

Н. Б. КАЗЬМИНА, Л. С. ГЕРМАН, И. Д. РУБИН,
академик И. Л. КНУНЯНЦ

**К ВОПРОСУ ОБ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ
В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ**

В отличие от хлорирования и бромирования, прямое введение фтора в ароматическое ядро практически не изучено.

Известно, что при действии элементарного фтора на бензол и его производные образуются продукты присоединения, деструкции и полимеризации (1); при фторировании толуола в газовой фазе (100°) наряду с продуктами присоединения обнаружены небольшие количества орто-фтортолуола (0,6—0,7%) и фторбензола (0,2—0,4%); бензол в тех же условиях дает 3,4% фторбензола (2); при фторировании неразбавленным фтором орто-дихлорбензола при $-10 \div 15^\circ$ без растворителя в спектре я.м.р. F^{19} продуктов реакции обнаружен сигнал 1,2-дихлор-4-фторбензола (3). Мы проводили фторирование нитробензола, бензотрифторида, бензойной кислоты и толуола в различных растворителях при 5° фтором, разбавленным азотом. Анализ продуктов с помощью г.ж.х. и я.м.р. спектроскопии показал, что при этом образуются смеси всех изомеров замещенных монофторбензолов. Оказалось, что в случае заместителей второго рода соотношения мета : пара : орто-изомеров были для нитробензола 4,4 : 1 : 1,3, для бензойной кислоты 3 : 1 : 1,8 и для бензотрифторида 4,6 : 1 : 1,9. Соотношение мета : пара : орто-изомеров для заместителя первого рода в случае толуола было 0,9 : 1 : 3,8.

Таблица 1

Фторирование нитробензола элементарным фтором в различных растворителях

	Растворитель					
	без растворителя	HF	CH ₃ COOH	CF ₃ COOH	CH ₃ COOH + BF ₃	Фреон-113 CF ₂ Cl—CCl ₂ F
Вход нитробензола, г	3,75	7,5	2,5	2,5	3,75	3,75
Получено смеси, г	3,77	4,1	1,94	2,11	2,5	2,0
Масса выделения	перегонка	б	а	а	а	а
Составление продуктов в смеси:	В ы х о д ы, %					
Орто-фтор-нитробензол	16,0	3,9	3,8	9,9	5,1	1,5
Пара-фтор-нитробензол	13,9	2,0	2,2	9,4	9,1	1,2
Мета-фтор-нитробензол	60,0	9,6	13,6	36,6	28,1	5,2
Общий выход изомеров	89,9	15,5	19,6	55,9	42,3	7,9
Идентифицированные продукты, г	—	0,02	—	0,08	0,13	2 (смола)
Конверсия, %	18,1	55,5	28,8	52,8	71,2	51,2

Очевидно, что такого рода соотношения изомеров обычны при электрофильном замещении. Однако и при действии электрофильных радикалов (4) на замещенные бензолы в ряде случаев (5) наблюдаются те же соотношения изомеров, что и при электрофильном замещении.

Этот факт в сопоставлении с легкой диссоциацией молекулы фтора на радикалы (33 ккал/моль (6)) позволяет предположить, что и в этом случае фторирование ароматических соединений происходит по радикальному механизму. Малая вероятность фторирования с участием поляризованной молекулы фтора подтверждается отсутствием влияния полярности растворителя на ориентацию (см. табл. 1).

Сравнение фторирования с хлорированием также свидетельствует в пользу радикального механизма. Исходя из того, что электрофильность фтор-радикала и хлор-радикала близки (средство к электрону для хлор-радикала равно 3,76 эв, для фтор-радикала — 3,57 эв⁽⁸⁾), мы сравнили фторирование и хлорирование нитробензола в одинаковых условиях (температура реакции — 23°, растворитель фреон-113), используя при хлори-

Таблица 2

Фторирование ароматических углеводородов элементарным фтором в трифторуксусной кислоте

Исходное соединение	Взято в реакцию, г	Получено смеси, г	Метод выделения	Выход монофторпроизводных, %			Общий выход монофтор-производных, %	Выход неидентифицированных продуктов, %	Конверсия, %
				мета	пара	орто			
Бензойная кислота	5	4,9*	а	19,3**	6,4**	11,4	37,1	1,4	64,3
Бензотрифторид	3,68	2,1	б	13,2**	2,9**	5,5	21,6	0,09	61,1
Толуол	3	1,3	б	1,3**	1,5**	5,7	8,5	1,05	63,0

* Выделено в виде смеси метиловых эфиров бензойной и орто-, мета-, парафторбензойной кислот.

** Выходы мета- и параизомеров определены по интенсивности сигналов фтора в спектрах я.м.р. F¹⁹.

ровании, однако, у.-ф. облучение (в отсутствие освещения нитробензол не вступает в реакцию с хлором). Наблюдаемые при фторировании (4,3:1:0,4) и хлорировании (3:1:0,2) соотношения мета:пара:орто-изомеров галоидированных продуктов имели одинаковый порядок.

В противоречии со сказанным находился тот факт, что при радикальном гидроксильровании нитробензола соотношение мета:пара:орто-нитрофенолов было 1:2:1⁽⁹⁾.

Мы повторили гидроксильрование нитробензола по методу⁽⁹⁾, используя для определения нитрофенолов газожидкостную хроматографию. Соотношение мета:пара:орто-изомеров в этом случае было 1,4:1:0,5. Меньшая избирательность гидроксил-радикала по сравнению с хлор- и фтор-радикалами может быть объяснена меньшей его электрофильностью (средство к электрону гидроксил-радикала равно 2,65 эв).

Таким образом, по-видимому, ориентация при замещении в ароматическом ядре вообще определяется электрофильностью атакующей частицы вне зависимости от ее ионной или радикальной природы.

Строение продуктов фторирования доказано методами г.ж.х. и я.м.р. спектроскопии. Продукты хлорирования и гидроксильрования были идентифицированы с помощью г.ж.х. Спектры я.м.р. F¹⁹ записаны на приборе Hitachi N-60 с рабочей частотой 56,46 Мгц, химические сдвиги измерены от сигнала трифторуксусной кислоты (внутренний, см. табл. 3).

Хроматографический анализ: стационарная фаза — полипропиленгликольдиатат (20%); носитель — целит С-22 (60—80 меш). Количественные расчеты велись на сумму всех продуктов без введения поправочных коэффициентов.

Хроматографирование мета-, пара- и орто-нитроанисолов: стационарная фаза — фторсиликон (12%); носитель — аэропак-30 (70—80 меш).

Общая методика фторирования. В раствор 0,02—0,03 моля замещенного бензола в 70—100 мл растворителя при охлаждении льдом (5°) пропускали в течение 12 час. смесь фтора и азота, содержащую 20—30 об.% F₂, со скоростью 400—500 см³/час. После окончания фторирования растворитель удаляли двумя методами: отгонкой (а); экстракцией реакционной массы после разложения ее водой (б). Остаток после удаления растворителя перегоняли.

При фторировании в трифторуксусной кислоте в присутствии BF₃ трифторуксусную кислоту заранее насыщали BF₃ или трехфтористый бор

пропускали в реакционную смесь одновременно со смесью фтора и азота.

Результаты фторирования нитробензола приведены в табл. 1, бензойной кислоты, бензотрифторида и толуола — в табл. 2.

Гидроксילирование нитробензола. Нитробензол гидроксилировали реактивом Фентона по методу (9). После окончания реакции реакционную смесь экстрагировали эфиром. Эфир, содержащий нитробен-

Таблица 3

Химические сдвиги F¹⁹ в замещенных фторбензолах в м. д. относительно трифторуксусной кислоты (внутренний)

Вещество	Заведомый образец	Полученный при фторировании
Орто-фтор-нитробензол	43,34	42,86—43,29
Пара-фтор-нитробензол	27,03	26,63—26,94
Мета-фтор-нитробензол	34,43	33,88—34,29
Орто-фторбензойная кислота	33,34	33,32—34,45
Пара-фторбензойная кислота	30,14	29,6—31,0
Мета-фторбензойная кислота	35,91	35,0—36,0
Орто-фтор-бензотрифторид	38,3	38,0—38,14
Пара-фтор-бензотрифторид	31,34 (*)	30,86—31,0
Мета-фтор-бензотрифторид	34,29	34,28—34,29
Орто-фтор-толуол	41,65	41,65—41,71
Пара-фтор-толуол	42,54	42,43—42,86
Мета-фтор-толуол	38,34	38,16—38,66

зол и смесь нитрофенолов, экстрагировали 10% NaOH (3 раза по 30 мл). Водный слой подкисляли конц. HCl и экстрагировали эфиром. Эфир испаряли, остаток обрабатывали избытком эфирного раствора diazometана. После трехчасового стояния большую часть эфира испаряли, остаток хроматографировали.

Институт элементорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. A. Bigelow, Y. H. Pearson et al., J. Am. Chem. Soc., 55, 4614 (1933); K. Fredenhagen, G. Cadenbach, Chem. Ber., 67, 928 (1934); L. A. Bigelow, W. Fukuhara, J. Am. Chem. Soc., 63, 2792 (1941); R. Y. Tompson, P. Tarrant, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 68, 2187 (1946); L. A. Bigelow, R. Y. Tompson, P. Tarrant, Ind. and Eng. Chem., 39, 360 (1947); M. Stacey, Roy. Inst. Gt. Brit., E. Ireland, 1—15 (1948); W. K. R. Musgrave, E. Smith, J. Chem. Soc., 1949, 3021, 3026; A. R. Gilbert, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 72, 2411 (1950). ² G. Schiemann, M. Kuhnhold, Lieb. Ann. Chem., 714, 62 (1968). ³ V. Grakauskas, J. Org. Chem., 34, 2835 (1969). ⁴ S. W. Charles, Y. T. Pearson, E. Whittle, Trans. Farad. Soc., 59, 1156 (1963). ⁵ R. L. Dannley, M. Sternfeld, J. Am. Chem. Soc., 76, 4543 (1954); R. L. Dannley, B. Zaremsky, J. Am. Chem. Soc., 77, 1588 (1955). ⁶ W. Stricker, L. Krauss, Z. Naturforsch., 23a, 486 (1968). ⁷ W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 87, 2410 (1965). ⁸ T. L. Bailey, J. Chem. Phys., 28, 797 (1958). ⁹ H. Loebl, G. Stein, Y. Weiss, J. Chem. Soc., 1949, 2074.