

И. И. КУХТЕНКО

## ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФЕНОЛОВ

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

1. В работах (1, 2) была обнаружена водородная перегруппировка фенола  $C_6H_5OD = C_6H_4DOH$ , протекающая путем обмена атомов водорода между гидроксилом одной молекулы фенола и ядром второй. Полученные данные позволили предполагать, что в перегруппировке принимают участие все водородные атомы молекулы фенола, кроме находящихся в *m*-положениях, но это предположение не было подтверждено прямыми опытными данными.

Для более детального изучения распределения дейтерия между разными положениями в молекуле фенола при перегруппировке были сделаны следующие опыты. Путем обмена с тяжелой водой был получен фенол  $C_6H_5OD$  с дейтерием в гидроксиле \*. Вода от его сжигания над окисью меди имела избыточную плотность  $x_0$ . Образцы этого фенола нагревались разное время в кварцевых ампулах при 210 и 250°, после чего находилось содержание дейтерия в разных положениях его ядра. После перегруппировки фенол освобождался от гидроксильного дейтерия путем растворения в 2% водном растворе щелочи и обратного выделения кислотой. Этот фенол извлекался из раствора бензолом и после сушки над  $CaCl_2$  и фракционирования сжигался, давая воду с избыточной плотностью  $x$ , отвечающей содержанию дейтерия в ядре с разбавлением обыкновенным водородом, не участвующим в перегруппировке. В опытах 5 и 6 отдельные порции фенола после перегруппировки бромировались бромом в содовом растворе до 2,4,6-трибромфенола (4). Последний после осаждения водой из спиртового раствора получался с выходом 85% и имел т. пл. 92°. Вода от его сжигания, которая могла содержать лишь дейтерий из *m*-положений, имела избыточную плотность в 135 и 205  $\gamma$ , что отвечает переходу в эти положения менее 1% дейтерия, содержавшегося в гидроксиле исходного фенола. Таким образом, *m*-положения не участвуют в перегруппировке.

В опытах 1, 2 и 3 бромирование доводилось лишь до *n*-бромфенола. Последний после перегонки (фракция 137° при 28 мм) и кристаллизации при -21° отжимался на пористой тарелке и промывался небольшим количеством эфира. Он получался с выходом 30% и имел т. пл. 64°. Вода от его сжигания имела избыточную плотность  $x_1$ , отвечающую содержанию дейтерия в одних лишь *o*-положениях. Если дейтерий равномерно распределяется между *o*- и *n*-положениями, то величина  $x_1$  должна быть равной  $\frac{4}{5}x$ , так как разбавление обыкновенным водородом равно  $\frac{6}{3}$  для  $x$  и  $\frac{5}{2}$  для  $x_1$ . Вычисленные величины  $x_1$  для трех опытов: 990, 2920 и 3565  $\gamma$  близки к найденным 930, 3055 и 3865  $\gamma$ .

\* В опыте 1 дейтерий непосредственно вводился в ядро фенола путем обмена в сильно щелочном растворе при 100° за 30 час. (5). Смесь состояла из 33,24 г фенола, 10,64 г 5,80%  $D_2O$  и 6,49 г  $NaOH$ . В описанных ниже условиях бромирования возможность заметного обмена исключена.

Если достигнуто равновесие и ему отвечает равномерное распределение дейтерия между гидроксилом, *o*- и *n*-положениями, то величина  $x$  должна быть равна предельному значению  $x_{\infty} = \frac{3}{4}x_0$ , так как в каждое положение переходит  $\frac{1}{4}$  первоначального гидроксильного дейтерия, а разбавление водородом равно 6 для  $x_0$  и  $\frac{6}{3}$  для  $x$ .

Таблица 1

Водородная перегруппировка фенола

№ опыта	Время в час.	Т-ра в °	Исходный фенол, $x_0$ в $\gamma$	Продукт перегруппировки, $x$ в $\gamma$	$x/x_{\infty}$
1	30	100	—	1240	0,93*
2	35	210	6250	3650	0,78
3	200	210	6250	4460	0,95
4	9	250	3550	2470	0,93
5	21	250	6250	4350	0,93
6	40	250	6250	4240	0,90

\* Из сопоставления величин  $x$  и  $x_1$ .

Из табл. 1 видно, что во всех опытах, кроме короткого опыта 2, это равновесие было достигнуто, но найденные величины  $x$  составляют 90—95% от вычисленных  $x_{\infty}$  независимо от времени опыта. Это расхождение, повидимому, объясняется отклонением от единицы коэффициента распределения изотопов водорода между связями O—H и C—H, для которого в разных работах были найдены величины 0,8—0,9<sup>(3, 7, 8)</sup>. Если принять для него величину 0,8, то указанное расхождение между  $x$  и  $x_{\infty}$  исчезает.

Приведенные данные показывают, что при водородной перегруппировке фенола обмениваются в одинаковой доле водородные атомы во всех положениях, кроме *m*-положений, вовсе в ней не участвующих. Данные опыта 2, в котором равновесие не было достигнуто, показывают, что и для скорости перегруппировки нет заметной разницы между *o*- и *n*-положениями.

II. Водородная перегруппировка должна идти также и в замещенных фенолах. Как пример последних был изучен *o*-крезол. После обмена с тяжелой водой он дал воду от сжигания с избыточной плотностью  $x_0 = 2435 \gamma$ . Дальнейшая обработка полученного *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OD} \cdot \text{CH}_3$  была такой же, как описанная выше для фенола. Полученный после бромирования *n*-бром-*o*-крезол<sup>(4)</sup> после перегонки (фракция 139°/19 мм) и перекристаллизации из спирта имел т. пл. 64°; выход около 30%.

4,6-Дибром-*o*-крезол<sup>(4)</sup> после отгонки с водяным паром и осаждения водой из спиртового раствора получался с выходом 45% и имел т. пл. 57°. Дибром-*o*-крезол, полученный в опытах 1 и 2, оказался совершенно свободным от дейтерия. Вода от его сжигания имела избыточную плотность 5 и 0  $\gamma$ . Таким образом, как и в феноле, *m*-положения в *o*-крезоле не участвуют в перегруппировке и дейтерий также не переходит в метильную группу, даже при длительном нагревании. Это согласуется с ранее найденным отсутствием обмена между DBr и метильной группой толуола<sup>(8)</sup>, а также между D<sub>2</sub>O и метильными группами нитротолуолов в присутствии кислоты<sup>(9)</sup>. Как и следовало ожидать, такой обмен возможен лишь путем ионизации метильной группы, катализируемой основаниями<sup>(9, 10)</sup>.

Избыточная плотность воды от сжигания *n*-бром-*o*-крезола, полученного в опыте 1, была равна 940  $\gamma$ , что близко к вычисленной  $\frac{4}{7}x = 900 \gamma$  для равномерного распределения дейтерия между *o*- и *n*-положениями (разбавление водородом равно  $\frac{8}{2}$  для  $x$  и 7 для  $x_1$ ).

Найденные величины  $x$  для воды от сожжения продукта перегруппировки после освобождения его от гидроксильного дейтерия приведены в табл. 2. При равновесном равномерном распределении дейтерия между гидроксильной, *o*- и *n*-положениями величина  $x$  должна достигать предельного значения  $x_{\infty} = 2/3x_0 = 1625 \gamma$ . Найденные  $x$  равны 0,96—0,97 от этой величины. Это небольшое расхождение исчезает, если для коэффициента распределения изотопов водорода между гидроксильной группой и ядром принять величину 0,90.

Таблица 2

Водородная перегруппировка *o*-крезола

№ опыта	Время в час.	Т-ра в °	Исходный <i>o</i> -крезол, $x_0$ в $\gamma$	Продукт перегруппировки, $x$ в $\gamma$	$x/x_{\infty}$	$k$ в час <sup>-1</sup>
1	50	210	2435	1580	0,972	
2	150	210	2435	1560	0,960	
3	10	340	2435	1575	0,969	
4	7	175	3375	340	0,151	0,0233
5	14	175	3375	565	0,251	0,0206
6	5	190	3375	505	0,224	0,0506
7	11	190	3375	935	0,415	0,0487
8	4	200	3375	665	0,295	0,0872
9	6,5	200	3375	940	0,417	0,0829

Таким образом, в *o*-крезоле, как и в феноле, в водородной перегруппировке принимают участие в одинаковой доле водородные атомы в *o*- и *n*-положениях и не принимают участия атомы водорода в *m*-положениях и в метильной группе.

Опыты 4—9 были поставлены для изучения кинетики водородной перегруппировки *o*-крезола. Она подчиняется уравнению первого порядка, выведенному ранее (2) для бимолекулярной перегруппировки фенола:

$$-\ln(1 - x/x_{\infty}) = kt,$$

причем кажущаяся мономолекулярная константа скорости  $k$  связана с истинной бимолекулярной константой  $k_0$  соотношением

$$k = 3c(1 - 8x_0)k_0 = 18k_0,$$

где  $c$  — концентрация *o*-крезола (около 8,3 мол/л) и  $x_0$  — начальное содержание дейтерия в гидроксильной группе (0,0313). Величины  $k$  для трех температур приведены в табл. 2. Им отвечает энергия активации 22,8 ккал/моль.

Сопоставление с данными для фенола (2) показывает, что водородная перегруппировка *o*-крезола идет быстрее, чем у фенола, и имеет на 12 ккал/моль меньшую энергию активации.

Глубоко признательна действительному члену АН УССР А. И. Бродскому за ценные советы и помощь в обсуждении этой работы.

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

Поступило  
30 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бродский, Г. П. Миклухин, И. И. Кухтенко, И. П. Грагеров, ДАН, 57, 463 (1947). <sup>2</sup> А. И. Бродский, И. И. Кухтенко, ЖФХ, 25, 920 (1951). <sup>3</sup> А. И. Бродский, ЖФХ, 9, 755 (1937); Г. П. Миклухин, Усп. хим., 17, 663 (1948). <sup>4</sup> Дм. Тищенко, ЖРФХО, 60, 153 (1928). <sup>5</sup> A. P. Best, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 28 (1938). <sup>6</sup> M. Koizumi, T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 681 (1938); 14, 353 (1939). <sup>7</sup> Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Т. А. Смолина, Изв. АН СССР, ОХН, 512 (1950). <sup>8</sup> А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 21, 914 (1952). <sup>9</sup> А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, ЖФХ, 24, 968 (1950). <sup>10</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1952, стр. 203, 206.