

УДК 547.565 : 541.623

ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОЛОВ

B. B. Ершов и Г. А. Никифоров

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1953
2. Таутомерия фенолов	1953
3. Таутомерия нитрозофенолов	1965
4. Таутомерия азофенолов	1970
5. Равновесные фенол-хиноидные превращения <i>p</i> -замещенных фенолов	1973

1. Введение

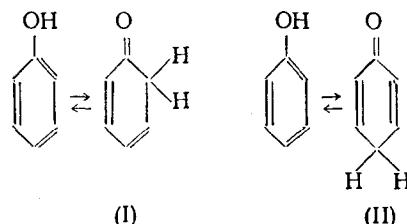
Проблемы таутомерии органических соединений в настоящее время интересуют многих исследователей¹. Даже в случае наиболее известного типа таутомерии (кето-енольная таутомерия) имеются малоизученные закономерности и явления, к которым прежде всего следует отнести таутомерию фенольных соединений. Такие превращения уже давно вызывают интерес у многих химиков, однако только развитие современных физических методов исследования органических соединений позволило приступить к систематическому изучению этого интересного явления.

Среди кето-енольных таутомерных превращений различных органических веществ таутомерия оксиароматических соединений занимает особое место, так как в этом случае подобное явление сопровождается нарушением ароматической системы связей. В настоящей работе обобщены результаты, затрагивающие как явление собственно таутомерии в ряду фенолов, так и некоторые реакции замещенных фенолов (например, образование солей), в результате которых устанавливается равновесие между ароматической (фенольной) и хиноидной или хинолидной* (циклогексадиеновой) системами связей. В связи с этим в обзоре не рассмотрены реакции фенолов, при которых вещества с хинолидной структурой либо получаются лишь в качестве промежуточных соединений, либо необратимо образуются при действии электрофильных и радикальных реагентов на замещенные фенолы. Реакции последнего типа (фенолдienоновая перегруппировка связей) были рассмотрены подробно ранее². Останавливаясь на закономерностях только равновесных превращений в ряду фенолов, естественно, мы не рассматриваем и процессы, связанные с явлением мезомерии фенольных соединений, что представляет самостоятельный интерес.

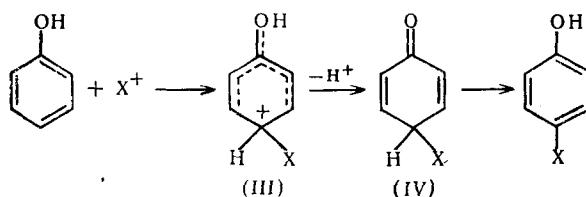
* Термин «хинолидная» в отличие от «хиноидной» системы связей применен нами к циклогексадиенонаам, у которых атом углерода в орто- или пара-положениях по отношению к карбонилу связан ординарными (а не двойной) связями с двумя заместителями.

2. Таутомерия фенолов

Возможность таутомерного превращения фенолов в соединения с орто- или пара-хинолидной системой связей (циклогексадиеноны):



обычно рассматривается^{3, 4} как специфический случай кето-енольной таутомерии. В пользу подобного утверждения свидетельствуют некоторые общие закономерности обоих явлений. Молекула фенола, имеющая гидроксильную группу при связи ароматического типа (по электронному содержанию весьма близкую к двойной), должна превращаться в алициклическое карбонильное соединение. Однако в действительности в случае простейших фенолов этого не происходит, так как равновесие полностью сдвинуто в сторону фенольной (енольной) формы. Именно в этом и заключается главная особенность рассматриваемой нами таутомерии фенол \rightleftharpoons циклогексадиенона. Кроме того, если предположить, что энергетически более выгодно превращение фенола в циклогексадиенона с пара-хинолидной структурой (II), то, в отличие от кето-енольной таутомерии, фенол-диеноновая таутомерия в этом случае уже не будет иметь характера триадного таутомерного превращения. Следовательно, механизм ее должен несколько отличаться от механизма обычной кето-енольной таутомерии. К сожалению, вопрос о механизме фенол-диеноновой таутомерии остается открытым. По-видимому, он должен быть близок к механизму электрофильного замещения, который в ряду фенолов имеет свои особенности⁵, связанные с промежуточным образованием диеноновых систем типа I или II. Согласно принятому в настоящее время механизму реакций электрофильного замещения в ряду фенолов (см., например,⁶), первой стадией замещения является образование бензониевого иона (III), способного легко стабилизироваться за счет отщепления протона от гидроксильной группы с образованием промежуточного нейтрального хинолидного соединения (IV), которое быстро изомеризуется в замещенный фенол. Таким образом, для большинства одноатомных фенолов образование циклогексадиеноновых структур возможно лишь в момент реакции под воздействием электрофильного реагента *:

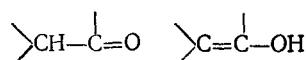


Очевидно, если допустить, что $X = H$, то мы будем иметь дело с типичным кето-енольным превращением самого фенола. Аналогичные рас-

* Подробнее об этом см.².

суждения можно привести и для орто-хинолидного таутомера. Однако в указанных превращениях остается не исследованным интимный механизм превращения диенона (IV) в фенол, который имеет непосредственное отношение к таутомерии фенолов. Вопрос о механизме фенол-диеноновой таутомерии имеет существенное практическое значение, так как в литературе описаны⁷⁻⁹ случаи (без ссылки на механизм) необратимого превращения некоторых пара-хинолидных соединений типа (IV) в соответствующие фенолы*. Более того, даже в тех случаях, когда возможно существование фенол-диеноновой таутомерии (например, аントрол-антрон), вопрос о механизме этих превращений в литературе практически не рассматривался.

Таким образом, все особенности фенол-диеноновой таутомерии связаны с чрезвычайной устойчивостью фенольной (енольной) формы. Подобная устойчивость весьма закономерна, несмотря на то, что при сравнении двух систем связей:



образование карбонильной группы энергетически значительно выгоднее (на 18,6 ккал/моль)¹¹, чем енольной группировки. Однако уже в ацето-уксусном эфире появляется возможность частичной енолизации, главным образом за счет выигрыша в энергии сопряжения с другой карбонильной группой. В рассматриваемой же нами системе фенол — циклогексадиенон выигрыш в энергии сопряжения (энергия ароматического сопряжения, которая для бензола составляет ~36 ккал/моль^{12, 13}) значительно превышает энергию, затраченную на енолизацию карбонильной группы, и, следовательно, наиболее выгодной становится ароматическая система связей. Таким образом, простейшие фенолы существуют только в единственной форме и возможность таутомерии для них отсутствует. Этот вывод подтверждается всеми химическими и физическими свойствами простейших фенолов. В связи с этим становится очевидным, что появление фенол-диеноновой таутомерии возможно только при наличии каких-то дополнительных факторов, которые тем или иным способом приводят к снижению разности между энергиями енолизации и ароматического сопряжения. К подобным факторам прежде всего относятся:

1. Увеличение числа гидроксильных групп в ароматическом ядре. В этом случае возможность таутомерии появляется в связи с тем, что энергия ароматического сопряжения должна компенсировать энергию енолизации уже не одной, а нескольких карбонильных групп.

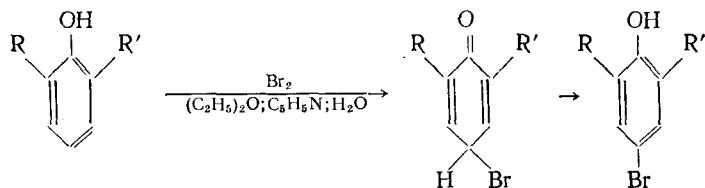
2. Образование фенолятных ионов. При равновесном превращении с участием фенолятного аниона нет необходимости затрачивать энергию на отрыв протона, что, естественно, делает равновесную систему более лабильной. Кроме того, если учесть, что в распределении отрицательного заряда в фенолятном ионе всегда принимает участие и ароматическое кольцо, то, очевидно, этот факт должен в значительной степени благоприятствовать образованию карбонильной формы.

3. Уменьшение энергии ароматического сопряжения в фенольном кольце за счет конденсации его с другими ароматическими системами.

* Недавно Де-ла-Мар в частном сообщении¹⁰ высказал предположение, что в условиях кислого или основного катализа при превращении диенона (IV) в замещенный фенол первоначально происходит присоединение протона из растворителя к карбонильному кислороду диенона с последующим отщеплением протона из *гем*-положения. Однако в случае самопроизвольного превращения, механизм может быть иным.

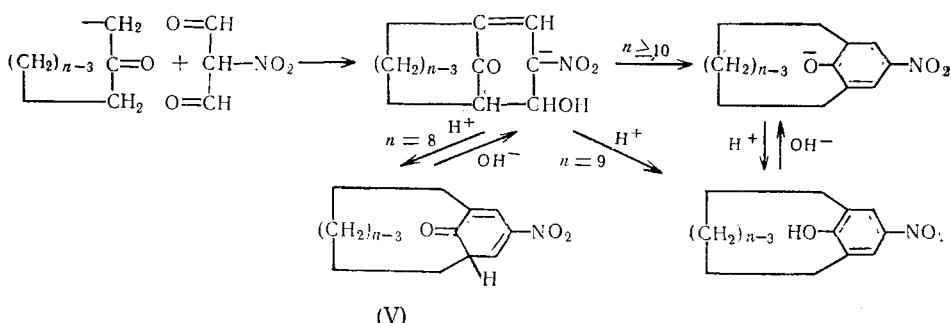
4. Введение в орто- или пара-положения фенола групп, обладающих значительным отрицательным эффектом сопряжения. В этом случае снижение энергии ароматического сопряжения происходит за счет сопряжения кольца с указанной группой, которое может приводить к перераспределению электронной плотности в молекуле с образованием хиноидной (а не хинолидной) системы связей. В связи с этим появляется возможность несколько отличного таутомерного превращения молекулы фенола уже с участием электроотрицательной группы в передаче протона от фенольного гидроксила (например, таутомерия нитрозофенолов).

Наиболее легко таутомерия фенольных соединений возникает при совместном действии на фенольное ароматическое кольцо сразу нескольких из указанных выше факторов. Естественно, при этом большое значение имеют как условия таутомерии (влияние температуры, среды), так и явления стерического характера. При таутомерии фенолов пространственный фактор (как и в случае классической кето-енольной таутомерии¹⁴) способствует повышению устойчивости кетонной формы и замедляет ее перегруппировку в фенол. Подобное влияние пространственного фактора в какой-то мере проявляется уже в случае одноядерных моноатомных фенолов. Так, например, при бромировании 2,6-диалкилфенолов в присутствии веществ, обладающих протонно-акцепторными свойствами, в индивидуальном состоянии были выделены бром-*p*-хинолидные соединения, которые самопроизвольно изомеризовались в соответствующие *p*-бромфенолы^{7,8}:



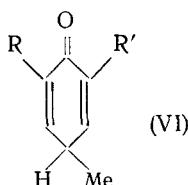
Продолжительность существования подобных хинолидных соединений существенно зависит от степени пространственной затрудненности карбонильной группы, и при 20° составляет: в случае R=R'=C(CH₃)₃ — 10 суток; R=R'=CH(CH₃)₂ — 4 часа; а при R=R'=CH₃ бромхинолидное соединение существует только в разбавленных растворах и при попытке выделения мгновенно изомеризуется в бромфенол. Случай стабилизации циклогексадиеноновой структуры за счет экранировки карбонильной группы трет.-бутильными группами описан также Карапешем⁹, который при рекомбинации 2,6-ди-трет.-бутилфеноксильного радикала получил бис-*p*-хинолидное соединение, легко изомеризующееся в 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетра-трет.-бутилдифенил.

Прелог^{15, 16} описал другой тип стерического влияния на устойчивость циклогексадиенона, имеющего в качестве одного из гем-заместителей атом водорода. При конденсации циклонанона с нитромалоновым альдегидом с последующим подкислением реакционной смеси он получил бициклический диенон (V), являющийся изомерной кетонной формой соответствующего нитрофенола. Диенон (V) весьма устойчив и не изомеризуется в фенол в силу жесткости структуры, которая не допускает образование двойной (а в данном случае ароматической) связи в голове бициклического мостика в соответствии с правилом Бредта¹⁷. При увеличении же циклического кетона на одно метиленовое звено продукт конденсации уже превращается в нитрофенол при аналогичной обработке, а при дальнейшем увеличении размеров цикла в реакционной массе сразу получается анион соответствующего фенола:



Говоря о влиянии пространственного фактора на стабилизацию карбонильной формы, необходимо отметить, что длительное время в литературе оставалось не опровергнутым мнение, высказанное в 1911 г. Мейером¹⁸, о возможности существования таутомерии у 3,4-ди-*трет*-бутилфенола в силу значительных стерических препятствий в *o*-ди-*трет*-бутилбензольной системе¹⁹. Однако в 1964 г. осуществлен синтез этого фенола и показано, что он существует только в обычной фенольной форме²⁰.

Влияние стерического эффекта проявляется и при образовании солей пространственно затрудненных фенолов*, которым на основании химических свойств некоторые авторы приписывают^{21, 22} в твердом состоянии хинолидную структуру (VI). В растворах этим металлическим производным приписывается^{23, 24} структура выравненного (амбидентного) иона. Обработка этих растворов галоидными алкилами приводит к присоединению алкильного остатка в пара-положение фенола. Количество С-изомера зависит от стерических препятствий, создаваемых орто-алкильными группами, и величины входящей алкильной группы:

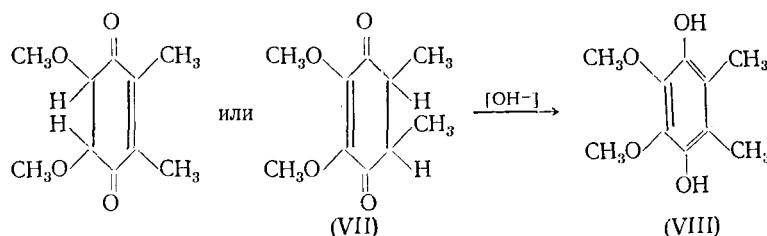


где $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$. Аналогично реагируют с этими солями хлористый бензоил²⁵, акрилонитрил^{22, 25}, окись этилена²¹ и ряд других соединений²¹.

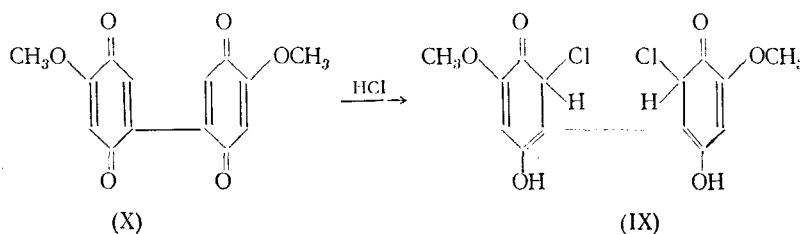
Как уже отмечалось, накопление гидроксильных групп в ароматическом ядре, в силу уменьшения разницы в энергиях стабилизации кетонных и енольных форм²⁶, должно благоприятно влиять на возможность появления таутомерии, а, следовательно, и отражаться на свойствах и реакционной способности полиатомных фенолов. В этом случае появляется возможность индивидуального существования кето-формы уже при меньшем влиянии стерического эффекта. Так, например, антибиотик глиорозен (VII) представляет собой по химическим и спектральным данным изомерную кетонную форму соответствующего замещен-

* В случае 2,6-ди-*трет*-алкилфенолов экранирование фенольного гидроксила настолько значительно, что эти фенолы не растворяются в спиртовых растворах щелочей и при обычных условиях солей не образуют. Образование солей этих фенолов возможно только при действии на них щелочных металлов в среде бензола или жидкого аммиака.

ного гидрохинона (VIII), в который он может легко превращаться в присутствии основных веществ²⁷:



Образование подобной дикетоформы было отмечено также и при присоединении бромистого водорода к 2,6-диметоксихинону²⁸. Аналогичный кетон (IX) получен^{29, 30} и в дифенильном ряду в результате присоединения хлористого водорода к дихинону (X). Однако енолизовать этот кетон не удалось, так как при перекристаллизации он распадается на исходные компоненты:



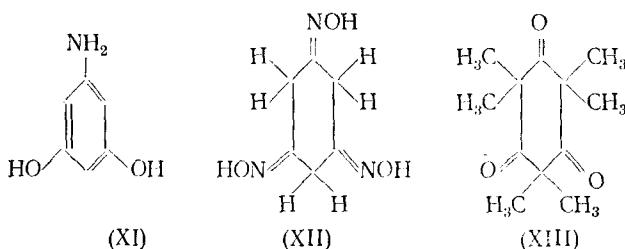
В данном случае проявляется общее свойство кетонных форм замещенных гидрохинонов, стабилизация которых в хиноидные соединения с отщеплением молекулы неорганического вещества происходит легче, чем превращение в изомерные гидрохиноны. Эта особенность наиболее изучена на примере соединений нафталинового ряда (см. стр. 1964).

Касаясь химических свойств и реакционной способности полиатомных фенолов, следует отметить, что здесь имеется большой материал, свидетельствующий о возможности многих из них реагировать в тautомерной кетонной форме. Так, резорцин, подобно α, β -дикарбонильным соединениям, легко гидрируется амальгамой натрия до циклогександиона-1,3³¹.

Характерно поведение различных по числу гидроксильных групп фенолов и в реакции с аммиаком. Если замена фенольного гидроксила на амино-группу в одноатомном феноле происходит с трудом и в очень жестких условиях ($350\text{--}450^\circ$, $50\text{--}60$ атм), то с резорцином эта реакция достаточно хорошо протекает уже при температуре $\sim 200^\circ$ ³², а флорглюцин почти количественно превращается в 5-аминерезорцин (XI) при комнатной температуре в спиртовом растворе аммиака^{33, 34}. Эти реакции, очевидно, протекают по тому же механизму, который имеет место при действии аммиака на карбонильные соединения, способные к прототропным превращениям³⁵.

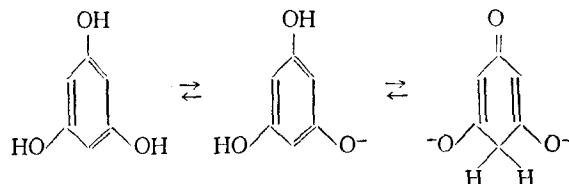
Наконец, весьма специфична реакция флорглюцина с гидроксилами-ном. Еще в 1886 г. Байер³⁶, изучая эту реакцию, выделил соединение, которому приписал строение циклического триоксима (XII). Значительно позднее (1956 г.) структура этого вещества была подтверждена спектральными методами³⁷. В ИК спектрах его имеются полосы, соответствующие поглощению — C=N группы (1653 см^{-1}), а в УФ спектре отсутствует максимум ароматического поглощения.

Необычно ведут себя флороглюцин и резорцин³⁸⁻⁴⁵ при алкилировании их галоидными алкилами в водно-щелочной среде. Так, метилирование иодистым метилом в присутствии едкого калия дает смесь O- и C-метилпроизводных, а при избытке иодистого метила из флороглюцина можно получить и гексаметильное производное (XIII) ^{40-44, 46-48}. Более тщательное исследование ⁴⁹ этой реакции на примере 2,4,6-триоксиацетофенона показало, что состав смеси конечных продуктов существенно зависит от концентрации щелочи в растворе. Эта реакция очень напоминает алкилирование металлических производных ацетоуксусного эфира. Хлорирование ^{50, 51} и бромирование ^{52, 53} флороглюцина при избытке галоидирующего агента также дает аналогичные гексагалоидопроизводные:



С другой стороны для флороглюцина существуют реакции, в которых он ведет себя как типичный фенол: с хлористым ацетилом дает триацетат, а диазометаном метилируется с образованием триметилового эфира ^{54, 55}.

Таким образом, из химических свойств полиатомных фенолов, в частности флороглюцина, следует, что они могут реагировать как в кетонной, так и в енольной форме. Однако непосредственно у флороглюцина таутомерия не обнаружено. Спектры комбинационного рассеяния ⁵⁶, УФ и ИК спектры ³⁷ указывают, что флороглюцин представляет собой как в растворах, так и в твердом состоянии исключительно триоксибензол. Естественно, в этом случае можно было бы допустить, что флороглюцин содержит в равновесии ничтожные количества кетонной формы, которые при помощи применяемых методов не обнаруживаются. Однако более вероятно, что двойственная реакционная способность флороглюцина связана с таутомерным превращением его аниона, так как все реакции, подтверждающие кетонную форму флороглюцина, как правило, протекают в присутствии основных веществ. В настоящее время существование аниона флороглюцина в таутомерной кетонной форме можно считать доказанным, и, следовательно, вопрос о таутомерии флороглюцина сводится к таутомерии его аниона, причем наиболее стабильным в кетонной форме должен быть дianон флороглюцина:



В пользу подобного явления, по мнению ряда авторов ⁵⁷⁻⁶¹, свидетельствует появление в УФ спектре щелочного раствора флороглюцина максимума в области 250 m μ , характерного для пара-хинолидных соединений.

нений. За образование указанной структуры говорит также и резкий скачок второй константы диссоциации фтороглюцина по сравнению с другими полиатомными фенолами (см. табл. 1).

Наконец, наиболее убедительно существование дианиона фтороглюцина в кетонной форме было убедительно доказано при помощи метода протонного магнитного резонанса⁶³. ПМР спектр водного раствора фтороглюцина обладает одним максимумом ароматических протонов ($\tau=3,95$), который слегка смещается при добавлении одного моля щелочи ($\tau=3,98$). Однако добавление второго моля вызывает резкие изменения

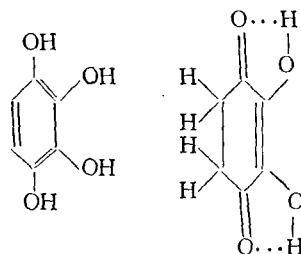
ТАБЛИЦА 1⁶²

Константы диссоциации полиоксиленолов

Фенол	$k_1 \times 10^9$	$k_2 \times 10^{12}$
Фтороглюцин	3,56	1320,00
Пирогаллол	9,67	2,30
Резорцин	0,71	4,78
Катехин	0,75	0,84
Гидрохинон	0,12	0,91

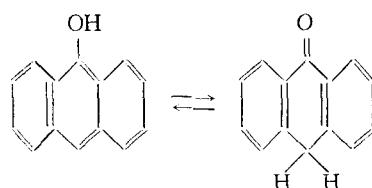
в спектре: исчезает максимум ароматических протонов; появляются два новых пика, один из которых (при $\tau=4,97$) соответствует протонам при олефиновой связи, а другой ($\tau=7,00$) — протонам метиленовой группы. Химический сдвиг наблюдаемых пиков нечувствителен ни к изменению концентрации, ни к температуре. Эти наблюдения указывают на существование дианиона в виде алициклического изомера, причем по данным ИК спектров⁶³ эта структура сохраняется и у динатриевой соли фтороглюцина в твердом состоянии. Из приведенных фактов следует, что в равновесном состоянии находятся неионизированная, моно- и дионаные формы фтороглюцина, тогда как чистой таутомерии между двумя формами дианиона не существует. Образование дианиона фтороглюцина, по-видимому, сопровождается одновременной перестройкой ароматической системы связей в диеноновую, что весьма характерно для процесса ионизации некоторых замещенных фенолов (см. стр. 1975).

Введение еще одной гидроксильной группы в ароматическое кольцо приводит к тому, что у 1,2,3,4-тетраоксибензола появляется возможность существования в двух индивидуальных изомерных формах^{64, 65}. Оба изомера в соответствующих условиях могут быть переведены друг в друга, однако обратимого равновесия между ними нет. В этом случае на устойчивость кетонной формы, помимо рассмотренных выше энергетических закономерностей, дополнительно влияют внутримолекулярные водородные связи, образующиеся благодаря удачному взаимному расположению гидроксильных и кетонных групп (см. стр. 1963).

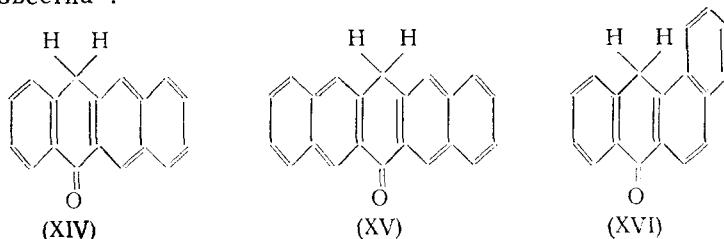


Обобщая приведенные выше литературные данные, можно сделать вывод, что в ряду одноядерных фенолов (моно-, ди- и полиатомных) собственно таутомерии, как подвижного равновесия, не существует. Однако это положение не сохраняется при переходе к гидроксильным производным поликонденсированных ароматических систем. Уже в нафтолах симметричность π -электронного облака нарушена, что, естественно, приводит к уменьшению ароматичности фенольного кольца. Приближенный кван-

тово-механический расчет показывает, что 1—2 связи нафталина больше похожи на двойные, чем связи в бензоле, а также что 1,2,3,4-система нафталина в известной степени подобна системе бутадиена-1,3 и в большей степени — 1,4-дифенилбутадиена-1,3⁶⁶. Следовательно, затраченная энергия енолизации в ряду нафтолов компенсируется в меньшей мере энергией ароматического сопряжения, чем в случае одноядерных оксиароматических соединений. В связи с этим в ряду нафталина уже моноатомные гидроксильные производные проявляют в химических превращениях свойства таутомерной кетонной формы. Так, β -нафтол легко восстанавливается до β -тетралона^{67, 68}, бромируется с образованием производных кетонной формы с гем-заместителями в α -положении⁶⁹ и т. д. Однако непосредственно у нафтолов, как и у флороглюцина, таутомерии еще не существует. У моноатомных фенолов возможность таутомерии появляется лишь в том случае, когда кольцо фенола сконденсировано с двумя ароматическими ядрами. Так, если в незамещенном антрацене энергия ароматического сопряжения несколько больше суммы сопряжения двух изолированных ароматических колец⁷⁰, то при введении гидроксила в мезо-положение антрацена эта избыточная энергия сопряжения не может полностью компенсировать энергию енолизации. В связи с этим 9-оксиантрацен (антрол) способен обратимо превращаться в соответствующий кетон (антрон), в котором два изолированных ароматических кольца сопряжены с карбонильной группой, что еще больше усиливает устойчивость кетонной формы:



Таким образом, появление таутомерии у фенольного соединения свидетельствует об уменьшении ароматичности кольца, связанного с гидроксильной группой. Эта закономерность четко проявляется при постепенном переходе от фенола к другим моногидроксильным производным поликонденсированных ароматических соединений. Чем с более полиядерной ароматической системой мы имеем дело, тем больше вероятность перехода енольной формы в кетонную, и тем более устойчива кето-форма. Так, у оксинафтацена (XIV) кетонная форма уже обладает лишь слабой склонностью к енолизации, а у пентаценов (XV) фенольная форма вообще неизвестна⁴:

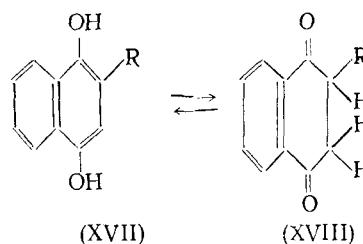


Попытка изомеризовать XV обычным методом (нагреванием в концентрированной натриевой щелочи) была безуспешна. Однако изомер оксинафтацена — бензантрол (XVI) существует в виде обеих форм, которые легко можно разделить⁷¹.

Из указанных возможных таутомерных превращений наиболее исследована таутомерия антрола. В настоящее время это, пожалуй, простей-

шее монооксиароматическое соединение, у которого существует равновесие двух изомерных форм. Еще Майер¹⁸ в 1911 г. нашел, что в отсутствие катализаторов существует возможность равновесия антрол-антрон. Более тщательное исследование⁷² показало, что в спиртах 9-антрон енолизован лишь на 11,5 %. Медленное охлаждение вызывает кристаллизацию неенолизированного продукта, однако при быстром охлаждении в смеси присутствуют кристаллы 9-антрола. Обе формы различаются по химическим свойствам. Кето-форма относительно мало активна в отсутствие катализаторов, вызывающих енолизацию. Нагревание в 10%-ной натриевой щелочи в течение 10 мин. в токе азота и последующее подкисление вызывает полную енолизацию антрана. Однако при растворении полученного 9-антрола в эфире, спирте и диоксане идет обратная изомеризация⁷³. Алкилирование 9-антрона хлористым бензилом в присутствии щелочи дает 10,10-дibenзил-9-антрон. Омыление 10-бензил-9-антролбензилового эфира при обработке соляной кислотой вызывает быструю изомеризацию образующегося 10-бензил-9-антрола в соответствующий антран⁷⁴. Кинетические исследования изомеризации антрола в антран показали, что эта реакция имеет первый порядок, энергия активации и скорость изомеризации существенно зависят от растворителя⁷⁵.

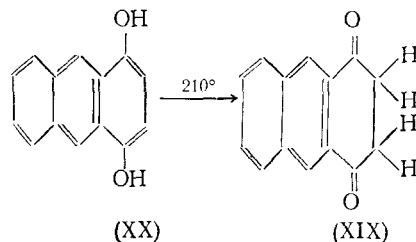
При переходе к полигидроксильным производным конденсированных углеводородов все указанные выше закономерности проявляются более резко, и возможность таутомерных превращений появляется уже у диоксинафталинов, содержащих обе гидроксильные группы в одном кольце, особенно, если при образовании кетонной формы карбонильные группы будут дополнительно стабилизированы сопряжением с другим ароматическим кольцом. Наиболее тщательно эти превращения были исследованы Томсоном^{4, 76-80}. 1,4-Диоксинафталин ($R=H$) и 2-метил-1,4-диоксинафталин ($R=CH_3$) при плавлении ($\sim 200^\circ$) образуют равновесную смесь, содержащую 10 % дикетоформы (XVIII)^{76, 81, 82}:



В обычных же условиях как диенол (XVII), так и дикетон (XVIII) являются устойчивыми соединениями и равновесия между ними не существует. По данным Брауде⁸³, при титровании гидрохинона (XVII) сульфатом церия в растворе петролейного эфира при 130° титр постепенно уменьшается до определенного предела. Очевидно, в этих условиях также имеет место установление таутомерного равновесия. Обратный переход дикетона (XVIII) в диенол (XVII) происходит при растворении его в холодной щелочи с последующим подкислением полученного раствора. Спектральные исследования⁷⁶ показали, что дикетон (XVIII) в обычных условиях (как в растворах, так и в твердом состоянии) сохраняется без изменения структуры.

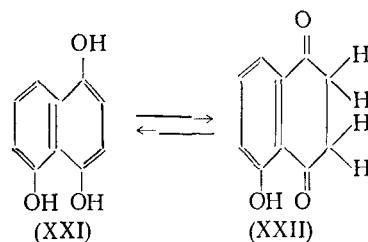
В ряду антрацена способность 1,4-дигидроксильных производных к переходу в дикетонную форму еще более увеличивается, что, естественно, связано с дальнейшим уменьшением **ароматичности** фенольного кольца. Так, 1,4-диоксиантрацен (XX) с 50%-ным выходом превращается при

плавлении (210°) в соответствующий 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-дикетоантрацен (XIX)⁷⁸:



В этом случае дикетон более стабилен, чем диенол. Переход от дикетона к диенолу можно осуществить при растворении дикетона в разбавленной щелочи. Аналогичными свойствами обладает и 1,4-диокси-9,10-дифенилантрацен⁸⁴. Также хорошо известна равновесная система 9,10-диоксиантрацен — антрахинол⁸⁵.

Стабильность дикетонформ в случае рассматриваемых нами 1,4-дигидроксильных производных поликонденсированных соединений заметно увеличивается при введении гидроксильных групп в α -положение соседнего ароматического кольца. Эта повышенная устойчивость обусловлена появлением в кетонной форме внутримолекулярной водородной связи благодаря удачному расположению в пространстве гидроксильной и карбонильной групп. В подобных соединениях энергия ароматического сопряжения компенсирует уже не только энергию енолизации двух карбонильных групп, но и дополнительно энергию разрыва водородной связи, что должно, естественно, уменьшать устойчивость енольной формы и сдвигать равновесие (по сравнению с 1,4-дигидроксильными производными) в сторону дикетона^{78, 86} (см. табл. 2). Наиболее исследованными представителями этого ряда являются 1,2,5-триоксинафталин (α -гидроиглон) и его 2-метильный гомолог^{76, 77 *}:

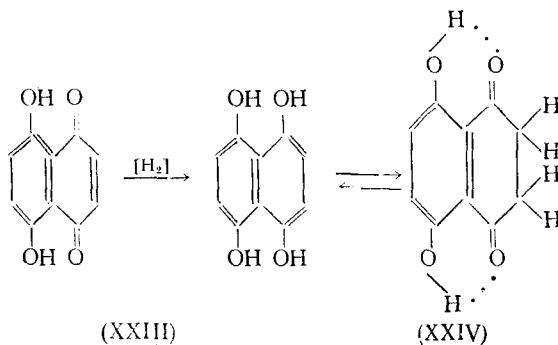


Изомеры (XXI) и (XXII) в равновесном состоянии могут находиться уже в водном растворе. Структура обоих веществ подтверждена спектральными данными^{76, 87}.

Рассмотренные закономерности еще в большей степени проявляются в случае 1,4,5,8-тетраоксинафталина, у которого переход в кетонную форму сопровождается образованием двух внутримолекулярных водородных связей. В соответствии с этим его кетонная форма (β -гидронафтаизарин) становится более устойчивой, что, естественно, отражается на свойствах этих соединений. Так, образующийся при восстановлении нафтаизарина 1,4,5,8-тетраоксинафталин (α -гидронафтаизарин) (XXIII) уже в

* Дикетон (XXII) — β -гидроиглон содержится в виде глюкозидов в экстрактах грецкого ореха. В условиях выделения (кипячение водного раствора) он частично переходит в енольную форму — α -гидроиглон⁷⁶.

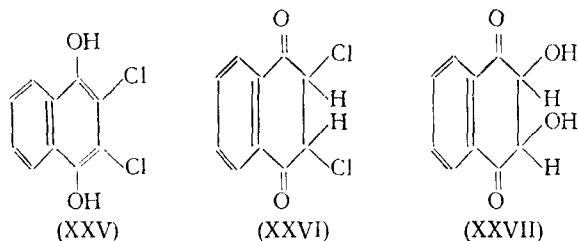
условиях реакции способен почти количественно превращаться в изомерный β -гидронафтазарин (XXIV)⁸⁸:



Дикетонная структура β -гидронафтазарина доказана химическим путем^{76, 88}. Аналогично ведет себя и продукт восстановления хинизарина — лейкохинизарин (1,2,3,4-тетрагидро-9,10-диокси-1,4-дикетоантрацен)^{86, 89}.

В табл. 2 обобщены результаты влияния количества гидроксильных групп на таутомерию в ряду оксинафталинов.

Особое место в ряду 1,4-диоксинафталинов занимают соединения, содержащие заместители (Hal, OH, SH, SO₃Na и др.), способные к отщеплению. В этом случае между изомерами не существует обратимых таутомерных превращений, несмотря на то, что данные соединения могут существовать в индивидуальном состоянии как в кетонной, так и в фенольной формах. Переход этих фенолов в дикетоны при их плавлении осуществлять не удается, так как при повышенных температурах обычно происходит их разложение. С другой стороны, у кетонных форм вместо енолизации более выгодным становится переход в хиноидную систему с отщеплением молекулы неорганического вещества. Типичными представителями данного типа соединений являются изомерные 2,3-дихлор-1,4-диоксинафталин (XXV) и нафтохинондихлорид (XXVI). Последний легко отщепляет молекулу хлористого водорода, переходя в 2-хлорнафтохинон-1,4⁷⁹:



Следует отметить, что кетонные формы рассматриваемых диоксидафталинов, в свою очередь, часто получаются в результате 1,2-присоединения к нафтахинонам⁹⁰⁻⁹². Некоторые замещенные дикетоны нафталинового ряда все же способны необратимо енолизироваться (например, XXVII), но в этих случаях данное направление реакции всегда конкурирует с элиминированием⁹³. Отдельные свойства подобных соединений рассмотрены Томсоном⁴.

ТАБЛИЦА 2

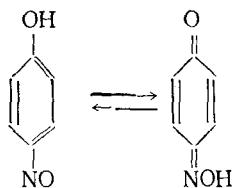
Влияние количества гидроксильных групп на таутомерное равновесие в ряду нафтоллов

Формула фенола	Кетонная форма	Условия таутомерного равновесия	Состав таутомерной смеси (% кетоформы)	Ссылки на литературу
		Существует только в виде фенола, но в ряде реакций проявляет свойства кетонной формы		78
		В расплаве; 200—210°	10,5	76
		В расплаве; 190—200°	17	78
		В расплаве; 200—210°	11	76
		1. В расплаве; 200—210° 2. При кипячении в водно-кислотном растворе	67 19	76
		В расплаве; 200—210°	41	77
		Существует практически в виде кетонной формы		76

3. Таутомерия нитрозофенолов

Введение электроотрицательных заместителей в орто- и пара-положения фенола вызывает перераспределение электронной плотности в молекуле, приводящее к уменьшению энергии ароматического сопряжения и сильной поляризации связи водород — кислород в гидроксильной группе.

ле. Это облегчает отрыв водорода в виде протона и способствует появлению кето-енольной таутомерии. Наиболее полно подобные закономерности должны проявляться в молекуле нитрозофенола в связи с тем, что нитрозогруппа обладает наибольшим отрицательным эффектом сопряжения. Кроме того, отличительной особенностью нитрозогруппы является ее способность присоединять протон по неподеленной паре электронов атома кислорода с переходом в гидроксилиминную группировку, что, в свою очередь, должно способствовать дополнительной стабилизации карбонильной формы нитрозофенола в результате образования хиноидной системы сопряженных связей. Таким образом, в рассматриваемом нами случае, с одной стороны, происходит уменьшение энергии ароматического сопряжения в фенольной форме за счет присутствия нитрозогруппы, а с другой,— увеличение энергии енолизации карбонильной группы, дополнительно стабилизированной хиноидным сопряжением. Обе эти закономерности, действующие в одном направлении, в конечном итоге приводят к тому, что в ряду нитрозофенолов бензоидная (фенольная) форма становится менее выгодной, чем изомерная ей хиноидно-оксимная форма. Как показал расчет, выполненный Джонсом⁹⁴ методом молекулярных орбит, хиноидное состояние в случае 4-нитрозофенола на 4,6 ккал/моль выгодней фенольной формы. Действительно, опубликованные к настоящему времени экспериментальные данные подтверждают, что нитрозофенолы существуют преимущественно в хиноидной форме. Это приводит к тому, что таутомерия нитрозофенола \rightleftharpoons хинооксим по сравнению с фенол-диеноновой обладает некоторыми особенностями, проявляющимися прежде всего в большой чувствительности равновесия к среде и в специфическом влиянии заместителей в бензольном кольце:



Поскольку в случае *o*-нитрозофенолов имеет место образование внутримолекулярной водородной связи, что неизбежно должно дополнительно сказать на закономерностях таутомерного равновесия, то в начале мы рассмотрим вопросы таутомерии *p*-нитрозофенолов.

Факты, свидетельствующие о таутомерных свойствах *p*-нитрозофенола, были известны давно. Еще в 1874 г. Байер⁹⁵, а позднее Гольдшмидт⁹⁶ обнаружили, чтоmonoоксим *p*-бензохинона, образующийся при взаимодействии *p*-бензохинона с гидроксиламином, идентичен во всех отношениях *p*-нитрозофенолу, полученному прямым нитрованием фенола. Оказалось, что в реакциях окисления и восстановления это соединение ведет себя как нитрозоформа, а при обработке гидроксиламином образует диоксим хинона, то есть реагирует в хиноидной форме.

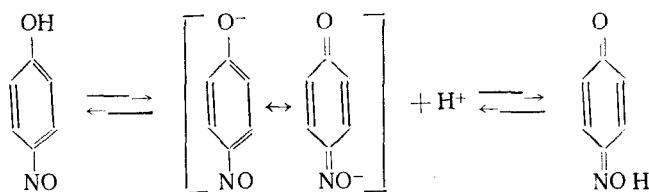
Приведенные выше данные указывали на возможность существования обратимого превращения между *p*-нитрозофенолом и monoоксимом *p*-бензохинона. Первые попытки выяснить закономерности этого превращения были предприняты при помощи химических методов^{97–105}, однако они не позволили сделать каких-либо определенных выводов. Полученные результаты лишь указывали на существование таутомерного

равновесия между фенольной и хиноидной формами. Так, было показано, что фенольная форма нитрозофенолов переходит в хиноидную при нагревании в присутствии кислот^{100, 105} или при подкислении их щелочных растворов¹⁰⁶. Обе изомерные формы нитрозофенолов образуют одинаковые серебряные соли, которые при обработке иодистым метилом приводят к метиловым эфирам бензохиноноксимов¹⁰². Аналогичный продукт образуется и в реакции нитрозофенолов с метилсульфатом в щелочной среде¹⁰². С другой стороны, попытка определить содержание хиноидного изомера в продуктах нитрозирования фенола при помощи *p*-нитрофенилгидразина дала отрицательный результат, так как весь нитрозофенол перешел в соответствующий *p*-нитрофенилгидразон¹⁰². Более приемлемой оказалась реакция с диазометаном, который с нитрозофенолом в растворе эфира образует два вещества N,N'-ди-(метоксифенил)-глиоксим и бензохинонметилоксим¹⁰⁴. Полученные результаты все же не могли быть использованы для определения соотношения таутомерных форм нитрозофенола. На основании всех приведенных выше свойств к 1930—1932 гг. в литературе сложилось мнение, что нитрозофенолы в кристаллическом состоянии и в инертных растворителях существуют преимущественно в фенольной форме. Таким образом, химические методы оказались непригодными для определения состава таутомерной смеси нитрозофенолов. Решение этих вопросов стало возможным лишь при применении спектральных методов исследования, которые позволили, не нарушая равновесия системы, четко определить ее качественный и дать некоторые заключения о ее количественном составе.

Впервые спектр поглощения продуктов нитрозирования фенолов был получен Хартлейем¹⁰⁷. Сравнивая спектр продуктов нитрозирования фенола со спектром *p*-нитроанилина, он установил, что основным компонентом смеси в растворе эфира является хиноидная форма. Однако Бейли¹⁰⁸, повторив эти исследования, высказал противоположное мнение. Позже к этому вопросу вернулся Андерсон¹⁰⁹. Исследуя спектры поглощения *p*-нитрозофенола в растворе эфира и сравнивая полученные результаты со спектрами метиловых эфиров обеих изомерных форм *p*-нитрозофенола, он показал, что в этих условиях равновесная смесь содержит примерно 70% хиноноксима и 30% нитрозофенола. Аналогичные результаты были получены и для растворов нитрозофенола в диоксане, хлороформе и абсолютном спирте. Позднейшие исследования¹¹⁰ ИК спектров разбавленных растворов *p*-нитрозофенола в четыреххлористом углероде подтвердили эти данные. Однако при распространении метода УФ спектроскопии на изучение таутомерии 2- и 3-замещенных нитрозофенолов встретились трудности, связанные с тем, что определение положения максимума, характерного для чистой нитрозоформы, очень затруднительно, ибо равновесие, как правило, смещено в сторону хиноидной формы и ее более интенсивная полоса маскирует полосу нитрозоформы. В связи с этим в литературе дискутировалась правильность интерпретации спектральных данных при определении закономерностей таутомерии замещенных нитрозофенолов^{99, 109, 111, 112}.

Дальнейшее развитие спектральных методов позволило вновь вернуться к этой проблеме и решить вопрос о нахождении изменений в спектрах поглощения фенольной и хиноидной форм нитрозофенолов независимо от числа и природы заместителей¹¹³. В частности, тщательное исследование спектральных свойств продуктов нитрозирования фенолов привело группу французских ученых^{113—117} к признанию существования трехкомпонентной смеси в случае таутомерии нитрозофенолов: нитро-

зофенол, хиноноксим и промежуточная ионизированная форма — амбидентный ион *:



Таким образом, при таутомерии нитрозофенолов, как и в случае кето-еноильной таутомерии¹, обе формы первоначально отщепляют протон с образованием одного и того же аниона.

Применение спектральных методов позволило установить зависимость равновесия системы нитрозофенол — хиноноксим от природы растворителя, pH среды и заместителей (их положения и природы). В водной среде указанная система обратимых превращений заметно упрощается и обычно состоит из двух компонентов. Более того, в этих условиях таутомерные системы весьма чувствительны к изменениям pH среды лишь в интервале от 3 до 7, и не зависят от величины pH вне данного предела¹¹². Это явление связано с ионизацией обоих таутомеров. В сильно кислой среде ($\text{pH} < 3$) должна подавляться ионизация, что приведет к смещению равновесия в одну сторону и существованию только одной нейтральной формы, обладающей наименьшей кислотностью. Действительно, в сильно кислой среде это будет хиноноксимная форма. Аналогично, в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) неионизованные формы не существуют и соответственно с полной ионизацией поглощение становится практически постоянным по интенсивности¹¹².

При изучении УФ спектров водных растворов незамещенного *p*-нитрозофенола присутствие в системе двух компонентов (ионная и хиноноксимная формы) подтверждено наличием изобистической точки¹¹⁹. Кроме того, на основании этих спектров вычислена константа диссоциации оксимной формы ($\text{pK} = 6,21 \pm 0,03$), величина которой была определена также кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием¹¹⁹.

В нейтральных растворителях нитрозофенолы существуют во всех трех равновесных формах, причем при увеличении полярности растворителя (эфир, спирт, вода) количество ионной формы резко увеличивается. В том же порядке уменьшается количество нитрозо-формы и увеличивается доля оксимной формы¹¹⁵.

Введение алкильных заместителей в положение 2 ароматического ядра также усиливает сдвиг всей системы в сторону хиноидной формы. Так, если в спиртовом растворе в случае *p*-нитрозофенола и 3-метил-4-нитрозофенола имеют место максимумы всех трех форм (нитрозо-еноильной, оксимной и ионной) с преобладанием оксимной, то введение алкильных заместителей во второе положение вызывает исчезновение нитрозо-формы или резкое уменьшение ее количества в равновесной си-

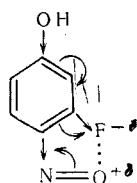
* Недавно¹¹⁸ для анализа таутомерной смеси *p*-нитрозофенол — хиноноксим был использован метод бумажной хроматографии. На основании совпадения расчетной и экспериментально найденной величины $R_M \left(R_M = \log \left[\frac{1}{R_F} - 1 \right] \right)$ утверждается

ся, что в таутомерной смеси находится в основном нитрозофенол с примесью нескольких процентов оксима. Однако в этой работе не учтено как существование анионной формы, так и исключительная зависимость указанного равновесия от характера среды.

стеме¹¹⁵. Увеличение пространственных препятствий у гидроксильной группы, создаваемых разветвленными алкильными заместителями, приводит к полной хинонизации системы — в спиртовых растворах таких соединений существует только одна оксимная форма¹¹⁵. Наиболее тщательно эта закономерность проверена в работе Финха¹²⁰ на примере 2,6-диалкилнитрозофенолов (где $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$). При введении же алкильных заместителей в 3,5-положения нитрозофенола наблюдается обратная зависимость. В этом случае в ряду $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$ в таутомерном равновесии происходит увеличение доли фенольной формы. По-видимому, разветвленные заместители в 3,5-положениях создают дополнительное стерическое препятствие для перехода нитрозоформы в оксимную, что, естественно, вызывает увеличение доли бензоидной формы¹²⁰.

Аналогичная зависимость имеет место и в случае галоидпроизводных нитрозофенолов. Так, введение галоида во второе положение ароматического ядра приводит к тому, что равновесие смещается в сторону оксимной формы¹¹⁶. У 2,6-дихлорбензохиноноксина в спиртовом растворе наблюдается только оксимная форма с небольшой примесью ионизированной формы. То же характерно и для соответствующих бромзамещенных¹¹⁷. Введение же галоида в положение 3 способствует уменьшению в равновесии хиноноксимной формы¹¹⁵.

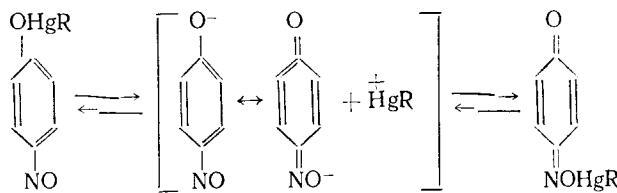
Совершенно особое место в ряду галоидпроизводных *p*-нитрозофенолов занимает 3-фтор-4-нитрозофенол. Этот фенол не способен к превращению в изомерный 3-фторбензохиноноксим. При нагревании щелочного раствора и его последующего подкисления выпадает неизмененная нитрозо-форма¹⁰⁶. В кислой и нейтральной среде независимо от растворителя этот фенол существует также только в виде нитрозо-формы¹²¹. Спектральные исследования¹⁰⁶ 3-фтор-4-нитрозофенола указывают на сильную поляризацию нитрозогруппы, результатом чего является образование частично биполярной структуры, которая за счет взаимодействия полей может образовывать своеобразное пятичленное кольцо. При таком биполярном строении кислородный атом нитрозогруппы, по-видимому, не способен присоединять протон из среды:



При переходе от *p*-нитрозофенола к 4-нитрозонафтоту-1 закономерности таутомерного равновесия существенным образом не меняются. В этом случае в растворах полярных растворителей также преобладает оксимная форма¹²², в щелочной среде преобладает ионная¹²³, а в твердом состоянии — оксимная форма¹²⁴.

Способность к таутомерии наблюдается также у алкилрутных производных *p*-нитрозофенолов. При исследовании ИК спектров этих соединений Несмеянов и Кравцов¹²⁵ нашли, что интенсивность полосы нитрозогруппы находится в определенной зависимости от растворителя и не зависит от концентрации вещества. Так как в твердом виде алкилрутные производные нитрозофенолов, по данным ИК спектров, имеют хиноноксимное строение, то указанное выше явление возможно только

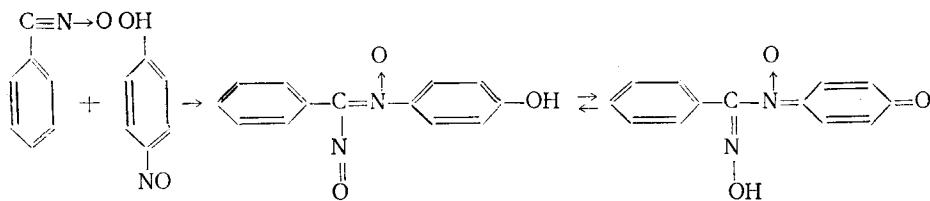
в результате существования таутомерного равновесия с промежуточным образованием общего аниона:



Эта закономерность сохраняется и у замещенных в ядре нитрозофенолов, причем введение алкильных заместителей в положение 2 вызывает уменьшение содержания в растворе нитрозо-формы алкилртутнного производного.

Интересно, что в случае О-ацетильных производных нитрозофенолов также возможны взаимные переходы изомеров. Известно, например, что О-ацетилнитрозофенол при перекристаллизации количественно превращается в более устойчивый О-ацетилбензохиноноксим¹¹⁶.

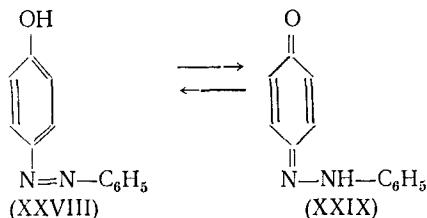
Из других производных нитрозофенолов возможность таутомерии отмечена у продуктов конденсации нитрозофенолов с окисями некоторых нитрилов, причем производное 4-нитрозофенола существует преимущественно в виде фенольной формы, тогда как производное 1-нитрозонафтола-2 существует в хиноидной форме¹²⁶:



Закономерности таутомерии нитрозофенолов в случае орто-изомеров несколько изменяются. Это обусловлено существованием¹²⁷ у этих веществ внутримолекулярной водородной связи, которая достаточно сильно стабилизирует нитрозогруппу, поэтому энергетические отношения между фенольной и хиноидной (в данном случае орто-хиноидной) структурами несколько меняются, и существование нитрозофенола в бензоидной форме становится предпочтительным. Действительно, по данным УФ спектров¹²⁷, о-нитрозофенол в растворах неполярных растворителей существует только в фенольной форме. Однако введение в пара-положение по отношению к нитрозогруппе заместителей, проявляющих положительные эффекты сопряжения, облегчает перестройку нитрозогруппы в оксиминую. Так, 2-нитрозо-5-метокси- и 2-нитрозо-5-диметиламинофенолы¹²⁷ существуют в растворах в виде таутомерных смесей, причем преимущественно присутствует хиноидная форма, причем ее концентрация возрастает с увеличением полярности растворителя. Эти спектральные данные согласуются с некоторыми химическими свойствами. В частности при кристаллизации 5-метокси-2-нитрозофенола¹²⁸ из этилового спирта и бензола выделены разного вида кристаллы с различной температурой плавления. На этом основании им приписана структура двух таутомеров. В случае о-нитрозофенолов нафтилового ряда (1-нитрозонафтола-2 и 2-нитрозонафтола-1) существует таутомерное равновесие с преобладанием нитрозо-формы¹²⁹.

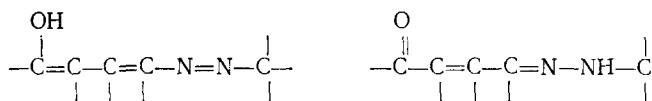
4. Таутомерия азофенолов

Реакции азосочетания фенолов, а также данные Цинке¹³⁰, который показал, что аналогичные по структуре оксиазосоединения образуются при действии арилгидразинов на соответствующие хиноны, свидетельствовали о возможности существования тautомерного равновесия между азофенолами и арилгидразонами хинонов. Рядом авторов¹³¹⁻¹³⁸ было высказано предположение, что это равновесие представляет собой обычное прототропное превращение с миграцией протона между атомом азота и фенольным кислородом. Процесс этого превращения сопровождается перестройкой либо бензоидной системы связей в хиноидную, либо наоборот — хиноидной в бензоидную:



Первые исследования подобной таутомерии химическими методами относятся к 1929 г., когда Борше с сотрудниками¹³⁹ использовали динитрофенилгидразин для выделения из таутомерной смеси гидразонной формы (XXIX) в виде дигидразона. Однако были получены неопределенные результаты, так как дигидразон может образовываться непосредственно из моногидразона при нагревании его в кислой среде. К попыткам химического доказательства существования таутомерии в ряду азофенолов следует также отнести и реакцию с циклопентадиеном, который по схеме диенового синтеза образует продукты присоединения по хиноидному кольцу гидразонной формы¹⁴⁰. Прямого подтверждения существования таутомерии в ряду азофенолов при помощи выделения из равновесной смеси обеих таутомерных форм не было получено. Только применение спектроскопических методов позволило достаточно хорошо изучить закономерности таутомерии азофенолов¹⁴¹⁻¹⁵². Следует указать, что успешному решению этой проблемы немало способствовало и четкое разделение спектральных характеристик рассматриваемых таутомерных форм в УФ области.

Энергетические соотношения при образовании обеих форм (азофенольной и хинонгидразонной) в большей степени способствуют появлению таутомерии, чем в случае незамещенных фенолов. Суммирование энергий связи систем:



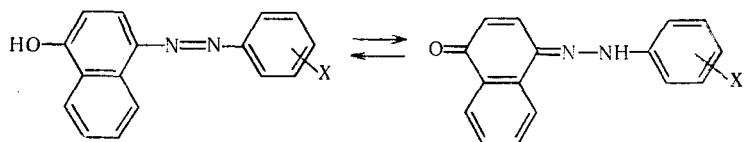
дает для енольной формы 432 ккал/моль и для кетонной—456 ккал/моль, то-есть образование кетонной формы выгодней на 24 ккал/моль. Следовательно, энергия енолизации карбонильной формы (тем более с учетом хиноидного сопряжения) в случае азофенолов значительно больше энергии енолизации, затрачиваемой при образовании незамещенных фенолов, что приводит к меньшей стабильности ароматической системы. Таким образом, факторы, определяющие появление таутомерии в ряду фенолов (см. стр. 1955), должны еще более отчетливо проявляться в

случае азофенолов. Действительно, накопление ароматических колец, конденсированных с ядром азофенола, приводит к более быстрому переходу фенолов в изомерные хиноидные соединения. Так, в твердом виде соединения бензольного ряда существуют в бензоидной форме, тогда как производные нафтилового и антраценового рядов — только в хиноидной форме¹⁴⁹. В растворах этот переход более равномерен^{150, 153}. Например, 4-фенилазофенол всегда существует лишь в одной форме и обладает одним максимумом поглощения ($343 \text{ } \mu\text{м}$), соответствующим азо-форме, тогда как 4-фенилазонафтоль-1 и 4-фенилазоантрол-1 обладают максимумами, отвечающими азофенольной форме ($392 \text{ } \mu\text{м}$ и, соответственно, $442 \text{ } \mu\text{м}$) и хинонгидразонной форме (475 и $506 \text{ } \mu\text{м}$). Наконец, 9-фенилазоантрол-10 имеет только один максимум в ультрафиолете, который соответствует хинонгидразонной форме¹⁵¹.

Таким образом, из рассматриваемых нами *p*-азофенолов в таутомерном равновесии находятся производные только 4-азонафтолов и родственные им соединения.

Влияние природы заместителей на таутомерию азофенолов также проявляется весьма четко. В данном случае сохраняются все закономерности, характерные для таутомерии фенольных соединений. Введение в молекулу электроно-акцепторных заместителей способствует увеличению содержания кето-формы, присутствие же электроно-донорных заместителей способствует ароматизации кольца и сдвигает равновесие в сторону фенольной структуры. В связи с этим следует заметить, что существование таутомерии обнаружено только у фенил- (или арил-) азофенолов, тогда как у алкилазофенолов таутомерия не обнаружена. Это обусловлено тем, что азофенильная группа в большей степени вызывает смещение электронов в ароматическом кольце фенола, способствуя тем самым отрыву протона и переходу в карбонильную форму. Подобное же влияние имеет место при введении заместителей в фенильное ядро гидразона.

Все закономерности влияния заместителей на таутомерное равновесие изучены на примере производных 4-азонафтоля-1:



Приведенные в табл. 3 данные^{154—156} позволяют судить о характере влияния заместителей в фенильном кольце гидразона на таутомерию системы азофенол \rightleftharpoons гидразон хиона. Отношение экстинкций ($\epsilon_{\text{гидраз-}}/\epsilon_{\text{азо-}}$) примерно указывает доли таутомеров в равновесной смеси. Электроно-донорные заместители уменьшают это отношение, т. е. уменьшают долю гидразо-формы, а электроно-акцепторные, наоборот, ее увеличивают. Характерно, что введение заместителей в положение 2 обычно увеличивает долю гидразонного таутомера значительно больше, чем аналогичная группа в положении 4. Эта аномалия связана с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи. Так, введение в положение 2 карбоксильной группы¹⁵⁷ стабилизирует гидразонную форму за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Максимальная устойчивость кетонной формы, как и следовало ожидать, проявляется у 2,4-динитрофенилгидразонов. В этом случае отрицательный эффект сопряжения заместителя в молекуле фенола возрастает настолько, что появляется возможность таутомерии у одноядерных азофенолов¹⁴⁰.

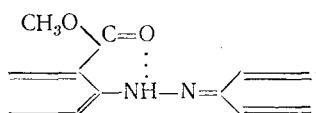
В ряду 4-фенилазонафтолов-1 NH- и OH-группы, присутствующие в гидразо- и азо-таутомерных формах, способны образовывать водородные

ТАБЛИЦА 3

Влияние заместителей на таутомерию азонафтоллов

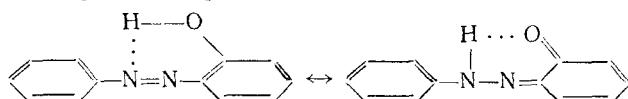
Заместитель X	4-Арилазонаф- тол-1 ε -гидразо-/ ε азо-	1-Арил- азонафтоль-2 ε -гидразо-/ ε азо-	Заместитель X	4-Арилазонаф- тол-1 ε -гидразо-/ ε азо-	1-Арилазонаф- тол-2 ε -гидразо-/ ε азо-
4'-NH ₂	—	0,17	3'-OCH ₃	0,89	1,44
4'-OH	—	0,40	3'-Cl	4,50	—
4'-OCH ₃	0,22	0,45	3'-NO ₂	4,90	2,0
4'-CH ₃	0,39	1,08	2'-CH ₃	0,23	1,71
H	0,63	1,31	2'-Cl	0,50	—
4'-Cl	0,84	1,26	2'-OCH ₃	0,90	2,0
4'-NO ₂	2,0	2,00	2'-NO ₂	2,0	2,0
4'-COOCH ₃	2,0	—	2'-COOCH ₃	2,0	—

связи с растворителем. Поскольку прочность этих связей различна, то и тautомеры могут быть стабилизированы этими связями по-разному. Кроме того, заместители, находящиеся в положении 2 бензольного кольца, также будут влиять на прочность водородных связей с растворителем вследствие либо образования внутримолекулярных водородных связей типа



либо создания стерических препятствий для возникновения межмолекулярной водородной связи. Влияние растворителей на таутомерное равновесие исследовано¹⁴⁸ также на примере 4-фенилазонафтолов-1. Для 3'- и 4'-замещенных соединений концентрация гидразонного таутомера растет с увеличением полярности растворителя в ряду: гексан < <бензол < хлороформ < 50% этанол < CH_3COOH . В присутствии 2-заместителей, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей (Cl, OCH_3 и т. д.), картина сильно усложняется. В полярных растворителях (вода, этанол, CH_3COOH) доля гидразо-формы меньше, чем в гексане, бензole и хлороформе. Объяснение этой аномалии, по-видимому, кроется в конкуренции образования внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей.

В случае таутометрии *o*-азофенолов энергетические соотношения еще более благоприятствуют образованию карбонильной формы также за счет возникновения внутримолекулярной водородной связи. Влияние подобного дополнительного фактора приводит к тому, что уже в растворах 2-фенилазофенола существует таутомерное равновесие между двумя изомерными формами¹⁵⁰. Следует учесть, что в случае *o*-фенилазофено-ла и *o*-фенил-азонафтолов внутримолекулярная водородная связь должна существовать и у фенольной формы. Первоначально предполагалось^{136, 137, 158, 159}, что эти вещества не обладают таутомерными свойствами, ибо наличие внутримолекулярной водородной связи приводит к появлению мезомерного гибрида типа:



т. е. должна иметь место нелокализованная водородная связь. Однако более поздние спектральные исследования^{148, 155, 160} показали, что в системе присутствуют оба изомера, а внутримолекулярная водородная связь является, по существу, статической, что вызывает поляризацию молекулы и способствует появлению таутомерии.

Другие факторы, влияющие на таутомерное равновесие *o*-азофенолов, оказывают подобное же действие, как и в случае *p*-азофенолов. В табл. 3 приведены величины, характеризующие влияние характера и положения заместителей на примере 1-фенилазонафтола-2. Это влияние мало отличается от закономерностей в ряду пара-производных. Введение электроно-донорных заместителей также сдвигает равновесие в сторону азо-формы, а электроно-акцепторных — в сторону гидразо-формы^{155, 156}.

В табл. 4 приведены данные о влиянии растворителя на равновесную систему 1-(4-метокси-3,5-диметилфенилазо)нафтола-2 по сравнению с

ТАБЛИЦА 4

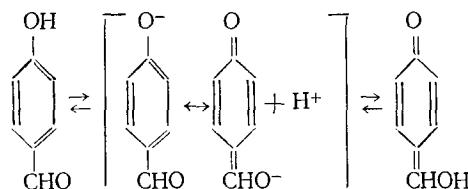
Влияние растворителя на равновесие 1-(4-метокси-3,5-диметилфенилазо)-нафтола-2

Растворитель	Азосоединение $\epsilon_{\text{азо}}/\epsilon_{\text{гидразо}}$	$\frac{\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}{C_{\text{енол}}/C_{\text{кетон}}}$	$\frac{\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3}{C_{\text{енол}}/C_{\text{кетон}}}$
Вода	—	0,004	0,24
50%-ная уксусная кислота	0,445	—	—
50%-ный этанол	0,556	—	—
CH_3COOH	0,570	0,061	2,8
75%-ный этанол	0,684	—	—
CHCl_3	0,764	0,089	3,8
87,5%-ный этанол	0,795	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,040	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,130	0,150	5,3
Пиридин	1,150	0,220	—
Бензол	1,160	0,220	5,7
CCl_4	1,350	—	—
<i>n</i> -Гексан	2,120	0,900	12,0

константами равновесия ($C_{\text{енол}}/C_{\text{кетон}}$) ацетоуксусного эфира и ацетилацетона¹⁵⁵. Из данных табл. 4 видно, что имеет место полная аналогия влияния заместителей. Во всех рядах кетонные структуры существуют в большей концентрации в более полярных растворителях.

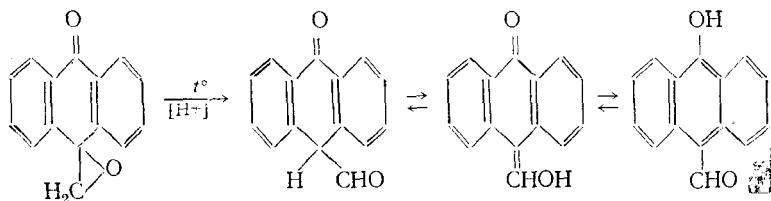
5. Равновесные фенол-хиноидные превращения *p*-замещенных фенолов

Присутствие электроно-акцепторных групп в молекуле фенола, как уже неоднократно указывалось, должно способствовать появлению фенол-хиноидной таутомерии. В принципе, такими свойствами может обладать любой фенол, имеющий в пара- (и, в меньшей мере, в орто-) положении карбонильную, карбоксильную, карбалкохильную, нитрильную, нитро- и другие аналогичные группы. Например, для *p*-оксибензальдегида подобное превращение можно было бы изобразить следующим равновесием:



Однако смещение электронов в ароматическом кольце под действием отрицательных эффектов сопряжения этих заместителей, как правило, недостаточно для образования соединения с хиноидной системой связей. Обычно для такого преобразования требуется дополнительное воздействие на молекулу фенола других факторов. Наибольшее влияние в этом направлении оказывают стерические затруднения; снижение ароматичности фенольного ядра в конденсированных системах; искусственное связывание фенольного водорода средой. В последнем случае возможно появление обратимого равновесия между нейтральной фенольной формой и хиноидным анионом.

В настоящее время в литературе имеются факты, свидетельствующие о возможности существования указанных выше таутомерных систем. Так, при исследовании перегруппировки α -окси метиленантрона^{161, 162} было получено желто-оранжевое вещество с т. пл. 206—208°, которое по методу получения и анализу должно соответствовать 9-формилантрому-10. Однако высокая кислотность полученного соединения (близкая к силе бензойной кислоты) указывает, что оно находится в равновесии с окси-формами: 9-формилантролом-10 и 9-оксиметиленантроном-10.

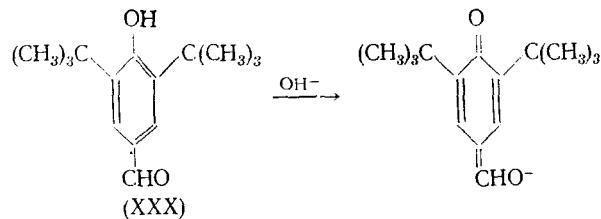


Наличие такого тройного равновесия подтверждено также химическими и спектральными методами¹⁶².

При переходе к бензольному ряду определенные выводы относительно таутомерии оксибензальдегида сделать трудно. Так, Бертель¹⁶³ при полярографическом исследовании *p*-оксибензальдегида при pH 5,4—7,2 обнаружил две полярографические волны, подобные волнам диссоциации. Однако приписать их ионизированной и неионизированной формам альдегида не представлялось возможным, поскольку в этом интервале pH диссоциация *p*-оксибензальдегида слишком мала. Даже в сильно щелочной среде на катоде деполяризуются лишь нейтральные молекулы. Факт существования двух волн можно было бы объяснить таутомерией, но отсутствие прямых экспериментальных данных делает это предположение весьма гипотетичным.

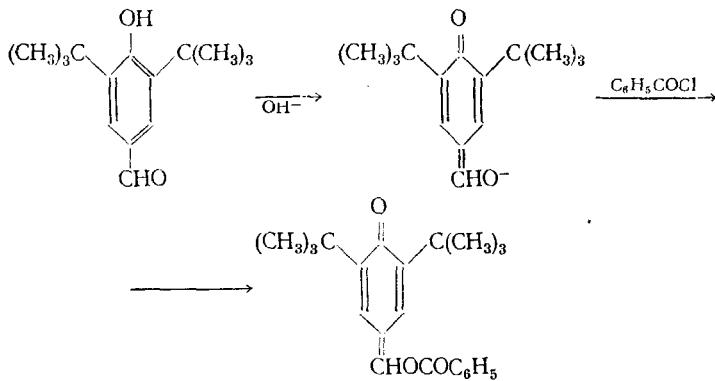
Наибольшее количество материала появилось в связи с исследованием свойств пространственно затрудненных фенолов. Это и не удивительно, в связи с общей тенденцией 2,6-дизамещенных фенолов и их производных образовывать стабильные хиноидные или хинолидные структуры^{164—166}. Наиболее типичен в этом отношении 4-окси-3,5-ди-*тетр.*-бутилбензальдегид (XXX), который в щелочной среде проявляет весьма специфические свойства. Так, в отличие от незамещенного 2,6-ди-*тетр.*-бутилфенола, он хорошо растворяется в щелочах, что может быть объяснено только образованием фенолятного иона в изомерной диеноново-енолятной форме. При осторожной нейтрализации щелочных растворов

ров этого альдегида количественно выделяется обратно альдегидная форма¹⁶⁷:



Спектральные исследования^{167, 168} щелочных растворов (XXX) также указывают на образование енолятной формы. При растворении альдегида (XXX) в щелочах в УФ спектре происходит сдвиг максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}} = 290 \text{ m}\mu$) в длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ m}\mu$). Поглощение в этой области характерно¹⁶⁹ для некоторых хинометидов и алcoxиспроизводных хинометида, имеющих аналогичное строение. В ИК спектре щелочного раствора (XXX) отсутствует полоса ароматического альдегида, но наблюдается полоса поглощения, характерная для сопряженного карбонила в хинометидных соединениях, которая обычно проявляется в виде усредненной полосы при 1618 cm^{-1} или расщепляется на дуплет^{170, 171} в области $1610—1630 \text{ cm}^{-1}$. Наконец, выделение натриевой соли 4-окси-3,5-ди-*трит.-бутилбензальдегида* в кристаллическом виде¹⁶⁷ позволило показать, что для нее также характерна только хиноидная система связей.

Хиноидное строение соли бензальдегида (XXX) подтверждается и химическими реакциями. При нагревании мелко растертой соли в сухом гексане с хлористым бензоилом в токе инертного газа был получен только 2,6-ди-*трит.-бутилбензоилоксихинометид*¹⁶⁷. Аналогично протекает реакция и со щелочным раствором бензальдегида¹⁶⁸:



Рассматриваемые свойства 4-окси-3,5-ди-*трит.-бутилбензальдегида* нельзя отнести к явлению типичной таутомерии, поскольку в данном случае, как и у флороглюцина (см. стр. 1959), в равновесии находятся, по-видимому, неионизованная фенольная форма и диенононово-енолятный анион, образование которого обусловлено переходом отрицательного заряда на *p*-заместитель с сильно поляризованной π -электронной связью.

Помимо 4-окси-3,5-ди-*трит.-бензальдегида* аналогичными свойствами обладают и некоторые другие 4-окси-3,5-диалкилбензальдегиды. Не-

давно Никифоров и Ершов¹⁶⁷ изучили влияние алкильных заместителей на равновесие между указанными альдегидами и их солями. ИК спектры твердых образцов показывают, что соли 4-окси-3,5-ди-*тетрет*-бутил-[XXX, R=R'=C(CH₃)₃], 4-окси-3,5-диизопропил-[XXXI, R=R'=CH(CH₃)₂], 4-окси-3-метил-5-*тетрет*-бутил-[XXXII, R=CH₃R'=C(CH₃)₃], бензальдегидов имеют хиноидное строение, тогда как соли *p*-оксибензальдегида [XXXIV, R=R'=H], и 4-окси-3,5-диметилбензальдегида [XXXIII, R=R'=CH₃] существуют в фенолятной форме. Естественно, что в растворах соли альдегидов (XXX), (XXXI) и (XXXII) могут не иметь классического хиноидного строения, так как на распределение отрицательного заряда должна существенно влиять сольватация всей молекулы в целом. Однако нет сомнений, что структура этих анионов близка к хиноидной, что и обуславливает, в первую очередь, хорошую растворимость указанных альдегидов в водных щелочах. Подобный вывод подтверждают как УФ спектры щелочных растворов, так и константы равновесия реакции образования солей 4-окси-3,5-диалкилбензальдегидов (см. табл. 5).

Действительно, в случае пространственно затрудненных 4-окси-3,5-диалкилбензальдегидов константа имеет меньшую величину и монотонно убывает с уменьшением пространственной затрудненности фенольного гидроксила, а затем резко возрастает при переходе к альдегиду с

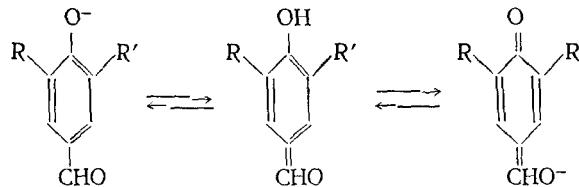


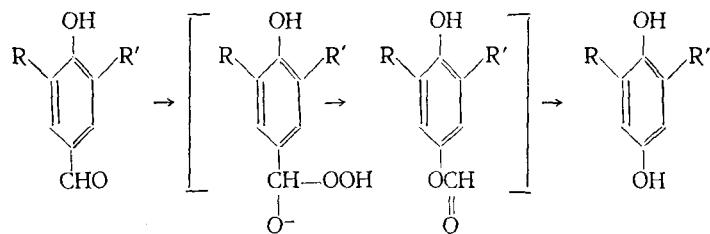
ТАБЛИЦА 5

Данные УФ спектров и константы ионизации 4-оксибензальдегидов

Номер соединения	4-Окси-3,5-диалкилбензальдегид	УФ спектры		$K \cdot 10^{-9}$	
		$\lambda_{\text{макс}}$			
		нейтральн.	щелоч.		
XXX	3,5-Ди- <i>тетрет</i> -бутил	290	367	77	
XXXI	3,5-Диизопропил	290	356	66	
XXXII	3-Метил-5- <i>тетрет</i> -бутил	290	358	68	
XXXIII	3,5-Диметил	289	351	62	
XXXIV	4-Оксибензальдегид	285	336	51	
				4,21	
				3,80	
				2,51	
				8,51	
				11,48	

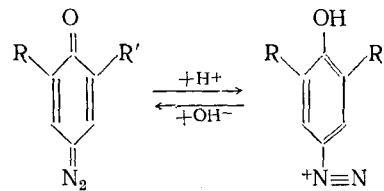
метильными заместителями и незамещенному *p*-оксибензальдегиду и увеличивается далее уже в обратном порядке. В целом для фенолов характерно уменьшение константы диссоциации при увеличении пространственной затрудненности фенольного гидроксила. Аналогичное явление сохраняется и при образовании фенолятных солей оксиальдегидов (XXXIII) и (XXXIV), однако наблюдаемая обратная зависимость в случае XXX—XXXII обусловлена тем, что пространственный фактор облегчает фенол-диеноновую перегруппировку связей и тем самым способствует образованию хиноидного аниона. Эти выводы полностью согласуются с данными ИК спектров солей *p*-оксибензальдегидов и подтверждаются некоторыми химическими реакциями этих соединений, протекающими в щелочной среде¹⁷². Наиболее характерна в этом отношении реакция Дэкина. Согласно принятому в настоящее время механизму

му^{173, 174}, эта реакция протекает через стадию присоединения перекиси водорода к карбонильной группе:



В действительности, на практике наблюдается сильное замедление реакции в случае оксиальдегидов с объемистыми алкильными заместителями¹⁷². Это, по-видимому, вызвано тем, что подобные оксиальдегиды в щелочной среде (условия реакции Дэкина) существуют преимущественно в хиноидно-енолятной форме.

Наиболее полно влияние пространственной затрудненности фенольного гидроксила на легкость образования хиноидной системы связей удалось проследить при изучении равновесия между солями оксифенилдиазония и хинондиазидами^{174, 175}:



Из приведенных в табл. 6 данных¹⁷⁵ видно, что с увеличением пространственной затрудненности фенольного гидроксила равновесие сдвигается в сторону образования хиноидной системы связей, и поэтому для перевода хинондиазида в соль диазония требуется все более и более кислая среда. Характерно, что и устойчивость хинондиазидов в твердом виде увеличивается в том же порядке¹⁷⁶.

ТАБЛИЦА 6

Влияние заместителей на равновесное превращение хинондиазидов в соли диазония

2,6-Диалкил- <i>p</i> -хинондиазид	pK
<i>p</i> -Хинондиазид	3,19
2,6-Диметил	2,83
2-Метил-6- <i>tert</i> -бутил	2,72
2,6-Дизопропил	2,76
2,6-Ди- <i>tert</i> -бутил	1,65

В связи с тем, что *o*-*tert*-алкильные группы наиболее благоприятствуют образованию хиноидной системы, было изучено спектрофотометрически влияние различных заместителей на поведение 4-замещенных 2,6-ди-*tert*-бутилфенолов в щелочной среде^{177, 178}. Величина батохромного сдвига (см. табл. 7), которая может служить некоторым критерием образования хиноидной системы, увеличивается с

ростом отрицательного эффекта сопряжения заместителя, и значительно отличается от сдвига, возникающего при образовании обычных фенолятных ионов. Естественно, что в этих случаях следует иметь в виду лишь преимущественное нахождение отрицательного заряда на пара-заместителе. В случае фенолов, не содержащих алкильных заместителей в орто-положениях, соответствующие величины $\Delta\lambda$ имеют меньшее значение, что свидетельствует о большей делокализации электронной плотности по всей молекуле в целом.

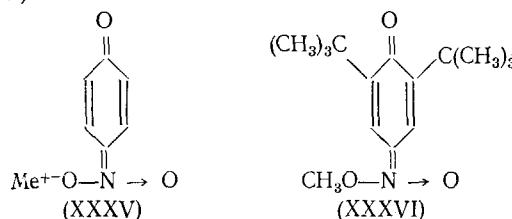
Наибольшее отличие при поглощении в щелочной среде характерно для 4-нитро-2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Возможность обратимого перехода нейтральной фенольной формы нитрофенолов в ионизованную хи-

ТАБЛИЦА 7

Влияние пара-заместителей на величину сдвига максимума поглощения в УФ спектре 4-замещенных 2,6-ди-*тре**т*-бутилфенолов

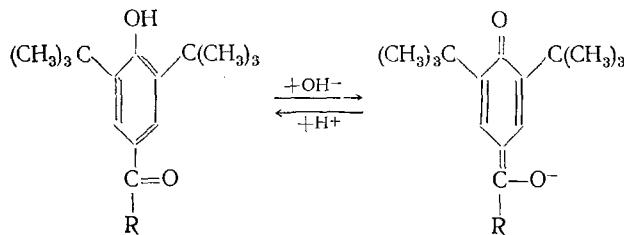
R	2,6-Ди- <i>тре</i> <i>т</i> -бутил-4-R-фенол			R	2,6-Ди- <i>тре</i> <i>т</i> -бутил-4-R-фенол		
	нейтральн. $\lambda_{\text{макс}}$	щелочн. $\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$		нейтральн. $\lambda_{\text{макс}}$	щелочн. $\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	223	251	28	COOC_2H_5	261	324	63
CH_3	222	250	28	COCH_3	284	363	79
H	214	244	30	CN	252	307	55
Br	226	257	31	CHO	293	370	77
CONH_2	258	321	63	NO_2	325	450	125

ноидную аци-форму подтверждается и некоторыми химическими данными. Так, выделенным солям *p*-нитрофенолов приписывается¹⁷⁹⁻¹⁸¹ структура (XXXV):

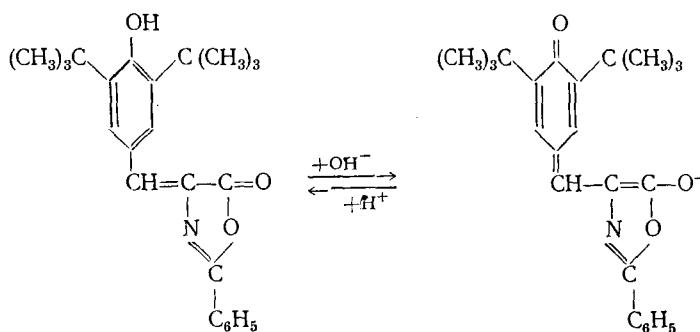


При метилировании 4-нитро-2,6-ди-*тret*-бутилфенола¹⁷⁷ получено соединение, которому, на основании химических свойств и спектрального анализа, приписана структура эфира (XXXVI). Следует отметить, что при метилировании 4-циан-2,6-ди-*тret*-бутилфенола выделен лишь нормальный О-метиловый эфир. Очевидно, что отличие исключает влияние стерических препятствий на направление метилирования указанного нитрофенола. Наконец, в старых работах¹⁸² описан метиловый эфир хиноидной формы о-нитрофенола. К сожалению, вопросы обратимых превращений в ряду нитрофенолов до настоящего времени изучены крайне недостаточно, что не позволяет сделать каких-либо выводов о тautомерных превращениях нитрофенолов.

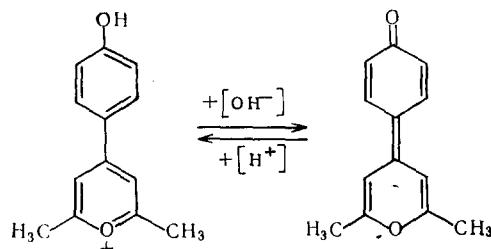
Спектральные данные и аномальная растворимость в щелочах свидетельствуют^{170, 178, 183} о существовании равновесия при образовании солей 4-бензоил-, 4-циан- и 4-карбэтокси-2,6-ди-*трит-*-бутилфенолов.



Аналогичное явление, по-видимому, происходит и при образовании солей 4-(4'-окси-3',5'-ди-*трит*-бутилбензаль)-2-фенилазолактона-5¹⁸⁴:

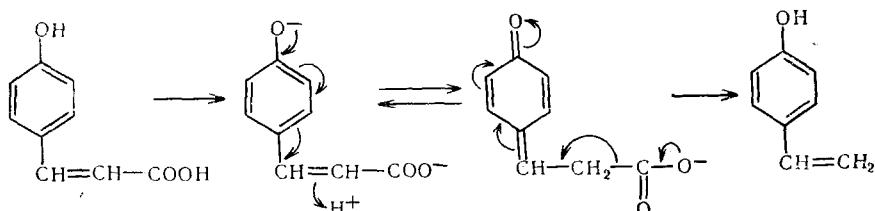


Очень интересно поведение в щелочной среде некоторых пирилиевых солей, имеющих фенольные заместители в положении 4. В этом случае образование фенолятного иона должно приводить к соединению с биполярной структурой с противоположными зарядами на атомах кислорода, которая стабилизируется хиноидным сопряжением, затрагивающим оба кольца¹⁸⁵.



В целом у 4-замещенных фенолов проявляется отчетливая склонность к образованию хиноидной системы связей в процессе реакций с участием этих заместителей. Однако эти превращения, как правило, не имеют таутомерного характера, а относятся к явлениям равновесия между ионизированным и неионизированным веществом. Подобные превращения, по-видимому, объясняют влияние пространственного фактора, способствующего образованию хиноидной системы, на декарбоксилирование *p*-оксикоричных кислот¹⁸⁶, омыление *p*-оксибензамидов и нитрилов¹⁸⁷ и гидролиз соответствующих N-бензоилтиозинов и N-бензоилтираминов¹⁸⁸, которые протекают в щелочной среде.

В слабощелочном растворе *p*-оксикоричная кислота декарбоксилируется довольно быстро, причем скорость реакции падает при pH ниже 9. Это явление можно объяснить тем, что протонирование дианона приводит к хиноидной структуре, которая и подвергается быстрому декарбоксилированию:



В УФ спектре *p*-оксикоричной кислоты в щелочной среде максимум ароматического поглощения смещается на 35 *m*_λ (310→345), что может указывать на присутствие хиноидного аниона. Этот сдвиг увеличивается

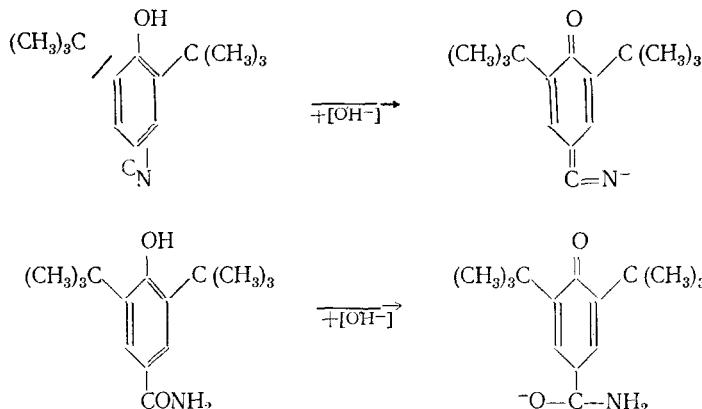
в два раза в случае 4-окси-3,5-ди-*трит*-бутилкоричной кислоты ($70 \text{ m}\mu$), причем щелочной раствор окрашивается в желтый цвет, который исчезает при подкислении. Очевидно, дианион этой кислоты существует в хиноидной форме. Действительно, декарбоксилирование ее при $\text{pH} 8.5$ протекает в 2,5 раза быстрее, чем незамещенной *p*-оксикоричной кислоты¹⁸⁶.

ТАБЛИЦА 8

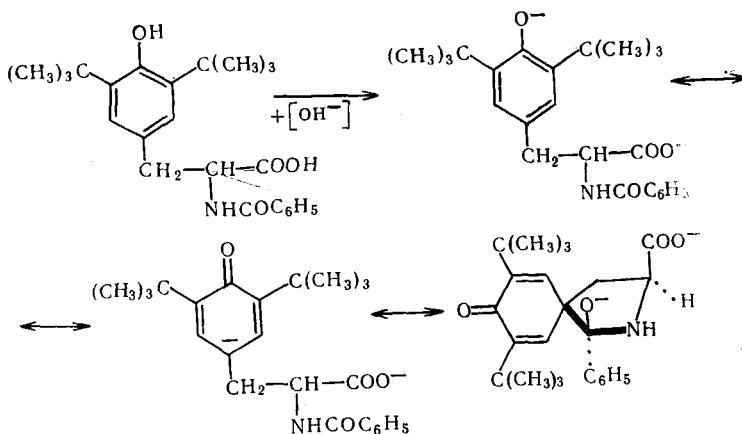
Константы скорости смыления бензамидов и бензинитрилов

	Соединение	$K \times 10^{-5}$ мин. ⁻¹
Бензамиды	4-Окси	63
	4-Метокси	963
	4-Окси-3,5-ди- <i>трит</i> -бутил	2
	4-Метокси-3,5-ди- <i>трит</i> -бутил	505
Бензинитрилы	4-Окси	125
	4-Метокси	3000
	4-Окси-3,5-ди- <i>трит</i> -бутил	4
	4-Метокси-3,5-ди- <i>трит</i> -бутил	2000

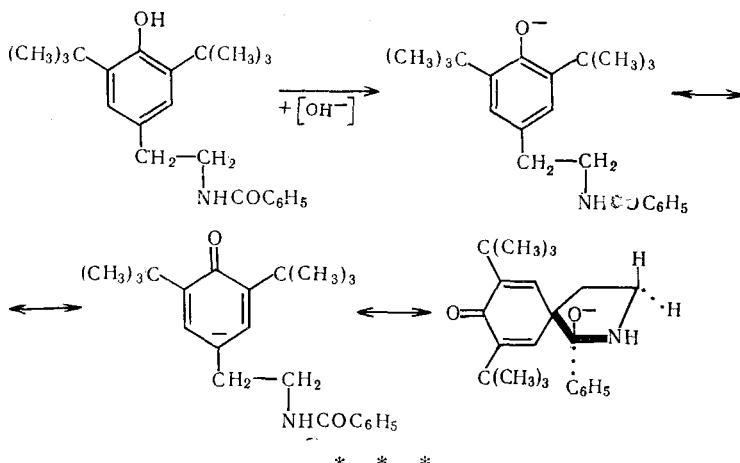
Примерно аналогичное влияние пространственного фактора имеет место при омылении амидов и нитрилов соответствующих бензойных кислот. В табл. 8¹⁸⁷ приведены скорости омыления бензамидов и бензинитрилов в щелочной среде. Сравнение скоростей показывает, что омыление 4-оксибензамидов и нитрилов проходит в 30 раз быстрее их 4-окси-3,5-ди-*трит*-бутильных аналогов. В случае 4-метоксипроизводных скорость омыления резко увеличивается. Эти факты хорошо согласуются с предположением о существовании в условиях реакции аниона с хиноидной структурой:



Более сложный случай представляет собой омыление N-бензоилтироцинов и N-бензоилтираминов¹⁸⁸. Эти соединения представляют интерес в связи с тем, что появляется возможность установления диеноновой структуры с образованием спироциклических систем. Здесь также отчетливо проявляется влияние стерического эффекта. Так, скорость гидролиза 3,5-ди-*трит*-бутил-N-бензоилтироцина составляет примерно $1/2$ скорости гидролиза N-бензоилтироцина, а в случае замещенного и незамещенного бензоилтираминов скорость изменяется в 7 раз.



Образование лабильного спиродиенона должно снижать концентрацию N-бензоильного производного, пригодного для атаки внешним основанием. Этот факт, как видно из соотношения скоростей, увеличивается в ряду тираминов, так как в этом случае образование спиродиенона более выгодно, чем при гидролизе N-бензоилтироцинов:



* * *

Таутомерные превращения в ряду фенолов чрезвычайно интересны в связи с тем, что широко распространенное в органической химии явление таутомерии в данном случае связано с нарушением ароматической системы связей. С другой стороны, рассмотренные выше вопросы могут оказаться полезными также и для понимания многих превращений фенолов и их производных, имеющих определенное практическое значение. К сожалению, большинство работ, касающихся таутомерии фенольных соединений, носит преимущественно качественный характер. Безусловно, выявление строгих количественных закономерностей рассмотренного нами явления может представить значительный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Ж. ВХО им. Менделеева, 7, 263, 1962.
2. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. Н. Богданов, Усп. химии, 22, 154 (1963).
3. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1962, стр. 572.
4. R. Thomson, Quart. Rev., 10, 27 (1956).

5. Г. А. Злобина, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1666.
6. К. Д. Неницеску, Органическая химия, ИЛ, М., 1962, том 1, стр. 478.
7. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 730.
8. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1962**, 2022.
9. М. Kharasch, B. Joshi, J. Organ. Chem., **22**, 1439 (1957).
10. Цит. по H. Zollinger, Advances in physical organic chemistry, N. Y., vol. 2, стр. 182.
11. J. Conant, G. Kistiakowsky, Chem. Revs, **20**, 191 (1937).
12. E. Muller, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 428.
13. J. Franklin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4278 (1950).
14. J. Conant, A. Thompson, Там же, **54**, 4039 (1932).
15. V. Prelog, J. Chem. Soc., **1950**, 420.
16. V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold, O. Haffgen, Helv. chim. acta, **31**, 1325 (1948).
17. F. Fawcett, Chem. Revs, **47**, 219 (1950).
18. K. Mayer, Lieb. Ann., **379**, 37 (1911).
19. E. Talele, S. Pappas, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 173 (1963).
20. A. Burgstahler, O. Abdel-Rahman, Pin-a-Lu Chien, Tetrahedron Letters, **1964**, 61.
21. T. Coffield, Ам. пат. 2903487 (1959); РЖХим, **1961**, 3л.85.
22. T. Coffield, Ам. пат. 2903346 (1959); РЖХим, **1961**, 24л.167.
23. N. Kornblum, A. Lurie, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2705 (1959).
24. N. Kornblum, R. Seltzer, Там же, **83**, 3668 (1961).
25. T. Coffield, A. Fielbey, E. Ecke, A. Kolka, Там же, **79**, 5019 (1957).
26. G. Wheland, J. Chem. Phys., **1**, 731 (1933).
27. E. Vischer, J. Chem. Soc., **1953**, 815.
28. L. Asp, B. Lindberg, Acta chem. scand., **4**, 1192 (1950).
29. B. Lindberg, Там же, **5**, 885 (1951).
30. H. Erdmann, Proc. Roy. Soc. **143A**, 191 (1933).
31. G. Merling, Lieb. Ann., **278**, 20 (1894).
32. F. Bean, T. D'Oppowan, Ам. пат. 2376112 (1945); C. A., **39**, 4630 (1945).
33. J. Pollak, Monatsch., **14**, 419 (1893).
34. H. Hlaasiwetz, Lieb. Ann., **119**, 202 (1861).
35. Б. Чубар, Механизмы органических реакций, ИЛ, М., 1963, стр. 186.
36. А. Баяр, Ber., **19**, 159 (1886).
37. V. Farmer, R. Thomson, Chem. a. Ind., **1956**, 86.
38. N. Kanazawa, Annual. Rept. Fac. Pharmac. Kanazawa Univ., **4**, 10 (1954); C. A., **50**, 11273 (1956).
39. N. Kanazawa, J. Pharmac. Soc. Japan, **75**, 670 (1955).
40. J. Herzig, B. Erthal, Monatsh., **31**, 827 (1910).
41. A. Spitzer, Там же, **11**, 104 (1890).
42. A. Spitzer, Там же, **11**, 287 (1890).
43. K. Margulies, Там же, **9**, 1046 (1888).
44. K. Margulies, Там же, **10**, 459 (1889).
45. J. Herzig, F. Wenzel, K. Harnstein, Там же, **27**, 786 (1906).
46. J. Herzig, S. Zeisel, Там же, **9**, 221 (1888).
47. J. Herzig, S. Zeisel, Там же, **9**, 893 (1888).
48. J. Herzig, B. Erthal, Там же, **32**, 470 (1911).
49. A. Jain, T. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., **42A**, 279 (1955).
50. Th. Zincke, O. Kegel, Ber., **22**, 1467 (1889).
51. Th. Zincke, S. Rabenowitsch, Ber., **23**, 3766 (1890).
52. J. Stenhouse, Lieb. Ann., **163**, 174 (1872).
53. Th. Zincke, O. Kegel, Ber., **23**, 1706 (1890).
54. K. Nierenstein, C., **1906**, I, 533.
55. J. Herzig, F. Wenzel, Monatsh., **27**, 784 (1906).
56. K. Kohlrausch, Ber., **69**, 527 (1936).
57. A. Lambrechts, C. r., **198**, 1852 (1934).
58. H. A. Валуашко, Е. М. Ворошин, Тр. Харьковск. хим.-технол. ин-та, **5**, 15 (1945).
59. T. Campbell, G. Copping, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2708 (1951).
60. H. Kohlrausch, H. Soebe, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **285**, 221 (1956).
61. Л. В. Смирнов, А. И. Супруненко, Оптика и спектроск., **8**, 799 (1960).
62. C. Abichandiani, S. Jatkari, J. Indian Inst. Sci., **21A**, 417 (1938).
63. R. Hight, T. Batterham, J. Organ. Chem., **29**, 475 (1964).
64. E. Terrell, N. Milas, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2647 (1926).
65. W. Mayer, R. Weiss, Angew. Chem., **68**, 680 (1956).
66. К. К. Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 138.
67. A. Birch, J. Chem. Soc., **1944**, 430.

68. G. Stork, L. Foremann, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2172 (1946).
69. K. Fries, K. Schimmele Schmidt, Lieb. Ann., **484**, 245 (1930).
70. E. Мюллер, Новые воззрения в органической химии. ИЛ, М., 1960, стр. 458.
71. L. Fieser, E. Hersberg, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1028 (1937).
72. H. Euler, H. Hasselquist, A. Glasser, Arkiv. kemii, **7**, 583 (1955).
73. K. Nukada, Y. Bansho, Repts Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo, **49**, 15, (1954); C. A., **50**, 11304 (1956).
74. A. Beckwith, W. Waters, J. Chem. Soc., **1957**, 1001.
75. J. Bansho, K. Nakada, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 579 (1960).
76. R. Thomson, J. Chem. Soc., **1950**, 1737.
77. R. Thomson, Там же, **1951**, 1237.
78. D. Bruce, R. Thomson, Там же, **1952**, 2759.
79. D. Bruce, R. Thomson, Там же, **1954**, 1428.
80. D. Bruce, R. Thomson, Там же, **1955**, 1089.
81. A. Madinaveitia, E. Olau, Anal. Fis. Quim., **31**, 134 (1933); C. A., **27**, 2146 (1933).
82. E. Olau, Rev. Acad. ciens. Madrid, **32**, 384 (1935); C. A., **30**, 2190 (1936).
83. E. Braude, L. Jackmann, R. Linstead, J. Chem. Soc., **1954**, 3548.
84. A. Etienne, G. Bichet, C. r., **229**, 1154 (1949).
85. R. Gill, H. Stonehill, J. Chem. Soc., **1952**, 1857.
86. K. Zahn, P. Ochwat, Lieb. Ann., **462**, 72 (1928).
87. A. Weiss, H. Ford, Arch. Biochim., **22**, 288 (1949).
88. A. Wheeler, V. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **38**, 387 (1916).
89. M. Flett, J. Chem. Soc., **1948**, 1441.
90. Ю. Б. Швецов, М. М. Шемякин, ЖОХ, **19**, 480 (1949).
91. M. Carmack, M. Moore, E. Balis, J. Am. Chem. Soc., **72**, 844 (1950).
92. M. Moore, W. Washburn, Там же, **77**, 6384 (1955).
93. Л. А. Щукина, А. С. Хохлов, М. М. Шемякин, ЖОХ, **21**, 908, 1661 (1951).
94. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4448 (1955).
95. A. Baye, H. Corgo, Ber., **7**, 967 (1874).
96. H. Goldsmith, Ber., **17**, 213 (1884).
97. H. Hodgson, F. Moore, J. Chem. Soc., **1923**, 2499.
98. H. Hodgson, F. Moore, Там же, **1925**, 2269.
99. H. Hodgson, A. Kershaw, Там же, **1929**, 1555.
100. H. Hodgson, A. Kershaw, Там же, **1930**, 967.
101. H. Hodgson, A. Kershaw, Там же, **1930**, 1969.
102. H. Hodgson, Там же, **1931**, 1494.
103. H. Hodgson, Там же, **1932**, 866.
104. H. Hodgson, Там же, **1932**, 1395.
105. H. Hodgson, D. Nicholson, Там же, **1939**, 1808.
106. H. Hodgson, Там же, **1943**, 89.
107. W. Hartley, Proc. Chem. Soc., **20**, 160 (1904).
108. C. Baly, W. Edwards, A. Stewart, J. Chem. Soc., **89**, 514 (1906).
109. L. Anderson, M. Geiger, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3064 (1932).
110. A. Baker, J. Phys. Chem., **62**, 744 (1958).
111. H. Hodgson, J. Chem. Soc., **1937**, 520.
112. L. Anderson, R. Janke, J. Am. Chem. Soc., **56**, 732 (1934).
113. P. Ramart-Lucas, M. Martynoff, M. Grumez, M. Chauvin, Bull. soc. chim. France, **1948**, 571.
114. P. Ramart-Lucas, M. Martynoff, C. r., **227**, 906 (1948).
115. P. Ramart-Lucas, M. Martynoff, M. Grumez, M. Chauvin, Bull. soc. chim. France, **1949**, 53.
116. P. Ramart-Lucas, M. Martynoff, M. Grumez, Там же, **1949**, 905.
- *117. P. Ramart-Lucas, M. Martynoff, M. Grumez, M. Chauvin, Там же, **1949**, 901.
118. M. Green, S. Marcinkiewicz, J. Chromatogr., **10**, 354 (1963).
119. E. Havinga, A. Schors, Rec. trav. chim. (Pays-Bes.), **69**, 457 (1959).
120. W. Vaughan, G. Finch, J. Organ. Chem., **21**, 1201 (1956).
121. H. Hodgson, D. Nicholson, J. Chem. Soc., **1940**, 1268.
122. A. Schors, A. Kraaijeveld, E. Havinga, Rec. trav. chim. (Pays-Bes.), **76**, 490 (1957).
123. M. Baltazzi, C. r., **232**, 986 (1951).
124. D. Hadzi, J. Chem. Soc., **1956**, 2725.
125. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, ДАН, **135**, 331 (1960).
126. F. Minisci, R. Calli, A. Quilico, Tetrahedron Letters, **1963**, 785.
127. A. Burawoy, M. Cais, J. Cahmberlain, F. Liversedge, A. Thompson, J. Chem. Soc., **1955**, 3727.
128. L. Henrich, V. Eisenach, J. prakt. Chem., **70**, 332 (1904).

129. D. Dyrsen, E. Johansson, *Acta chem. scand.*, **9**, 763 (1955).
130. Th. Zincke, N. Bindewald, *Ber.*, **17**, 3026 (1884).
131. Г. Цоллингер, Химия азокрасителей, Госхимиздат, Л., 1960.
132. P. Pascal, *Ann. Chem. phys.*, **25**, 372 (1912).
133. A. Hantzsch, A. Burawoy, *Ber.*, **63**, 1760 (1930).
134. A. Hantzsch, *Ber.*, **52**, 509 (1919).
135. C. Bury, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2116 (1935).
136. B. Eistert, *Angew. Chemie*, **49**, 33 (1936).
137. F. Arndt, B. Eistert, *Ber.*, **71**, 2040 (1938).
138. R. Kuhn, F. Bar, Lieb. Ann., **516**, 143 (1925).
139. W. Borsig, W. M. Müller, C. Bodenstein, Там же, **472**, 201 (!929).
140. W. Lauer, S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 520 (1935).
141. E. Sawicki, *J. Organ. Chem.*, **22**, 915 (1957).
142. E. Sawicki, Там же, **22**, 1084 (1957).
143. G. Badger, R. Butterly, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 614.
144. E. Weiss-Berg, R. Wizinger, *Helv. chim. acta*, **40**, 1056 (1957).
145. K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3066 (1957).
146. L. Skulski, T. Urbanki, *Roczn. chem.*, **34**, 141 (1960).
147. P. Ramart-Lucas, T. Guilmart, M. Martynoff, *Bull. Soc. chim. France*, **1944**, 75.
148. A. Burawoy, A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1443.
149. D. Hadzi, Там же, **1956**, 2143.
150. J. Ospenson, *Acta chem. scand.*, **5**, 491 (1951).
151. H. Shingu, *Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **35**, 78 (1958).
152. P. Ramart-Lucas, T. Guilmart, M. Martynoff, *Bull. Soc. chim. France*, **1944**, 75.
153. W. Brode, L. Herdle, *J. Organ. Chem.*, **6**, 713 (1941).
154. E. Sawicki, Там же, **22**, 743 (1957).
155. A. Burawoy, A. Salem, A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4793.
156. A. Burawoy, A. Salem, A. Thompson, Там же, **1952**, 668.
157. J. Ospenson, *Acta chem. scand.*, **4**, 1351 (1951).
158. N. Sidgwick, *Ann. Reports*, **31**, 40 (1934).
159. S. Hendricks, O. Wulf, G. Hibbert, U. Liddel, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1991 (1936).
160. A. Burawoy, J. Chamberlain, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3734.
161. J. Rigaudy, L. Nedelec, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 400.
162. L. Nedelec, J. Rigaudy, Там же, **1960**, 1204.
163. E. Bartel, Z. Grabowski, *Roczn. chem.*, **31**, 27 (1957).
164. L. Filar, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 6.
165. C. Cook, B. Norcross, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3797 (1956).
166. C. Cook, B. Norcross, Там же, **81**, 1176 (1959).
167. Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 293.
168. K. Ley, *Angew. Chemie*, **70**, 74 (1958).
169. E. Müller, A. Hubell, H. Suhr, U. Heilmann, *Ber.*, **95**, 638 (1962).
170. L. Cohen, *J. Organ. Chem.*, **22**, 1333 (1957).
171. E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann, K. Scheffler, Lieb. Ann., **645**, 66 (1961).
172. Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 176.
173. Н. А. Высоцкая, ДАН, **143**, 847 (1962).
174. Л. А. Казицина, Б. С. Кикоть, Б. В. Рассадин, О. А. Реутов, ЖОХ, **33**, 223 (1963).
175. В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, ДАН, **158**, 1362 (1964).
176. Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1335.
177. L. Cohen, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3397 (1963).
178. L. Cohen, W. Jones, Там же, **85**, 3402 (1963).
179. A. Hantzsch, *Ber.*, **40**, 330 (1907).
180. A. Hantzsch, K. Meisenburg, *Ber.*, **43**, 95 (1910).
181. L. Cohen, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3397 (1963).
182. A. Hantzsch, U. Gorki, *Ber.*, **39**, 1073 (1906).
183. T. Coffield, A. Filbey, G. Ecke, A. Kolka, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5019 (1957).
184. Г. А. Никифоров, К. М. Дюмаев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1068.
185. A. Balaban, M. Gavat, M. Mosanu, C. Nenitescu, *Revue Roumaine Chemi*, **9**, 79 (1964).
186. L. Cohen, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1907 (1960).
187. L. Cohen, W. Jones, Там же, **84**, 1625 (1962).
188. L. Cohen, W. Jones, Там же, **84**, 1629 (1962).