

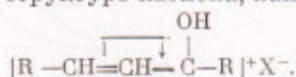
В. Ф. ЛАВРУШИН, Н. Н. ВЕРХОВОД, Л. М. ГРИН, Р. И. ПОГОНИНА,
В. П. ИЗВЕКОВ, Л. М. КУЦЕНКО

ОКСИ- И АЦИЛОКСИКАРБОННИЕВЫЕ ИОНЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 I 1970)

Протонирование карбонильной группы в реакциях кетонов с сильными кислотами приводит к образованию в растворах окрашенных органических катионов (1, 2). В связи с тем, что не было достаточных экспериментальных данных в пользу оксониевого $|\text{>C=O-H}|^+\text{X}^-$ или карбониевого $|\text{>C-OH}|^+\text{X}^-$ строения этих солей, катион стали изображать формулой $\overset{+}{\text{C}}=\text{O}-\text{H}$.

В серии работ одного из нас с сотрудниками (например, (3-11)) изучалось явление галохромии и основность ряда ненасыщенных ароматических и гетероциклических кетонов и было отдано предпочтение сопряженной оксикарбониевой структуре катиона, например,



Такое строение катиона для солей с сопряженными связями считается более вероятным в (2). Сходство у.-ф. спектров и спектров я.м.р. протони-

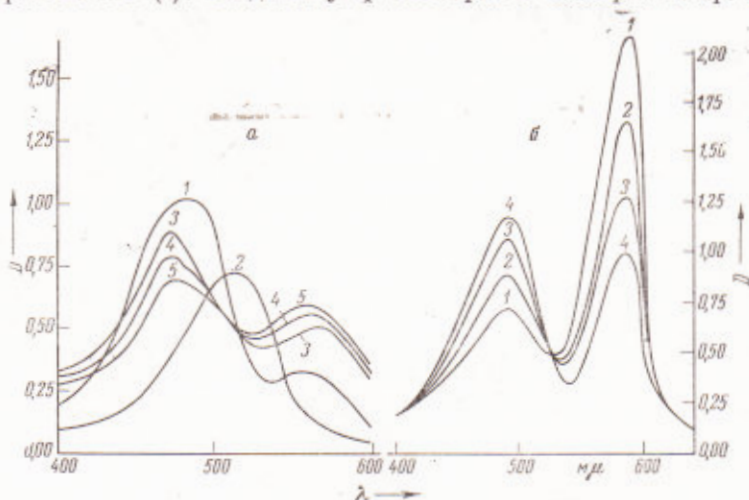


Рис. 1. Спектры поглощения. а: 1 — 2,4,4'-триметоксикалкон в конц. H_2SO_4 , 2 — то же в 77% H_2SO_4 ; 3 — 2,4,2',4'-тетраметоксикалкон в 90,25% H_2SO_4 , 4, 5 — то же в 85,25% и 80,25% H_2SO_4 соответственно. б: 1, 2, 3, 4 — 4,4'-диметоксикалкон в 0,58%, 3,92%, 9,8% и 19,6% H_2SO_4 в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ соответственно

рованной формы кетонов со спектрами карбониевых ионов указывает также на образование оксикарбониевой структуры (12).

С целью получения новых данных для уточнения строения галохромных солей мы предприняли в настоящей работе исследование около 90 различных ненасыщенных ароматических и гетероциклических кетонов. Как известно (3, 4, 6, 11, 13, 14), при кислотно-основном взаимодействии

халкона и некоторых его гетероциклических аналогов имеет место превращение молекулярной формы кетона в ионную, сопровождающееся характерным изменением спектра поглощения и появлением новой полосы в видимой области. Наличие изобестической точки на спектральных кривых кислотных растворов разной концентрации свидетельствует о равновесном характере этого взаимодействия (^{3, 6, 11}). Для изученных нами растворов в концентрированной серной кислоте многочисленных винилолов бензофенона, 4-метокси- и 4,4'-диметоксибензофенона, а также для

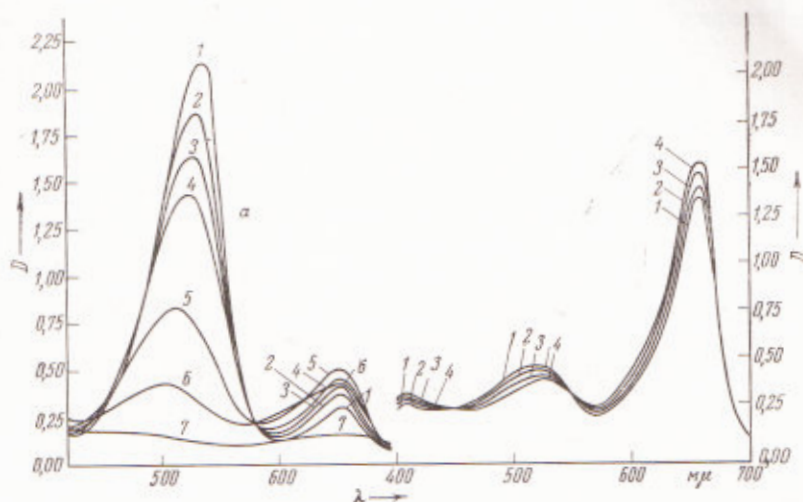
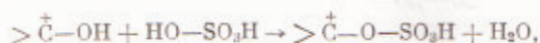


Рис. 2. Спектры поглощения 1,5-ди-(тиенил-2)-пента-1,4-диен-3-она. а — в 0,55% H_2SO_4 в $(CCl_3CO)_2O$ в зависимости от времени: 1 — 10 мин., 2 — 20 мин., 3 — 30 мин., 4 — 1 час, 5 — 2 ч. 40 м., 6 — 5 ч. 50 м., 7 — 12 час.; б — в CCl_3COOH в $(CCl_3CO)_2O$ в зависимости от концентрации кислоты: 1 — 2,04%, 2 — 3,43%, 3 — 5,14%, 4 — 8,18%

производных халкона, 4-метокси- и 2,4-диметоксихалкона, содержащих заместители различной электронной природы в видимой области спектра получена также одна полоса с максимумом, лежащим в области 430—590 мμ. Однако совершенно неожиданным оказалось, что раствор 2,4,4'-триметоксихалкона в концентрированной серной кислоте, в отличие от растворов 4,2',4'-триметоксихалкона и других кетонов этого ряда, дает в видимой области не одну, а две полосы поглощения⁸ (рис. 1а), в то время как для его раствора в 77% H_2SO_4 наблюдается только одна первая галохромная полоса. Более того, оказалось, что 2,4,2',4'-тетраметоксихалкон в концентрированной серной кислоте также дает две полосы, а в более разбавленной одну. Наличие изобестической точки для кривых растворов различной концентрации H_2SO_4 , расположенной между обеими полосами поглощения (рис. 1а), показывает, что образование второй полосы связано с новым равновесным процессом. Интересно, что после разбавления водой сернокислотных растворов кетонов как с одной, так и с двумя полосами поглощения происходит обесцвечивание растворов и выделяются исходные кетоны. Возможно, что первая галохромная полоса связана с образованием окскарбониевого иона



а вторая с его дальнейшим превращением



где, благодаря электрооакцепторному влиянию сульфогруппы, образующийся катион должен поглощать в более длинноволновой области.

В (15, 16) допускается возможность образования ацетоксикарбониевых ионов. В случае образования при кислотно-основном взаимодействии оксикарбониевых ионов в растворе ангидридов, они могут ацилироваться. Поэтому можно ожидать, что растворы, например, 4,4'-диметокси-2,4,4'-

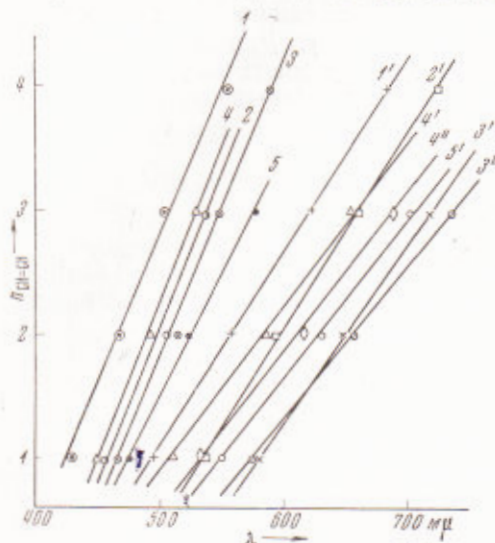
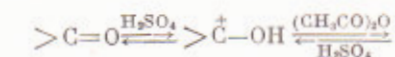


Рис. 3. Зависимость поглощения от числа виниловых групп. Винилолы: 1, 1' — бензофенона, 2, 2' — метоксibenзофенона, 3, 3' — диметоксibenзофенона, 4, 4', 4'' — тиенилфенилкетона, 5, 5', 5'' — дитенилкетона. 1—5 — в конц. H_2SO_4 , 1'—3' — в 30% H_2SO_4 в $(CH_3CO)_2O$, 4', 5' — 0,55% H_2SO_4 в $(CH_3CO)_2O$, 4'', 5'' — 0,55% H_2SO_4 в $(CCl_3CO)_2O$

Известно (17-19), что максимум поглощения карбониевого иона очень сильно зависит от электронной природы связанных с карбониевым углеродом заместителей, вследствие чего, например, для сопряженнокарбониевого катиона аурамина он равен 420 мμ, ацетолаурамина 590 мμ, гидрола Михлера 604 мμ, нитромалахитового зеленого 637 мμ. Поэтому при ацилировании многочисленных оксикарбониевых ионов в ряду винилогов бензофенона, метокси- и диметоксibenзофенона, а также метоксипроизводных халкона и дифенилпентадиенонов мы всегда получали полосы поглощения ацетоксикарбониевых ионов с максимумами на 50—140 мμ больше соответствующих оксикарбониевых ионов.

Аналогичные данные были получены и для ацетоксикарбониевых ионов винилогов фенилтиенил-, 4-метоксифенилтиенил-, 2,4-диметоксифенил- и дитенилкетона.

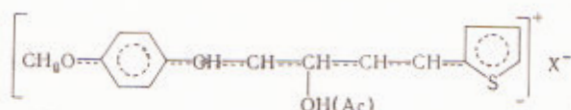
Так как электроноакцепторное влияние трихлорацетильной группы больше ацетильной, в случае образования трихлорацетоксикарбониевых ионов должно происходить углубление окраски. Поэтому с целью получения дополнительных данных в пользу образования ацилоксикарбониевых ионов нами были проведены также измерения спектров поглощения ненасыщенных тиофенсодержащих кетонов в сернокислотных растворах трихлоруксусного ангидрида. Полученные при этом значения максимумов поглощения второй галохромной полосы всегда были выше максимумов второй галохромной полосы соответствующих кетонов для уксусного ангидрида в пределах 20—50 мμ. Это, несомненно, связано с образованием в этих условиях трихлорацетоксикарбониевых ионов



Две галохромные полосы были получены в тех же условиях для большого числа изомерных полиметоксихалконов и 1,5-пентадиенов.

Достоверность этого процесса подтверждается также приведенными кривыми на рис. 2а, полученными при измерении спектров в зависимости от времени, и на рис. 2б от концентрации кислоты, где имеются четко выраженные изобестические точки, характерные для равновесных процессов.

Весьма интересно, что для всех галохромных растворов как с первой, так и второй полосой поглощения имеет место линейная зависимость их максимумов поглощения от числа виниленовых групп в соответствующих рядах кетонов (рис. 3). Впрочем этот факт также служит подтверждением образования окси- и ацилоксикарбониевых ионов, так как только в этом случае возможно выравнивание связей в сопряженной алифатической цепи, например, типа



Таким образом, в результате проведенного исследования нами получены новые данные в пользу образования оксикарбониевых ионов, а также показано, что их ацилирование является вполне очевидным фактом.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
23 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindung*, Stuttgart, 1922. ² Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Л., 1968, стр. 229. ³ В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, *ЖОХ*, **32**, 2677 (1962). ⁴ В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, *ЖОХ*, **32**, 2554 (1962). ⁵ В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, *ЖОХ*, **32**, 3971 (1962). ⁶ С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля и др., *ЖОХ*, **33**, 3180 (1963). ⁷ С. В. Цукерман, И. К. Гинце, В. Ф. Лаврушин, *ЖОХ*, **34**, 2317 (1964). ⁸ С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. Ф. Лаврушин, *ЖОХ*, **34**, 3597 (1964). ⁹ С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля и др., *ЖФХ*, **42**, 1930 (1968). ¹⁰ С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин, *Укр. хим. журн.*, № 10, 1048 (1968). ¹¹ В. Н. Толмачев, А. М. Воловик и др., *ЖОХ*, **38**, 756 (1968). ¹² *Современные проблемы физической органической химии*, М., 1967, стр. 436. ¹³ R. J. Gillespie, J. A. Leisten, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1. ¹⁴ D. S. Noyss, M. J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2525 (1961). ¹⁵ G. Branch, G. F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2176 (1954). ¹⁶ H. G. Krishnamurty, T. R. Seshadry, *Current Sci.*, **34**, 683 (1965). ¹⁷ И. М. Коган, *Химия красителей*, М., 1956, стр. 47. ¹⁸ В. Ф. Лаврушин, Т. М. Шаева, *ЖОХ*, **26**, 3080 (1956). ¹⁹ R. Wizinger, *Chimia*, **15**, 89 (1961).