

В. Ф. ЛАВРУШИН

АЦИДОХРОМИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 23 I 1954)

Образование цветных растворов отмечалось неоднократно при растворении в кислотах четырехзамещенных ароматических производных метана.

А. Бистжицкий с сотр. (1-3) наблюдали появление окраски от оранжево-желтой до темнокрасной при растворении трифенилуксусной кислоты и ряда ее производных в концентрированной серной кислоте. Д. Бойд и Д. Харди (4) получали оранжевые растворы в концентрированной серной кислоте для 4-окси- и 4-метокситетрафенилметана, из которых при разбавлении водой ими был выделен трифенилкарбинол. А. Н. Несмеянов с сотр. (5) установили, что ряд соединений, содержащих в своем составе гексаметилтриаминотрифенильную группировку, в зависимости от четвертого заместителя при метановом атоме углерода, расщепляются под действием уксусной, пропионовой и масляной кислот с образованием фиолетовых растворов. Нами (6) установлено возникновение цветности при растворении оксипроизводных диметилдифенилметана и тетрафенилметана в серной, фосфорной и трихлоруксусной кислотах.

Во всех указанных выше случаях возникновение цветности связано с образованием карбониевых солей вследствие расщепления углерод-углеродной связи по реакциям, аналогичным образованию красителей из ароматических карбинолов при действии кислот.

Поведение в кислотах других ароматических производных метана никем не изучалось. В литературе лишь изредка встречается упоминание об образовании цветных растворов в концентрированной серной кислоте. Например, известно, что 4,4-диметоксидифенилметан дает интенсивно красный раствор (7), 4,4'-диметокситрифенилметан — оранжевый (8), а 4,4,4'' — триметокситрифенилметан — красный (9).

С целью изучения природы возникающей цветности в кислотных растворах у такого рода соединений мы предприняли специальное изучение поведения в кислотах окси- и метоксипроизводных дифенилметана, метилдифенилметана и трифенилметана. При этом оказалось, что все эти соединения, будучи сами бесцветными, образуют цветные растворы в серной, фосфорной и трихлоруксусной кислотах при обычной температуре, а в некоторых случаях при небольшом нагревании.

На рис. 1, 2, 3 и 4 представлены кривые поглощения растворов 4,4'-диоксидифенилметана, 1,1-бис-(4-оксифенил)-этана и 4-окси- и 4,4'-диокситрифенилметана в этаноле, этанольно-этанольном растворе и кислотах.

Кривые поглощения этанольных растворов расположены в ультрафиолетовой области и для всех соединений в среднем ультрафиолете обладают фенольным типом поглощения. Кроме того, для первых двух соединений имеет место еще избирательное поглощение в ближнем ультрафиолете в виде мало интенсивного изгиба кривой. Этанольно-

этанолатные кривые несколько смещены в более длинноволновую область вследствие солеобразования по фенольным гидроксилам ⁽¹⁰⁾.

На кривых для растворов в концентрированной серной кислоте, кроме полос поглощения в среднем и коротком ультрафиолете, появляются две новые интенсивные полосы, одна из которых расположена в видимой области спектра и обуславливает цветность растворов.

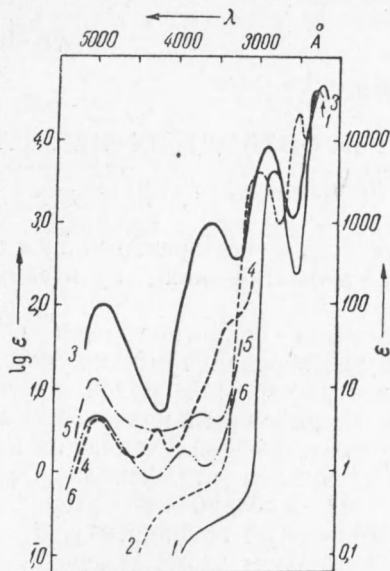


Рис. 1. 4,4'-диоксиdifенилметан: 1 — в C_2H_5OH , 2 — в этанольном $NaOC_2H_5$, 3 — в конц. H_2SO_4 , 4 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH , 5 — в 44% H_3PO_4 в CH_3COOH , 6 — в 90% CCl_3COOH

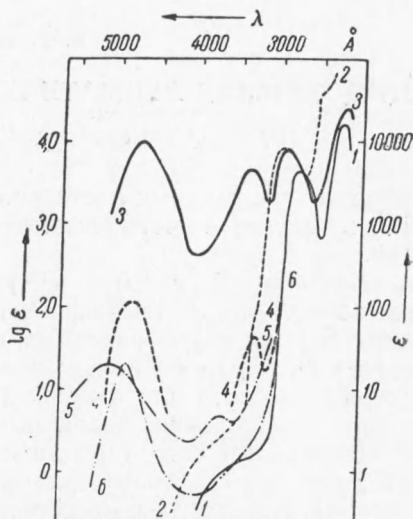


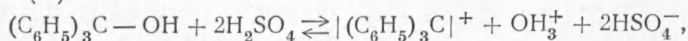
Рис. 2. 1,1-бис-(4-оксифенил)-этан: 1 — в C_2H_5OH , 2 — в этанольном $NaOC_2H_5$, 3 — в конц. H_2SO_4 , 4 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH , 5 — в 44% H_3PO_4 в CH_3COOH , 6 — в 90% CCl_3COOH

Кривые поглощения растворов этих соединений в других кислотах также заходят в видимую область спектра и состоят из полос, отсутствующих на кривых этанольных растворов. Их интенсивность в большинстве случаев меньше, чем на кривых растворов в концентрированной серной кислоте. Кроме того, для окси- и диоксипроизводных трифенилметана имеет место разделение широкой длинноволновой полосы на две более узкие.

При изучении спектров поглощения кислотных растворов метоксисоединений были получены кривые поглощения, совершенно идентичные с кривыми соответствующих фенолов. Аналогичное совпадение кривых поглощения кислотных растворов окси- и метоксисоединений известно для производных триарилкарбинолов ⁽¹¹⁾.

Кислотные растворы всех изученных нами соединений обесцвечиваются при разбавлении водой, этанолом и другими растворителями вследствие исчезновения полос поглощения, характерных только для кислотных растворов.

Появление окраски в кислотных растворах и ее исчезновение с разбавлением другими растворителями делает сходным это явление с хорошо известным явлением галохромии, например для трифенилкарбонила ⁽¹²⁾.



где цветность обусловлена присутствием в растворе ионов трифенилкарбония.

Исходя из этого, можно было предполагать, что возникновение цветности в кислотных растворах ароматических производных метана происходит за счет окисления до карбинолов, которые затем образуют галохромные соли. Окисление до карбинолов в нашем случае возможно либо за счет кислорода воздуха, либо за счет кислоты. Однако оказалось, что возникновение цветности имеет место и в атмосфере азота, что, несомненно, исключает возможность образования карбинолов за счет окисления кислородом воздуха. Предположение о возможности окисления кислотой

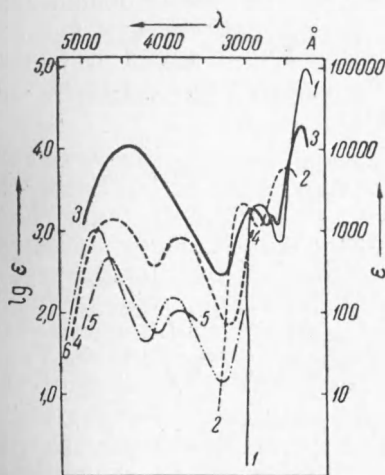


Рис. 3. 4-окситрифенилметан: 1 — в C_2H_5OH , 2 — в этанольном $NaOC_2H_5OH$, 3 — в конц. H_2SO_4 , 4 — в 30% H_2SO_4 , 5 — в 44% H_3PO_4 в CH_3COOH , 6 — в 90% CCl_3COOH

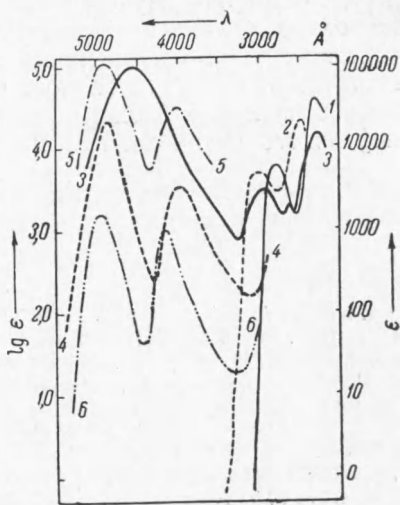
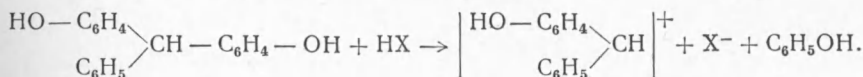
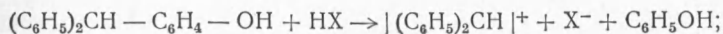
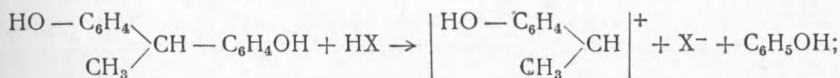
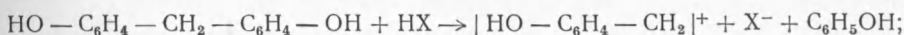


Рис. 4. 4,4'-диокситрифенилметан: 1 — в C_2H_5OH , 2 — в этанольном $NaOC_2H_5OH$, 3 — в конц. H_2SO_4 , 4 — в 30% H_2SO_4 в CH_3COOH , 5 — в 44% H_3PO_4 в CH_3COOH , 6 — в 90% CCl_3COOH

отпадает потому, что цветность возникает также при действии таких кислот, как фосфорная и трихлоруксусная, которые не обладают окислительными свойствами.

Учитывая последние факты, мы пришли к заключению, что возникновение цветности в кислотных растворах ароматических производных метана, по всей вероятности, связано с образованием карбониевых солей за счет расщепления углерод-углеродной связи, подобно тому как это было установлено нами для четырех замещенных ароматических производных метана (6).



Такое предположение согласуется с характерными особенностями кривых поглощения карбониевых катионов, но его достоверность желательно было подтвердить химическим путем, так как по нашим кислотным кривым трудно приписать карбониевым катионам определенное строение.

Более точное представление о строении карбониевых катионов было получено из того, что при кипячении растворов окисоединений в трихлор-

уксусной кислоте во всех случаях в качестве одного из продуктов реакции нами был выделен фенол: для 4,4'-диоксифенилметана с выходом 18%, для 1,1-бис-(4-оксифенил)-этана 28%, для 4-окситрифенилметана 10% и для 4,4'-диокситрифенилметана 23%.

Расщепление по метановой связи с выделением диметиланилина известно для гексаметилтриаминотрифенилметана при нагревании его раствора в муравьиной кислоте в присутствии муравьинокислого натрия ⁽¹³⁾.

Более обширное изучение явления ацидохромии в ряду ароматических производных метана позволило установить, что оно имеет общий характер и свойственно соединениям с одним бензольным кольцом при наличии третичного и четвертичного атома углерода, а с двумя и большим числом бензольных колец — при наличии вторичного, третичного или четвертичного метанового атома углерода.

Поступило
15 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Bistrzicki, C. Herbst, Ber., **34**, 3073 (1901). ² A. Bistrzicki, J. Gyr, Ber., **37**, 65 (1904). ³ A. Bistrzicki, F. Reintke, Ber., **38**, 839 (1905). ⁴ D. Boyd, D. Hardy, J. Chem. Soc., 630, 1928. ⁵ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 692 (1951). ⁶ В. Ф. Лаврушин, ДАН, **86**, 309 (1952). ⁷ Tere Meer, Ber., **7**, 1200 (1874). ⁸ W. Feuerstein, A. Lipp, Ber., **35**, 3253 (1902). ⁹ A. Bayer, V. Villiger, Ber., **35**, 1189 (1902). ¹⁰ E. C. Baly, E. K. Ewbank, J. Chem. Soc., **87**, 1347 (1905). ¹¹ L. C. Anderson, W. A. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **66**, 594 (1944). ¹² L. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940, p. 54. ¹³ A. Goyot, A. Kovache, C. R., **156**, 1324 (1913).