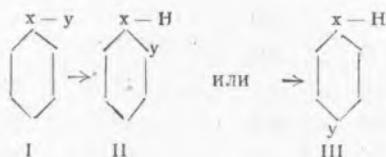


Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ, Г. П. МИКЛУХИН,
И. И. КУХТЕНКО и И. П. ГРАГЕРОВ

ВОДОРОДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В ФЕНОЛАХ

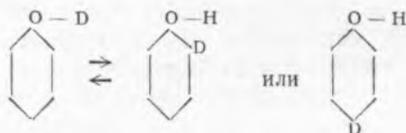
Среди реакций ароматических соединений известно большое число перегруппировок, которые могут быть изображены следующей общей схемой:



где $x=O$ или NH и $y=OH, NO_2, CH_3, SO_3H$, аллил и др.

Механизмы этих перегруппировок ни в одном случае не выяснены однозначно, а большей частью и вовсе не исследовались. В настоящей работе изучен один из простейших примеров таких перегруппировок, когда $x=O$ и $y=H$. Так как в этом случае формы I, II и III неразличимы, то был применен изотопный метод, с помощью которого была обнаружена миграция водорода в чистом нерастворенном феноле из гидроксила в *o*- и *p*-положения ядра.

Фенол с известным содержанием дейтерия в гидроксиле и в ядре получался путем обмена обыкновенного фенола с тяжелой водой на холоде, в отсутствие катализатора, и последующего отделения фенола от воды. В этих условиях происходит очень быстрый обмен водорода на дейтерий в гидроксиле фенола и лишь очень медленный и в незначительной степени — в ядре последнего (¹⁻³). При его нагревании в запаянной трубке при 200° наблюдалась обратимая перегруппировка:



заканчивающаяся раньше, чем за 50 час., равновесным состоянием, при котором дейтерий одинаково распределяется между гидроксильной группой и тремя *o*- и *p*-положениями в ядре. Отсутствие существенного обмена в *m*-положениях достоверно было установлено в более ранних работах для растворенного фенола (⁴) и подтверждается приводимыми ниже данными для чистого фенола. Типичный ряд опытов приведен в табл. 1.

Общее содержание дейтерия в феноле находилось измерением плотности воды, полученной от сжигания фенола над окисью меди. Для определения содержания дейтерия в ядре анализ повторялся

с другой пробой, из гидроксила которой дейтерий удалялся повторным встряхиванием с холодной водой и последующим отделением фенола. Разность обоих результатов анализа давала содержание дейтерия в гидроксиле фенола. Последняя величина проверялась также измерением плотности воды, которой обрабатывалась вторая проба. Результаты анализов в табл. 1 даны в единицах γ приращения плотности воды от сжигания (100 γ приблизительно равны 0,11% D) и точны до $\pm 10 \gamma$. Небольшое содержание дейтерия в ядре исходного фенола объясняется медленным (в отсутствие катализатора) обменом с тяжелой водой.

Таблица 1

Водородная перегруппировка в феноле

t часов	Содержание D в единицах γ		
	в гидроксиле	в каждом <i>o</i> - и <i>p</i> -положении ядра	всего
0	550	20	610
10	180	140	600
50	—	155	—
75	155	155	615

Таблица 2

Обмен H—D между тяжелым фенолом и анизолом или фенетолом

t часов	T, °C	Содержание D в % от равновесного в <i>o</i> - и <i>p</i> -положениях в ядре		
		фенол	анизол	фенетол
13,5	200	155	25	—
49	200	128	39	—
64	200	116	—	93*

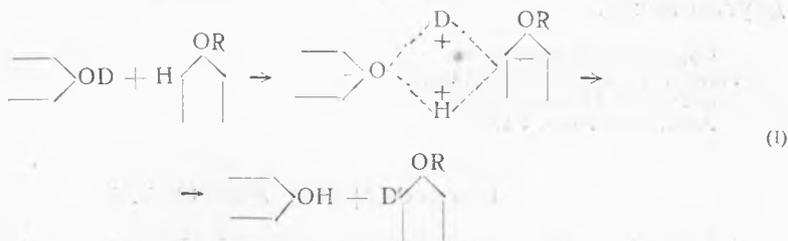
После того как факт водородной перегруппировки в чистом нерастворенном феноле* был установлен, мы перешли к выяснению вопроса, происходит ли он внутримолекулярным путем или путем взаимодействия двух молекул фенола. В первом случае перегруппировка не должна сопровождаться изотопным обменом между простым и тяжелым фенолом в ядре, а во втором — такой обмен должен иметь место. Так как обыкновенный и тяжелый фенол в их смеси неразличимы, то для выбора между обоими путями был изучен обмен водорода на дейтерий между тяжелым фенолом и обыкновенным анизолом. Замена гидроксильной группы на метоксильную не должна вызывать сомнений, так как при такой замене понижение плотности электронных зарядов в *o*- и *p*-положениях ядра может лишь затруднить обмен с фенолом.

При нагревании в запаянной трубке смесей фенола, содержащего дейтерий в гидроксиле, с простым анизолом при 200° дейтерий мигрировал в ядро фенола и одновременно обменивался с водородными атомами ядра анизолола, как видно из примеров табл. 2, в которой указаны содержания дейтерия в *o*- и *p*-положениях ядер в процентах от того равновесного содержания, которое отвечает равномерному его распределению между всеми *o*- и *p*-положениями ядер фенола и анизолола и гидроксилом первого (чему отвечали бы 870 γ избыточной плотности воды от сжигания для каждого из этих семи положений). Тот же результат был получен при замене анизолола фенетолом.

Из этих данных видно, что водородной перегруппировке в феноле сопутствует изотопный обмен между фенолом и анизолом или фене-

* Обмен в ядре фенола с донорами дейтерия (например HDO) в присутствии щелочей и кислот в качестве катализаторов был ранее известен, но он протекает по ионизационному механизму, совершенно иному, чем механизм водородной перегруппировки в чистом феноле (1-3). Это замечание относится и к наблюдаемому Оказакки (3) переходу дейтерия из аминогруппы в ядро нерастворенных хлористоводородных анилина и *p*-толуидина.

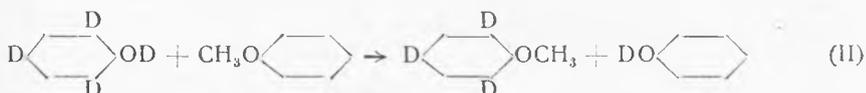
толом и что скорости обоих процессов соизмеримы. Можно, таким образом, считать установленным, что водородная перегруппировка в феноле идет по бимолекулярному механизму путем взаимодействия двух молекул фенола. Для этой перегруппировки, равно как и для изотопного обмена, наиболее вероятно и удовлетворяет всем опытным данным схема электрофильного замещения Ингольда (I):



и аналогично для замещения водорода дейтерием в *p*-положении, где R=H, CH₃ или C₂H₅.

Как видно из табл. 2, вначале дейтерий быстрее переходит из молекул C₆H₅OD в ядра фенола, чем в ядра анизолы. При приближении к равновесию это различие в скоростях уменьшается. Схема (I) легко это объясняет тем, что замена группы OH на OCH₃ повышает электронную плотность в *o*- и *p*-положениях, что затрудняет обмен.

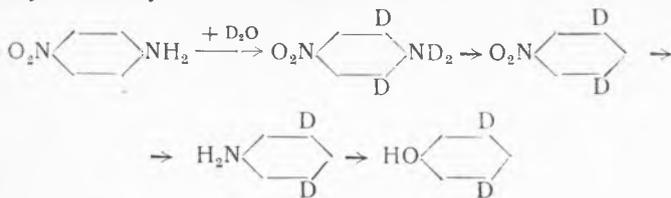
Появление дейтерия в анизолы или феноле можно было бы, однако, приписать и следующему механизму обмена группы CH₃ или C₂H₅ на водород между двумя молекулами без перехода дейтерия от одной из них к другой:



Эта схема из-за подвижности водорода в ядре дает тот же результат, как и схема (I).

Несостоятельность такого предположения была доказана тем, что при нагревании в течение 20 и 100 час. при 200° анизолы с 3, 5-дидейтерофенолом дейтерий не обнаруживается в анизолы. В *m*-положениях дейтерий отличается большой стабильностью и поэтому не может переходить в другую молекулу фенола или анизолы, так как по схеме (I) донором дейтерия служит фенол с дейтерием в гидроксильной группе, куда он не переходит из *m*-положений. По схеме (II) обмен с 3, 5-дидейтерофенолом должен был бы идти столь же легко, как и с 2, 4, 6-тридейтерофенолом.

Не описанный раньше 3, 5-дидейтерофенол, благодаря высокой стабильности дейтерия в *m*-положениях ядра фенола, может служить ценным индикатором при изучении механизмов реакций. Он был получен следующим путем:



причем элиминирование аминогруппы производилось путем диазотирования по Годжсону и Тернеру (6), дейтерирование *p*-нитроанилина — путем нагревания его тяжелой водой при 170° в течение 16 час.

и восстановление нитрогруппы — путем обработки соляной кислотой с железными стружками. 3, 5-положения дейтерия были доказаны бромированием, после которого вода от сожжения имела ту же плотность, как и до бромирования.

Более подробное сообщение об этой работе, а также об изучении кинетики водородной перегруппировки в фенолах будет сделано в другом месте.

Отдел химии изотопов
Института физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии Наук УССР

Поступило
6 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. K. Ingold, C. G. Raisin and C. L. Wilson, J. Chem. Soc. Lond., 1637 (1936). ² P. A. Small and J. H. Wolfenden, J. Chem. Soc. Lond., 1811 (1936). ³ M. Koizumi and T. Titani, J. Chem. Soc. Japan, 13, 681; 14, 352 (1938). ⁴ A. P. Best and C. L. Wilson, J. Chem. Soc. Lond., 28 (1938). ⁵ N. Okazaki and Z. Kuroda, J. Chem. Soc. Japan, 62, 52, 57 (1941). ⁶ H. H. Hodgson and H. S. Turner, J. Chem. Soc. Lond., 748 (1942).