

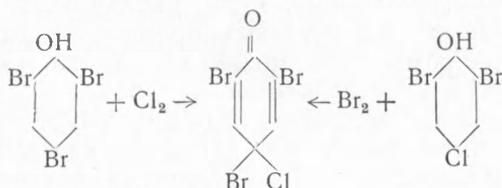
А. А. ЯСНИКОВ и Е. А. ШИЛОВ

**СТРОЕНИЕ ТРИБРОМФЕНОЛБРОМА И НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ  
К ТЕОРИИ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 19 IV 1951)

Трибромфенолбром можно рассматривать или как эфир бромноватистой кислоты<sup>(1)</sup> или как хинонбромид<sup>(2)</sup>. Долгое время считали, что хиноидное строение трибромфенолброма (и аналогичных соединений) убедительно обосновано работами Цинке<sup>(2)</sup> и Тиле и Эйхведе<sup>(3)</sup>. Однако впоследствии Лауер<sup>(4)</sup> и затем И. Сукневич и С. Будницкий<sup>(5)</sup> привели данные, которые, по их мнению, доказывают, что трибромфенолбром имеет структуру гипобромита.

Метод, примененный Лауером и советскими авторами, состоит в сравнении продуктов хлорирования 2,4,6-трибромфенола и бромирования 4-хлор-2, 6-дибромфенола. Если принять, что реакция приводит к пара-хинонгалогенидам, в обоих случаях должно получиться одно и то же соединение:



В действительности продукты получаются разные, что, по мнению Лауера и Сукневича и Будницкого, исключает хинонбромидную структуру трибромфенолброма.

Однако, как указал Е. Шилов<sup>(6)</sup>, это рассуждение лишено убедительности, потому что в нем недостаточно учтено, что в реакции могут получиться не только пара-, но и орто-хинонгалогениды\*.

Тогда же Шилов предложил применить к решению вопроса о структуре трибромфенолброма метод меченых атомов. В самом деле, если протормировать трибромфенол радиоактивным бромом и восстановить полученный трибромфенолбром, то в случае гипобромитной структуры оставшийся трибромфенол будет неактивным:



\* Надо к этому добавить, что, как мы установили соответствующими экспериментами, при хлорировании трибромфенола происходит очень значительное замещение брома на хлор, что, впрочем, было известно еще Бенедикту<sup>(1)</sup>.

В случае хинонбромидной структуры  $O = C_6H_2Br_2$   $\begin{matrix} \cdot Br \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Br \end{matrix}$  (орто или пара) в продукте восстановления должна остаться половина радиоактивности, потому что атомы брома в группе  $\begin{matrix} \cdot Br \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Br \end{matrix}$  равноценны.

Этот метод и был использован в настоящей работе.

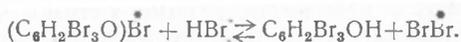
Для получения активного трибромфенолброма мы смешивали с радиоактивной бромной водой водную суспензию 2,4,6-трибромфенола, полученную осаждением содового раствора трибромфенола уксусной кислотой. Осадок трибромфенолброма перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода и растворяли в бензоле. Бензольный раствор делился на две части, из которых одна восстанавливалась водным раствором смеси  $NaJ + Na_2S_2O_3$ , а другая оставалась невосстановленной. Затем из каждого раствора отбирались пробы и наносились одинаковым образом на одинаковые фильтровальные бумажки, пропитанные той же восстановительной смесью и высушенные. С обработанными таким образом бумажками производились отсчеты импульсов на счетчике Гейгера.

В результате опытов оказалось, что доля активности, которая сохраняется в трибромфеноле, заметно зависит от способа смешения реагентов при получении трибромфенолброма.

Если прибавлять при перемешивании суспензию трибромфенола к радиоактивной бромной воде, то после восстановления продукта в получившемся трибромфеноле остается немного более половины первоначальной активности трибромфенолброма. Прибавляя, наоборот, активную бромную воду к водной суспензии трибромфенола, взятого в теоретической пропорции, мы получаем такие препараты трибромфенолброма, из которых при восстановлении удаляется только  $1/4$  активности, что отвечает обмену атомов брома во всех положениях в молекуле трибромфенолброма. Если увеличивать пропорцию суспензии трибромфенола относительно брома и не отделять трибромфенолброма от трибромфенола, можно еще более уменьшить потерю радиоактивности при восстановлении.

Эти опытные данные привели к необходимости изучить обменные реакции, которые имеют место при бромировании трибромфенола.

Оказалось, трибромфенолбром в водной суспензии не обменивается атомами брома ни с бромной водой, ни с бромистым натрием. Более или менее медленный обмен происходит при действии достаточно концентрированной бромистоводородной кислоты на трибромфенолбром в водной суспензии или в бензольном растворе. В этом случае обмен идет несомненно за счет обратимой реакции



Было установлено далее, что отдельно приготовленные трибромфенолбром и трибромфенол в виде водных суспензий сами по себе трудно обмениваются атомами брома. Однако обмен наступает, если к такой смеси добавить переносчик в виде пиридина.

Повидимому, обмен при бромировании трибромфенола бромом связан с тем обстоятельством, что образующийся трибромфенолбром находится сначала в более активном состоянии, чем впоследствии, когда он успел превратиться в устойчивую кристаллическую форму.

Из этих наблюдений следует, что для суждения о строении трибромфенолброма надо выбрать опыты, в которых трибромфенол прибавляется к бромю (а не обратно). В самом деле, в этом случае избыток брома не может действовать, как мы видели, на трибромфенолбром.

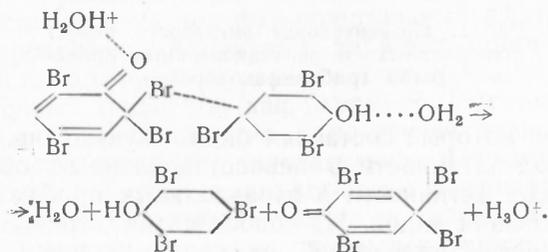
Бромистоводородная кислота также не может вызвать заметного обмена, так как ее концентрация для этого слишком мала ( $\text{pH} \sim 3,5$ ). Таким образом, надо полагать, что трибромфенолбром, получающийся при прибавлении суспензии трибромфенола к бромной воде, является первичным продуктом бромирования.

В этом случае, как указано выше, в трибромфеноле сохраняется после восстановления приблизительно половина активности исходного трибромфенолброма, откуда следует, что трибромфенолбром имеет структуру хинонбромида, а не гипобромида.

По всей вероятности, различные аналоги трибромфенолброма (1,2) тоже построены как хинонгалогениды\*.

В схеме образования трибромфенолброма надо учитывать роль протон-акцепторов. Мы нашли, что бром вовсе не реагирует с трибромфенолом и не обменивается с ним атомами брома в растворе четыреххлористого углерода или ледяной уксусной кислоты. Прибавление небольших количеств пиридина в первом случае или воды во втором тотчас вызывает появление осадка трибромфенолброма. Эти переносчики связывают, повидимому, протон, отщепляющийся от ОН-группы.

Для обменной реакции между трибромфенолом и трибромфенолбромом мы тоже принимаем схему с участием протон-акцептора:



Таким образом, мы допускаем, что обмен атомами идет путем образования орто-хинонбромида. Это предположение не противоречит тому, что обычному 2,4,6-трибромфенолбромом принадлежит, повидимому, парахиноидное строение (3). Вследствие равновесных отношений между изомерами в окончательном продукте будет накапливаться, понятно, наиболее устойчивая форма.

### Экспериментальные данные

Общий ход эксперимента при определении структуры трибромфенолброма указан выше.

В качестве меченого брома мы применяли радиоактивный бром  $\text{Br}^{80}$  с полупериодом распада 4,4 часа. Чтобы учесть поправку на саморазложение брома и уменьшить погрешности измерения, активность восстановленного и контрольного невосстановленного растворов измерялась несколько раз через определенные промежутки времени. По этим данным строились кривые активности по времени, с помощью

\* В работе П. П. Шорыгина и М. И. Гостева (7) указано, что аналогичный трибромфенолбром пентахлорфенолхлор появляется в двух изомерах, т. пл. 51 и 106°. На основании изучения спектров комбинационного рассеяния света авторы полагают, что высокоплавкое соединение есть пара-хинонхлорид, а низкоплавкое — пентахлорфенилгипохлорит. Хотя спектральные данные согласуются, повидимому, с выводами Шорыгина и Гостева, надо все-таки заметить, что низкоплавкое соединение могло бы быть не гипохлоритом, а орто-изомером циклогексациденоновой структуры. Орто-хиноидное строение низкоплавкого пентахлорфенолхлора подтверждается и его желтой окраской. Окончательное решение вопроса о структуре этого соединения мог бы снова дать метод меченых атомов с применением радиоактивного хлора.

которых можно было установить отношение активности исходного и восстановленного соединения. Препарированные бумажки мы контролировали на отсутствие поглощения.

Для иллюстрации приводим на рис. 1 кривые двух опытов А и Б, которые отличаются тем, что в одном (А) суспензия трибромфенола прибавлялась к бромной воде, а в другом (Б), наоборот, бром к суспензии трибромфенола. На оси ординат указано число импульсов в

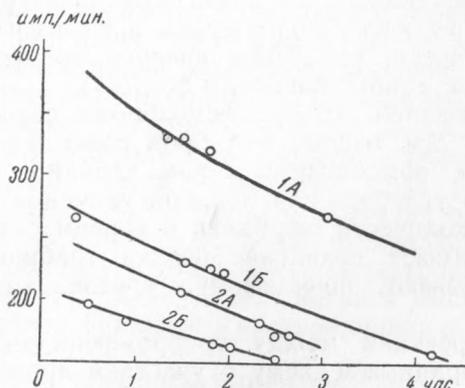


Рис. 1. Сравнительная активность невосстановленных и восстановленных препаратов трибромфенолброма

минуту без фона, который составлял около 30 имп/мин. Кривые 1А и 1Б указывают ход активности в невосстановленных образцах, а кривые 2А и 2Б — ход активности в параллельных пробах после восстановления и отмывания водой. Из сопоставления кривых видно, что в опыте 2А активность составляет  $\frac{3}{5}$  от первоначальной, в опыте 2Б — около  $\frac{3}{4}$ . При повторении опытов эти результаты сохранялись в пределах  $\pm 3-4\%$ .

Институт органической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
24 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Benedikt, Ber., **12**, 1005 (1879); Ann. Chem., **199**, 127 (1879); Mts. f. Chem., **4**, 223 (1883); K. Auwers, Ber., **28**, 2888 (1895). <sup>2</sup> A. Hantzsch u. R. Schnitter, Ber., **20**, 2040 (1887); Th. Zincke, Ber., **20**, 2058 (1887); **28**, 3121 (1895); K. Auwers, Ber., **29**, 1095 (1896); J. Kastle, Am. Chem. Journ., **27**, 31 (1902). <sup>3</sup> J. Thiele u. H. Eichwede, Ber., **33**, 673 (1900). <sup>4</sup> W. Lauer, Journ. Am. Chem. Soc., **48**, 442 (1926). <sup>5</sup> И. Сукневич и С. Будницкий, ЖОХ, **4**, 181 (1934). <sup>6</sup> Е. А. Шилов, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 8, 32 (1940). <sup>7</sup> П. П. Шорыгини М. И. Гостев, ЖФХ, **24**, 938 (1950).