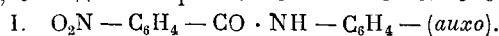


В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ и Е. А. СМЕРНОВ

О ЯВЛЕНИЯХ ЦВЕТНОСТИ У АРИЛАМИДОВ *p*-НИТРО-ФЕНИЛ-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (ОТДЕЛЕННЫЕ АУКСОЕНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ. VIII)

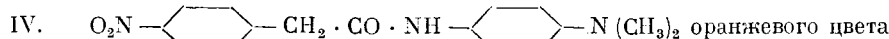
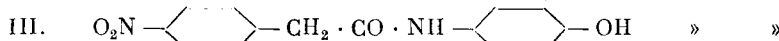
(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 3 VII 1938)

В предыдущих работах (1) было показано, что нитробензоильные производные ароматических аминов, содержащие дополнительную аусогруппу (I), обладают окраской от светложелтого до темнокрасного цвета.



Мы пришли к выводу, что имидольное строение связующей группы: $-C(OH)=N-$ и следовательно наличие двойной связи между C и N не является обязательным условием для появления цветности в соединениях этого типа.

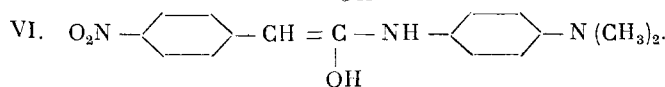
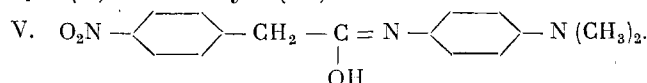
В данном сообщении описываются производные *p*-нитро-фенилуксусной кислоты (II, III, IV), в которых вместо группы $-CO \cdot NH-$ находится группа $-CH_2 \cdot CO \cdot NH-$.



По сравнению с нитробензоильными (1) и нитробензильными(2) производными мы наблюдаем значительное понижение состояния цветности (см. таблицу).

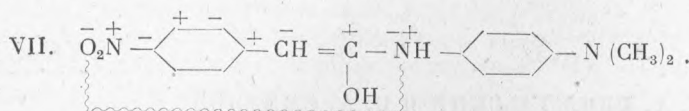
Однако диметиламиновое производное (IV) оказалось оранжевым. С точки зрения конъюнкционной теории структурная формула (IV) не может дать объяснения окраски этого соединения (конъюгированная система прервана). Для удовлетворения требования этой теории приходится искать объяснения в образовании конъюгированной системы посредством перегруппировки.

Если принять выводы Ramart-Lucas (3) о вероятном существовании амидов ацетоуксусной кислоты ($R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot R$) в трех формах: амидной, имидольной и энольной, то мы получаем возможность построить и для наших соединений [кроме (IV)] таутомерные формулы—имидольную (V) и энольную (VI).



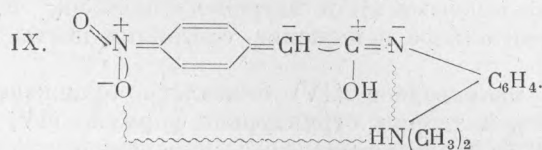
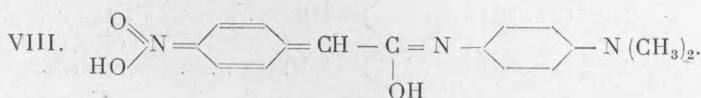
Непрерывная конъюгированная цепь между NO_2 - и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группами все же и в данных формах (если не принимать дополнительных гипотез) отсутствует. В формуле (V) она прерывается группой $-\text{CH}_2-$, в формуле (VI) группой $-\text{NH}-$.

Можно однако в формуле (VI) принять за главный ауксо хромосистемы группу NH и рассматривать группу $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, как действующую только индуктивно (позитивирующее влияние). Мы получаем тогда возможность построить конъюнкционную эндогалохромную⁽⁴⁾ систему (VII).



Объяснение окраски этой схемой однако мало вероятно, так как если бы NH -группа функционировала здесь как главное ауксо [перихром по терминологии W. König'a⁽⁴⁾], то видимая окраска должна была бы наблюдаться и у соединений, в которых $\text{auxo}=\text{OH}$, OCH_3 , и даже у соединений без добавочной ауксо-группы ($\text{auxo}=\text{H}$), так как NH уже сама по себе является достаточно сильной ауксо-группой. Мы должны были бы наблюдать здесь те же явления, что и у нитробензильных производных, где уже простейшие соединения без дополнительного второго ауксо ($p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ и $m\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$) обладают интенсивной окраской⁽²⁾. Приходится признать таким образом, что окраска вызывается действием не NH -группы, а группы $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

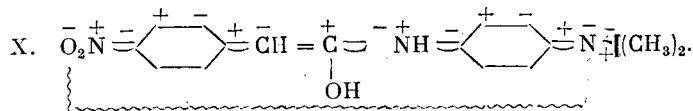
Для объяснения цветности конъюнкционной теорией приходится таким образом прибегнуть к дополнительным гипотезам. Такой дополнительной гипотезой, позволяющей построить формулу со сплошной конъюгированной цепью между NO_2 и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группой, могло бы быть, во-первых, допущение в т о р о й перегруппировки—хиноидной, одновременно с имидольной (VIII), с образованием конъюнкционной системы (IX).



Такое объяснение является однако мало вероятным, так как изучение В. А. Измаильским и В. И. Ставровской⁽²⁾ вопроса о происхождении окраски у нитробензилариламинов привело к выводу, что для объяснения окраски этих соединений (в состав которых входит та же группировка $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$) гипотеза хиноидной перегруппировки в ацинитроформу, с образованием путем миграции протона аммониевого конъюгатора, является недостаточной.

Сильным доводом против теории хиноидного ацинитро-строения нитробензильных производных является: 1) наличие окраски того же порядка при положении NO_2 в m -месте, 2) гипсохромный эффект при замене арил-амино-группы группой алкиламино или амино и 3) наличие сильно основных свойств у последних соединений несмотря на то, что условия для перегруппировки и нейтрализации ацинитро-группы являются здесь более благоприятными.

Другой дополнительной гипотезой, позволяющей построить конъюнкционную систему с участием N(CH₃)₂-группы, является допущение, что азотный атом группы NH функционирует в качестве диполя $\overset{+}{\text{N}}$, который является передатчиком влияния. Это допущение принято W. König'ом для объяснения батохромного влияния второй ауксохромной группы в ряде случаев [ср. W. König, 1. с. (4), формулы (XX) и др.]. Мы получаем тогда формулу (X):



Эта схема, казалось бы, вполне удовлетворительно объясняет влияние N(CH₃)₂ на появление окраски у данного нитро-фенилуксусного производного. Однако она встречает возражения: а) в том факте, что это соединение с такой длинной конъюгированной цепью обладает менее глубокой окраской, чем соответствующее нитробензоильное производное, содержащее более короткую конъюгированную цепь, и б) в отсутствии окраски у соединений с OCH₃- или OH-ауксо-группой.

В последнем случае при наличии энольного строения для появления цветности достаточно было бы образования более коротких конъюнкционных систем при участии сильной ауксо-группы NH, как указано в формуле (VII) (менее вероятно окраска при участии энольного гидроксила, как более слабого ауксохрома).

Резюмируя, мы приходим к следующим выводам:

1. У ариламидов *p*-нитро-фенилуксусной кислоты в сравнении с соответствующими нитробензоильными производными имеется значительно большее число возможностей для таутомерных перегруппировок. То обстоятельство, что цветность данных соединений выражена все же слабее, чем у нитробензоильных производных, показывает, что явления цветности обусловлены определенной структурой, с определенным динамическим состоянием атомов системы и что увеличение числа возможных таутомерных осцилляций не является фактором, способствующим углублению цвета.

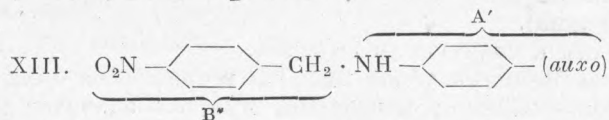
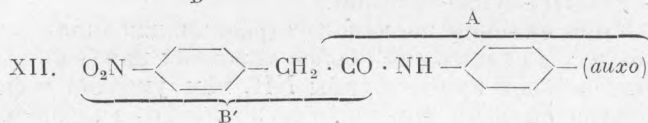
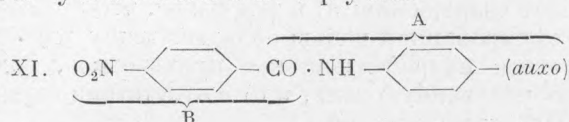
2. У ариламидов *p*-нитро-фенилуксусной кислоты является возможным построение разнообразных конъюнкционных систем. Однако объяснение окраски при помощи этих схем не может считаться строго доказанным и не позволяет объяснить гипсохромный эффект в сравнении с нитробензоильными производными в результате внедрения CH₂-группы между O₂N—C₆H₄— и —CO—. Наименее вероятными представляются нам схемы с хиноидной перегруппировкой O₂N—C₆H₄—CH₂-группы в ациднитро-форму.

3. Принимая во внимание, что явления цветности, как показали наши исследования, могут наблюдаться также в тех случаях, когда таутомерные перегруппировки и образование конъюгированной цепи между NO₂ и ауксо невозможны, мы склонны считать, что и в данном случае главным фактором, обуславливающим явления цветности у производных *p*-нитро-фенилуксусной кислоты, является непосредственное взаимодействие двух отдельных систем, нитроенидной и ауксоенидной. В пользу этого вывода говорит возможность легко объяснить с данной точки зрения гипсохромный эффект при введении CH₂-группы в нитробензоил-ариламиды между O₂N—C₆H₄— и —CO— (XI→XII) и гипсохромный эффект при введении группы —CO— в нитробензил-ариламины между CH₂- и NH-группами (XIII→XIV) (см. таблицу).

Окраска соединений типа $O_2N-C_6H_4-Q-C_6H_4-(auxo)$

$auxo =$	$Q = -CO \cdot NH-$	$Q = -CH_2 \cdot NH-$	$Q = -CH_2 \cdot CO \cdot NH-$
OCH_3	Желтый	Желтый } Оранжевый } Две Красно-коричневый } формы Темнокрасный }	Почти бесцветный
OH	Оранжевый		»
$N(CH_3)_2$	Глубоко-красный		Оранжевый

Объяснение данных явлений может быть дано на основе анализа тех изменений, которые возникают в отдельных исходных системах, нитроеноидной (B) и ауксоеноидной (A), в результате введения указанных групп.



В соединениях (XI) и (XII) содержатся сходные ауксоеноидные системы (A) и различные нитроеноидные системы (B и B'). Нитроеноидная система B' является по сравнению с системой B ослабленной вследствие того, что группа CO отделена от системы двойных связей ядра, с которым связана NO₂-группа. Контраполяризующее влияние группы CO на NO₂, повышающее хромофорные свойства нитроеноидной системы, если и может передаваться через посредство CH₂-группы, то в значительно более слабой степени, чем в нитробензильных соединениях, где эта группа связана непосредственно с ядром.

С другой стороны, гипсохромное действие CH₃-группы в нитроеноидной части молекулы может быть сравнено с гипсохромным эффектом, наблюдаемым при введении CH₃-группы в нитроидную составляющую молекулярных комплексов [P. Pfeiffer (5)].

Сравнивая соединения (XII) и (XIII), мы видим, что в них содержатся сходные нитроеноидные системы B' и B'' (в обоих случаях O₂N—C₆H₄—CH₂—) и различные ауксоеноидные системы A и A'. В системе A у производных нитро-фенилуксусной кислоты ауксохромная функция NH-группы является сильно ослабленной вследствие влияния CO-группы (ациламино-группа) в сравнении с системой A' у нитробензильных производных (алкиламино-группа). В результате диауксо-система A является значительно более слабой в сравнении с диауксо-системой A'. С другой стороны, введение негативирующей CO-группы мало усиливает нитроеноидную систему, так как эта группа отделена от двойных связей ядра NO₂ метиленовой группой и кроме того значительно ослаблена соседней NH-группой. В результате—сильное понижение цветности у производных нитро-фенилуксусной кислоты (XII) в сравнении с нитробензильными производными (XIII).

Экспериментальная часть

1. 4-[4'-нитро-фенацет-амино]-анизол (II)
(*p*-анизидид *p*'-нитро-фенилуксусной кислоты)
Получался аналогично нитробензоильным производным⁽¹⁾ действием хлорангидрида на амин в присутствии бикарбоната натрия.
Перекристаллизован 2 раза из спирта и 1 раз из ацетона. Почти бесцветное, мелкокристаллическое вещество с температурой плавления 189°.

0.1576 г: N₂—13.23 мл при 16°, 755 мм.
C₁₅H₁₄O₄N₂. %N: вычислено 9.79; найдено 9.76.

2. 4-[4'-нитро-фенацетамино]-фенол (III)
(*p*-окси-анилид *p*'-нитро-фенилуксусной кислоты)
Перекристаллизован 2 раза из ацетона и 1 раз из спирта. Весьма слабо окрашенное вещество (почти бесцветное) с температурой плавления 233°. Довольно хорошо растворяется в спирте и ацетоне, нерастворимо в бензоле и эфире.

0.1523 г: N₂—13.46 мл при 15°, 756 мм.
C₁₄H₁₂O₄N₂. %N: вычислено 10.29; найдено 10.36.

3. 4-[4'-нитро-фенацетамино]-диметиланилин (IV)
(*p*-диметиламино-анилид *p*'-нитро-фенилуксусной кислоты)
Перекристаллизован 2 раза из ацетона и 1 раз из спирта. Кристаллы оранжево-красного цвета с температурой плавления 217°. Растворяется в ацетоне и спирте (но труднее, чем соответствующее OH-производное), не растворяется в бензоле и эфире.

0.1362 г. N₂—15.85 мл при 18°, 752 мм.
C₁₆H₁₇O₃N₃. %N: вычислено 13.33; найдено 13.42.

Лаборатория органической химии
Московского государственного педагогического
института им. Либнехта.

Поступило
15 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Сообщения II и III, ЖОХ, VII, 513, 523 (1937); Bull. soc. chim. [5], 4, 81, 94 (1937); Ср. также ДАН, XIV, № 1 (1937); Сообщение V, ЖОХ (1938). ² В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, Сообщения VI и VII, О цветности нитробензильных производных ароматических аминов (будут опубликованы в ЖОХ). ³ Ramart-Lucas, Naik et Trivedi, Bull. soc. chim. [5], 1, 4 (1934). ⁴ W. König, Journ. prakt. Chem., (2), 112, 14 (1926). ⁵ P. Pfeiffer, Org. Molekulverbindungen, 228 (1922).