

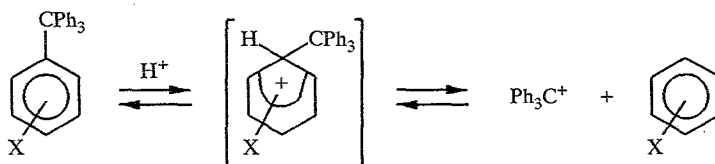
А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Г. Кульневич

## ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

### 14\*. ГАЛОХРОМИЯ ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНОВ

На основании сходства электронных спектров дифуриларилметанов и трифуриларилалканов со спектрами соответствующих им арилфурилкарбинолов и перхлоратов дифурилкарбения в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сделан вывод о том, что появление окраски растворов полифурил(арил)алканов в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является следствием диспропорционирования последних по углерод-углеродной связи с отщеплением фуранового цикла. Диспропорционирование дифуриларилалканов, имеющих метиновый атом водорода у центрального атома углерода, в этих же условиях сопровождается реакцией гидридного перемещения.

Явление галохромии или ацидоххромии — появление окраски при взаимодействии органических соединений с кислотами — известно уже давно и изучалось на протяжении многих лет преимущественно на ароматических галогенпроизводных метана и арилкарбинолах. Возникновение цветности при растворении таких соединений в кислотах связывают с образованием карбокатионов, что было доказано различными методами [2]. Однако в ряде случаев объяснение механизма появления окраски растворов являлось затруднительным. В частности, это относится и к галохромии ароматических производных алканов. Изучению данного вопроса посвящены работы Лаврушина и сотр. [3—7]. Используя полученные экспериментальные данные, авторы пришли к выводу, что возникновение окраски при взаимодействии полиарилалканов с кислотами, как и в случае карбинолов, объясняется образованием карбениевых ионов. Установление зависимости скорости реакции тетраарилметанов с кислотой от функции кислотности  $\text{H}_0$  [8] дало авторам основание предположить, что расщепление производных тетраарилметанов происходит через стадию протонирования одного из бензольных циклов с последующим его элиминированием.



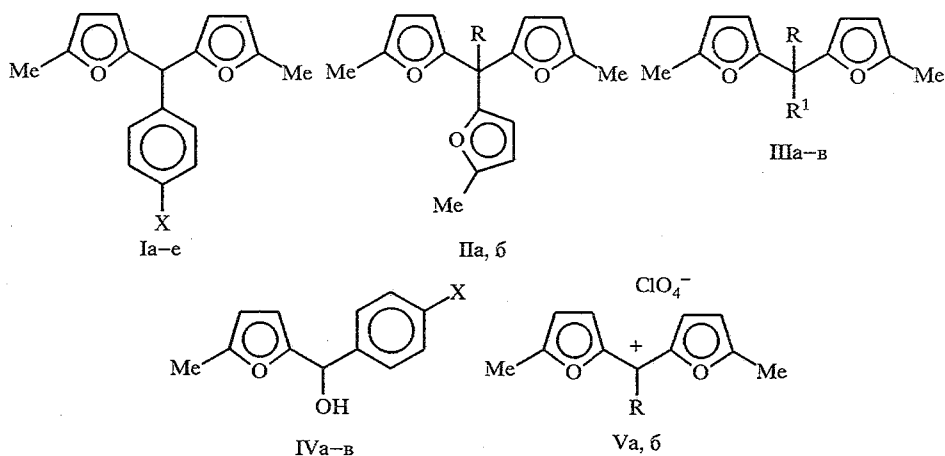
Несмотря на большое количество литературных данных по галохромии ароматических производных метанов, изучению этого явления в ряду полифурил(арил)алканов не уделялось должного внимания, что, вероятно, связано с известной ацидофобностью алкилфуранов. Однако, по имеющимся данным [9], при концентрациях, используемых для спектроскопии, производные фурана в концентрированной серной кислоте достаточно стабильны. В работе [10] были описаны спектры 2,2-дифуриллипропана и *гем*-трифурилэтана в этих условиях. Такие спектры имеют полосу поглощения в длинноволновой зоне с батохромным сдвигом, обусловленным числом фурановых циклов в молекуле. Электронные спектры спиртовых растворов подобных соединений характеризуются максимумом поглощения при  $\lambda_{\text{max}}$  220...230 нм независимо от числа фурановых циклов [11, 12].

\* Сообщение 13 см. [1]

Позднее для интерпретации данных, полученных при спектроскопическом исследовании сернокислотных растворов ди- и трифурилалканов, была предложена структура с пентакоординированным атомом углерода [13]. Однако, по нашему мнению, нет никаких причин использовать для объяснения появления цветности кислотных растворов полифурил(арил)алканов механизм, отличный от предложенного ранее для ароматических аналогов. Лабильность С-Ггг-связи в полифурил(арил)алканах уже была продемонстрирована нами в одном из предыдущих сообщений [14].

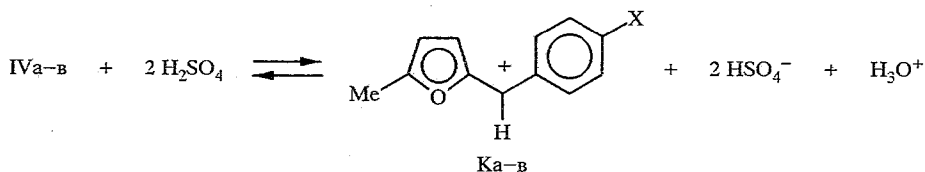
Поэтому в настоящей работе мы приводим данные, свидетельствующие в пользу того, что при растворении в концентрированной серной кислоте полифурилалканы расщепляются по углерод-углеродной связи, соединяющей центральный «метановый» атом С с одним из фурановых колец.

Параметры электронных спектров растворов дифуриларилметанов (Ia—e), трифурилалканов (IIa,в) и дифурилалканов (IIIa—в) в серной кислоте приведены в таблице. Характерной чертой спектров соединений Ia—e и IIa,б является наличие интенсивного поглощения ( $\lg \epsilon = 3,62 \dots 5,07$ ) в области  $\lambda_{\max} = 400 \dots 500$  нм.

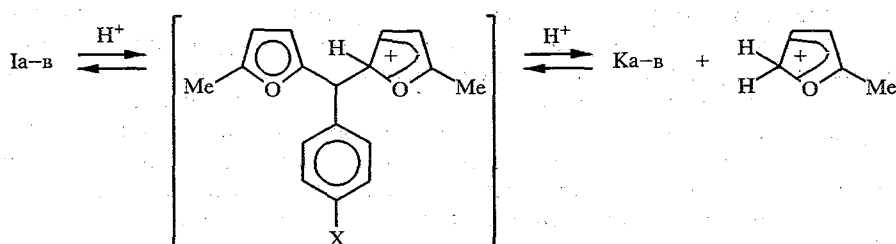


I, IV a X = H; б X = Me; в X = OMe; г X = OH; д X = Br; e X = NO<sub>2</sub>; II a R = H; б R = Me;  
III a R = R<sup>1</sup> = H; б R = H, R<sup>1</sup> = Me; в R = R<sup>1</sup> = Me

При сопоставлении электронных спектров дифуриларилметанов Ia—в со спектрами соответствующих карбинолов (IVa—в) обнаруживается сходный характер светопоглощения (см. таблицу). Известно, что арилкарбинолы взаимодействуют с концентрированной серной кислотой по реакции кислотно-основного взаимодействия, образуя при этом карбениевые ионы [2]. Таким образом, при растворении фуриларилкарбинолов в серной кислоте следует ожидать получения соответствующих карбокатионов Ka—в.

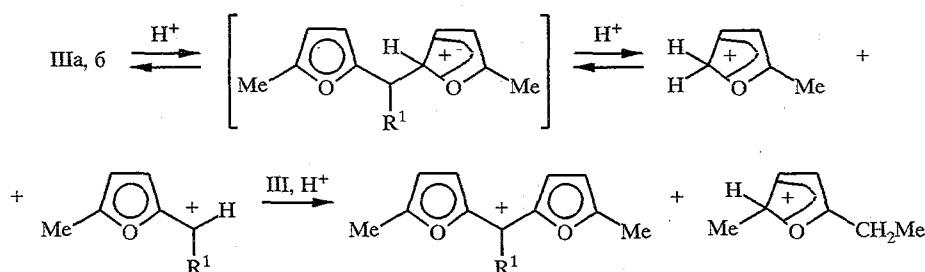


Сходство спектров соединений Ia—в и IVa—в позволяет предположить образование катионов Ka—в и в сернокислотных растворах дифуриларилметанов.



Свидетельством в пользу расщепления углерод-углеродной связи в трифурилалканах IIa,b при взаимодействии с серной кислотой является полное совпадение  $\lambda_{\max}$  электронных спектров соединений IIa,b и перхлоратов Va,b (табл.).

При изучении спектров дифурилалканов IIIa,b мы обнаружили, что кривые поглощения содержат два максимума в длинноволновой области, первый из которых имеет значение  $\lambda_{\max}$  334 и 315 нм, а второй 489 и 487 нм соответственно. Последние значения совпадают с  $\lambda_{\max}$  в спектрах дифурилметильного Va и *гем*-дифурилэтильного Vb катионов (табл., рис.). Появление этих полос поглощения можно объяснить реакцией гидридного перемещения, ранее наблюдавшейся для производных три- и диарилметанов [6].

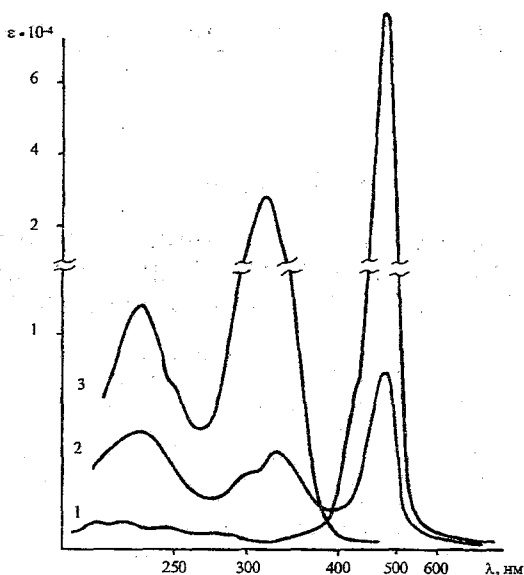


Подтверждением этому служит тот факт, что спектр 2,2-дифурилпропана IIIв, который не может вступать в реакцию гидридного перемещения, характеризуется только одной интенсивной полосой поглощения с  $\lambda_{\max} = 329$  нм (табл., [10], рис.).

Для подтверждения предлагаемого механизма взаимодействия ароматических производных алканов с кислотами существенным является известный факт выделения фенола при обработке насыщенным раствором ацетата натрия сернокислого раствора 4-гидрокситрифенилметилметана [4]. Вторым продуктом оказался 1,1-дифенилэтилен, образование которого является следствием реакции дегидратации дифенилметилкарбинола.

Электронные спектры поглощения соединений  
Ia—e, IIa,b, IIIa—в, IVa—в, Va,b в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Соединение	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )	Соединение	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )	Соединение	$\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ )
Ia	438 (4,68)	IIa	489 (4,92)	IVb	460 (4,71)
Iб	459 (4,60)	IIб	487 (5,07)	IVв	495 (4,61)
Iв	491 (4,83)	IIIa	335 (3,62), 489 (3,91)	Va	489 (4,86)
Iг	473 (4,71)	IIIб	315 (4,08), 487 (3,67)	Vб	487 (4,98)
Iд	459 (4,77)	IIIв	329 (4,47)		
Ie	405 (4,61)	IVa	439 (4,54)		



Электронные спектры в концентрированной серной кислоте: 1 — перхлората бис(5-метил-2-ил)карбония; 2 — бис(5-метилфур-2-ил)метана; 3 — 2,2-бис(5-метил-2-ил)пропана

Любые попытки выделить какие-либо продукты из сернокислых растворов полифурил(арил)алканов приводят к осмолению массы, но несмотря на это, по нашему мнению, изложенные экспериментальные данные подтверждают предложенный механизм.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры получены на приборе Spesord M-40.

Соединения Ia—e, Па и Ша—в получены по методу [11]; IIб — по методу [15]; IVa—в — по методу [16]; Va,б — по методу [17].

**Приготовление растворов.** Навеску вещества 0,0035...0,0042 г растворяют в ледяной уксусной кислоте в мерной колбе на 25 мл, отбирают объем 0,8...1,2 мл и при охлаждении и интенсивном перемешивании разбавляют концентрированной  $H_2SO_4$ , доводя общий объем до 25 мл.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 648.
2. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. — М.: Мир, 1970. — 461 с.
3. Лаврушин В. Ф. // ДАН. — 1952. — Т. 86, № 2. — С. 309.
4. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ЖОХ. — 1963. — Т. 33, № 4. — С. 1137.
5. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ЖОХ. — 1965. — Т. 1, № 9. — С. 1642.
6. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // Укр. хим. ж. — 1973. — Т. 39, № 3. — С. 267.
7. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ЖОХ. — 1975. — Т. 45, № 4. — С. 906.
8. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ДАН. — 1971. — Т. 200, № 1. — С. 122.
9. Кульневич В. Г., Шапиро Ю. М. // ХГС. — 1972. — № 12. — С. 1594.
10. Шапиро Ю. М., Кульневич В. Г. // Химия и технология фурановых соединений: Труды Краснодарского политехн. ин-та. — Краснодар, 1975. — № 66. — С. 75.
11. Кульневич В. Г., Журавлев С. В., Солоненко Л. А. // ХГС. — 1983. — № 4. — С. 450.
12. Журавлев С. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 597.
13. Шапиро Ю. М. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 613.
14. Бутин А. В., Строганова Т. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 175.
15. Кульневич В. Г., Солоненко Л. А., Журавлев С. В. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 592.
16. Peters F. N., Fischer R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1930. — Vol. 52, N 5. — P. 2079.
17. Бутин А. В., Кульневич В. Г., Абаев В. Т., Михайлюченко Н. Г., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю., Заводник В. Е., Луценко А. И. // ХГС. — 1993. — № 3. — С. 329.