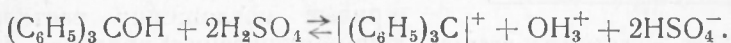


В. Ф. ЛАВРУШИН

АЦИДОХРОМИЯ ЧЕТЫРЕХЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 10 VII 1952)

Возникновение цветности у ароматических карбинолов под влиянием кислот известно давно и связано с образованием органического катиона, например (1)



О возможности возникновения цветности у ди- и трифенилметана при растворении в концентрированной серной кислоте в немногих работах содержатся противоречивые данные (2).

Столь же мало изучено поведение в кислотах четырехзамещенных ароматических производных метана.

А. Н. Несмеянов с сотрудниками (3) установили, что ряд соединений, в которых содержится гексаметилтриаминотрифенильная группировка, в зависимости от природы четвертого заместителя при метановом атоме углерода, может подвергаться ацидолизу под действием уксусной, пропионовой и масляной кислот.

Нами по спектрам поглощения дифенилметана, диметилдифенилметана и тетрафенилметана было показано (4), что метановый атом углерода в этих соединениях не только не является изолятором между бензольными кольцами, а наоборот, служит звеном, связывающим их в единую взаимодействующую между собой систему. Повидимому, в этих соединениях взаимное влияние осуществляется за счет сопряжения бензольных колец с простой связью метанового углерода. В зависимости от разной природы заместителей, у таких соединений следует ожидать различной степени ослабления прочности метановой связи. Будет ли она настолько лабильной, что ее разрыв станет неминуем, зависит не только от внутримолекулярных структурных факторов, но и от воздействия внешней среды.

Тетрафенилметан является настолько прочным соединением, что перегоняется без разложения при атмосферном давлении при 431°, тем не менее, как это показали П. П. Шорьгин и И. В. Мачинская (5), он легко расщепляется в эфирном растворе под действием жидкого сплава К с Na.

А. Дианин показал (6), что 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан при щелочной плавке расщепляется с образованием изопропилфенола, а соединения $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{R})_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ с R более CH_3 легко расщепляются при действии HCl.

Б. М. Дубинин (7) при деметилировании с HJ трет. бутиланизола, вместо ожидаемого трет. бутилфенола получил фенол.

Так как в литературе недостаточно освещено строение и поведение четырехзамещенных ароматических производных метана в кислотах, нам представляется целесообразным опубликовать хотя бы части имеющегося в нашем распоряжении весьма обширного материала, посвященного этому вопросу.

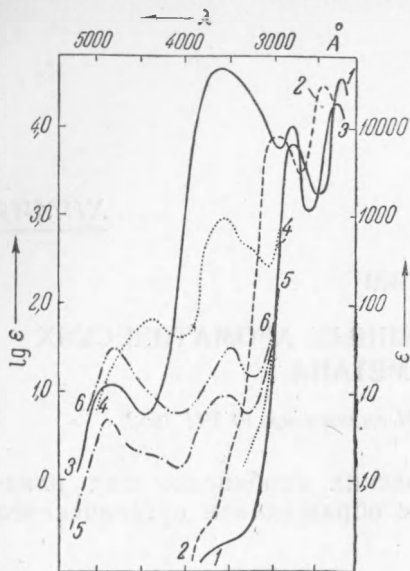


Рис. 1. 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан; 1—в C_2H_5OH , 2—в алкогольном $NaOC_2H_5$, 3—в 93,5% H_2SO_4 , 4—в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH , 5—в 90% CCl_3COOH , 6—в 44% H_3PO_4 в CH_3COOH , 7—после разбавления алкоголем CCl_3COOH -раствора

более, чем это происходит при солеобразовании у фенолов. Для всех веществ в кислотных растворах наблюдается резко батохромное смещение кривых и возникновение новых полос в видимой и ближнеультрафиолетовой частях спектра.

На рис. 4 представлены кривые поглощения кислотных растворов 2-(4-метоксифенил)-пропанола-2, трифенилкарбинола и 4-окситрифенилкарбинола.

При сопоставлении кривых поглощения кислотных растворов углеводов и карбинолов обнаруживается сходство поглощения в длинноволновой области (где лежат полосы, исчезающие при разбавлении кислотных растворов алкоголем) между 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропаном и 2-(4-метоксифенил)-пропанолом-2, 4-окситетрафенилметаном и трифенилкарбинолом, 4,4'-диокси-тетрафенилметаном и 4-окситрифенилкарбинолом, что указывает на галохромную природу цветности четырехзамещенных ароматических производных метана.

Так как в кислотных растворах карбинолов полосы, обуславливающие цветность, возникают за счет образования карбониевого катиона⁽¹⁾, надо принять, что аналогичные полосы поглощения кислотных растворов четырехзамещенных ароматических производных метана также связаны с образованием такого же строения ионов карбония, например,

2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан не изменяется при кипячении в ледяной уксусной кислоте, и раствор остается бесцветным, однако он растворяется довольно хорошо в концентрированной серной кислоте и дает зеленовато-желтый раствор⁽⁸⁾. Окраска такого раствора полностью исчезает при разбавлении спиртом и другими растворителями. Сходство этого явления с хорошо известным явлением галохромии заинтересовало нас своею необычностью и трудностью объяснения причины возникающей цветности.

На рис. 1, 2, и 3 представлены кривые поглощения растворов 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана, 4-окси- и 4,4'-диокситетрафенилметана. Кривые поглощения их алкогольных растворов расположены в ультрафиолетовой области спектра и под влиянием алкогольного раствора $NaOC_2H_5$ смещаются в сторону длинных волн не

более, чем это происходит при солеобразовании у фенолов. Для всех веществ в кислотных растворах наблюдается резко батохромное смещение кривых и возникновение новых полос в видимой и ближнеультрафиолетовой частях спектра.

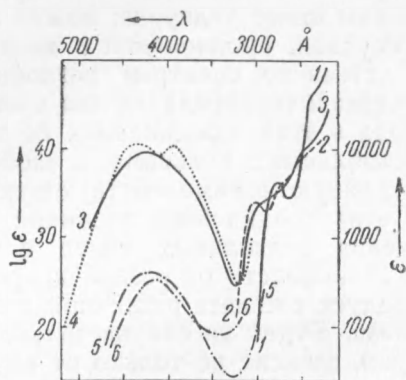
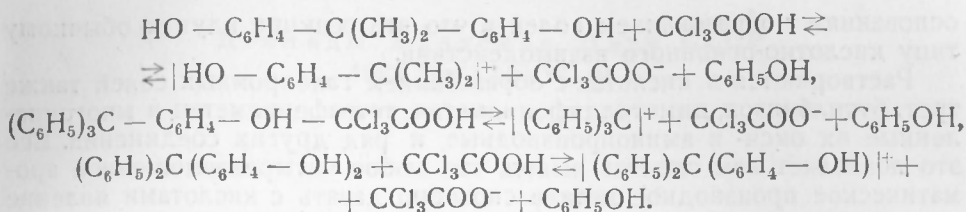


Рис. 2. 4-окситетрафенилметан: 1—в C_2H_5OH , 2—в алкогольном $NaOC_2H_5$, 3—в 93,5% H_2SO_4 , 4—в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH , 5—в 90% CCl_3COOH , 6—в 44% H_3PO_4 в $(CH_3CO)_2O$



В подтверждение этого предположения нами после кипячения растворов этих соединений в трихлоруксусной кислоте во всех случаях был выделен фенол, являющийся одним из продуктов кислотного расщепления.

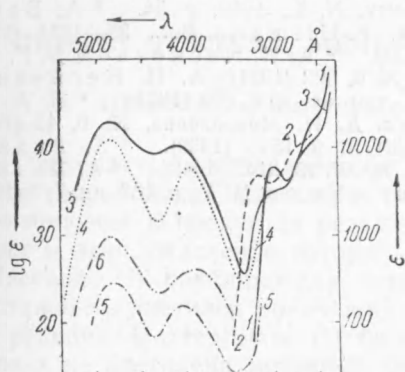


Рис. 3. 4,4'-диокситетрафенилметан: 1 — в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 — в алкогольном NaOC_2H_5 , 3 — в 93,5% H_2SO_4 , 4 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH , 5 — в 90% CCl_3COOH , 6 — в 44% H_3PO_4 в CH_3COOH

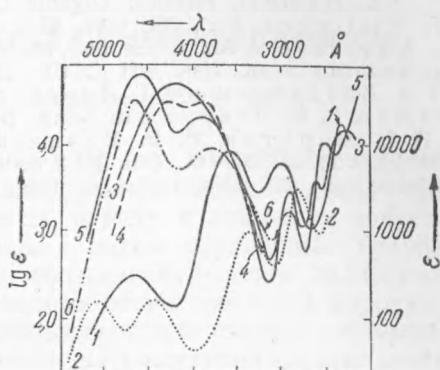
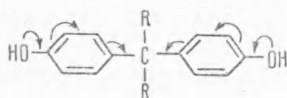


Рис. 4. 2-(4-метоксифенил)-пропанол-2: 1 — в конц. H_2SO_4 , 2 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH . Трифенилкарбинол: 3 — в конц. H_2SO_4 , 4 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH . 4-окситрифенилкарбинол: 5 — в конц. H_2SO_4 , 6 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH

Различная интенсивность полос поглощения кислотных растворов указывает, что равновесие в растворах разных кислот неодинаково сминуто вправо.

По характеру внутримолекулярного взаимодействия наши соединения отличаются от систем, рассмотренных А. Н. Несмеяновым с сотр. (3) и, видимо, поэтому не расщепляются под действием уксусной кислоты. Тем не менее, как это следует из наших данных, в молекулах изученных нами соединений имеет место значительное ослабление прочности связи метанового атома с ароматическим кольцом.

Молекулы этих соединений обладают возможностью переноса реакционного центра (9) по системе сопряженных связей от OH -группы в направлении метанового углерода



но образование единой сопряженной системы затрудняется встречным влиянием. Так как оба влияния достаточно велики, повидимому, в подходящей среде стремление к сопряжению реализуется вследствие расщепления по одной из наиболее «рыхлых» связей. Исходя из этого, мы принимаем, что взаимодействие с кислотами четырехзамещенных ароматических производных метана идет аналогично карбинольным

основаниям с образованием солей и что эти реакции идут по обычному типу кислотно-основного взаимодействия.

Растворяются в кислотах с образованием галохромных солей также трет. бутилбензол, диметилдифенилметан, тетрафенилметан и многочисленные их окси- и аминопроизводные и ряд других соединений. Все это позволяет нам сделать вывод, что любое четырехзамещенное ароматическое производное метана способно давать с кислотами явление ацидохромии.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Hamett, *Physical Organic Chemistry*, N. Y., 1940, p. 54. ² A. Bayer, V. Villinger, *Ber.*, **35**, 1194, 1754 (1902); F. Ullmann, *Ber.*, **35**, 1811 (1902); L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 809 (1933). ³ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Первалова и др., *Изв. АН СССР, ОХН*, № 6, 692 (1951); А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау и Э. Г. Первалова, там же, № 6, 699 (1951). ⁴ Н. А. Вальяшко, В. Ф. Лаврушин, *Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева*, № 6, 13 (1941). ⁵ П. П. Шорыгин, И. В. Мачинская, *ЖОХ*, **9**, 1545 (1939). ⁶ А. Дианин, *ЖРФХО*, **23**, 523 (1891). ⁷ Б. М. Дубинин, *ЖОХ*, **18**, 2145 (1948). ⁸ А. Дианин, *ЖРФХО*, **23**, 488 (1891). ⁹ А. Н. Несмеянов, *Уч. зап. МГУ*, в. 132, кн. 7, 5 (1950).