

ХИМИЯ

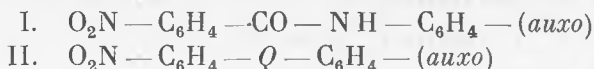
В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ и Б. М. БОГОСЛОВСКИЙ

**О ЦВЕТНОСТИ НИТРОБЕНЗОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

(ОТДЕЛЕННЫЕ ОТ ХРОМОФОРА АУКСОЕНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ. IV)

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 21 XI 1936)

В предыдущих сообщениях Измаильского и Смирнова было показано, что нитробензоильные производные ароматических аминов при введении ауксогруппы (1) во второе ядро (I):



могут приобретать интенсивную окраску от желтого или оранжевого (III) до темнокрасного цвета (VI). Детальное изучение вопроса привело к выводу, что окраска не может быть объяснена возможной изомеризацией группы  $-\text{CO}-\text{NH}-$  в группу  $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$  и что цветность должна быть объяснена взаимодействием нитроеноидной части молекулы с ауксоеноидной<sup>(1)</sup> частью и должна наблюдаться также в том случае, когда в соединениях, построенных по типу (II), связующая группа Q не содержит конъюгирующей двойной связи.

В качестве одного из фактов в пользу такого вывода была приведена желтая окраска N-метильного производного (IV). В настоящей работе мы имели целью проверить вышеуказанный вывод на соединениях, где  $\text{Q} = -\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-$ .

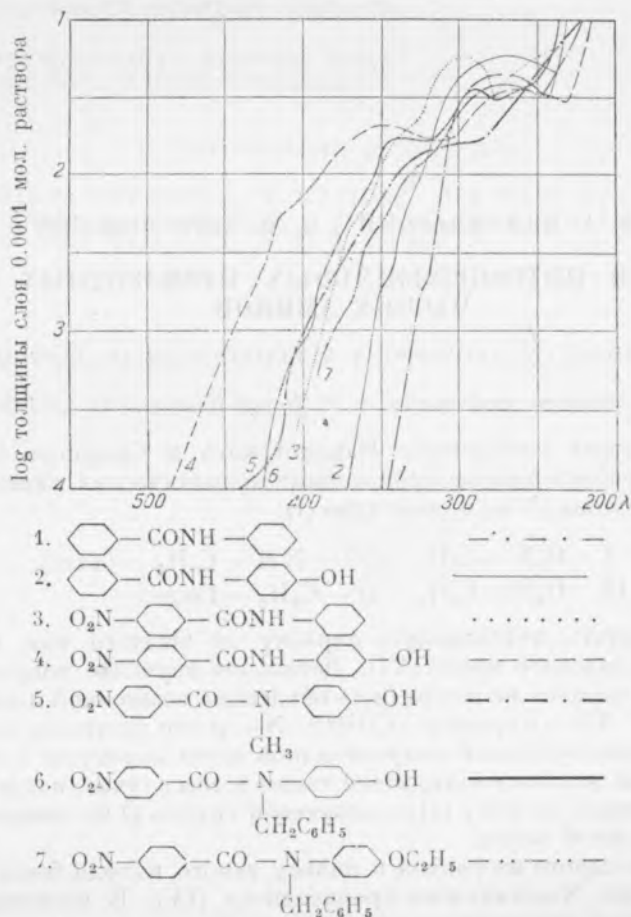
Введение  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$  группы дает сильный гипсохромный эффект, несколько более сильный, чем  $\text{CH}_3$  (фиг. 1 и 2). Если  $\text{auxo} = \text{OH}$ , то вместо желтого цвета мы наблюдаем желтоватый (V). В случае  $\text{auxo} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , т. е. в присутствии более сильного и более самостоятельного ауксо, несмотря на невозможность таутомеризации в амидной группе мы наблюдаем красный цвет (VII). Отсюда ясно, что красный цвет (VI) не может быть объяснен таутомеризацией  $-\text{CO}-\text{NH}-$  группы и наличием непрерывной конъюгированной цепи между ауксо  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и ацихромофором\*  $\text{NO}_2$ .

Батохромный сдвиг границы поглощения при толщине слоя в 1 000 мм 0.0001 молярного раствора при введении OH и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  в *p*-нитробензоил-

\* Обоснование этого термина дано в работе Измаильского и Смирнова, которая в ближайшее время появится в печати.

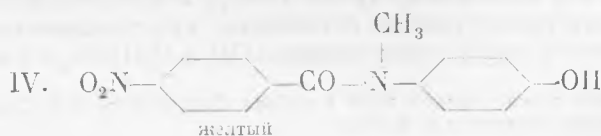
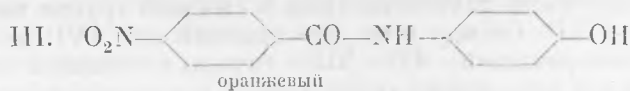
анилин почти отсутствует (около 9  $\mu$ ), тогда как при введении  $N(CH_3)_2$  и  $C_6H_5CH_2$  — мы имеем 65  $\mu$  (вместо 142  $\mu$  без  $C_6H_5-CH_2$ ). Максимум сдвинут в обоих случаях гипсохропно. В отношении сдвига максимума имеется таким образом совпадение со взглядами Буравого (2).

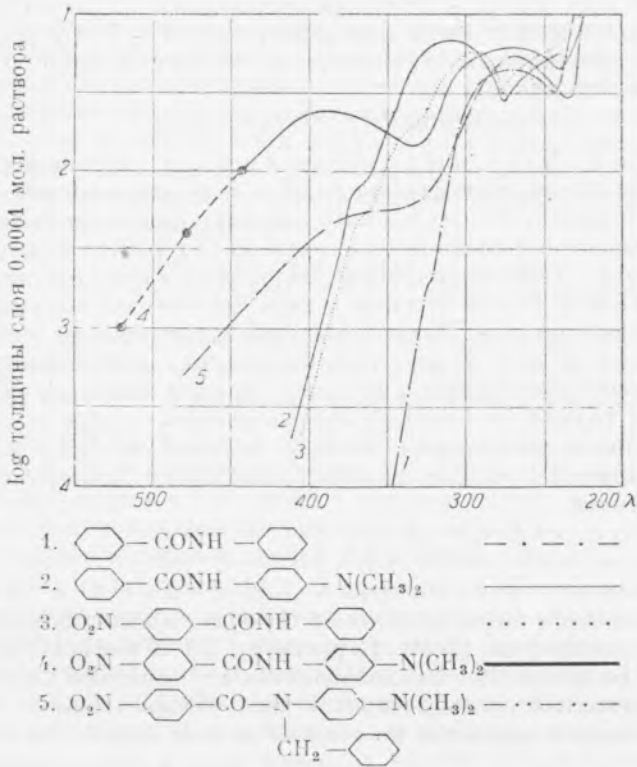
Батохромный сдвиг кривой при введении группы  $NO_2$  и  $C_6H_5CH_2$  в  $C_6H_5-CO-NH-C_6H_4-N(CH_3)_2$  составляет 59  $\mu$ . Батохромный эффект



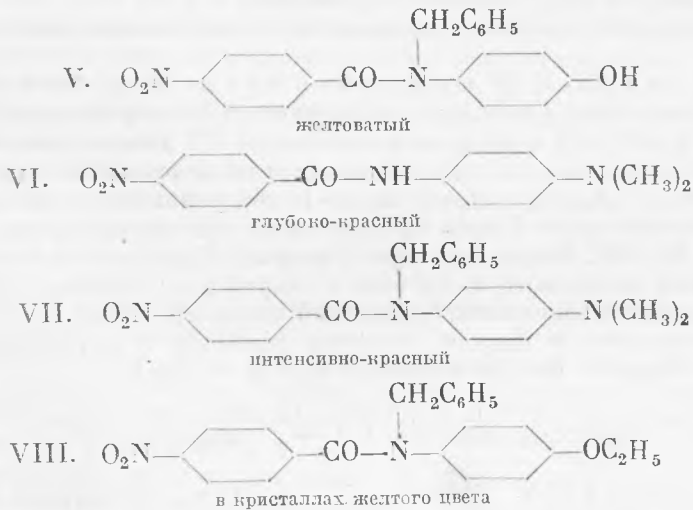
Фиг. 1.—Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 по данным В. Измаильского и Г. Смирнова (1. с.)

$NO_2$  и  $N(CH_3)_2$  оказывается таким образом сходным, что подтверждает наблюдения Измаильского и Смирнова.





Фиг. 2.—Кривые 1, 2, 3 и 4 по данным В. Измаильского и Е. Смирнова (л. с.)



Наблюдаемый для ряда производных максимум около 270 мμ совпадает с максимумом у бензоиланилина. Так как эту полосу мы встречаем не только у N-бензоил-аминофенола (270 мμ), у N-n-нитробензоил-аминофено-

ла (около 260  $\mu$ ), но и у *N*-бензилпроизводных с *auxo*=OH, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, то эта полоса не может быть приписана C(OH) = N-группе. Генетика максимума у бензильных производных требует однако разъяснения и будет обсуждена особо.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. *N*-бензил-*N*-[4-нитробензоил]-*n*-аминофенол  
 13.0 г *N*-бензил-*n*-аминофенола и 12 г соды растворяются в 250 см<sup>3</sup> воды и 100 см<sup>3</sup> спирта. К полученному раствору при энергичном размешивании прикапывают в течение 10 мин. раствор 12 г 4-нитробензоил-хлорида в 100 см<sup>3</sup> бензола. Темнокоричневый бензольный слой отделяется и высушивается над CaCl<sub>2</sub>. После отгонки в вакууме бензола получают рыхлый светлокоричневый остаток. Двукратная кристаллизация из спирта и однократная из бензола дает белые, чуть желтоватые пластинки с темп. пл. 180—181°. Легко растворимы в ацетоне, горячем этиловом и метиловом спирте; очень трудно—в бензоле. Не растворимы в воде и петролейном эфире. В щелочах растворимы легко с сильной желтой окраской. Легко растворяются с желтым цветом в пиридине и немного в концентрированном аммиаке.

0.2450 г: 26.9 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 752 мм)  
 C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: вычислено N 8.05%; найдено N 7.98%

Получение исходного *N*-бензил-*n*-аминофенола проводилось восстановлением *N*-бензал-*n*-аминофенола цинковой пылью в щелочной среде<sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>. К раствору 5 г *N*-бензал-*n*-аминофенола в 40 см<sup>3</sup> 15% KOH при 40—50° добавляется 4 г цинковой пыли (размешивание!). Яркожелтый раствор через 4 часа обесцвечивается (проба при подкислении серной кислотой не должна давать запаха бензальдегида!), затем выливается на 50—60 см<sup>3</sup> холодной воды и нейтрализуется разбавленной серной кислотой. Осадок отфильтровывают, промывают немного холодной водой, нагревают с 40 см<sup>3</sup> спирта, фильтруют от цинка и при размешивании разбавляют 150 см<sup>3</sup> холодной воды. Белоснежный осадок сушат при 30°, темп. пл. 89°<sup>(3)</sup>. Выход 75% теории.

Восстановление магнием в растворе абсолютного метилового спирта<sup>(5)</sup> не шло.

2. *N*-бензил-*N*-[4-нитробензоил]-*n*-фенетидин

К темножелтому раствору 4 г *N*-бензил-*N*-[4-нитробензоил]-*n*-аминофенола в 15 см<sup>3</sup> 10% едкого натра добавлено 6 г диэтилсульфата. После 30 мин. встряхивания раствор нагревается на водяной бане при 60—70° в течение часа. Образовавшееся на дне колбы темножелтое масло промывается холодной водой. Сырой продукт имеет вид светложелтых комочков с темп. пл. 98—99°. Выход 4.45 г (96% теории). Трехкратная кристаллизация из смеси метилового и этилового спирта дает длинные желтые иглы (в растертом виде почти бесцветный порошок) с темп. пл. 101—102°. Легко растворимы в ацетоне, горячем этиловом и метиловом спирте; трудно—в бензоле. Не растворимы в воде и щелочах.

0.1165 г: 7.45 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 757.4 мм)  
 C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: вычислено N 7.45%; найдено N 7.56%

3. *N*, *N*-диметил-*N'*-бензил-*N'*-[4-нитробензоил]-*n*-фенилендиамин

К раствору 5 г *N*,*N*-диметил-*N'*-бензил-*n*-фенилдиамина в 100 см<sup>3</sup> бензола добавляют раствор 6 г NaHCO<sub>3</sub> в 50 см<sup>3</sup> воды и медленно, при

энергичном перемешивании, раствор 5.3 г 4-нитробензоилхлорида в 25 см<sup>3</sup> бензола. Размешивают 30 мин. После отгонки половины бензола получают 9.7 г желто-коричневого продукта с темп. пл. 85—90°. После двукратной кристаллизации из ацетона и однократной из метанола получают 5.1 г (около 50% теории) интенсивно-красных кристаллов в виде крупных призм с темп. пл. 118—119°. Легко растворимы в ацетоне, пиридине, хлороформе, эфире и метиловом спирте; трудно—в этиловом спирте и бензоле. В воде не растворимы.

0.1685 г: 16.7 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 763.2 мм)  
C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: вычислено N 41.2%; найдено N 41.28%

Получение исходного N, N-диметил-N'-бензил-*n*-фенилдиамин восстановлением N, N-диметил-N'-бензал-*n*-фенилендиамина

а) Восстановление цинковой пылью в щелочной среде. 20 г азометина (темп. пл. 100.5—101°) (6) растворяются в смеси 240 см<sup>3</sup> спирта с 180 см<sup>3</sup> 15% раствора КОН. Затем при хорошем перемешивании добавляются 24 г цинковой пыли, и смесь нагревается при 70—80° два часа. Реакция окончена, когда желтый цвет раствора перейдет в серый и проба при подкислении не дает запаха бенzalдегида. Цинковый шлам отфильтровывают и промывают 70 см<sup>3</sup> горячего спирта, присоединяя его к основному фильтрату. Спиртовой раствор разбавляют 500 см<sup>3</sup> холодной воды и выпавший светлокориичневый осадок отсасывают. При кристаллизации из спирта получают светложелтые\* пластинки с темп. пл. 43—43°.5, легко растворимые в метиловом и этиловом спирте, хлороформе и ацетоне.

0.2450 г: 26.9 см<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 752 мм)  
C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: вычислено N 42.38%; найдено N 42.35%

б) Восстановление магнием в абсолютном метиловом спирте и здесь дало плохие результаты. Ацетилирование без выделения бензильного производного приводит к низкому выходу, и препарат получается загрязненным. При очистке выделены: 4-нитробензойная кислота (темп. пл. 238°), бензиловый эфир 4-нитробензойной кислоты (темп. пл. 83—84°) и N, N-диметил-N'-[4-нитробензоил]-*n*-фенилендиамин (темп. пл. 258°\*\*). Образование последних двух соединений указывает на частичное расщепление продукта восстановления азометинового производного с образованием 4-амино-диметил-анилина и бензильного спирта.

### Выводы

Данное исследование подтверждает выводы, изложенные в работе Измаильского и Смирнова.

1. При введении ауко в N-бензил-производные *n*-нитробензоил-анилина (I) наблюдается батохромный эффект, который в случае наличия достаточно сильной аукогруппы [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] может приводить к видимой цветности (ср. в особенности VII).

2. Появление окраски при введении ауко в нитробензоильные производные ароматических аминов не может быть объяснено изомеризацией амидной группы —CO—NH— в иминоалкогольную группу —C(OH)=N—.

\* Ср. выводы Измаильского и Смирнова (I. с.) о батохромном эффекте при кон-траиндуктивном положении двух ауко.

\*\* Совпадает с т. пл. препарата, синтезированного Измаильским и Смирновым.

3. Хромосостояние в данных нитробензольных производных должно быть объяснено непосредственным взаимодействием нитроеноидной системы с аукоеноидной системой, отделенной от хромофора группой, нарушающей конъюгированную цепь между  $\text{NO}_2$ -хромофором и ауко [в нашем случае группой  $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-$ ].

Авторы приносят благодарность Комитету по химизации народного хозяйства СССР за субсидирование данной работы.

Лаборатория органической химии.  
Московский государственный педагогический институт  
им. К. Либнехта.

Поступило  
21 XI 1936.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Измайльский и А. М. Симонов, Bull. Soc. Chim., 3, 1540 (1936). <sup>2</sup> A. Burawoy, Ber., 64, 142 (1931); Ber., 63, 3155 (1930); Ber., 65, 94 (1932). <sup>3</sup> Германский патент № 211869 (Friedländer, IX, 154). <sup>4</sup> M. Bakuin, Gaz. Chim. Italiana, 36, II, 213, 218. <sup>5</sup> Zechmeister u. Truk, Ber., 63, 2883 (1930). <sup>6</sup> C al m, Ber., 17, 2490 (1884); Köhler, A., 241, 361 (1887).