

А. Л. ЛИБЕРМАН, О. Д. СТЕРЛИГОВ, Т. В. ЛАПШИНА  
и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

### К ВОПРОСУ О ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ РЕАКЦИИ ЗАНДМЕЙЕРА

Обычно считается, что при реакции Зандмейера галоид вступает в молекулу ароматического соединения только на место диазогруппы и что при этом не получается никаких других бромсодержащих соединений с иным положением брома в ароматическом ядре.

В процессе наших исследований нам пришлось получать сравнительно большие количества *o*-бромтолуола из *o*-толуидина по прописи Бигелова (1), представляющей собой один из примеров применения реакции Зандмейера. Так как при этом исходным продуктом служил *o*-толуидин, чрезвычайно тщательно очищенный от изомерных толуидинов, нам казалось целесообразным регенерировать попутно образующийся *o*-крезол, который обычно отделяется от бромтолуола с помощью щелочи, а затем серной кислоты. Однако оказалось, что отделяемый щелочью и серной кислотой побочный продукт реакции представляет собой не *o*-крезол, а является смесью *o*-крезола с *n*-бром-*o*-крезолом (2-окси-5-бромтолуолом). Специально поставленный опыт показал, что в применявшихся нами условиях получаются равномолекулярные количества *o*-крезола и *n*-бром-*o*-крезола (по 13% от теоретического выхода).

Чтобы выяснить, получается ли *n*-бром-*o*-крезол непосредственно из *o*-толуидиндиазонийбромида или является вторичным продуктом реакции, мы действовали на *o*-крезол концентрированной бромистоводородной кислотой и нитритом натрия в тех же условиях, в которых *o*-толуидин подвергался диазотированию и реакции Зандмейера.

Оказалось, что и в этом случае получается тот же самый *n*-бром-*o*-крезол и притом с выходом до 74%, что позволяет такой способ получения *n*-бром-*o*-крезола из *o*-крезола без прибавления свободного брома рассматривать как препаративный метод. Следует отметить, что бромистая медь, прибавляемая при проведении реакции Зандмейера, не является в данном случае переносчиком брома, так как в отсутствие этой соли выход *n*-бром-*o*-крезола из *o*-крезола получился даже более высоким. Таким образом, имеются основания думать, что первичным продуктом рассматриваемой реакции является *o*-крезол, бромированием которого и получается *n*-бром-*o*-крезол.

В литературе описан ряд случаев галоидирования органических соединений бромом или хлором в момент выделения. Для образования элементарного галоида из галоидоводородной кислоты применялись различные окислители (2). В нашем случае в реакционной смеси присутствовала азотистая кислота, которая, очевидно, и служила окислителем для выделения брома из бромистоводородной кислоты. Хотя в литературе по аналитической химии и имеются указания, что азотистая кислота не выделяет брома из бромистоводородной кислоты (3), это относится к разбавленным

водным растворам, применяемым в качественном анализе. Мы же работали с концентрированной бромистоводородной кислотой, об отношении которой к азотистой кислоте нам не удалось найти сведений в литературе.

Специально поставленный опыт показал, что бромирование бромом в момент выделения под влиянием нитрита натрия может иметь место не только в случае *o*-крезола: толуол также бромировался в бромтолуолы, но выход был невелик (13% от теоретического выхода).

Наши наблюдения показывают принципиальную возможность применения нитрита натрия в качестве окислителя для бромирования бромом в момент выделения. Таким образом, при проведении реакции Зандмейера надо считаться с возможностью образования побочных продуктов, в которых атом брома будет находиться не на месте диазогруппы, а в ином положении.

### Экспериментальная часть

*o*-толуидин. Продажный *o*-толуидин превращался нагреванием с уксусным ангидридом по прописи Мейзенгеймера и Гессе (4) в *o*-ацеттолуид, который затем многократно перекристаллизовывался из большого

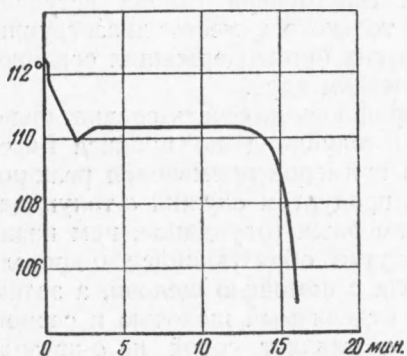


Рис. 1.

количества воды до тех пор, пока температура его замерзания, определяемая по способу кривых охлаждения, не переставала изменяться при последующих кристаллизациях. Все взятые для дальнейшей работы порции *o*-ацеттолуида имели т. замерз.  $110,4 \pm 0,05^\circ$ . На рис. 1 приведена кривая охлаждения одной из таких порций. Очищенный *o*-ацеттолуид гидролизировался кипячением с 25% серной кислотой, отгонялся с паром, отделялся от воды и сушился над поташом.

Образование *m*-бромкрезола при синтезе *o*-бромтолуола. Из 1237 г *o*-толуидина,

порциями по 162 г (1,5 моля), был получен по Зандмейеру *o*-бромтолуол. Реакция проводилась по прописи, приведенной с тем исключением, что в большей части опытов вместо 40% бралась 48% бромистоводородная кислота. Продукт реакции отгонялся с паром, дистиллат подщелачивался истолченным в порошок едким натром и нижний слой отделялся для выделения из него обычным путем *o*-бромтолуола. Выход последнего составлял 48% от теоретического (по прописи Бигелова (1) 43—47%).

Верхние слои, собранные из всех 8 синтезов, были соединены, подкислены 50% серной кислотой и подвергнуты перегонке с водяным паром. Нижний слой был отделен, высушен над прокаленным серноокислым магнием и перегнан в вакууме из колбы Фаворского. При этом были собраны следующие фракции: фракция I, т. кип. до  $65^\circ/7,5$  мм 15,0 г; фракция II, т. кип.  $65\text{—}75^\circ/7,5$  мм 215,3 г; фракция III, т. кип.  $75\text{—}107^\circ/7,5$  мм 27,9 г; остаток 196,3 г.

Фракция II при повторной перегонке почти вся (213 г) перешла при  $72,5\text{—}72,7^\circ/8$  мм. После дополнительной очистки она представляла собой кристаллическое вещество с т. пл.  $28,6^\circ$ . С бензолсульфохлоридом оно дало бензолсульфонат с т. пл.  $36,7\text{—}37,1^\circ$ . Смешанная проба с заведомым бензолсульфонатом *o*-крезола (т. пл.  $38,5\text{—}39,0^\circ$ ) плавилась без депрессии при  $38,9\text{—}39,5^\circ$ . Таким образом, фракция II представляет собой *o*-крезол.

Остаток от разгонки застывал при комнатной температуре в кристаллическую массу. После перекристаллизации из воды (130 мл воды на 1 г

вещества) были получены кристаллы с т. пл. 64,7—65,3°. Смешанная проба с заведомым *n*-бром-*o*-крезолом (т. пл. 64,1—64,5°) плавилась без депрессии при 64,6—64,8°. Анализ этого вещества методом одновременного определения углерода, водорода и галоида (5) дал следующие результаты:

Найдено %: С 44,77; 44,83; Н 3,82; 3,85; Вг 42,62; 42,03  
С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub>ОВг. Вычислено %: С 44,95; Н 3,77; Вг 42,73

Дополнительная проверка содержания брома методом сжигания в кислороде с последующим титрованием дала:

Найдено %: Вг 42,66.

Бензоат, приготовленный из полученных кристаллов, имел т. пл. 65,9—66,4°; для него одновременным определением было найдено:

Найдено %: С 57,99; 58,05; Н 3,87; 3,79; Вг 27,47; 27,49  
С<sub>14</sub>Н<sub>11</sub>О<sub>2</sub>Вг. Вычислено %: С 57,75; Н 3,81; Вг 27,45

По литературным данным (6), бензоат *n*-бром-*o*-крезола имеет т. пл. 67—68°.

Таким образом, вещество, составляющее главную массу остатка, представляет собой *n*-бром-*o*-крезол.

Чтобы точно учесть, в каком соотношении образуются *o*-крезол и *n*-бром-*o*-крезол при реакции Зандмейера, мы поставили специальный опыт. В условиях упомянутой выше прописи (1) было диазотировано 108,4 г (1 моль) *o*-толуидина, растворенного в 470 мл 47% бромистоводородной кислоты. Для диазотирования было взято 77,6 г сухого нитрита натрия. Разложение соли диазония производилось в присутствии 29 г однобромистой меди и 1 г медных стружек. После разложения соли диазония реакционная смесь перегонялась с паром до тех пор, пока не перестали отходить капельки масла; всего при этом было собрано 12 л дестиллата. Из первой порции дестиллата (около 1,5 л) был выделен нижний слой, который после обычной обработки щелочью и затем серной кислотой и сушки над хлористым кальцием был перегнан в вакууме. При этом было выделено 78,6 г *o*-бромтолуола, кипевшего в пределах 81,7—82,7°/29 мм и имевшего свойства:  $n_D^{20}$  1,5565 и  $d_4^{20}$  1,4224. Кроме того, было получено 12,1 г остатка с очень высокими константами:  $n_D^{21}$  1,6024 и  $d_4^{20}$  1,7589.

Полученные при выделении *o*-бромтолуола щелочные и сернокислотные вытяжки были соединены, нейтрализованы и перегнаны с паром. Дестиллат был присоединен к водному дестиллату, собранному во время перегонки с паром продукта разложения соли диазония. Затем объединенный дестиллат трижды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сушились над сернокислым магнием, и после отгонки эфира остаток фракционировался в вакууме из колбы Фаворского. При этом было выделено 13,6 г фракции, кипевшей при 113,5—119°/60 мм и отвечавшей *o*-крезолу, и 37,2 г остатка. Из этого остатка в результате перегонки из сабельной колбы было выделено 24,7 г кристаллического вещества и 11,2 г жидкого остатка. Кристаллическое вещество после повторной перегонки перешло почти все при 131—133°/16 мм. После перекристаллизации из воды оно плавилось при 64,2—64,4° и не давало депрессии в смешанной пробе с *n*-бром-*o*-крезолом. Вышекипящие остатки далее не исследовались.

Бромирование *o*-крезола. а) Бромирование в условиях реакции Зандмейера. В колбу на 5 л с обратным холодильником помещалось 108,1 г (1 моль) *o*-крезола, имевшего т. кип. 70,8/6 мм — 75°/7,5 мм и 470 мл 47% бромистоводородной кислоты, колба закрывалась резиновой пробкой и ее содержимое охлаждалось до 0° в бане со льдом с солью. Затем в колбу добавлялось маленькими порциями 77,6 г нитрита натрия. После добавления каждой порции нитрита

содержимое колбы взбалтывалось несколько минут. Когда весь нитрит был прибавлен, в колбу было помещено 29 г однобромистой меди и 1 г медных стружек и реакционная смесь нагревалась в течение 1 часа при 40—45°. Затем продукты реакции отгонялись с паром. Дестиллат (8 л) экстрагировался эфиром, эфирный слой сушился над сернокислым магнием, после чего эфир отгонялся, а остаток перегонялся из колбы Фаворского. При этом были собраны фракции: фракция I, т. кип. 83—89°/12 мм 13,6 г; фракция II, т. кип. 89—116°/12 мм 11,9; фракция III, т. кип. 116—125°/12 мм 101,3 г. Фракция III практически почти вся перешла при 121,8°/12 мм; по охлаждению она застыла в кристаллическую массу. После перекристаллизации из воды кристаллы имели т. пл. 64,9—65,4°; смешанная проба с заведомым *n*-бром-*o*-крезолом (т. пл. 64,1—64,6°) плавилась при 64,5—65,2°. Таким образом, полученные кристаллы представляли собой *n*-бром-*o*-крезол (выход 59% от теоретического).

б) Бромирование в отсутствие меди. В колбу на 5 л с обратным холодильником было помещено 33,6 г (0,3 моля) *o*-крезола и 150 мл 47% бромистоводородной кислоты, а затем туда вводилось маленькими порциями в тех же условиях, что и в предыдущем опыте, 24 г нитрита натрия. Затем реакционная смесь перегонялась с паром. Дестиллат (6 л) был экстрагирован эфиром, эфир после высушивания над сернокислым магнием отогнан и остаток перегнан из колбы Фаворского в вакууме. При этом была собрана фракция, перешедшая практически вся при 128—129°/12,5 мм и закристаллизовавшаяся при комнатной температуре. Выход *n*-бром-*o*-крезола составил 43 г (74% от теоретического).

Бромирование толуола. В колбу на 5 л с обратным холодильником и мешалкой с затвором помещалось 92 г (1 моль) толуола, имевшего т. кип. 110,5°/757 мм,  $n_D^{20}$  1,4968,  $d_4^{20}$  0,8666 и 470 мл 47% бромистоводородной кислоты. Затем при перемешивании в течение 1 часа было прибавлено маленькими порциями 77,6 г (1,14 моля) нитрита натрия. Во время прибавления температура поддерживалась при  $0 \pm 1^\circ$ . Потом реакционная смесь нагревалась 1 час при 35—42°. По охлаждению верхний слой отделялся в делительной воронке, промывался раствором соды, затем водой и сушился над CaCl<sub>2</sub>. После двукратной перегонки из колбы Фаворского было выделено 22,2 г вещества, кипевшего при 180,0—183,5°/752 мм,  $n_D^{20}$  1,5532,  $d_4^{20}$  1,4015 и дававшего положительную пробу Бейльштейна. Эти свойства отвечают свойствам смеси бромтолуолов; выход бромтолуолов составляет 13% от теоретического.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Синтезы органических препаратов, сборн. 1, М., 1949, стр. 136. <sup>2</sup> И. Губен. Методы органической химии, 3, в. 3, М., 1935, стр. 323—327 и 390—394. <sup>3</sup> В. Н. Алексеев, Качественный анализ, М., 1938, стр. 434 и 213; В. И. Петрашнев, Качественный химический анализ, 1948, стр. 493—494. <sup>4</sup> J. Meisenheimer, E. Hesse, Ber., 52, 1161 (1919). <sup>5</sup> М. О. Коршун, Н. С. Шелева, ДАН, 60, 63 (1948). <sup>6</sup> И. Хейльброн, Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений, 1, М., 1949, стр. 284.