармертер, Сборн. Органические реакции, 10, 7 (1963). ¹³ Авт. свид., 191571, 1962; Бюлл. изобр., № 4 (1967).