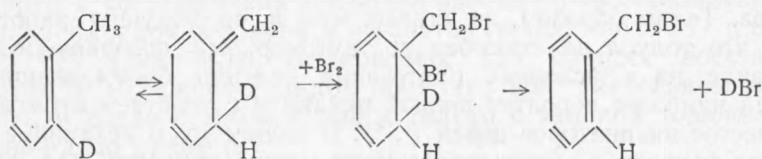


И. И. КУХТЕНКО

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА В МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЕ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 26 VI 1953)

В предыдущих работах нашей лаборатории (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) при помощи дейтерия было показано отсутствие таутомерии у толуола: даже при нагревании до 400° в течение 5 дней не наблюдалось обмена атомов водорода между ядром и метильной группой. Это, однако, не исключало возможности промежуточного образования таутомера в присутствии реактива в ходе реакции галогидирования и других замещений в боковой цепи. Так например, согласно высказывавшимся предположениям (<sup>3</sup>), бромирование толуола с дейтерием в *o*-положении должно идти по схеме:



Согласно этой схеме, дейтерий (водород) из *o*-положения (и, возможно также, из *n*-положения) должен частично переходить в образующийся бромистый водород. Последний должен быть свободным от дейтерия, если бромирование не идет через ступень присоединения  $\text{Br}_2$  к двойной связи таутомера.

Толуол, содержащий дейтерий в одном *o*-положении ядра, был получен разложением магнийбромтолила тяжелой водой. К нему добавлялся по каплям бром при нагревании (100—110°) и освещении электролампой в 1000 вт (опыт № 1) и, дополнительно к этому, освещению прямым солнечным светом (опыты №№ 2—4). Выделявшийся бромистый водород освобождался от паров толуола пропусканием через обратный холодильник и две последовательные ловушки, охлаждаемые смесью льда с солью. Остатки  $\text{HBr}$  после окончания реакции удалялись из реакционной смеси продуванием сухого воздуха. Затем  $\text{HBr}$  сжигался в трубке, наполненной окисью меди и хромовокислым свинцом. Выход воды от сжигания составлял 70% от теоретического для взятого количества толуола. Бромистый бензил после стояния над поташом очищался перегонкой в вакууме (т. кип. 126 ÷ 127°/80 мм). Часть его сжигалась непосредственно в трубке, наполненной окисью меди и хромовокислым свинцом, а другая — после окисления раствором перманганата до бензойной кислоты, имевшей после очистки возгонкой т. пл. 122°. Содержание дейтерия в водах от сжигания бромистого водорода, бромистого бензила и бензойной кислоты определялось обычным микрофлотационным методом с точностью до 2—3%.

Если вода от сжигания исходного *o*-*d*<sub>1</sub>-толуола имела избыточную плотность *a*, то в отсутствие таутомерии, когда весь дейтерий сохраняется в ядре, избыточная плотность воды от сжигания (учитывая разбавление обыкновенным водородом) должна быть равной  $\frac{8}{7}a$  для бромистого бензила,  $\frac{8}{6}a$  для бензойной кислоты и 0 для бромистого водорода. Если НВг образуется за счет *o*- и *n*-водородных атомов таутомера и скорости образования НВг и ДВг одинаковы, то вода от сжигания бромистого водорода должна иметь избыточную плотность  $\frac{8}{6}a$ , а воды от сжигания бромистого бензила и бензойной кислоты, соответственно,  $\frac{8}{7}(a - a/6)$  и  $\frac{8}{6}(a - a/6)$  \*.

Таблица 1

Содержание дейтерия в воде от сжигания (з ед. γ)									
Исходного дейтеротолуола	Бромистого водорода			Бромистого бензила			Бензойной кислоты		
	рассчитано		найдено	рассчитано		найдено	рассчитано		найдено
	при таутомерии	без таутомерии		при таутомерии	без таутомерии		при таутомерии	без таутомерии	
1950	2600	0	0	—	—	—	2170	2600	2520
1195	1595	0	40	1140	1365	1310	1330	1595	1540
1195	1595	0	45	1140	1365	1315	1330	1595	
1195	1595	0	30	1140	1365	1365	1330	1595	1590

В табл. 1 приведены вычисленные для обоих механизмов избыточные плотности и сравнены с опытными. Последние не оставляют сомнений в том, что бромирование толуола идет без промежуточного образования таутомера. Таким образом, из данных этой и предыдущих работ (1, 2) следует, что толуол не способен к таутомерному превращению ни в чистом виде, ни в условиях протекания реакции бромирования. Для последней наиболее вероятен цепной механизм с участием атомов галоида в качестве инициаторов цепей (5, 6). В пользу этого механизма галоидирования толуола в метильную группу можно привести ряд доводов: ускорение реакции при освещении и в присутствии органических перекисей, замедление ее кислородом, кванто-химический выход, значительно больший единицы, и др.

Выражаю благодарность А. И. Бродскому за ценные советы, а также Г. П. Миклухину за помощь в обсуждении этой работы.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
16 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, ДАН, 76, 843 (1951). <sup>2</sup> И. И. Кухтенко, А. И. Бродский, ДАН, 86, 733 (1952). <sup>3</sup> П. П. Шорыгин, Избр. труды, М.—Л., 1950, стр. 234, 242. <sup>4</sup> Н. С. Brown, G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., 74, 3995 (1952). <sup>5</sup> Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М.—Л., 1950, стр. 211, 222. <sup>6</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1933, стр. 178.

\* Разница между вычисленными для обоих механизмов избыточными плотностями вод от сжигания увеличивается, если образование бромистого водорода идет за счет только *o*-водородных атомов таутомера. Она уменьшается, если учесть меньшую скорость образования ДВг, чем НВг (4). Возможность миграции дейтерия в ядре исключена, как было показано в работе (2).