

ФЕНОЛ-ДИЕНОНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЕАКЦИЯХ ФЕНОЛОВ

В. В. Ершов, А. А. Володькин и Г. Н. Богданов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	154
2. Влияние структуры фенола на легкость образования диеноновых соединений	155
3. Галогенирование фенола. Трибромфенолбром	160
4. Галогенирование алкилфенолов	164
5. Реакционная способность хиногалогенидных соединений. Проблема метилена-хинона	169
6. Нитрование фенолов	174
7. Алкилирование фенолов	177
8. Образование диенонов при радикальных реакциях фенолов	180

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение химии фенолов, помимо исследования теоретических аспектов органической химии, имеет также и большое практическое значение. Общеизвестно применение фенолов и их производных для получения различных пластических масс, красителей, эффективных бактерицидов, инсектицидов, гербицидов и пр. Фенолы с успехом применяются в качестве ингибиторов окисления моторных топлив, масел и пищевых жиров. Наконец, как показали Эмануэль с сотрудниками¹⁻³, ингибиторы класса фенолов могут быть применены в экспериментальной онкологии и в других направлениях биологических исследований. Однако в литературе химические свойства фенолов обобщены недостаточно. Только в последнее время опубликован ряд обзорных статей, посвященных отдельным свойствам фенолов⁴⁻⁹.

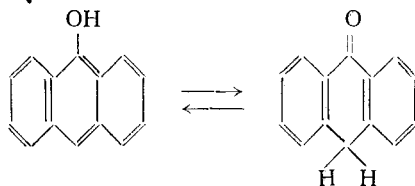
В настоящей статье рассмотрены реакции фенолов, протекающие с нарушением ароматической системы связей в феноле и приводящие к образованию циклогексадиенонов. Очень часто образование подобных веществ допускается также в качестве промежуточных соединений при многих реакциях фенолов. Циклогексадиеноновые соединения в одних случаях устойчивы и могут быть выделены в свободном виде, а в других — об их существовании можно судить лишь при помощи спектральных методов. Превращение структуры фенола в структуру циклогексадиенона получило название фенол-диеноновой перегруппировки. Следует иметь в виду, что подобное превращение не соответствует обычному понятию перегруппировки, принятому в органической химии, так как происходит в процессе реакции фенола с каким-либо реагентом и приводит к образованию соединения, имеющего новый заместитель в углеродном кольце. Эта перегруппировка сводится по существу к перегруппировке ароматической системы связей фенола. Обратный же процесс, т. е. переход гем-замещенных циклогексадиенонов в фенолы, который представляет собой типичную перегруппировку и, как правило, протекает с перемещением заместителей в кольце, называется диенон-феноль-

ной перегруппировкой. Ввиду принципиального отличия и самостоятельной значимости последняя перегруппировка здесь не рассматривается.

Обычно фенолы претерпевают фенол-диеноновую перегруппировку при действии на них реагентов электрофильного или радикального характера. В этой связи наиболее полно изучено галоидирование фенолов и в меньшей степени нитрование, некоторые реакции алкилирования и ряд радикальных реакций фенолов. Ниже нами рассмотрены только те стороны этих, в целом широко известных, реакций, которые имеют непосредственное отношение к фенол-диеноновой перегруппировке моноатомных одноядерных фенолов и приводят к образованию соединений с «хинолидной» структурой. Термин «хинолидная» в отличие от «хиноидной» структуры применен нами к циклогексадиенонам, у которых атом углерода в орто- или пара-положениях по отношению к карбонилу связан одинарными (а не двойной) связями с двумя атомами или группами атомов.

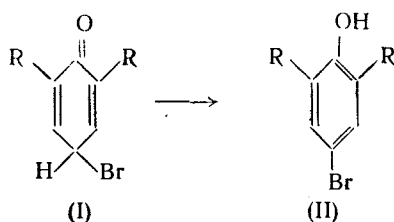
2. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛА НА ЛЕГКОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ДИЕНОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Образование циклогексадиеноновых структур наиболее просто можно было бы объяснить при помощи таутомерного превращения фенолов. Однако у моноатомных одноядерных фенолов, не имеющих функциональных групп, наличие таутомерии не обнаружено¹⁰. В ряду простых фенолов циклогексадиеноновые структуры образуются лишь в момент реакции под воздействием электрофильных и радикальных реагентов. С другой стороны, если допустить существование таутомерии в системе фенол — диенон и учесть, что обычно кето-енольная таутомерия протекает с переносом протона, то, следовательно, для фенолов переход к диеноновой системе связей можно было бы рассматривать как простейший пример электрофильного замещения. В этом случае вопрос о таутомерии сводился бы к устойчивости получающихся диенонов. Если допустить, что образование промежуточного соединения с хинолидной структурой в результате взаимодействия фенола с протоном все-таки происходит, то это соединение настолько неустойчиво, что его существование не удается обнаружить*. Однако в ряду нафтолов и особенно для антрола такие соединения уже вполне устойчивы и их можно выделить даже в свободном состоянии. У антрола существует таутомерная форма с карбонильной структурой, называемая антроном:



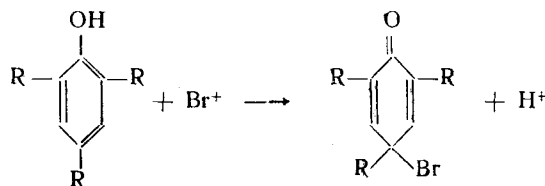
Из одноядерных одноатомных фенолов устойчивые хинолидные соединения получают лишь тогда, когда хотя бы один гем-заместитель такого соединения отличен от атома водорода. Так, например, при бромировании некоторых 2,6-диалкилфенолов^{12,13} выделены вполне устойчивые хинобромистые соединения (I), которые способны постепенно самопроизвольно перегруппировываться в 4-бромзамещенные фенолы (II):

* Некоторые авторы допускают для простейших фенолов существование пара- и орто-хинолидных структур в качестве мезомерных форм¹¹.

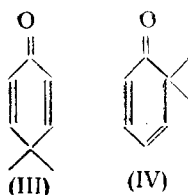


Следует указать, что в данном превращении перемещение атома водорода не является обратимым.

В настоящее время принято считать^{14,15}, что при действии электрофильных реагентов на фенол первоначально в качестве переходного состояния образуется промежуточное соединение, которому отвечает пара- или орто-хинолидная структура. В дальнейшем это промежуточное соединение перегруппировывается в более энергетически выгодную aromaticкую систему фенола. Состоятельность этой концепции подтверждается тем, что в некоторых случаях, в зависимости от условий проведения реакции и от структуры исходного фенола, при действии на него агентов электрофильного характера образуются промежуточные соединения, имеющие хинолидную структуру. Эти соединения могут быть более или менее устойчивы и в некоторых случаях либо обнаружены в разбавленных растворах при помощи спектральных методов^{13,16}, либо выделены в индивидуальном состоянии^{12,13}. Если реакция останавливается на первоначальной стадии, то стабилизации ароматической системы не происходит и образуется циклогексадиенон как результат только фенол-диеновой перегруппировки исходного фенола:



Циклогексадиеноны могут существовать в двух изомерных формах (III) и (IV), соответствующих пара-хинолидной (III) и орто-хинолидной (IV) структуре:



Существование той или иной формы, естественно, зависит от характера соединения. Если циклогексадиеноны образуются при действии электрофильных реагентов, например на алкилфенолы, то предпочтительно получается система циклогексадиен-2,5-она-1, ибо реакции электрофильного замещения фенолов в пара-положение проходят с меньшей энергией активации, чем в орто-положения и в продуктах реакций обычно преобладают пара-изомеры, которым и отвечает переходное состояние с пара-хинолидной структурой. Тот факт, что электрофильные реагенты затрагивают преимущественно пара-положение в молекуле фенола, достаточно хорошо обсужден в литературе (см., например,¹⁷) и

выходит за рамки данной статьи. Однако, к сожалению, почти нет работ, посвященных количественной оценке факторов, определяющих течение реакций, сопровождающихся только фенол-диеноновой перегруппировкой.

В настоящее время, анализируя литературные данные, можно сделать следующие общие выводы о закономерностях фенол-диеноновой перегруппировки.

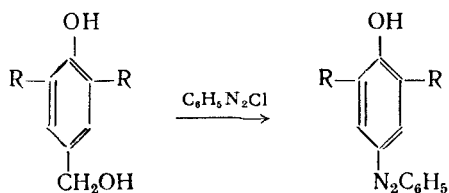
1. Циклогексадиеноны легче всего образуются при действии электрофильных реагентов на 2,4,6-тризамещенные фенолы. В отсутствие заместителей в орто- или пара-положениях образование циклогексадиенонов происходит значительно реже.

2. Реакции, сопровождающиеся фенол-диеноновой перегруппировкой, протекают при действии на соответствующие фенолы преимущественно сильных электрофильных реагентов (при галоидировании, нитровании и др.).

3. Легкость фенол-диеноновой перегруппировки увеличивается с повышением пространственной затрудненности фенольного гидроксила, т. е. при увеличении объема заместителей в 2,6-положениях фенола.

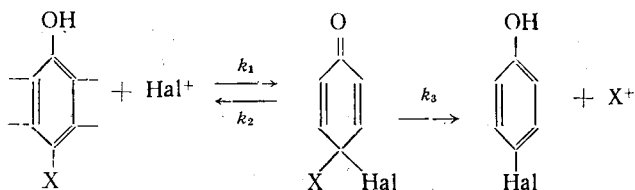
Для реакций радикального замещения фенолов (которые будут рассмотрены ниже) закономерности фенол-диеноновой перегруппировки несколько иные.

Из приведенных выше общих закономерностей не следует, что фенол, у которого пара- и даже оба орто-места заняты какими-либо заместителями, должен при действии на него достаточно сильного электрофильного реагента обязательно образовывать устойчивое диеноновое соединение. Очень часто образовавшийся диенон, для которого переход в ароматическую структуру с отрывом протона невозможен, претерпевает подобное превращение либо с перемещением заместителя в кольцо (диенон-фенольная перегруппировка), либо с отщеплением одного из прежних заместителей. В последнем случае принято говорить о замещающем действии электрофильного реагента, при этом в зависимости от условий могут отщепляться самые разнообразные заместители и группы. Известны случаи галоидирования, нитрования и азосочетания с замещением CH_2OH группы¹⁸, например:



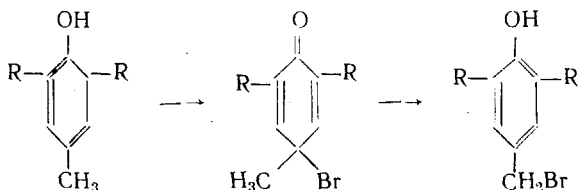
3,5-Дибромбензохинониминхлорид (реактив Гиббса) реагирует с фенолами, содержащими в пара-положении заместители OR , $\text{CH}_2\text{NRR}'$, Cl , COOH , с образованием глубокоокрашенных индофенолов, которые также получаются из соответствующих фенолов, не имеющих заместителей в пара-положении¹⁹. Показано, что если в пара-положении фенола содержится OR -группа, то она отщепляется с образованием соответствующего спирта, а $\text{CH}_2\text{NRR}'$ -группа — с образованием формальдегида и амина. Наиболее подробно из указанных выше реакций фенолов, протекающих с замещением, изучено галоидирование. В целом этот процесс зависит от устойчивости получающейся хинолидной структуры и состоит из двух стадий, каждая из которых протекает самостоятельно. По данным Кеннелла¹⁶, скорость реакции заместительного бромирования некоторых фенолов в конечном счете зависит от скорости разложе-

ния хинолидной структуры (последняя реакция имеет первый порядок). В общем виде галоидирование с замещением можно представить следующим образом:



В зависимости от соотношения скоростей реакций в этом процессе может происходить накопление промежуточно образующегося соединения с хинолидной структурой. Так, например, при бромировании в водном растворе при 25° натриевой соли 3,5-дибром-4-оксibenзолсульфокислоты получается трибромфенол. Аналогично протекает хлорирование этого соединения. С иодом реакция не идет. При помощи данных ультрафиолетового и видимого спектров показано, что эта реакция протекает через стадию образования 2,6-дибромциклогексадиеноновой структуры, устойчивость которой позволяет снять ее спектр в разбавленных растворах¹⁶. Однако при бромировании натриевой соли 3,5-динитро-4-оксibenзолсульфокислоты реакция идет значительно быстрее. В этом случае даже при 0° не удалось уловить наличие циклогексадиеноновой структуры, причем при действии избыточного количества брома идет замещение на бром также и одной из нитро-групп с образованием 2,4-дибром-6-нитрофенола²⁰. Из приведенного примера видно, что устойчивость хинолидной структуры, которая в конечном счете определяет основное направление реакции, существенно зависит от влияния заместителей, связанных с кольцом. При замене в 2,6-положениях фенола атомов галоида на нитро-группы скорость аналогичной реакции ощутимо возрастает. С другой стороны, увеличение энергии активации разложения хинолидной структуры, определяющее ее стабильность, должно также зависеть от характера связи замещающейся группы с ароматическим кольцом, т. е. для повышения устойчивости хинолидного соединения выбор заместителя X должен быть таким, чтобы энергия активации, необходимая для разрыва связи его с углеродным атомом, повышалась. Это предположение подтверждается тем, что устойчивость хинолидной структуры повышается в ряду $\text{X}=\text{H} \ll \text{CO}_2^- < \text{SO}_3^- < \text{Br} < \text{CH}_3$ ²⁰. Например, в водном растворе при 0° реакция заместительного бромирования 3,5-дибром-4-оксibenзойной кислоты ($\text{X}=\text{COO}^-$) заканчивается через 7 сек., а период полураспада при 25° вещества, имеющего циклогексадиеноновую структуру, когда $\text{X}=\text{SO}_3^-$, равен 126 мин. Скорость бромирования фенола, в котором $\text{X}=\text{H}$, в 200 раз быстрее, чем скорость заместительного бромирования оксibenзойной кислоты ($\text{X}=\text{CO}_2^-$), причем в первом случае на первоначальной стадии реакция имеет малую (или совсем не имеет) тенденцию к обратимости, тогда как во втором случае ($\text{X}=\text{CO}_2^-$) реакция обратима²¹.

Алкильная группа прочно связана с ароматическим кольцом и редко отщепляется при галоидировании или нитровании. Например, при бромировании *p*-крезола получается соответствующий хинобромид²². Соединения подобного рода достаточно устойчивы. Они могут перегруппировываться²³ с образованием ароматической системы фенола по новому направлению с переходом в соответствующие бензильные бромиды (см. ниже):



В некоторых случаях может происходить обратная реакция дегбромирования хинобромида с возвращением к ароматической структуре исходного фенола^{24,25}.

В трет.-алкилфенолах прочность связи алкильной группы с ароматическим кольцом заметно снижается. Например, фенолы, имеющие в пара-положении трет.-бутильную группу, могут галоидироваться с замещением. Эта реакция сопровождается выделением изобутилена²⁶. Особенно легко эта реакция протекает при бромировании; хлорирование же в этих случаях часто останавливается на образовании вещества с диеноновой структурой.

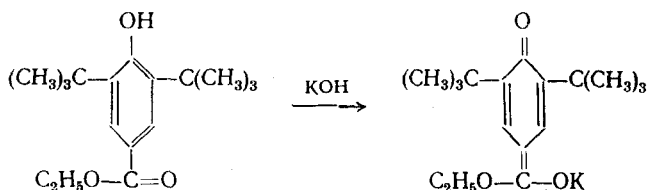
Если же в пара-положении фенола имеется алкильная группа, α -углеродный атом которой связан с кислородом или азотом¹⁹, то при действии на такой фенол некоторых электрофильных агентов также происходит ее замещение. Например, при действии хлорной воды на фенолы, содержащие в пара-положении группы CH_2OH , CHO и COOH , во всех случаях получается 2,4,6-трихлорфенол²⁷. Аналогично протекает бромирование²⁸ и нитрование этих фенолов²⁹.

На примере заместительного нитрования *p*-замещенных фенолов показано³⁰, что прочность связи заместителей с ядром увеличивается в следующем порядке $\text{CH}_2\text{OH} < \text{COOH} < \text{CHO} \ll \text{CH}_3$.

Известны примеры, когда бромирование с замещением, особенно при избытке бромлирующего агента, не останавливается на стадии замещения, а идет дальше с образованием соответствующего гем-дибромциклогексадиенона²².

Заместители, находящиеся в орто-положении фенола, также могут замещаться под действием электрофильных реагентов^{30,31}. Обычно для этого требуются более жесткие условия^{32,33}.

Существенное влияние на легкость образования циклогексадиенонов из фенолов имеет увеличение объема заместителей, находящихся в орто-положениях. Примечательно, что большинство реакций фенолов, протекающих с фенол-диеноновой перегруппировкой, изучено на примерах пространственно-затрудненных фенолов, которые в целом обладают несколько иными свойствами, чем обычные фенолы. Это объясняется тем, что пространственная затрудненность фенольного гидроксила вызывает нарушение эффекта копланарности ароматического ядра и гидроксильной группы и, кроме того, препятствует образованию водородной связи между молекулами фенола. При помощи спектральных методов показано, что у ди-орто-трет.-бутилфенола полностью отсутствует водородная связь³⁴. У моно-*o*-трет.-бутилфенола обнаружено димерное состояние его молекул, тогда как для *o*-втор.-бутилфенола уже возможна полимерная ассоциация молекул³⁵. У пространственно-затрудненных фенолов склонность к образованию диенонов настолько велика, что это даже приводит к легкому растворению в щелочах 3,5-ди-трет.-бутил-4-оксибензальдегида, 2,6-ди-трет.-бутил-4-цианофенола и этилового эфира 3,5-трет.-бутил-4-оксибензойной кислоты^{36,37}, при этом происходит перегруппировка фенольной структуры в хинолидную и в образовании соли участвует соответствующая функциональная группа.

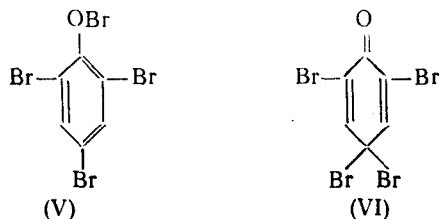


Следует указать, что 2,6-ди-трет.-бутилфенолы в силу пространственной затрудненности фенольного гидроксила в обычных условиях фенолятов не образуют и в щелочах не растворяются³⁸.

3. ГАЛОИДИРОВАНИЕ ФЕНОЛА. ТРИБРОМФЕНОЛБРОМ

В настоящее время синтетические методы позволяют получать самые разнообразные галоидзамещенные фенолы. Однако при непосредственном галоидировании фенола во многих случаях сразу получают тризамещенные фенолы, которые при действии избытка галоидирующего агента способны заменять еще один атом водорода на галоид. Наиболее полно подобные реакции изучены на примере бромирования фенола, приводящего к соединению, которое содержит в своей молекуле четыре атома брома. В литературе это соединение носит название трибромфенолброма. Впервые трибромфенолбром был получен Бенедиктом³⁹ при действии бромной воды на фенол.

Вопрос о строении трибромфенолброма и аналогичных соединений явился предметом исследования и спора со времени получения трибромфенолброма и окончательно не решен до настоящего времени. Различные авторы приписывают трибромфенолбром либо структуру фенольного эфира бромноватистой кислоты (V), либо пара-хинолидную структуру, отвечающую 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиенону (VI):



Бенедикт рассматривал трибромфенолбром, исходя из его свойств, как эфир бромноватистой кислоты. Трибромфенолбром представляет собой неустойчивое вещество, которое легко отщепляет атом брома при нагревании или действии восстановителей, а при реакции с анилином образует трибромфенол и триброманилин⁴⁰. При нагревании трибромфенолброма с серной кислотой получается тетрабромфенол*, который аналогичен соединению, полученному Кернером⁴¹, наряду с пентабромфенолом при нагревании трибромфенола с бромом при 160° в запаянной ампуле. Пентабромфенол можно также получить, действуя бромом на трибромфенол в присутствии металлического железа⁴². Дальнейшее галоидирование полигалоидзамещенных фенолов приводит к образованию веществ, которые по своим свойствам и строению напоминают три-

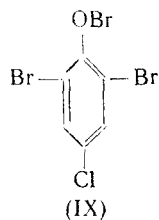
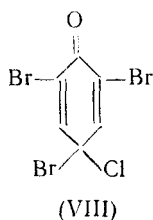
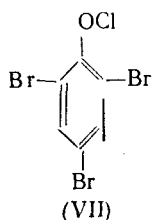
* Если принять хинолидное строение трибромфенолброма, то указанные превращения легко объясняются диенон-фенольной перегруппировкой, протекающей лучше всего в кислой среде.

бромфенолбром. При действии бромной воды на тетрабромфенол или пентабромфенол были получены соответственно тетрабромфенолбром и пентабромфенолбром с общими свойствами трибромфенолброма⁴³. При хлорировании в уксусной кислоте 2,4,6-трихлорфенола получены трихлорфенолхлор и пентахлорфенолхлор — соединения, имеющие активный хлор^{44,45}.

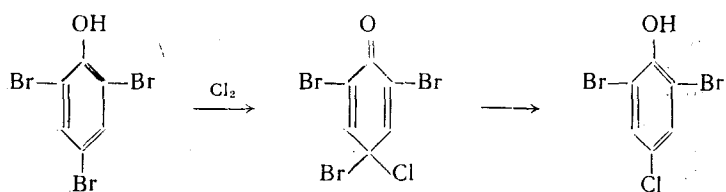
В 1887 г. Ганч⁴⁶, а позднее Цинке^{44, 47} высказали предположение, что трибромфенолброму соответствует хинолидная структура (VI). В 1900 г. Тиле⁴⁸ показал, что трибромфенолбром при нагревании с ди-ацетатом свинца в уксусной кислоте образует 2,6-дибромбензохинон, что, по его мнению, было убедительным доказательством хинолидной структуры трибромфенолброма. В 1902 г. Кастл⁴⁹, основываясь на фенольной структуре трибромфенолброма, предпринял попытку получить трибромфениловый эфир бензолсульфоновой кислоты при действии бензолсульфиновокислого натрия на трибромфенолбром. Такого эфира он не получил, и, исходя из этого, трибромфенолброму было приписано хинолидное строение. Другая попытка синтетического доказательства структуры трибромфенолброма, предпринятая Кастлом и Левенгардтом⁵⁰, заключалась в действии диэтилцинка на трибромфенолбром. Если бы трибромфенолброму соответствовала фенольная структура, то следовало бы ожидать образование этилового эфира фенола, но в результате бурной реакции образовался трибромфенолят цинка и бромистый этил.

Однако в 1926 г. Лауэр⁵¹, а затем Сукневич⁵², основываясь на сравнении продуктов хлорирования трибромфенола и бромирования 2,6-дибром-4-хлорфенола, усомнились в хинолидной структуре трибромфенолброма и предложили вновь для трибромфенолброма и аналогичных соединений фенольную структуру, рассматривая их как эфиры бромноватистой (или хлорноватистой) кислоты. На неубедительность опровержения хинолидной структуры трибромфенолброма Лауэром и Сукневичем обратил внимание Шиллов⁵³.

В 1948 г. Илстон с сотрудниками⁵⁴ сделал попытку объяснить структуру некоторых полигалоидфенолов на основе их химических свойств и спектров. Авторы считали, что спектральные данные позволяют только предположить, но не доказать возможность хинолидной структуры полигалоидфенолов. Вначале предполагали, что при хлорировании 2,4,6-трибромфенола может получаться соединение, имеющее структуру (VII), таутомерную с (VIII), которая в свою очередь таутомерна (IX):

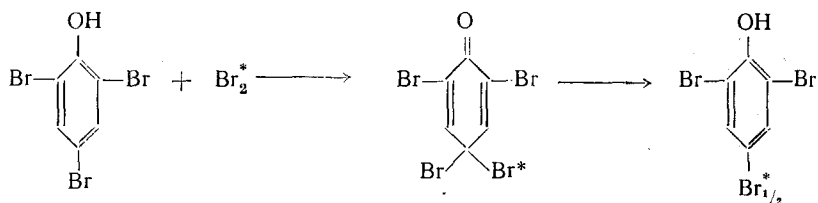


Однако авторы, проводя аналогию с хлорированием 2,6-дибром-3,5-диметилфенола, пришли к выводу, что при хлорировании трибромфенола все же образуется соединение, имеющее, вероятно, пара-хинолидное строение (VIII). Это соединение при кипячении в спирте теряет атом брома. Следовательно, в целом этот процесс можно рассматривать как хлорирование с замещением брома на хлор.

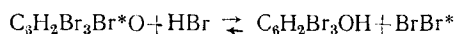


Обратная реакция замещения хлора на бром не идет. Также легко идет хлорирование с замещением иода на хлор в случае 2,4,6-трийодфенола⁵⁵.

В 1951 г. была вновь предпринята попытка выяснить строение трибромфенолброма и условия его образования, но уже при помощи метода меченых атомов⁵⁶. Трибромфенолбром был получен действием меченого брома на трибромфенол. В подобной схеме образования трибромфенолброма учитывалась роль протоноакцепторов. Так, например, бром вовсе не реагирует с трибромфенолом и не обменивается с ним атомами брома в растворе четыреххлористого углерода или ледяной уксусной кислоты. Однако прибавление небольших количеств пиридина в первом случае или воды во втором тотчас же вызывает появление осадка трибромфенолброма. Поскольку при дебромировании меченого трибромфенолброма первоначальная активность уменьшилась примерно наполовину, то трибромфенолбром была приписана хинолидная структура (атомы брома в положении 4 должны быть равноценными).



Если бы трибромфенолбром имел структуру гипобромита (V), то препарат, образующийся при его разложении, должен был бы быть неактивным. Трибромфенолбром в водной суспензии не обменивает атомы брома ни с бромной водой, ни с бромистым натрием. Более или менее медленный обмен происходит при действии бромистого водорода на трибромфенолбром за счет реакции:



Отдельно приготовленные трибромфенолбром и трибромфенол в водных суспензиях сами по себе трудно обменивают бром, однако обмен происходит, если к смеси добавить, например, пиридин. Предположение, что обмен идет путем образования орто-хинобромида, не противоречит, по мнению авторов, тому, что обычному трибромфенолбром принадлежит, по-видимому, пара-хинолидная структура, так как вследствие равновесия между изомерами в конечном продукте будет накапливаться наиболее устойчивая пара-хинолидная форма.

После опубликования работы с применением меченого брома, результаты которой убедительно говорили в пользу хинолидного строения трибромфенолброма, существование этого соединения в виде фенольного эфира бромноватистой кислоты представлялось маловероятным. Однако в 1958 г. Шулек⁵⁷ на основании исследования ряда реакций трибромфенолброма вновь приписал трибромфенолбром ароматическое строение, но уже с предположением, что бром, связанный с кислородом, несет частичный положительный заряд.

В 1959 г. Шилов при помощи метода меченых атомов пришел к выводу, что трибромфенолбром и аналогичные соединения все же имеют хинолидную структуру⁵⁸. Однако Шулек⁵⁹ путем изотопного обмена трибромфенола и трибромфенолброма с ионами Br_2^{82-} и молекулярным Br_2^{82} показал равноценность всех атомов брома в трибромфенолброме, что может быть связано либо с равновесием различных структур, либо с обменом всех четырех атомов брома в трибромфенолброме с Br_2^{82-} или Br_2^{82} . Таким образом, применение меченого брома не позволяет сделать окончательного вывода о строении трибромфенолброма, однако большинство литературных данных говорит в пользу его хинолидного строения.

Это подтверждается и спектральными исследованиями трибромфенолброма⁶⁰, максимум поглощения которого в ИК-области (5,99 μ) обусловлен присутствием сопряженной карбонильной группы; в УФ-спектре трибромфенолброма имеется полоса 280 $m\mu$, указывающая на пара-хинолидную систему связей.

Закономерности хлорирования фенолов, связанные с фенол-диеновой перегруппировкой, несколько отличны от бромирования фенолов. Это необходимо иметь в виду при изучении проблемы строения трибромфенолброма методом хлорирования. Полигалоид- и, особенно, полихлорфенолы, при действии на них хлорирующего агента вначале склонны, по-видимому, образовывать циклогексадиен-2,4-оны, соответствующие орто-хинолидной структуре. Достаточно подробно это изучено на примере использования в качестве хлорирующего агента трет-бутилгипохлорита, который при действии на обычный фенол образует моно- и дихлорфенолы⁶¹. При реакции же этого реагента с некоторыми 2,6-дигалоидзамещенными фенолами получены вещества, которым вначале была приписана структура арилгипохлоритов⁶². Однако вскоре на основании данных ИК- и УФ-спектров, спектров комбинационного рассеяния и значений магнитной восприимчивости для этих веществ была принята орто-хинолидная структура⁶³⁻⁶⁵. Подобные арилпсевдогипохлориты, приготовленные хлорированием бромированных фенолов, менее устойчивы, чем приготовленные из хлорфенолов, и разлагаются с выделением брома. Очевидно, процесс разложения сопровождается предварительной изомеризацией в соединение с пара-хинолидной структурой, так как спектральными исследованиями показано, что при этом исчезает полоса 350—380 $m\mu$, характерная для циклогексадиен-2,4-онов, и появляется полоса 250—280 $m\mu$, характерная для циклогексадиен-2,5-онов⁶⁴.

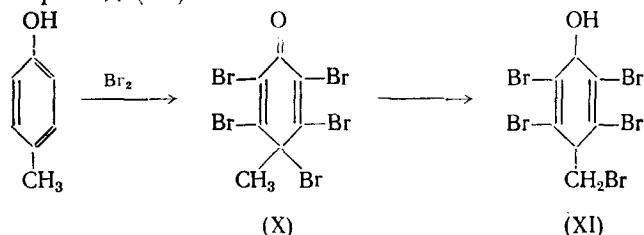
Обычно полихлорциклогексадиен-2,4-оны более реакционноспособны и легко переходят в полихлорциклогексадиен-2,5-оны. Например, пентахлорфенилпсевдогипохлорит, имеющий орто-хинолидную структуру, необратимо превращается в изомерное соединение с пара-хинолидным строением (медленно — при длительном хранении, быстрее — при нагревании с 1,5% FeCl_3 или AlCl_3 или при интенсивном облучении УФ-светом⁶⁵). Показано также⁶⁶, что орто-полихлорфенолхлор значительно легче вступает в реакцию со спиртом, чем полихлорфенолхлор, имеющий пара-хинолидную структуру.

2,2,3,4,5,6-Гексахлорциклогексадиен-2,4-он-1 (орто-хинолидная структура) содержит два активных атома хлора, окисляет спирт до альдегида, хлорирует фенолы, углеводороды, конденсируется с бензолсульфокислым натрием с образованием пентахлорфенолового эфира бензолсульфокислоты, дает аддукт с малеиновым ангидридом, устойчив к хлористому водороду и сернистому газу при 95°, не реагирует с металлическим натрием при 100°^{63, 65}.

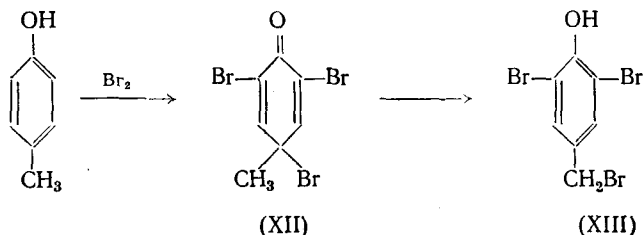
В 1950 г. Шорыгин также выделил два изомера пентахлорфенолхлора (с т. пл. 51° и 106°). Первый изомер легко переходил во второй. Однако на основании спектров комбинационного рассеяния изомеру с т. пл. 51° было приписано строение гипохлорита, а изомеру с т. пл. 106° — строение 2,3,4,4,5,6-гексахлор-2,5-диенона⁶⁷.

4. ГАЛОИДИРОВАНИЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ

Алкилфенолы по сравнению с незамещенным фенолом более склонны к образованию циклогексадиеноновых структур при реакциях галоидирования. Эта склонность особенно заметно увеличивается с возрастанием числа алкильных групп в феноле. Общие закономерности галоидирования алкилфенолов, сопровождающегося фенол-диеноновой перегруппировкой, сохраняются. Однако в отличие от галоидирования фенола образование в этих случаях хинолидных структур не вызывало и не вызывает серьезных сомнений у исследователей, работающих в этой области. По сравнению с фенолом галоидирование алкилфенолов протекает более сложно и сопровождается побочными реакциями, так как образующиеся при этом галоидциклогексадиеноны, получившие название хиногалогенидов, представляют собой весьма реакционноспособные соединения, легко претерпевающие различные превращения. Аналогично фенолу галоидируется⁶⁸ лишь *m*-крезол, который при действии бромной воды образует трибром-*m*-крезолбром, обладающий свойствами трибромфенолброма. Однако уже для *o*- и *p*-крезолов сначала происходит исчерпывающее галоидирование незамещенных мест фенола, а затем уже галоидирование, сопровождающееся фенолдиеноновой перегруппировкой. Получающиеся при этом галоидциклогексадиеноны способны легко перегруппировываться в соответствующие бензильные галогениды. Так, при бромировании *p*-крезола⁶⁹ образуется тетрабромхинобромид (X), который может перегруппировываться в *p*-оксibenзилбромид (XI).



В более мягких условиях исчерпывающего бромирования *p*-крезола может и не происходить. Например²², при действии бромной воды на *p*-крезол образуется дибром-*p*-крезолбром (XII) наряду с 3,5-дибром-4-оксibenзилбромидом (XIII) и 3,5-дибром-4-оксibenзиловым спиртом; последний, по-видимому, получается в результате гидролиза обоих бромидов:

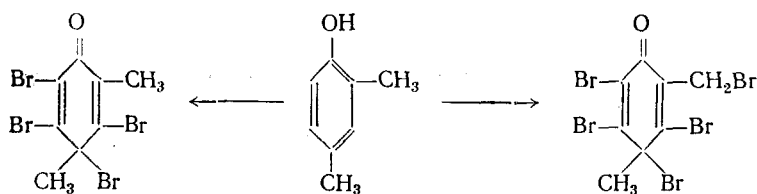


Дибром-*p*-крезолбром (XII) при нагревании до температуры плавления или при стоянии на солнечном свете также перегруппировывается

в 4-оксибензилбромид (XIII) ⁷⁰. С другой стороны, при бромировании крезолов, как и других алкилфенолов, свободным бромом в более жестких условиях (100° и выше) сразу получаются вещества, в которых бром находится в бензильном положении ⁷¹⁻⁷⁷.

Хлорирование *p*-крезола, так же как и фенола, приводит к образованию полихлорсоединения, имеющего орто-хинолидную структуру. При этом одновременно получается и изомер с пара-хинолидной системой связей ⁶⁹.

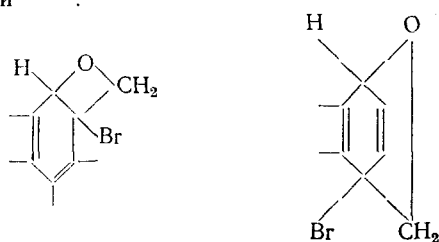
Указанные выше закономерности реакций галоидирования крезолов, приводящих к циклогексадиенонам, сохраняются и при галоидировании полиалкилфенолов. Например, при бромировании *m*-ксиленола, в зависимости от условий, реакция протекает следующим образом ^{69, 78, 79}.



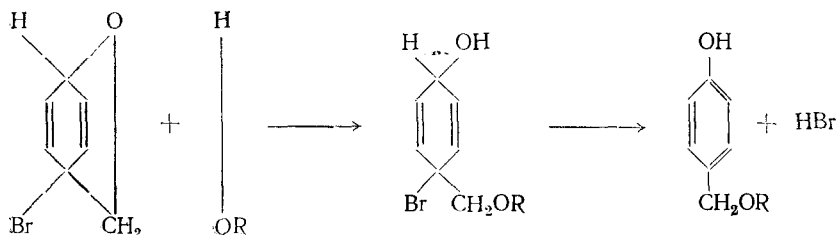
При хлорировании 2,4,6-трибром-3,5-диметилфенола, так же как и для трибромфенола, идет хлорирование с замещением брома на хлор, вероятно, через циклогексадиеноновую структуру ⁵⁴.

Получающиеся из алкилфенолов хиногалоидные соединения обладают всеми обычно присущими им свойствами: не растворяются в щелочах, реагируют со спиртами, аминами, водным ацетоном и пр. Химические свойства и условия образования этих соединений довольно широко были обследованы в конце прошлого столетия ^{69, 79-89}. В 1895—1897 годах Цинке ^{69, 81} на основании анализа предшествующих работ, исходя из свойств соединений, получающихся при бромировании и хлорировании крезолов, ксиленолов и 2,4,5-триметилфенола, пришел к заключению о существовании «псевдофенолов» как отдельного класса органических соединений и предложил для них хинолидную структуру.

Позднее Ауверс стал рассматривать «псевдофенолы» как производные β- или γ-окисей ⁸⁵⁻⁸⁹:

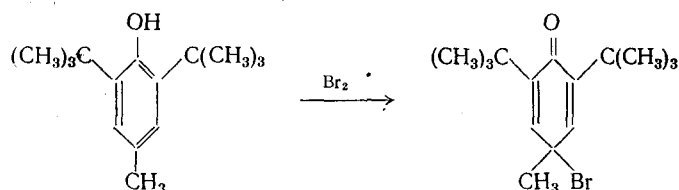


По его мнению, первая ступень взаимодействия хинобромидов, например со спиртом, заключалась в разрыве окисного цикла с последующим выделением молекулы бромистого водорода:



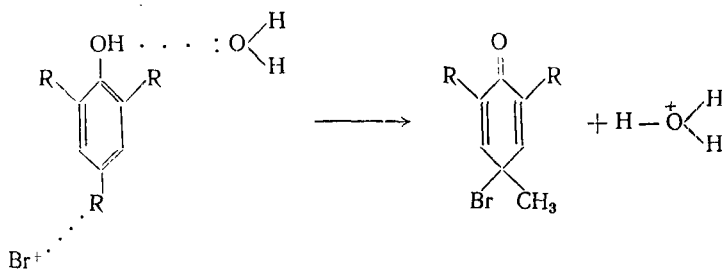
Однако оксидная форма «псевдофенолов» была впоследствии оставлена, особенно в связи с выделением веществ, которые по своим свойствам должны были быть метиленхинонами⁷⁵.

На основании указанных выше работ, выполненных главным образом Ауверсом и Цинке, в литературе сложилось мнение, что хинобромистые соединения из алкилфенолов могут образовываться только после предварительного бромирования исходного фенола в ядро. В связи с этим длительное время не удавалось получить хинобромистые соединения из 2,4,6-триалкилфенолов при действии на них одного эквивалента брома. Лишь в последние годы удалось получить подобные соединения только из пространственно-затрудненных фенолов^{33, 90-92} — ионола (4-метил-2,6-ди-трет.-бутилфенола) и 2,4,6-три-трет.-бутилфенола:



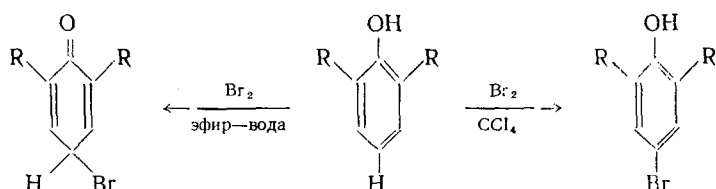
Образование в этих случаях хинобромистых соединений при вхождении в ядро лишь одного атома брома объяснялось тем, что наличие в орто-положениях фенолов больших объемистых заместителей, с одной стороны, облегчает образование циклогексадиеноновой структуры, а с другой, — создает стерические препятствия для вхождения дополнительных атомов брома в мета-положения фенола.

В 1962 г. Ершов и Володькин нашли⁹³⁻⁹⁵, что если бромирование самых разнообразных 2,4,6-триалкилфенолов проводить в присутствии веществ, обладающих протоно-акцепторными свойствами (эфир, диоксан, пиридин, вода и пр.), то всегда происходит образование пара-хинобромистых соединений, содержащих один атом брома в молекуле. Влияние акцепторов протонов на образование хинобромистых соединений прежде всего связано с их способностью образовывать водородную связь с фенольным гидроксилом даже в случае пространственно-затрудненных фенолов. При помощи спектральных данных это убедительно доказано на примере 4-метил-2,6-ди-трет.-бутилфенола⁹⁶. Присутствие акцепторов протонов облегчает отрыв иона водорода от фенольного гидроксила за счет присоединения его к свободной паре электронов акцептора и, кроме того, при этом происходит дополнительное увеличение электронной плотности в ароматическом ядре в целом и в пара-положении, в особенности. В связи с этим электрофильная атака бромом направляется в основном в пара-положение с образованием хинолидного соединения:



В отсутствие акцептора протонов не создается условий для преимущественной атаки в пара-положение и поэтому происходит обычное бромирование фенола в незамещенное мета-положение. Если в орто-положениях 2,4,6-триалкилфенола имеются объемистые алкильные группы, препятствующие вхождению брома в мета-место, то в отсутствие акцепторов протонов может происходить заместительное бромирование в орто-положение с отщеплением соответствующего олефина.

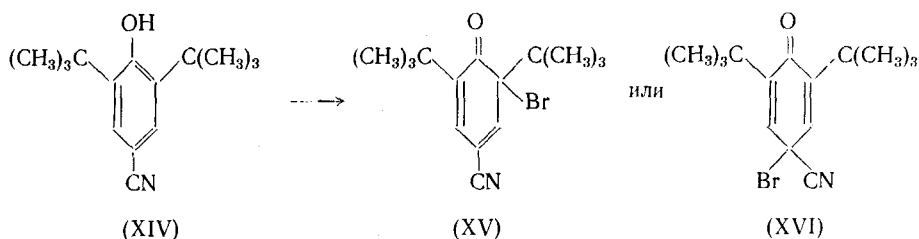
Весьма отчетливо влияние акцепторов протонов сказывается на характере взаимодействия брома с 2,6-диалкилфенолами^{12,13}. В этом случае в присутствии акцепторов протонов также происходит образование хинолидных соединений с хорошими выходами, тогда как при бромировании в неполярных растворителях (например, в четыреххлористом углероде) сразу непосредственно получают 4-бром-2,6-диалкилфенолы:



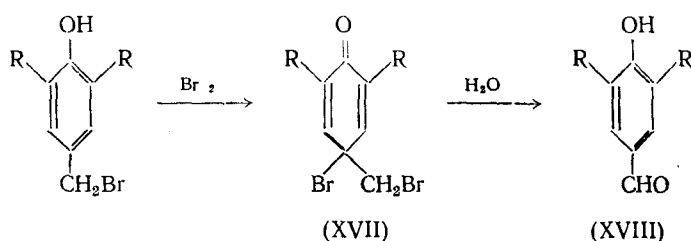
В связи с тем, что хиногалогенидные соединения весьма реакционно-способны, получение их из алкилфенолов (обычно с очень хорошими выходами) ведут при низких температурах (от -10 до 0°).

Образование хинолидных соединений описано также и при хлорировании некоторых пространственно-затрудненных фенолов^{33, 97}.

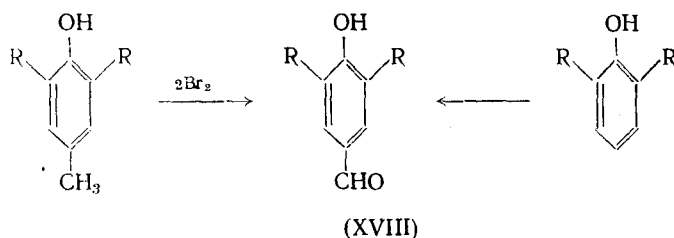
Если в 2,4,6-тризамещенном феноле в пара-положении находится не алкильный заместитель, то при галогенировании подобных фенолов образование хинолидных соединений также возможно. Однако этот вопрос менее исследован. По-видимому, образование хинобромидов происходит при действии брома на 2,6-ди-трет.-бутил-4-фенилфенол⁹⁸ и на 2,6-ди-трет.-бутил-4-цианофенол (XIV)³², хотя в последнем случае авторы не доказывают строение получившегося вещества, а приписывают ему орто-(XV) или пара-изомерную (XVI) форму хинолидного соединения:



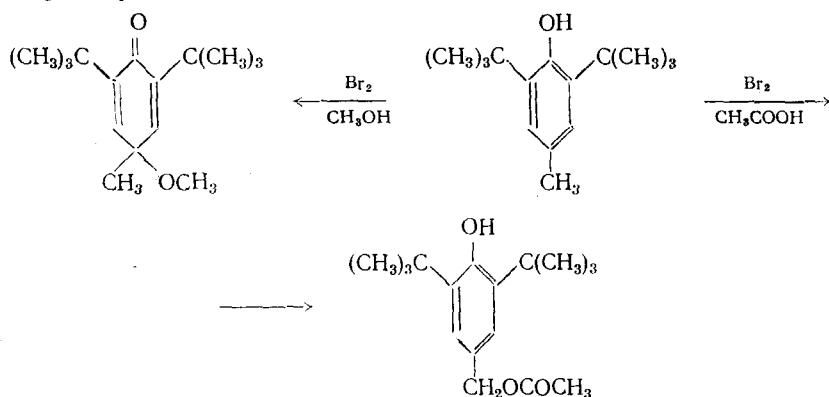
При бромировании различных 2,6-диалкилфенолов, содержащих в пара-положении бромметильную группу, также получают хинобромистые соединения (XVII), которые при гидролизе способны легко образовывать 4-окси-3,5-диалкилбензальдегиды (XVII)⁹⁹.



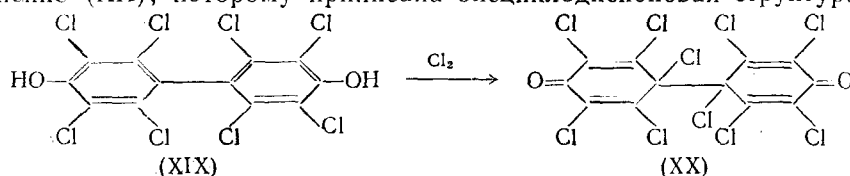
Следует указать, что если бромирование соответствующих 2,6-диалкил-*p*-крезолов осуществлять в присутствии воды сразу двумя эквивалентами брома, то получаются оксиальдегиды (XVIII), образование которых протекает через стадию хинобромидов (XVII). Диалкилоксиальдегиды (XVIII) могут быть также получены непосредственным формилированием 2,6-диалкилфенолов при помощи уротропина¹⁰⁰:



Известны также и другие примеры, когда растворитель вступает в реакцию с образовавшимся хинобромистым соединением, особенно если бромирование фенолов осуществлять при повышенной температуре. Например, при действии брома на ионол в метиловом спирте получается метиловый эфир хинола, а в ледяной уксусной кислоте — 3,5-ди-трет.-бутил-4-оксибензилацетат⁹⁰.

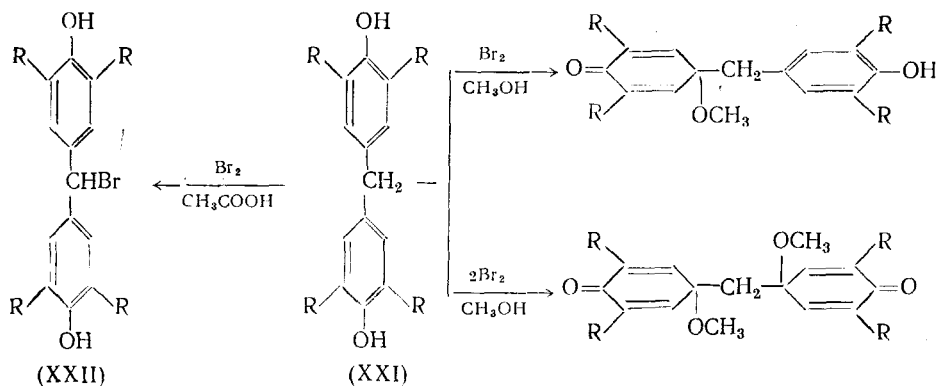


Галоидирование замещенных *pp'*-диоксифенилов, видимо, также протекает с фенол-диеноновой перегруппировкой; так, при хлорировании 2,2',3,3',5,5',6,6'-октахлор-4,4'-диоксифенила (XIX) получено соединение (XX), которому приписана бисциклодиеновая структура¹⁰¹:



Существование подобной структуры не вызывает сомнений, особенно в связи с тем, что соединения с аналогичным строением были неоднократно описаны в литературе ^{68,102}.

Интересно протекает галогидирование (бромирование) производных *p,p'*-диоксидифенилметана. Первоначально предполагалось ^{103,104}, что в этих случаях при замещении одного атома водорода на бром образуется соединение, у которого одно из колец имеет циклогексадиеноновую структуру. Однако эти предположения не были подкреплены достаточным экспериментальным материалом. Позже в 1957 г. на примере бромирования 3,3',5,5'-тетра-трет.-бутил-4,4'-диоксидифенилметана (XXI) было показано ¹⁰⁵, что при этом удается выделить только соединение (XXII), в котором бром связан с центральным углеродным атомом системы дифенилметана. Однако при бромировании указанного соединения в присутствии спирта получают эфиры соответствующих оксидиенонов (хинолов):



где $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

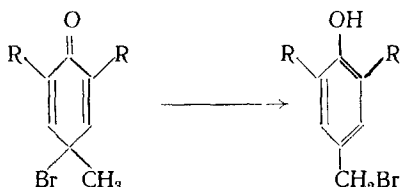
Образование эфиров хинолов можно объяснить, с одной стороны, как результат алкоголиза промежуточно образующихся хинобромидов, а с другой — как результат присоединения спирта по двойной связи метилехинона, получающегося при дегидробромировании бромида (XXII).

5. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИНОГАЛОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ПРОБЛЕМА МЕТИЛЕНХИНОНА

Хиногалогенидные соединения, получающиеся при галогидировании замещенных фенолов, обладают высокой реакционной способностью, которая, в первую очередь, определяется большой склонностью гем-замещенных циклогексадиенонов к переходу в ароматическую структуру фенола. С другой стороны, их химические свойства обусловлены весьма большой лабильностью связи углерод — галоид, которая, в зависимости от условий, может разрываться как по гетеролитическому, так и по гомолитическому типу, что резко отличает хиногалогениды от других соединений, имеющих хинолидную структуру. Почти все свойства этих веществ изучены лишь на примере хинобромистых соединений. Эти вещества нерастворимы в щелочах, легко реагируют со спиртами, аминами и кислотами, выделяют иод из иодистого калия в растворе уксусной кислоты и пр. Следует отметить, что направление многих реакций этих соединений зависит от структуры исходного хино-

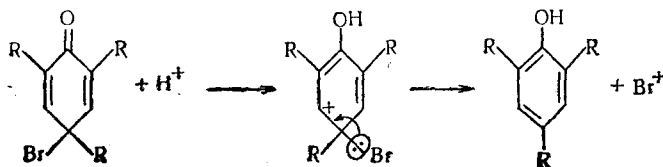
бромиды. Например, реакции хинобромида, полученного из дибром-*p*-крезола, очень часто резко отличаются от этих же реакций хинобромида ионола.

Наиболее общим свойством, характерным для всех хиногалогенидных соединений, у которых атом галоида находится у углерода, связанного также с метильной группой, является хино-бензильная перегруппировка, сопровождающаяся переходом галогенида в бензильное положение с образованием ароматической системы фенола. Эта перегруппировка происходит при хранении хиногалогенида^{23, 24, 70} и особенно легко протекает при повышенной температуре¹⁰⁶:



Скорость этой перегруппировки заметно зависит от характера среды. При нагревании хинобромида ионола в течение 2 часов при 59,5°, в разных растворителях получен 3,5-ди-трет.-бутил-4-оксибензилбромид с выходами: в циклогексане 9%, в бензоле 44%, в бромбензоле 87%¹⁰⁶. Скорость перегруппировки резко увеличивается в присутствии каталитических количеств бромистого водорода^{23, 94}. С другой стороны, легкость перегруппировки отчетливо связана с величиной объемов алкильных заместителей в 2,6-положениях и резко уменьшается с увеличением пространственной затрудненности карбонила в хинолидных соединениях⁹⁴. Механизм перегруппировки окончательно не выяснен. Отдельные факты говорят за ее радикальный механизм. Однако кинетические исследования показали, что перегруппировка имеет первый порядок, на основании чего ей, по всей вероятности, можно приписать ионный механизм¹⁰⁶.

Иногда, в зависимости от условий, например, при нагревании хинобромида ионола в ацетоне при 60° в течение 3 часов вместо бензильной перегруппировки происходит дебромирование хинобромида и получается исходный ионол²⁵. Если отсутствует возможность перехода брома в бензильное положение, то дебромирование по радикальному типу может происходить и при нагревании хинобромида⁹¹. Однако наиболее общим типом дебромирования хинобромистых соединений является поведение их в присутствии больших концентраций кислых агентов (хлористый и бромистый водород, серная кислота)¹⁰⁷.

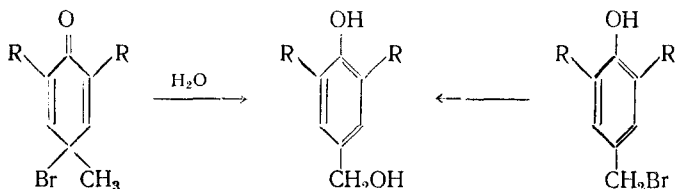


Это превращение хинобромистых соединений резко отличает их от других хинолидных веществ, которые в данных условиях претерпевают диенон-фенольную перегруппировку.

Очень часто (но не всегда) реакции хинобромидов и *p*-оксибензилбромидов, полученных в результате хино-бензильной перегруппировки при действии на них одинаковых реагентов, приводят к одним и тем

же результатам. При этом в литературе совершенно не рассматривается вопрос о том, предшествует ли этим реакциям перегруппировка хинобромида в бензильный бромид. Более того, многие авторы склонны считать, что первоначальной стадией многих реакций хиногалогенидных соединений является образование соответствующего метиленихинона.

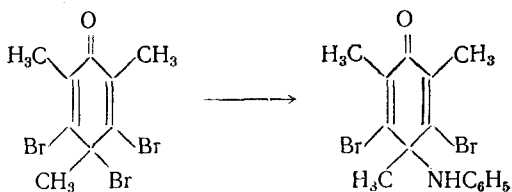
Все хинобромистые соединения легко реагируют с водой, образуя при этом *p*-оксibenзиловые спирты^{22, 78, 80, 84, 90}. Обычно эту реакцию проводят в среде водного ацетона. Точно такие же спирты получают и из соответствующих *p*-оксibenзилбромидов^{72, 73, 75, 106}:



Когда образование спирта невозможно (хинобромид 2,6-ди-трет.-бутил-4-фенилфенола), реакция приводит к соответствующему хинолу⁹⁸.

Реакция хинобромидов со спиртами протекает менее однозначно. Обычно спирты реагируют с хиногалогенидами с образованием эфиров *p*-оксibenзилового спирта^{69, 78, 80, 83, 89}, которые также получают при действии спиртов на соответствующие оксibenзилбромиды^{25, 73, 108, 109}. Однако хинобромиды, полученные из пространственно-затрудненных фенолов, реагируют со спиртами с образованием эфиров хинолов, т. е. с сохранением диеновой структуры^{33, 90}.

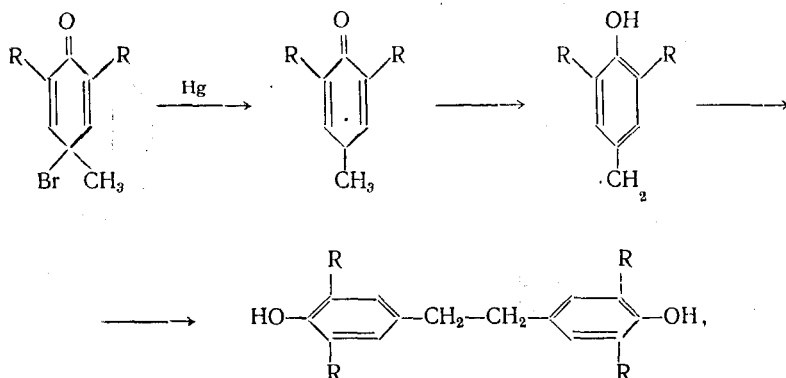
Менее однозначно протекает реакция хинобромистых соединений с аминами. В ранних работах на простейших примерах было показано⁷⁸⁻⁸⁴, что реакции этих веществ с аммиаком, первичными, вторичными аминами жирного ряда и анилином приводят к образованию *p*-оксibenзиламинов, которые также могут быть получены из соответствующих бензилбромидов^{23, 73, 75, 77, 84, 86}. Однако, по данным Фрисса^{24, 70}, при действии анилина в спиртовой среде, содержащей ацетат натрия, на хинобромид 2,6-дибром-*p*-крезола и хинобромид 3,5-дибром-мезитола получают хиноамины — вещества, имеющие диеновую структуру, которые в кислой среде могут перегруппировываться в эфиры фенола:



Хинобромид ионола не реагирует в эфирном растворе с анилином²⁵ и с третичными аминами (триэтиламин, пиридин)¹¹⁰, однако он нормально реагирует со вторичными аминами с образованием диалкиламинометилфенолов, которые также могут быть получены реакцией Манниха из 2,6-ди-трет.-бутилфенола¹¹¹.

Очень мало исследована реакция хиногалогенидов с органическими кислотами и их солями. По непроверенным данным, опубликованным в старых работах, при действии ацетата натрия в уксусной кислоте на хинобромиды получают хинолацетаты^{78, 79, 82, 84, 86}, из которых при

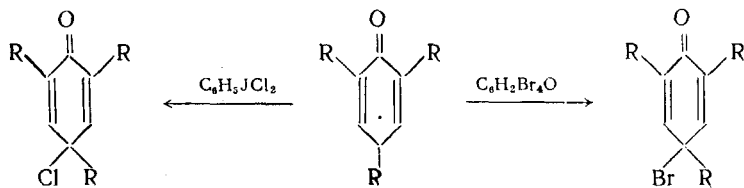
реакции с HCl , HBr и HI вновь образуются хиногалогениды^{78, 79, 82}. Реакция хиногалогенидов с уксусным ангидридом или уксусной кислотой приводит к образованию уксуснокислых эфиров бензильных спиртов⁸²⁻⁸⁵. Подобная реакция описана также в одной из более поздних работ⁹⁰. Очень интересно протекает взаимодействие хиногалогенидов с различными металлами. Например, хинобромид ионола не реагирует с натрием в эфире, а при воздействии на него металлической ртути получается 3,3',5,5'-тетра-трет.-бутил-4,4'-оксидифенилэтан¹⁰⁶. Реакция носит радикальный характер:



где $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Если изомеризация образующегося фенокисльного радикала в бензильный радикал невозможна, то в результате реакции может образовываться устойчивый фенокисльный радикал. Подобное превращение происходит в отсутствие кислорода при действии на хинобромид 2,4,6-три-трет.-бутилфенола ртути, меди, цинка или, особенно, серебра^{37, 97, 106}.

При действии на этот же хинобромид сплава натрия с калием образуется фенолят 2,4,6-три-трет.-бутилфенола³³. Если же на хинобромид (хинохлорид) 2,4,6-три-трет.-бутилфенола подействовать в спиртово-щелочной среде 2,4,6-три-трет.-бутилфенолом или же непосредственно его фенолятом, то с количественным выходом образуется фенокисльный радикал 2,4,6-три-трет.-бутилфенола¹¹², из которого при действии иодобензолдихлорида⁹⁷ снова получается хинохлорид, а при действии трибромфенолброма — хинобромид 2,4,6-три-трет.-бутилфенола¹¹³:

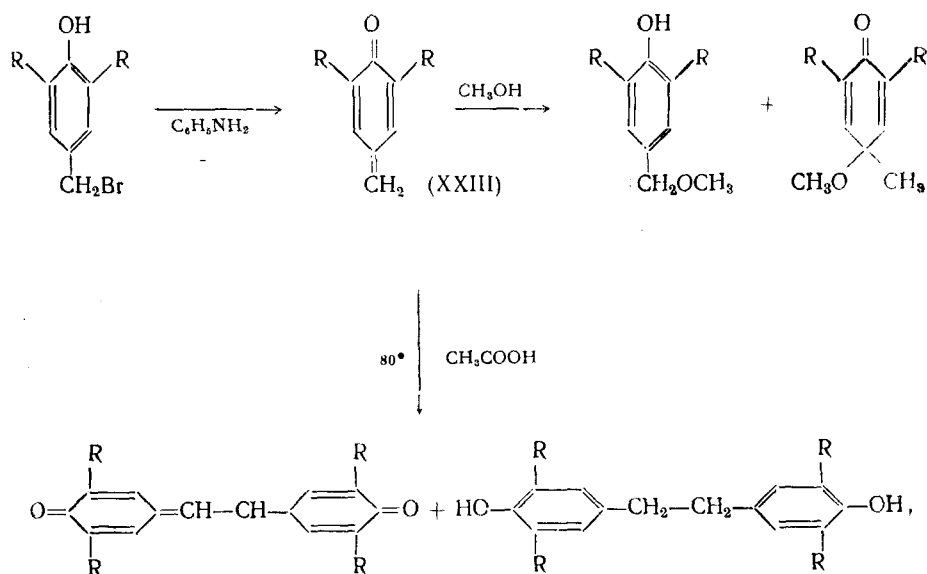


где $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Выше неоднократно подчеркивалось, что многие реакции хиногалогенидов и соответствующих *p*-оксibenзилгалогенидов приводят к одинаковым результатам. Это объясняется^{90, 114} возможностью образования в качестве промежуточных соединений метиленхинонов. Образование метиленхинонов может происходить и из других аналогичных по структуре соединений. Различными авторами было сделано много попыток выделить метиленхинон из реакционной смеси. Так, еще в 1898 г.

Ауверс считал, что получил метиленхинон дегидратацией хинола 2,4,5-трибром-3,6-диметилфенола¹¹⁵. Позднее Цинке¹¹⁶ нагреванием хионитрола 2,3,5,6-тетрахлор-*p*-крезола с метиловым спиртом получил вещество, нерастворимое в щелочи, которое реагировало^{116, 117} с бромистым водородом с образованием замещенного в ядре *p*-оксибензилбромида, а при кипячении с метиловым и этиловым спиртами и с уксусной кислотой образовывало соответствующие эфиры бензилового спирта. При восстановлении же этого вещества получался замещенный *p*-крезол.

В 1905 г. Цинке⁷⁵ при действии ацетата натрия в абсолютном бензоле на 2,3,5,6-тетрабром-4-оксибензилбромид получил аморфный порошок, который в реакциях вел себя как метиленхинон, претерпевая все вышеуказанные превращения. Были предприняты также попытки получить *o*-метиленхинон, исходя из *o*-хионитрола^{118, 119} и из 2-оксибензилбромида^{120, 121}. Однако последующие работы показали, что в этих случаях мономер метиленхинона получен не был, а вместо него образовывались ди- и тримерные^{24, 120–122} производные метиленхинона, обладающие свойствами метиленхинона. Для димера метиленхинона было принято циклическое строение^{123, 124}. Тример метиленхинона получен при действии на *p*-оксибензилбромид в эфире 2*N* раствора соды²⁴. Нагревание *p*-оксибензилбромидов с раствором едкого натра приводит к полимерным продуктам¹²⁵ и стильбенхинонам²⁵. Только в 1957 г., наконец, появились сообщения^{25, 114}, что при действии на 3,5-ди-трет.-бутил-4-оксибензилбромид раствора анилина в эфире в качестве одного из продуктов реакции получается в виде аморфного порошка мономерный 2,6-ди-трет.-бутилметиленхинон (XXIII), который легко реагирует с рядом веществ, причем важную роль при этом играет температура реакции¹¹⁴:

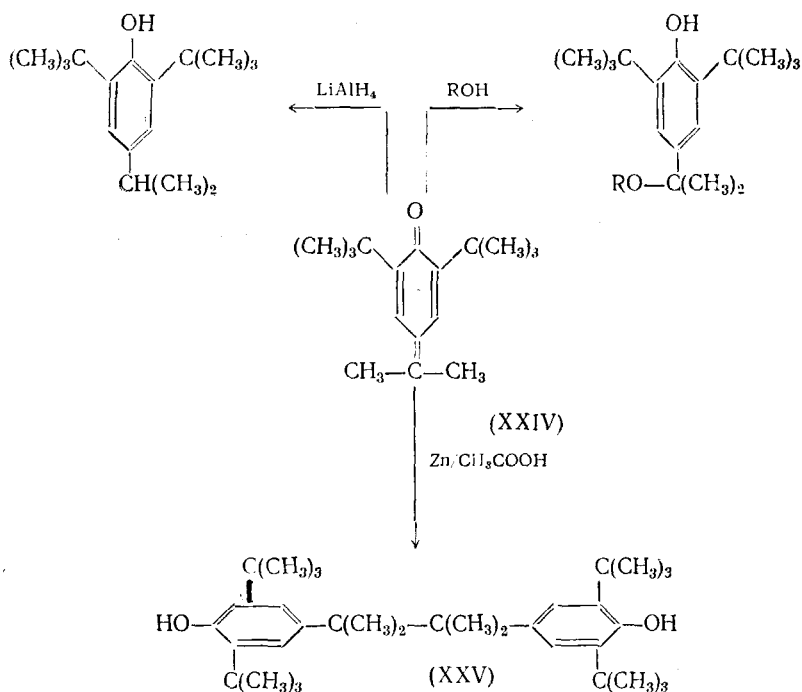


где $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Однако в более поздней работе¹²⁶ этот же метиленхинон (XXIII) в свободном мономерном состоянии выделить не удалось. При этом было показано, что в инертном растворителе метиленхинон (XXIII) в концентрации $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ при 20° устойчив и образует 2% димера только через

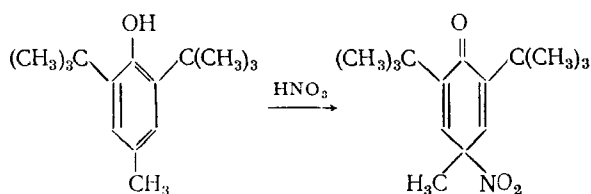
72 часа, тогда как соответствующий метилехинон, у которого в обоих орто-положениях вместо трет.-бутильных групп находятся метильные группы, менее устойчив и в той же концентрации образует 60% димера уже через 140 минут.

Более устойчивы гомологи метилехинона^{103, 105, 109, 118, 127–130} и, особенно, изопропилиденхинон (XXIV)¹²⁹, получающийся при окислении в атмосфере азота 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропилфенола двуокисью свинца. При действии на этот изопропилиденхинон бромистого водорода было получено белое вещество, быстро разлагающееся на воздухе. Со спиртами в кислой среде идет нормальная реакция присоединения по двойной связи. При восстановлении его алюмогидридом лития получается 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропилфенол, однако при восстановлении цинком в уксусной кислоте получен соответствующий замещенный *p,p'*-диоксидифенилэтан (XXV):



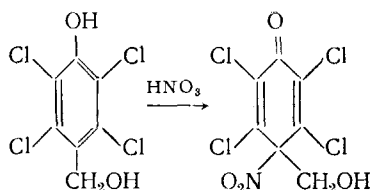
6. НИТРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ

Нитрование фенолов, сопровождающееся фенол-диеноновой перегруппировкой, изучено менее подробно, чем их галоидирование. В основном это связано с тем, что нитрование фенолов протекает более сложно и сопровождается рядом побочных превращений, в которых главным является окисление исходных фенолов до соответствующих хинонов и дифенохинонов^{26, 131–136}. Кроме того, при нитровании фенолов часто происходит замещение какой-либо группы в фенольном ядре на нитро-группу^{29–31, 137}. Однако есть основания полагать, что в большинстве этих случаев как нитрование с замещением²⁹, так и многие реакции окисления^{132, 138} фенолов азотной кислотой протекают через промежуточное образование циклогексадиеноновой структуры. Только нитрование замещенных *p*-алкилфенолов приводит к образованию хинонитролов со структурой, аналогичной пара-хиногалогенидным соединениям:



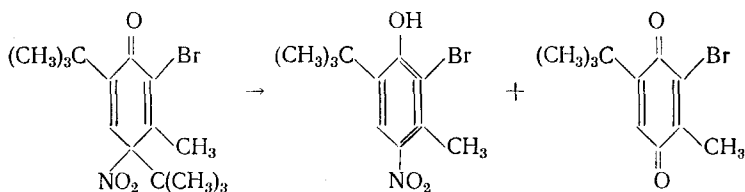
Следует отметить, что в литературе имеется указание¹³⁹ и на случаи образования орто-хинонитрола.

Обычно нитрование с образованием хинонитролов наблюдается в случае пространственно-затрудненных и полигалогидзамещенных *p*-алкилфенолов, т. е. именно тех фенолов, структура которых в заметной степени способствует фенол-диеноновой перегруппировке. Хинонитролы в основном были получены из галогидзамещенных *p*-крезола^{116, 117, 140, 141}, ксиленолов, мезитола^{115, 132}, 4-оксибензилового спирта и его метилового эфира⁷³:



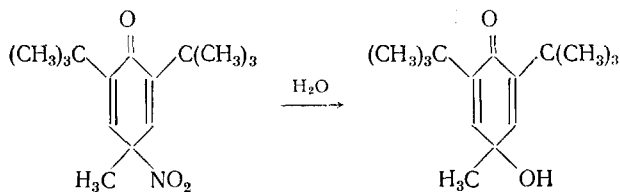
С количественным выходом хинонитролы получают из ионола¹⁴² и 2,4,6-три-трет.-бутилфенола¹⁴³. Нитрование фенолов с целью получения хинонитролов обычно ведут при низкой температуре (0°) концентрированной азотной кислотой или смесью азотной и уксусной кислот. При более высоких температурах идет окисление фенолов. Например, если проводить нитрование 2,4,6-три-трет.-бутилфенола при 100°, то вместо хинонитрола образуется 2,6-ди-трет.-бутил-*p*-хинон¹⁴³.

Отличительной чертой хинонитролов является их большая неустойчивость. Эти соединения быстро разлагаются под действием уксусной и серной кислот¹⁴⁴:

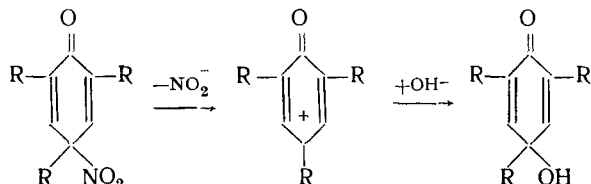


При термическом разложении (90°) происходит выделение двуокиси азота⁹¹.

Другая особенность хинонитролов заключается в легком превращении их в хинолы:



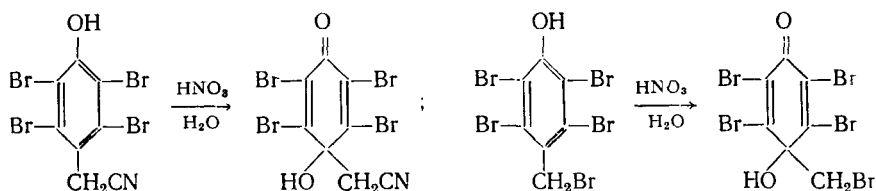
Эта реакция легко протекает при действии на хинонитролы горячей воды¹⁴², водного ацетона в присутствии едкого кали или уксусной кислоты¹³⁴, ацетата натрия в растворе уксусной кислоты¹⁴⁴ и т. д. Ранее предполагалось, что образование хинола из хинонитролов идет с отщеплением молекулы азотистой кислоты через стадию образования метиленихинона с последующим присоединением к нему молекулы воды^{69, 115, 116, 145, 146}. Однако позднее было показано^{91, 143}, что соответствующий хинол получается и в том случае, когда образование метиленихинона невозможно. Например, хинонитрол, приготовленный из 2,4,6-три-трет.-бутилфенола, легко превращается в хинол. Это превращение можно объяснить при помощи ионного механизма¹⁴³:



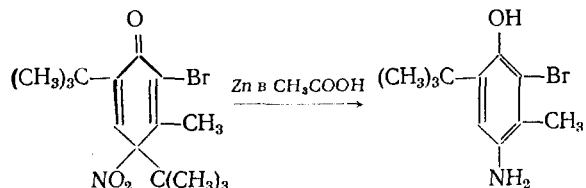
где $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

В качестве побочных продуктов реакции в этом случае образуются *p*- и *o*-хиноны.

Легкость образования хинолов настолько велика, что очень часто при нитровании замещенных *p*-алкилфенолов реакция не останавливается на стадии образования хинонитрола, а сразу получается соответствующий хинол. Так, при нитровании 2,6-ди-трет.-бутил-4-фенилфенола (в условиях, аналогичных получению хинонитрола из фенола) сразу образуется хинол. Непосредственное образование хинолов также происходит при нитровании замещенных *p*-этилфенолов¹⁴⁷, 4-оксибензилбромидов^{72, 73, 148, 149} или хлоридов⁷⁵ и 2,3,5,6-тетрабром-4-оксибензилнитрила⁷⁵:



Длительное время вопрос о строении хинонитролов оставался спорным. Многие авторы склонны были считать, что эти соединения представляют собой эфиры азотистой кислоты. Однако в пользу непосредственной связи азота с углеродом в хинонитролах убедительно говорит тот факт, что при восстановлении некоторых из них цинком в уксусной кислоте получают замещенные *p*-аминофенолы¹⁴⁴. Реакция проходит с отщеплением алкильной группы:

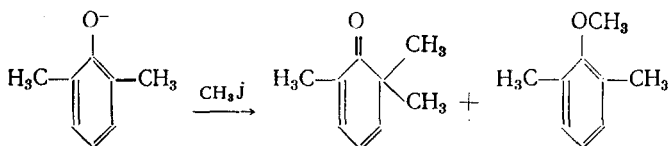


Восстановлению, по-видимому, может предшествовать разложение хинонитрола, которое, как указывалось выше, в кислой среде протекает с отщеплением алкильной группы. Следует отметить, что известен¹¹⁷

также и случай восстановления хинонитрола с элиминированием нитрогруппы, когда в результате реакции был выделен соответствующий замещенный *p*-крезол.

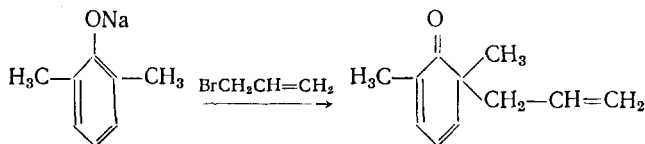
7. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ

Алкилирование фенолов и особенно их фенолятов также может приводить к образованию циклических диенонов. В отличие от рассмотренных ранее примеров, получающиеся в этом случае циклодиеноны в качестве гем-заместителей содержат только алкильные группы. Образование новой углерод-углеродной связи сказывается и на особенностях протекающей при этом фенол-диеноновой перегруппировки. Например, при алкилировании фенолятов галоидными алкилами в некоторых случаях наряду с эфирами фенолов образуются и циклодиеноны, имеющие орто-хинолидную структуру. Образование подобных диенонов происходит даже при алкилировании фенолов, не имеющих заместителя в пара-положении¹⁵⁰.

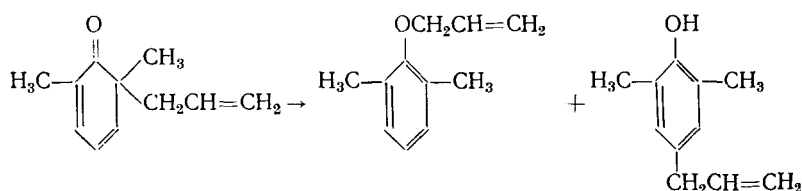


При алкилировании фенолятов галоидными алкилами диеноны обычно образуются с небольшими выходами. В качестве основных продуктов реакции получают простые эфиры фенолов. Однако соотношение в продуктах реакции циклического диенона и эфира фенола может значительно изменяться. Образованию диеноновой структуры в этих случаях способствуют¹⁵⁰ следующие факторы: уменьшение кислотности исходного фенола (например, в ряду 2,6-диметил-4-бромфенол — 2,6-диметилфенол — мезитол), присутствие влаги, уменьшение полярности растворителя и увеличение концентрации фенолята во время реакции. При использовании фенолятов различных металлов общий выход продуктов реакции возрастает в ряду Li-, Na-, K-фенолятов. Также увеличивается выход при переходе от хлористых алкилов к бромистым и иодистым.

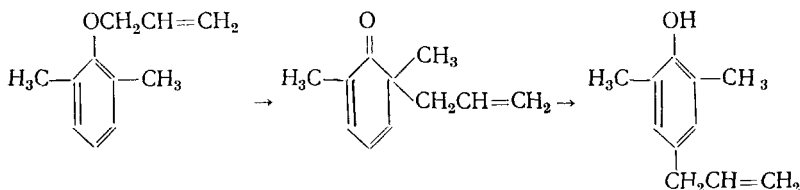
Легкость образования циклодиенонов при алкилировании фенолятов наиболее сильно зависит от характера галоидного алкила. При применении иодистого метила и иодистого пропила диеноны образуются в значительно меньшей степени, чем при применении бромистого бензила и бромистого аллила^{150, 151}. В 1956 г. Кэртину¹⁵² при алкилировании фенолята 2,6-диметилфенола бромистым аллилом при 15° удалось выделить циклогексадиенон с выходом 60%:



Структура диенона доказана при помощи ИК- и УФ-спектров, а также образованием аддукта с малеиновым ангидридом. При стоянии из диенона образуется его димер (по схеме диенонового синтеза), при нагревании которого с 64%-ным выходом получается 2,6-диметил-4-аллилфенол. При нагревании мономерного диенона выше 70° получается смесь, содержащая 27% аллилового эфира 2,6-диметилфенола и 73% 2,6-диметил-4-аллилфенола¹⁵³.

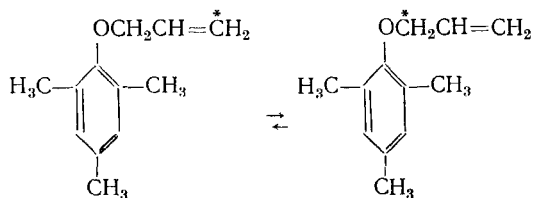


Алкилирование фенолятов галоидным аллилом отличается от перегруппировки аллиловых эфиров фенолов (перегруппировка Кляйзена), хотя в обоих случаях могут быть получены одни и те же конечные результаты. По современным данным^{154, 155}, перегруппировка Кляйзена представляет собой типичную внутримолекулярную перегруппировку, которая протекает не по ионному механизму. Интересно отметить, что и эта перегруппировка, когда оба орто-места фенола уже замещены (пара-перегруппировка Кляйзена), идет через образование хинолидной структуры. Это было показано¹⁵⁶ в 1953 г. на примере перегруппировки аллилового эфира 2,6-диметилфенола (был выделен продукт конденсации малеинового ангидрида с соответствующим диеноном).



Позднее этот механизм пара-перегруппировки Кляйзена был подтвержден и на других примерах^{157, 158}.

Из аллилового эфира 2,4,6-триметилфенола (т. е. когда в ароматическом ядре пара- и оба орто-положения замещены) в условиях перегруппировки с хорошим выходом образуется аддукт с малеиновым ангидридом, что говорит в пользу образования диеноновой структуры, которую, однако, не удалось обнаружить спектральными методами¹⁵⁸. В более поздней работе¹⁵⁹ на примере 2,4,6-триметил-фенилаллилового-γ-С¹⁴ эфира было показано, что в этом случае реакция приводит к установлению равновесия между двумя мечеными аллиловыми эфирами:



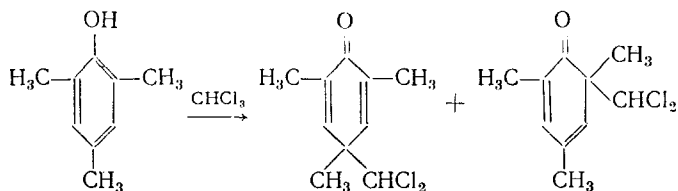
Авторы полагают, что процесс протекает через промежуточное образование орто- или пара-хинолидной структуры.

Другим интересным примером фенол-диеноновой перегруппировки, протекающей при алкилировании фенолов, являются аномальные случаи реакции Реймера — Тимана*. Еще в конце прошлого столетия было замечено, что орто- и пара-замещенные фенолы в условиях реакции Реймера — Тимана (действие хлороформа на фенолят) наряду с ожидаемым оксиальдегидом образуют циклические кетоны. Эти соединения

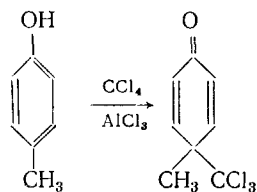
* Недавно опубликован достаточно подробный обзор о реакции Реймера — Тимана³.

имеют циклогексадиеновую структуру и вступают в реакции, характерные для кетонов¹⁶⁰⁻¹⁶⁴.

В случае мезитола, когда образование альдегида из-за отсутствия у фенола свободных орто- и пара-мест невозможно, это побочное направление реакции становится основным и циклический кетон образуется с хорошим выходом¹⁶⁵:

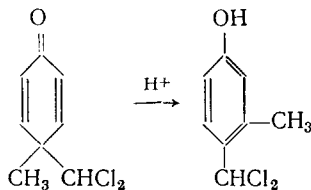


Цинке показал¹⁶⁶, что аналогичный по структуре кетон получается также при действии на *p*-крезол четыреххлористого углерода в присутствии хлористого алюминия. Этот кетон легко образует оксим и фенилгидразон, а серной кислотой разлагается на *p*-крезол и фосген:



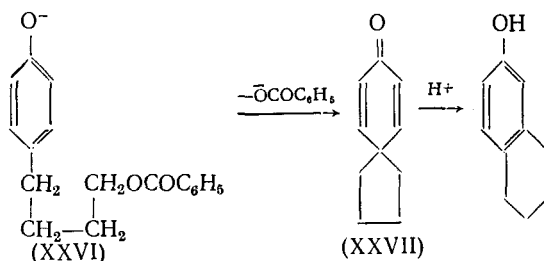
В дальнейшем эта реакция, протекающая в присутствии хлористого алюминия, получила название реакции Цинке. В 1954 г. Ньюмен¹⁶⁷ детально исследовал эту реакцию на примере *p*-крезола и показал, что она гладко проходит (выход 60%) лишь с четыреххлористым углеродом. Попытки использовать в этой реакции CHCl_3 , Cl_3CCCl_3 , $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, CH_3Cl и CH_3J были безуспешными. Однако при проведении этой реакции с 1,1,1-трихлорэтаном все же удалось выделить в виде 2,4-динитрофенолгидразона вещество с диеновой структурой.

Получающиеся в результате этих реакций 4-ди(и три)-хлорметил-4-метилциклогексадиен-2,5-оны нормально вступают в магнийорганический синтез, реакцию Реформатского и хлорируются (бromируются) в растворе четыреххлористого углерода в кольцо с сохранением диеновой структуры; на свету происходит присоединение галоида по кратным связям^{168, 169}. При восстановлении подобных диенонов в зависимости от условий либо образуются производные *p*-крезола¹⁷⁰, либо идет восстановление дихлорметильной группы до метильной с сохранением диеновой структуры^{165, 171}. В кислой среде 4-дихлорметил-4-метилциклогексадиен-2,5-он претерпевает диенон-фенольную перегруппировку¹⁶⁹:

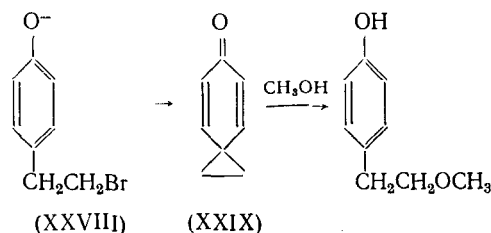


Очень интересно алкилирование фенолов, приводящее к образованию спироциклогексадиенонов. Так, из *p*-оксифенилбутилового эфира бензойной кислоты (XXVI)¹⁷² в щелочной среде получено с 50%-ным

выходом соединение, имеющее диеноновую структуру, строение которого подтверждено данными элементарного и спектрального анализ. В дальнейшем это соединение может претерпевать диенон-фенольную перегруппировку с образованием тетрагидронафта:



Аналогично протекает внутримолекулярное алкилирование и 4-β-бром(или иод)-этилфенола (XXVIII), который в щелочной среде отщепляет молекулу галоидоводорода с замыканием циклопропанового кольца и с одновременной фенол-диеноновой перегруппировкой¹⁷². Структура образующегося спироциклогексадиенона (XXIX) была доказана первоначально только при помощи спектральных данных, так как выделить из продуктов реакции индивидуальное вещество не удалось, вследствие того, что оно быстро реагировало с метиловым или этиловым спиртами, которые применялись в качестве растворителей:



Позднее при пропускании эфирного раствора 4-(β-бром)-этилфенола (XXVIII) через колонку с основной окисью алюминия удалось получить¹⁷³ диенон (XXIX) в чистом виде. Этот спиродиенон весьма не устойчив. Даже при незначительных концентрациях он реагирует с разнообразными веществами с раскрытием цикла при различных pH. Особенно быстро идет раскрытие цикла в кислой среде. В этом случае его период полураспада в $1 \cdot 10^{-5}$ M растворе при 25° равен 10 сек. В эфирном растворе диенон в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ M может существовать в течение недели; в твердом виде он устойчив не более 20-30 мин., после чего превращается в полимерный эфир.

Более устойчивы кислородные аналоги спироциклогексадиенона, в грехчленном цикле которых вместо метиленовой группы находится атом кислорода. Эти соединения легко получают при действии щелочных агентов на *p*-бромметилхинолы^{73, 132, 148}.

8. ОБРАЗОВАНИЕ ДИЕНОНОВ ПРИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ФЕНОЛОВ

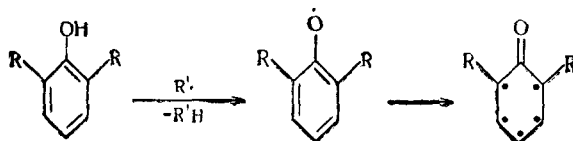
Превращение фенолов в циклогексадиеноны при радикальных реакциях следует рассматривать с учетом общих закономерностей радикальных процессов у фенолов, так как невозможно выделить в отдельную группу какие-либо радикальные реакции фенолов, приводящие к образованию только диеноновых соединений. При этом следует

учесть, что, во-первых, характер радикальных превращений фенолов несколько иной, чем других ароматических соединений, и, во-вторых, что механизм радикальных реакций фенолов полностью в настоящее время не выяснен. В этой области за последние годы появилось большое количество работ, особенно в связи с применением фенолов в качестве ингибиторов свободно-радикальных процессов окисления жиров, масел, топлив и пр. Хороший обзор по свойствам различных фенолов при радикальных реакциях окисления приведен в опубликованной недавно книге Эмануэля и Лясковской¹⁷⁴.

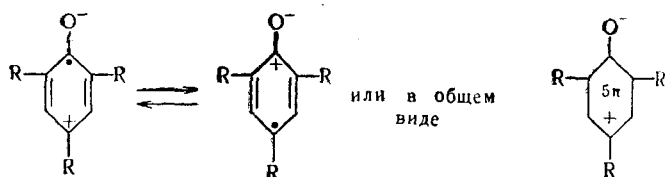
Отличительной чертой радикальных реакций фенолов является первоначальное образование фенокисильных радикалов, которые в зависимости от структуры исходного фенола могут быть более или менее устойчивы и даже существовать длительное время в свободном состоянии. Образование в первую очередь фенокисильных радикалов объясняется тем, что энергия разрыва связи O—H в фенольном гидроксиле значительно меньше, чем энергия разрыва связи C—H в ароматическом ядре, и, следовательно, скорость радикальной реакции с отрывом атомарного водорода от гидроксила будет во много раз превышать скорость реакции отрыва атомарного водорода от ароматического кольца. Из этого следует, что при взаимодействии какого-либо радикала с фенолом практически происходит только образование фенокисильного радикала (за счет отрыва атомарного водорода от гидроксильной группы). Подобному течению реакции должны препятствовать пространственные факторы, затрудняющие радикальную атаку по фенольному гидроксилу. Например, увеличение объемов заместителей в обоих орто-положениях фенола уменьшает скорость образования фенокисильного радикала в реакции фенолов с дифенилпикрилгидразилом¹⁷⁵. Однако, по данным других авторов¹⁷⁶, скорость реакции радикалов $RO_2\cdot$ с 2,6-диметилфенолом и 2,6-ди-трет.-бутилфенолом примерно одинакова, так как два объемистых заместителя в орто-положениях у последнего соединения сильно нарушают копланарность гидроксила и бензольного кольца, что, в свою очередь, в заметной степени способствует образованию фенокисильного радикала в силу исчезновения при этом эффекта некопланарности.

Существование фенокисильных радикалов доказано различными методами¹⁷⁴. В пользу образования радикалов из фенолов путем отрыва атома водорода от гидроксильной группы говорят и спектроскопические исследования некоторых устойчивых фенокисильных радикалов, в ИК-спектрах которых не обнаружено полосы поглощения, соответствующей гидроксильной группе^{33, 97, 113, 134}.

Фенокисильные радикалы, несущие неспаренный электрон на атоме кислорода, как правило, имеют незначительный период существования и быстро изомеризуются. При этом происходит перераспределение связей с формальным образованием циклодиеновой структуры, причем неспаренный электрон делокализуется по всему ароматическому ядру. Следует учесть, что при подобном строении фенокисильного радикала сохраняется секстет π -электронов ароматического кольца при копланарности всей молекулы в целом. Наличие в 2,6-положениях фенола больших объемистых заместителей существенно увеличивает стабильность образующихся при этом радикалов:

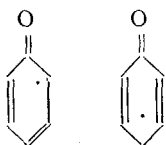


Мюллер¹⁷⁷ на основании того, что ИК-спектры некоторых свободных феноксильных радикалов, особенно в твердом состоянии, очень близки ИК-спектрам хинолидных структур, предложил для подобных радикалов строение биполярно-ионного хинолидного радикала. Например:

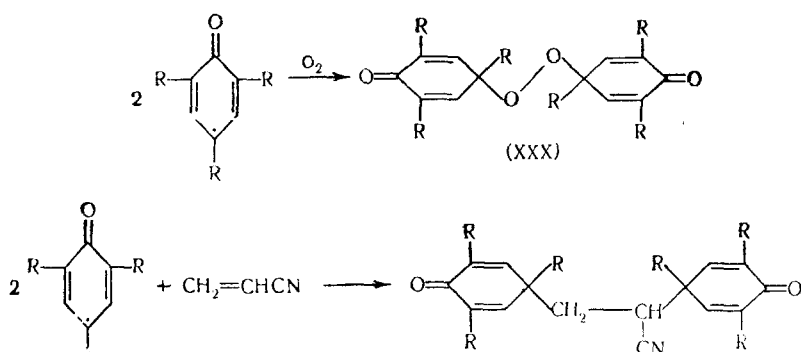


В данной статье мы не имеем возможности рассматривать более тонкие особенности строения и свойств подобных свободных радикалов, известных в литературе под названием феноксилов или ароксидов*.

Главная особенность феноксильных радикалов заключается в том, что они в дальнейшем реагируют в зависимости от структуры исходного фенола в двух различных (α - или γ -кетометильных) формах, соответствующих орто- или пара-хинолидной структуре:



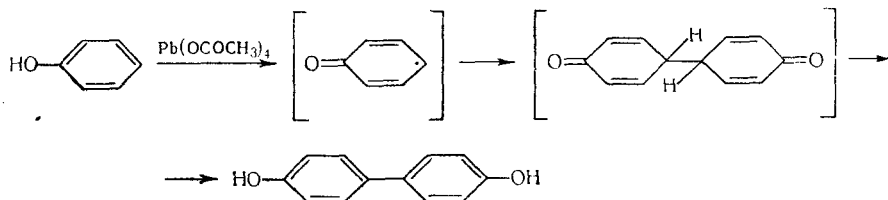
Так, например, при действии кислорода воздуха на феноксильный радикал, полученный из 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола, образуется соответствующая хинолидная перекись (XXX)⁹¹, а в присутствии диена или акрилонитрила феноксильный радикал может реагировать по двойной связи этих соединений¹⁷⁹



где $R = C(CH_3)_3$.

* Химические свойства устойчивых феноксильных радикалов (ароксидов) в настоящее время особенно интенсивно изучает Мюллер¹⁷⁸.

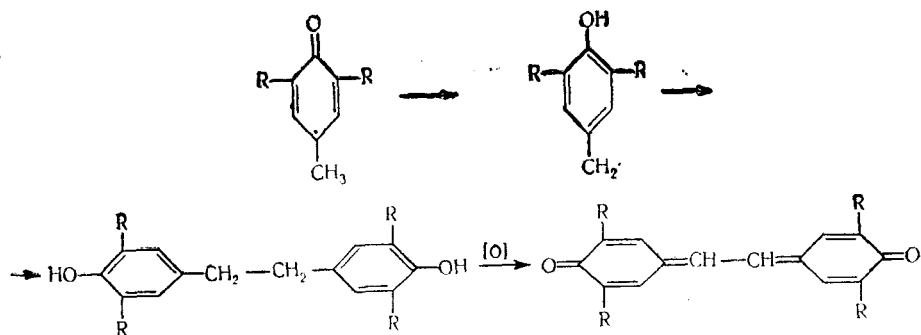
Если образующийся феноксильный радикал неустойчив и не может стабилизироваться за счет присоединения другого радикала по месту свободной валентности, то происходит рекомбинация феноксильных радикалов с образованием бис-фенолов. Обычно димеризация феноксильного радикала происходит через пара-хинолидную форму. Так, при действии на незамещенный фенол эквивалентного количества тетраацетага свинца в растворе бензола происходит образование *p,p'*-бисфенола¹⁸⁰:



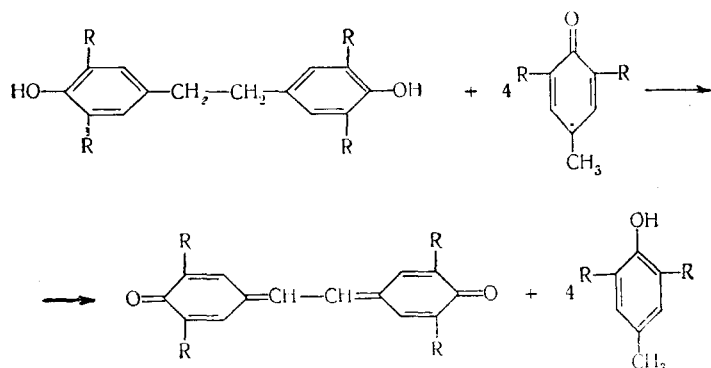
При окислении 2,6-ди-трет-бутилфенола феррицианидом калия промежуточное соединение, имеющее бис-хинолидное строение, выделено в свободном виде¹⁴².

Если пара-положение в феноле замещено, но имеется свободное орто-место, то сдвигание феноксильных радикалов происходит через орто-хинолидную форму¹⁸¹. Очень часто, особенно в присутствии окислителей, происходит окисление образовавшихся бисфенолов до соответствующих дифенохинонов, которые обычно и выделяются в качестве основных продуктов рекомбинации феноксильных радикалов^{137, 181, 182}.

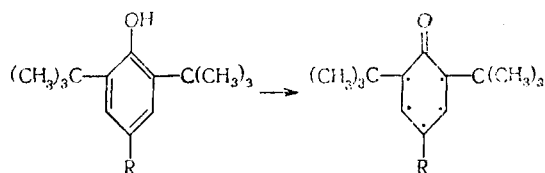
Очень интересно протекает рекомбинация феноксильных радикалов, полученных из 2,4,6-тризамещенных фенолов. В этом случае отсутствует возможность сшивания радикалов через незамещенные орто- и пара-места и если у исходных фенолов в α -положении алкильного заместителя есть подвижные атомы водорода, то происходит превращение феноксильных радикалов (по-видимому, их пара-хинолидной формы) в бензильные, которые и рекомбинируются с образованием *p,p'*-диоксидифенилэтанов. Последние обычно далее окисляются до стильбенхинонов¹⁸¹⁻¹⁸⁴.



Образование стильбенхинонов может происходить при радикальных процессах¹⁰⁶ и в отсутствие окислителей за счет реакции:

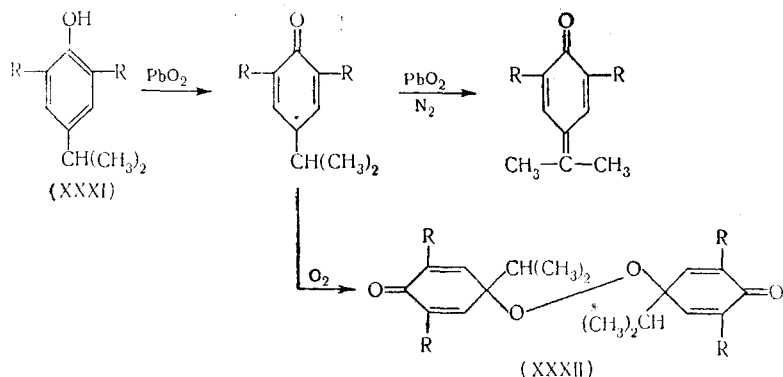


Если в пара-положении фенола находится трет.-бутильная группа, как, например, в 2-метил-4,6-ди-трет.-бутилфеноле, то его феноксильный радикал может изомеризоваться в бензильный с последующей рекомбинацией за счет водорода метильной группы, находящейся в орто-положении¹⁸¹. Когда невозможна изомеризация феноксильного радикала в бензильный из-за отсутствия в бензильных положениях атомов водорода, возможно длительное существование свободных феноксильных радикалов:



где $R = C(CH_3)_3$; OCH_3 ; $OC(CH_3)_3$; CN ; C_6H_5 и др.

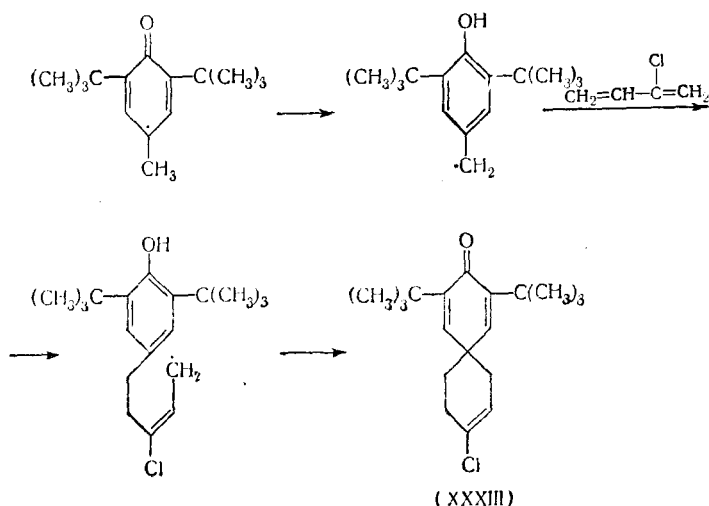
В некоторых случаях при окислении фенолов двуокисью свинца или окисью серебра стабилизация феноксильного радикала может происходить с образованием соответствующего метиленхинона. Наиболее гладко эта реакция протекает при действии двуокиси свинца на 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропилфенол (XXXI) в атмосфере азота¹²⁹. В присутствии же кислорода образовавшийся первоначально феноксильный радикал реагирует с ним с образованием перекиси (XXXII):



где $R = C(CH_3)_3$.

Указанная реакция распространена¹²⁶ на другие примеры (мезитол, ионол, 2,6-диметил-4-аллилфенол и пр.) и в настоящее время используется для получения различных метиленхинонов.

При действии на ионол и 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропилфенол (XXXI) этих же окислителей (например PbO_2) в присутствии хлорпрена может происходить взаимодействие фенокисильного радикала (в отличие от других случаев, по-видимому, в изомерной бензильной форме) с диеном с образованием вещества (выход 75%), которому приписывают¹⁸⁵ спироциклодиеноновую структуру (XXXIII). Механизм этой реакции окончательно не выяснен.

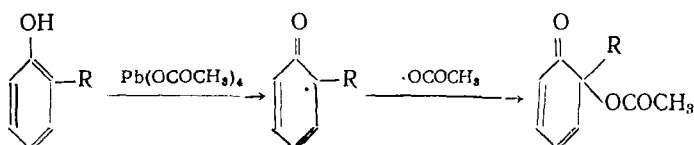


Следует указать, что данная реакция сопровождается образованием значительных количеств соответствующего стильбенхинона, появление которого можно объяснить как результат сдвигания бензильных форм радикалов.

Если в момент образования фенокисильного радикала в системе находятся другие радикалы в избыточной концентрации, то сдвигания фенокисильных радикалов (самих или в виде их бензильных изомеров) может не происходить. При этом стабилизация фенокисильных радикалов идет путем их рекомбинации с другими радикалами, присутствующими в системе (например RO_2 при образовании перекисей; ROCO при получении ацилоксипроизводных и т. д.). Следует указать, что большая концентрация подобных радикалов в системе не предотвращает полностью сдвигания фенокисильных (или бензильных) радикалов. Обычно эти процессы являются конкурирующими, и главное направление реакции зависит как от характера реагирующего радикала (RO_2 ; ROCO и др.), так и от степени устойчивости фенокисильных радикалов. Скорость рекомбинации фенокисильных (или бензильных) радикалов, как правило, уменьшается с повышением их устойчивости, а последняя ощутимо возрастает с увеличением размеров заместителей в орто-положениях фенола.

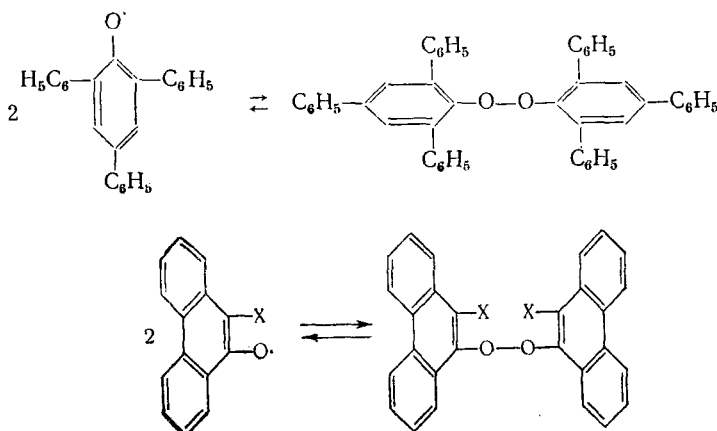
Образование циклодиенонов при радикальных реакциях фенолов происходит в тех случаях, если в молекуле фенола уже есть заместитель, местоположение которого (орто- или пара-) совпадает с реакционной в данных условиях (орто- или пара-) формой фенокисильного

радикала. При этом, в отличие от большинства реакций электрофильного характера, пара-место фенола может быть не замещено¹⁸⁰.



Легче всего диеноны получают из 2,4,6-триалкилфенолов. Однако и в этих случаях наряду с ними очень часто образуются продукты рекомбинации феноксильных радикалов.

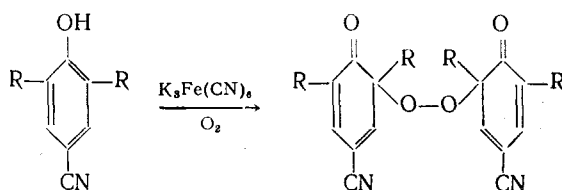
Наиболее характерным примером превращения фенолов в диеноновые соединения при радикальных процессах является образование хинолидных перекисей при действии кислорода на свободные феноксильные радикалы. Как уже отмечалось, обычно при этом образуются пара-хинолидные перекиси^{91, 129, 134, 184}. Нечувствителен к кислороду лишь радикал, полученный из 2,4,6-трифенилфенола, который может димеризоваться через атом кислорода, образуя чисто ароматическую перекись¹⁸⁶. Аналогичные свойства проявляют радикалы из замещенных 10-оксифенантронов^{187, 188}:



где $X = \text{Cl}; \text{OC}_2\text{H}_5$.

Подобные свойства этих радикалов, по-видимому, свидетельствуют о локализации у них неспаренного электрона на атоме кислорода, что обычно не наблюдается в ряду одноядерных, не полифенилированных фенолов.

Хинолидные перекиси можно получать непосредственно из соответствующих фенолов при окислении последних щелочным раствором феррицианида калия в присутствии кислорода^{98, 129, 134, 189}. При этом первоначально за счет окисления феррицианидом калия образуется свободный феноксил, который затем, реагируя с кислородом, дает перекись. В этих условиях обычно получают пара-хинолидные перекиси, и только окисление 2,6-ди-трет.-бутил-4-цианофенола, по-видимому, приводит к соответствующему орто-хинолидному соединению³².

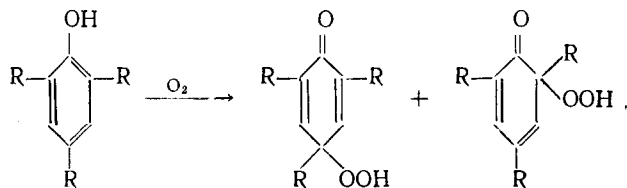


где $R = C(CH_3)_3$.

Для получения хинолидных перекисей вместо феррицианида калия в этих же условиях с успехом была применена окись серебра¹⁹⁰.

Хинолидные перекиси — твердые вещества, темнеющие на свету, разлагаются серной кислотой и выделяют иод из раствора иодистого калия в уксусной кислоте. При восстановлении их алюмогидридом лития образуется исходный фенол⁹⁷. При термическом разложении перекиси из 2,4,6-три-трет.-бутилфенола был выделен 2,6-ди-трет.-бутилбензохинон, причем реакция идет с выделением изобутилена¹³³. Аналогично ведет себя перекись, полученная из 2,4,6-три-трет.-амилфенола, которая при нагревании до 226° количественно образует 2,6-ди-трет.-амилгидрохинон¹⁸⁹.

При окислении пространственно-затрудненных 2,4,6-триалкилфенолов в щелочной среде одним кислородом (в отсутствие феррицианида калия или окиси серебра) вместо хинолидных перекисей образуются хинолидные гидроперекиси (гидроперекиси фенолов)^{142, 191, 192}. Например, из ионола получается гидроперекись ионола, имеющая пара-хинолидную структуру, а окисление 2,4,6-три-трет.-бутилфенола ведет к образованию двух изомерных гидроперекисей с пара- и орто-хинолидным строением¹⁹¹:



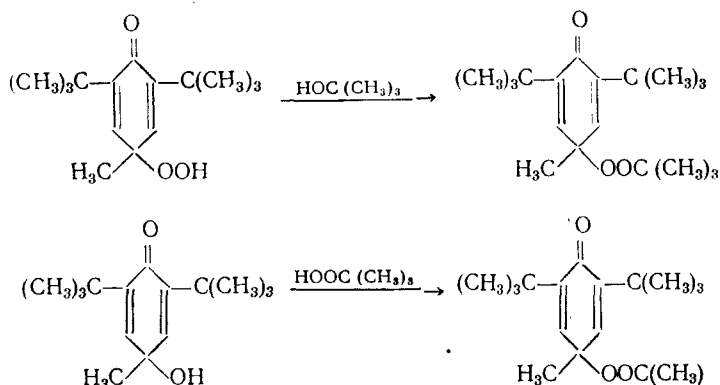
где $R = C(CH_3)_3$.

Пара-хинолидные гидроперекиси в щелочной среде могут разлагаться до соответствующего хинола или исходных фенолов, либо перегруппировываться в орто-хинолидные гидроперекиси¹⁹².

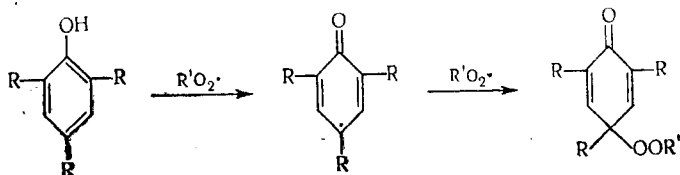
В литературе имеются интересные указания¹⁹¹ на то, что автоокисление пространственно-затрудненных фенолов в щелочной среде может протекать не по свободно-радикальному механизму.

Хинолидные гидроперекиси также получают при окислении пространственно-затрудненных фенолов перекисью водорода в трет.-бутиловом спирте в присутствии ионов Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} . Присутствие кислорода не мешает этой реакции. При восстановлении гидроперекисей иодистоводородной кислотой¹⁹¹ или водородом в присутствии платины¹⁹³ образуются хинолы. Однако орто-гидроперекись 2,4,6-три-трет.-бутилфенола не дает при восстановлении¹⁹¹ соответствующего хинола.

Гидроперекись ионола реагирует с трет.-бутиловым спиртом с образованием соответствующей алкилхинолидной перекиси (перекиси фенола), которая также получается при окислении хинола ионола трет.-бутилгидроперекисью:

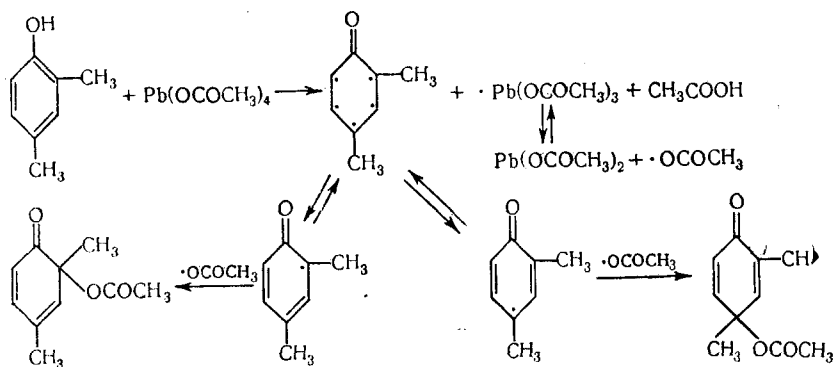


Аналогичные вещества получают также при взаимодействии трет.-бутилгидроперекиси с соответствующими фенолами при температуре разложения гидроперекиси¹⁹⁴. Образование подобных перекисей фенолов, имеющих хинолидную структуру, происходит обычно одновременно с образованием продуктов рекомбинации фенокислородных радикалов при ингибировании фенолами свободно-радикальных процессов окисления^{174, 195}.

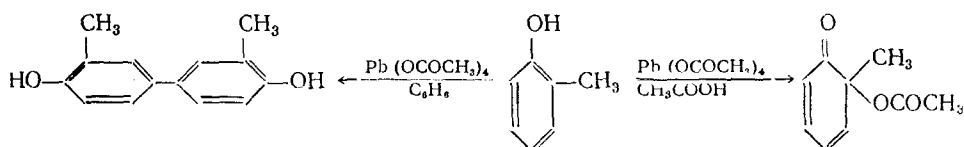


При окислении¹⁸³ 2,6-диметил-4-трет.-бутилфенола и 2-метил-4,6-ди-трет.-бутилфенола гидроперекисями алкилов выделены обе изомерные (орто- и пара-) хинолидные перекиси фенолов. При восстановлении трет.-бутилперекиси ионола с количественным выходом получается хинол, однако при восстановлении трет.-бутилперекиси 2,4,6-три-трет.-бутилфенола соответствующий хинол образуется лишь с незначительным выходом¹⁸³. При бромировании трет.-бутилперекиси ионола бромом в уксусной кислоте образуется 3,5-ди-трет.-бутил-4-оксibenзальдегид¹⁹⁴.

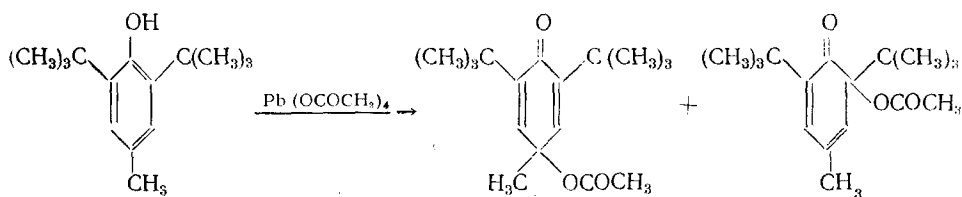
Другим достаточно подробно изученным примером образования диеноновых соединений при радикальных реакциях фенолов является образование разнообразных ацилоксипроизводных циклогексадиенонов при действии на фенолы тетраацетата свинца и перекисей ацилов. Наиболее обстоятельные работы в этой области выполнены Вессели¹⁹⁶⁻²⁰³, который обобщил собственные данные в краткой обзорной статье о хинолацетатах²⁰⁴.



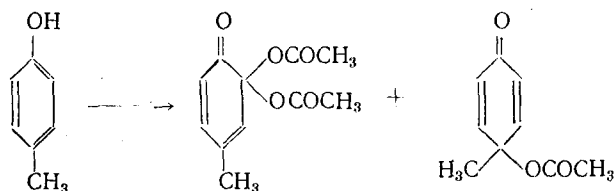
Характер веществ, получаемых при окислении фенолов тетраацетатом свинца, в значительной степени зависит от структуры исходного фенола и применяемого растворителя. Например, при проведении реакции в бензоле¹⁸⁰ обычно образуются продукты сдвигания фенокислородных радикалов, тогда как в уксусной кислоте^{196, 197} реакция протекает с образованием орто- и пара-изомерных хинолацетатов, причем преимущественно получают орто-хинолидные изомеры:



Тенденция к образованию в этой реакции именно орто-хинолацетатов сохраняется у самых разнообразных фенолов: о-крезола, различных ксиленолов, 2,4,6-триалкилфенолов и др. Однако, если получающийся при окислении триалкилзамещенного фенола (инол, 2,4,6-три-tert-бутилфенол) фенокислородный радикал достаточно устойчив, то происходит образование как орто-, так и пара-изомеров²⁰⁵.

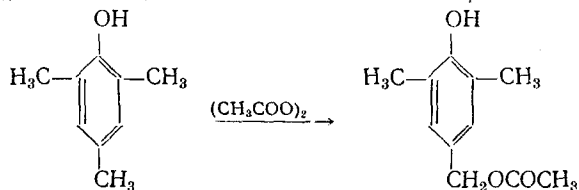


Если оба орто-места фенола свободны, а пара-место замещено, то и в этом случае может образовываться орто-(О,О-диацетил)хинон с небольшой примесью пара-хинолацетата^{180, 198}:



При действии тетраацетата свинца на мезитол в среде пропионовой кислоты вместо хинолацетата образуется хинолпропионат¹⁸⁰.

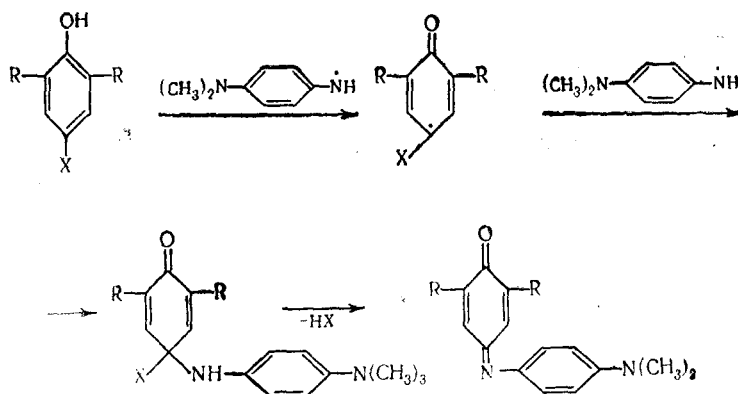
Совершенные другие продукты реакции получаются при действии на фенолы перекиси ацетила в растворе уксусной кислоты. Так, например, в этих условиях из мезитола с 80%-ным выходом получается ацетат соответствующего замещенного бензильвого спирта²⁰⁰.



Метилловый эфир мезитола с перекисью ацетила в уксусной кислоте не реагирует, что дополнительно подтверждает образование феноксильного радикала в процессе указанной реакции.

Реакция перекиси бензоила с фенолами имеет свои особенности. При этом, в отличие от применения тетраацетата свинца и перекиси ацетила, во-первых, получают пара-хинолбензоаты, и, во-вторых, реакция обычно сопровождается образованием больших количеств продуктов сдвигания феноксильных (а для 2,4,6-триалкилфенолов—бензильных) радикалов. Иногда одно из указанных направлений этой реакции может доминировать. Например, при окислении мезитола перекисью бензоила наряду с *p*-стильбенхиноном получается пара-хинолбензоат с 90%-ным выходом¹⁸². При окислении ионола перекисью бензоила в качестве единственного продукта реакции был выделен производный *p*-стильбенхинон. 2,4,6-Три-трет.-бутилфенол реагирует с перекисью бензоила с образованием феноксила²⁰⁶.

В 1955 г. Хюниг и Даум²⁰⁷ опубликовали очень интересную работу об образовании хиноаминов при взаимодействии фенолов с радикалами, полученными при окислении *p*-диметиламиноанилина феррицианидом калия. При этом образование хиноаминов происходит только тогда, когда в пара-положении исходного фенола находится алкильный остаток. При наличии других групп эта радикальная реакция приводит к их замещению на остаток *p*-диметиламиноанилина. Процесс протекает следующим образом:



Если $X = H, Cl, Br$ и даже CH_2OH , то происходит отщепление этих групп. Из мезитола ($X = R = CH_3$) хиноамин получен с 30%-ным выходом в виде соли с хлорной кислотой. Строение его подтверждено данными элементарного анализа, ИК- и УФ-спектрами. При восстановлении этого хиноамина получается мезитол. Хиноамин легко перегруппировывается в 3,5-диметил-4-оксисбензиламин. Ионол ($X = CH_3$, $R = C(CH_3)_3$) и 2,4,6-три-трет.-бутилфенол ($X = R = C(CH_3)_3$) образует более стойкие хиноамины по сравнению с мезитолом.

* * *

Рассмотренные примеры образования циклогексодиенонов в электрофильных и радикальных реакциях фенолов могут оказаться полезными для понимания многих превращений фенолов и их производных.

Особенно отчетливая тенденция образования циклогексadiensенонов проявляется у пространственно-затрудненных фенолов. Такие фенолы весьма специфично ведут себя и в других реакциях, обсуждение которых может также представить определенный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, ДАН, **121**, 141 (1958).
2. Н. М. Эмануэль, Л. Б. Горбачева, И. С. Соколова, ДАН **134**, 1475 (1960).
3. Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, Н. А. Захарова, И. И. Сапегинский, ДАН, **131**, 1451 (1960).
4. Н. И. Шуйкин, Л. А. Эриванская, Усп. химии, **29**, 648 (1960).
5. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, Там же, **29**, 1229 (1960).
6. A. Lindsey, H. Jeskey, Chem. Revs., **57**, 583 (1957).
7. P. Verbrugghe, Chem. en techn., **16**, 58 (1961).
8. H. Wynberg, Chem. Revs., **60**, 169 (1960).
9. G. Pospisil Chem. Revs., **60**, 169 (1960).
10. R. Thomson, Quart. Rev., **10**, 27 (1956).
11. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 491.
12. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 730.
13. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1962**, 2022.
14. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, М., 1956, стр. 337, 343.
15. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, М., 1958, т. II, стр. 543.
16. L. Cannell, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2927 (1957).
17. К. Ингольд, Механизм реакции и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 216.
18. E. Marder, I. Ruderman, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5475 (1951).
19. H. Inoue, Y. Kenaya, Y. Murata, Chem. and Pharmac. Bull., **7**, 575 (1959).
20. L. Cannell, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2932 (1957).
21. E. Grovenstein, J. Henderson, U. Henderson, Там же, **78**, 569 (1956).
22. W. Autenrieth, F. Benttel, Arch. Pharm., **248**, 112 (1910).
23. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1292.
24. K. Fries, E. Brandes, Lieb. Ann., **542**, 48 (1939).
25. T. Fujisaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sec., **77**, 727, 731 (1956).
26. L. Forman, W. Sears, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4977 (1954).
27. K. Sarkanen, C. Dence, J. Org. Chem., **25**, 715 (1960).
28. I. Ruderman, Ind. Eng., Chem., Anal. Ed., **18**, 753 (1946).
29. R. Henry, J. Org. Chem., **23**, 648 (1958).
30. L. Andersen, Soc. Sci. Fennica Commentationes Phys. Math., **19**, 51 (1956).
31. L. Andersen, Finska Kemistsamfundets Medd., **65**, 17 (1956).
32. E. Müller, A. Rieker, K. Ley, R. Mayer, K. Scheffler, Ber., **92**, 2278 (1959).
33. E. Müller, K. Ley, W. Kiedaisch, Ber., **87**, 1605 (1954).
34. R. Bowman, D. Stevens, W. Baldwin, J. Am. Chem. Soc., **79**, 87 (1957).
35. N. Coggeshall, E. Saier, Там же, **73**, 5414 (1951).
36. L. Cohen, J. Org. Chem., **22**, 1333 (1957).
37. G. Johe, J. Dunbar, R. Pedrotti, F. Scheidt, F. Lee, E. Smith, Там же, **21**, 1289 (1956).
38. G. Stillson, D. Sawyer, C. Hunt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 303 (1945).
39. R. Benedikt, Lieb. Ann., **199**, 127 (1879).
40. R. Benedikt, Ber., **12**, 1005 (1879).
41. W. Körner, Lieb. Ann., **137**, 197 (1866).
42. M. Kohn, J. Chem. Educ., **20**, 117 (1943).
43. R. Benedikt, Monatsh., **1**, 360 (1880).
44. Th. Zincke, Ber., **27**, 537 (1894).
45. R. Benedikt, Monatsh., **4**, 233 (1883).
46. A. Hantzsch, K. Schniter, Ber., **20**, 2040 (1887).
47. Th. Zincke, Ber., **20**, 2058 (1887).
48. J. Thiele, H. Eichwede, Ber., **33**, 673 (1900).
49. G. Kastle, J. Am. Chem. Soc., **27**, 31 (1902).
50. G. Kastle, A. Loevenhart, цит. по ЖФХ, **24**, 938 (1950).
51. W. Lauer, J. Am. Chem. Soc., **48**, 442 (1926).
52. И. Сукневич, С. Будницкий, ЖОХ, **4**, 181 (1934).
53. Е. А. Шилов, Бюл. В. Х. О. Менделеева, **1940**, № 8, 32.

54. C. Elston, A. Peters, F. Rowe, J. Chem. Soc., **1948**, 367.
55. R. King, G. McCombie, J. Chem. Soc., **103**, 225 (1913).
56. А. А. Ясников, Е. А. Шилов, ДАН, **78**, 925 (1951).
57. E. Schulek, K. Burger, Acta Chim. Acad. scient. hung., **17**, 211 (1958).
58. Е. А. Шилов, А. А. Ясников, Там же, **21**, 63 (1959).
59. E. Schulek, K. Burger, E. Körös, Там же, **21**, 67 (1959).
60. J. Price, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5436 (1955).
61. D. Ginsburg, Там же, **73**, 2723 (1951).
62. L. Denivelle, R. Fort, C. r., **235**, 1514 (1952).
63. L. Denivelle, C. r., **238**, 124 (1954).
64. L. Denivelle, R. Fort, C. r., **238**, 1132 (1954).
65. R. Fort, Ann. chim., **4**, 203 (1959).
66. S. Kumamoto, T. Kato, J. Chem. Soc. Japan, Indust. Chem. Sec., **60**, 1325 (1957).
67. П. И. Шорыгин, М. И. Гостев, ЖФХ, **24**, 938 (1950).
68. H. Goldhahn, Österr. Chem. Ztg., **44**, 244 (1941).
69. Th. Zincke, J. Prakt. Chem., **56**, 164 (1897).
70. K. Fries, G. Oehmke, Lieb. Ann., **462**, 1 (1928).
71. K. Auwers, W. Hampe, Ber., **32**, 3005 (1899).
72. Th. Zincke, E. Tripp, Lieb. Ann., **320**, 221 (1901).
73. Th. Zincke, K. Wiederhold, Там же, **320**, 179 (1901).
74. Th. Zincke, A. Hedenström, Там же, **350**, 269 (1906).
75. Th. Zincke, K. Bottcher, Там же, **343**, 100 (1905).
76. K. Auwers, Ber., **34**, 4256 (1901).
77. K. Auwers, Lieb. Ann., **344**, 93 (1905).
78. K. Auwers, E. Ziegler, Ber., **29**, 2348 (1896).
79. K. Auwers, Ber., **29**, 1095 (1896).
80. K. Auwers, Ber., **28**, 2888 (1895).
81. Th. Zincke, Ber., **28**, 3121 (1895).
82. K. Auwers, H. Ercklentz, Lieb. Ann., **302**, 107 (1898).
83. K. Auwers, H. Rovaart, Там же, **302**, 99 (1898).
84. K. Auwers, H. Allendorff, Там же, **302**, 76 (1898).
85. K. Auwers, Там же, **301**, 203 (1898).
86. K. Auwers, N. Sheldon, Там же, **301**, 267 (1898).
87. K. Auwers, G. Büttner, Там же, **302**, 131 (1898).
88. K. Auwers, Ber., **32**, 2978 (1899).
89. K. Auwers, Ber., **32**, 17 (1899).
90. G. Coppinger, T. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **75**, 734 (1953).
91. C. Cook, R. Woodworth, Там же, **75**, 6242 (1953).
92. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 342.
93. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1962**, 1108.
94. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Там же, **1962**, 2015.
95. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Там же, **1962**, 2150.
96. J. Wern, P. Lenthén, J. Chem. Soc., **1961**, 2557.
97. E. Müller, K. Ley, Ber., **87**, 922 (1954).
98. E. Müller, A. Schik, K. Scheffler, Ber., **92**, 474 (1959).
99. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. А. Никифоров, К. М. Дюмаев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1839.
100. Г. А. Никифоров, К. М. Дюмаев, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1837.
101. J. Bourdon, M. Calvin, J. Org. Chem., **22**, 101 (1957).
102. C. Cook, N. Gilmour, Там же, **25**, 1429 (1960).
103. Th. Zincke, J. Prakt. Chem., **58**, 441 (1898).
104. Th. Zincke, R. Krügener, Lieb. Ann., **330**, 61 (1903).
105. M. Kharasch, B. Joshi, J. Org. Chem., **22**, 1435 (1957).
106. C. Cook, N. Nash, H. Flanagan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1783 (1955).
107. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2026.
108. Th. Zincke, K. Wiederhold, Lieb. Ann., **320**, 199 (1901).
109. Th. Zincke, O. Hahn, Там же, **329**, 1 (1903).
110. C. Bohn, T. Campbell, J. Org. Chem., **22**, 458 (1957).
111. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1290.
112. E. Müller, K. Ley, W. Kiedasisch, Ber., **88**, 1819 (1955).
113. E. Müller, K. Ley, G. Schlechte, Ber., **90**, 2660 (1957).
114. T. Fujisaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., **77**, 869 (1956).
115. K. Auwers, F. Rapp, Lieb. Ann., **302**, 153 (1898).
116. Th. Zincke, W. Schneider, W. Emmerich, Там же, **328**, 268 (1904).
117. Th. Zincke, M. Buff, Там же, **341**, 318 (1905).
118. Th. Zincke, W. Klosterman, Ber., **40**, 679 (1907).

119. K. Fries, H. Hübner, Ber., **39**, 435 (1906).
120. Th. Zincke, C. Hohorst, Lieb. Ann., **353**, 357 (1907).
121. K. Fries, K. Kann, Там же, **353**, 335 (1907).
122. K. Hultzsch, J. Prakt. Chem., **159**, 155 (1941).
123. R. Pummerer, E. Cherbulier, Ber., **52**, 1392 (1919).
124. K. Hultzsch, Ber., **74**, 898 (1941).
125. K. Auwers, Ber., **36**, 1878 (1903).
126. L. Filar, S. Winstein, Tetrahedron Letters, **1960**, № 25, 9.
127. Th. Zincke, M. Grütters, Lieb. Ann., **343**, 75 (1905).
128. Th. Zincke, O. Siebert, H. Reinbach, Там же, **322**, 174 (1902).
129. C. Cook, B. Norcross, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3797 (1956).
130. C. Cook, B. Norcross, Там же, **81**, 1176 (1959).
131. K. Auwers, Th. Markovits, Ber., **41**, 2332 (1908).
132. K. Auwers, Ber., **35**, 443 (1902).
133. E. Müller, K. Ley, W. Schmidhuber, Ber., **89**, 1738 (1956).
134. E. Müller, K. Ley, Ber., **88**, 601 (1955).
135. W. Wheatley, C. Holdrege, J. Org. Chem., **23**, 568 (1958).
136. G. Bachman, C. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2987 (1958).
137. H. Hart, F. Cassis, Там же, **73**, 3179 (1951).
138. T. Barnes, W. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1961**, 953.
139. K. Fries, H. Engel, Lieb. Ann., **439**, 232 (1924).
140. Th. Zincke, J. Prakt. Chem., **61**, 561 (1900).
141. Th. Zincke, Ber., **34**, 253 (1901).
142. M. Kharasch, B. Joshi, J. Org. Chem., **22**, 1439 (1957).
143. K. Ley, E. Müller, Ber., **89**, 1402 (1956).
144. H. Albert, W. Sears, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4979 (1954).
145. K. Auwers, Ber., **30**, 755 (1897).
146. E. Snell, J. Kenner, J. Chem. Soc., **1931**, 1842.
147. Th. Zincke, H. Reinbach, Lieb. Ann., **341**, 355 (1905).
148. K. Auwers, Ber., **32**, 3457 (1899).
149. K. Auwers, J. Broicher, Ber., **32**, 3475 (1899).
150. D. Curtin, R. Crawford, M. Wilhelm, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1391 (1958).
151. N. Kornblum, R. Smiley, R. Blackwood, B. Iffland, Там же, **77**, 6269 (1955).
152. D. Curtin, R. Crawford, Chem. and Ind., **1956**, 313.
153. D. Curtin, R. Crawford, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3156 (1957).
154. М. Ньюмен, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 301.
155. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, М 1956, стр. 404.
156. H. Conroy, R. Firestone, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2530 (1953).
157. D. Curtin, H. Johnson, Там же, **78**, 2611 (1956).
158. H. Conroy, R. Firestone, Там же, **78**, 2290 (1956).
159. P. Fahrni, H. Schmid, Helv. Chim. acta, **42**, 1102 (1959).
160. K. Auwers, F. Winternitz, Ber., **35**, 465 (1902).
161. E. Bamberger, Ber., **36**, 2028 (1903).
162. K. Auwers, G. Keil, Ber., **36**, 1861 (1903).
163. K. Auwers, Ber., **32**, 3598 (1899).
164. K. Auwers, G. Keil, Ber., **35**, 4207 (1902).
165. H. Wynberg, W. Johnson, J. Org. Chem., **24**, 1424 (1959).
166. Th. Zincke, R. Suhl, Ber., **39**, 4148 (1906).
167. M. Newman, A. Pinkus, J. Org. Chem., **19**, 978 (1954).
168. K. Auwers, W. Jülicher, Ber., **55B**, 2167 (1922).
169. K. Auwers, K. Ziegler, Lieb. Ann., **425**, 217, 280, 295 (1921).
170. K. Auwers, Lieb. Ann., **352**, 219 (1907).
171. R. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1208 (1940).
172. S. Winstein, R. Baird, Там же, **79**, 756 (1957).
173. R. Baird, S. Winstein, Там же, **79**, 4238 (1957).
174. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Ляскова, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961, стр. 130.
175. J. Hogg, D. Lohman, K. Russell, Canad. J. Chem., **39**, 1588 (1961).
176. A. Bickel, E. Kooijman, J. Chem. Soc., **1956**, 2215.
177. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 506.
178. E. Müller и другие, Lieb. Ann., **645**, 1 (1961).
179. W. Hatchard, R. Lipscomb, F. Stacey, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3636 (1958).
180. G. Cavill, E. Cole, P. Gilmann, D. Methigh, J. Chem. Soc., **1954**, 2785.
181. R. Moore, W. Waters, Там же, **1954**, 243.
182. S. Cosgrove, W. Waters, Там же, **1951**, 388.
183. A. Bickel, E. Kooijman, Там же, **1953**, 3211.

184. C. Cook, *J. Org. Chem.*, **18**, 261 (1953).
185. W. Hatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3640 (1958).
186. K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer, *Ber.*, **90**, 2058 (1957).
187. S. Goldschmidt, *Ber.*, **55**, 3194 (1922); *Lieb. Ann.*, **438**, 202 (1924); **445**, 123 (1925).
188. E. Müller, K. Shurr, K. Scheffler, *Lieb. Ann.*, **627**, 132 (1959).
189. C. Cook, R. Woodworth, P. Fianu, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4159 (1956).
190. H. Blanchard, *J. Org. Chem.*, **25**, 264 (1960).
191. H. Gersmann, A. Bickel, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2711.
192. J. Conradi, G. Laren, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4745 (1960).
193. G. Coppinger, *Там же*, **79**, 2758 (1957).
194. T. Campbell, G. Coppinger, *Там же*, **74**, 1469 (1952).
195. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, *Усп. химии*, **27**, 365 (1958).
196. F. Wessely, G. Lauterbach-keil, F. Sinwell, *Monatsh.*, **81**, 811 (1950).
197. F. Wessely, F. Sinwell, *Там же*, **81**, 1055 (1950).
198. F. Wessely, J. Kotlan, F. Sinwell, *Там же*, **83**, 902 (1952).
199. F. Wessely, J. Kotlan, *Там же*, **84**, 291 (1953).
200. F. Wessely, E. Schinzel, *Там же*, **84**, 426 (1953).
201. F. Wessely, E. Schinzel, *Там же*, **84**, 969 (1953).
202. F. Wessely, J. Kotlan, W. Metlesies, *Там же*, **85**, 69 (1954).
203. W. Metlesies, E. Schinzel, H. Vilesek, F. Wessely, *Там же*, **88**, 1069 (1957).
204. F. Wessely, *J. Roy. Inst. Chem.*, **83**, 424 (1959).
205. Г. Н. Богданов, В. В. Ершов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 2145.
206. C. Cook, C. Depatie, *J. Org. Chem.*, **24**, 1144 (1959).
207. S. Hüinig, W. Daum, *Lieb. Ann.*, **595**, 131 (1955).

Институт химической физики
АН СССР