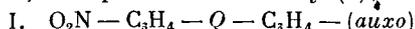


В. А. ИЗМАИЛЬСКИЙ и Е. А. СМИРНОВ

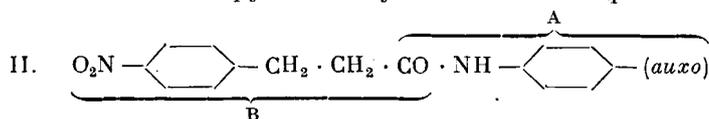
**О ЯВЛЕНИЯХ ЦВЕТНОСТИ У АРИЛАМИДОВ *p*-НИТРО-ГИДРОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ (ОТДЕЛЕННЫЕ АУКСОЕНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ)**

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

Продолжая изучение вопроса о происхождении цветности в соединениях, построенных по типу (I), мы синтезировали ряд

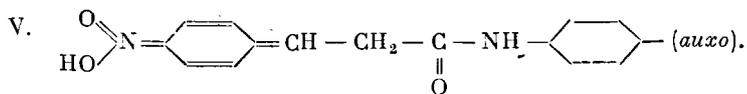
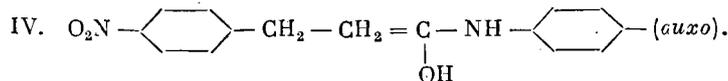
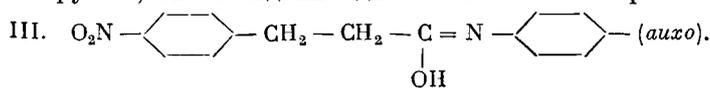


производных нитро-гидрокоричной кислоты, в которых  $\text{Q} = -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}-$ . Данный ряд отличается от нитробензоил-ариламидов наличием двух метиленовых групп между бензольным ядром и СО-группой (II):



Синтез этих соединений представлял интерес для проверки выводов предыдущих сообщений (1, 2, 3): 1) окраска нитробензоил-ариламидов ( $\text{Q} = -\text{CO} \cdot \text{NH}-$ ) вызвана взаимодействием двух отдельных систем молекулы: нитроеноидной и ауксоеноидной, осуществляемым непосредственно по типу взаимодействия в комплексных соединениях нитротел с аминами и фенолами, и 2) появление видимой цветности в соединениях типа (I) возможно и в том случае, когда связующая группа Q не содержит двойной связи, конъюгирующей оба ядра, т. е. тогда, когда ауксо-группа и нитро-группа не являются концевыми группами одной общей конъюгированной цепи.

В формуле (II) имеются две изолированные системы А и В. В отличие от соединений с группой  $-\text{CO} \cdot \text{NH}-$  в данном случае образование сплошной конъюгированной цепи невозможно даже посредством таутомерной перегруппировки в имидольную (III), энольную (IV) или хиноидную (V) форму. С точки зрения конъюкционной теории окраска здесь должна была бы отсутствовать. С точки зрения развитого нами взгляда о возможности взаимодействия двух отделенных систем, в случае введения сильной ауксо-группы, мы ожидали однако появления окраски.

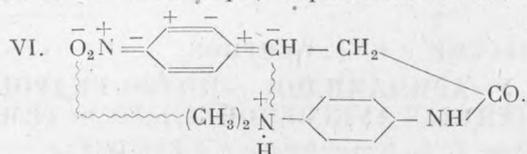


В синтезированных нами соединениях с  $\text{auxo} = \text{OCH}_3$  или  $\text{OH}$  [формула (II)] цветность по сравнению с соответствующими нитрс-бензоил-арил-

амидами оказалась значительно ослабленной [см. таблицу в предыдущем сообщении (3)]: соединение с  $\text{OCH}_3$  почти бесцветно, с  $\text{OH}$  светложелтого цвета.

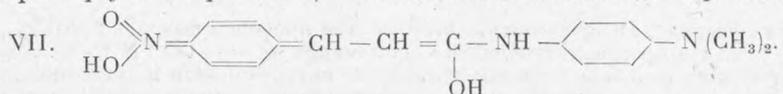
Однако соединение с  $\text{auxo}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$  оказалось оранжево-красного цвета, что подтвердило наши ожидания. Объяснить это явление с точки зрения конъюнкционной теории, даже формулами (III), (IV) и (V), невозможно. Необходимы дополнительные гипотезы.

Можно было бы предположить, что причиной окраски является наличие хиноидной структуры, хромофорные свойства которой усилены действием аммониевой катионной группы, возникшей в результате присоединения протона к  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группе (играющей по W. König'у роль «конъюгатора» — «Konjugens») (VI), или, если трактовать явления в стиле гипотезы Дильтея и Вицингера, образованием ионоидного C-атома.



Это объяснение является однако мало вероятным и здесь по соображениям, указанным в предыдущем сообщении и в исследовании В. А. Измаильского и В. И. Ставровской (4) о цветности нитробензил-ариламинов. Мы можем ожидать, что в соединениях типа (II) будет наблюдаться bathochромный эффект при введении  $\text{NO}_2$  также и в *meta*-место, т. е. когда хиноидная перегруппировка невозможна.

С другой стороны, в данном случае (II) образование сплошной конъюгированной цепи между ауксо и  $\text{NO}_2$  является все же возможным при условии одновременного протекания двух таутомерных перегруппировок, хиноидной и энольной, с образованием (VII):



Для структуры (VII) возможно построение целого ряда конъюгированных систем, замкнутых конъюнкцией. Обоснование их образования и объяснение с помощью их порядка наблюдаемой цветности является однако затруднительным.

Гипотеза возникновения например конъюнкционной системы с участием  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в качестве группы, образующей путем присоединения протона катионный конъюгатор, по аналогии с формулой (VI) так же, как и гипотеза хиноидной структуры, должны быть признаны недостаточными по соображениям, которые были высказаны относительно нитробензил-ариламинов (3, 4).

Мало вероятна и сама энольная перегруппировка, так как в данном случае  $\text{CO}$ -группа должна быть достаточно замкнута взаимодействием с  $\text{NH}$ -группой [основные свойства которой усилены позитивирующим влиянием  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы] и едва ли сможет оказывать достаточно реактивирующее влияние на соседнюю  $\text{CH}_2$ -группу. Другими словами, если в данном случае допускать возможность таутомерии, то более вероятной является имидольная форма  $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$  с наличием в молекуле  $\text{CH}_2$ -группы, прерывающей конъюгацию.

Мы приходим и здесь таким образом к выводу, что причину цветности соединений типа (II) необходимо искать не в упомянутых выше явлениях перегруппировки с образованием в связующей группе конъюгирующих двойных связей. В согласии с изложенными нами ранее взглядами мы полагаем, что главным фактором, обуславливающим явления цветности у соединений данного типа (II), является взаимодействие двух отдельных систем нитроеноидной (B) и ауксеноидной (A).

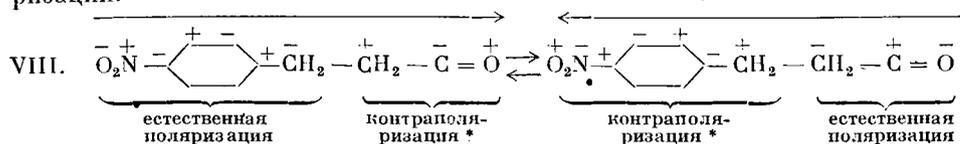
Если приложить изложенный в предыдущих сообщениях [на примере нитро-бензил-ариламидов (1) и амидов нитрофенилуксусной кислоты (3)]

метод анализа состояния цветности с точки зрения структуры отдельных систем, нитроенидной и ауксоенидной, то гипсохромный эффект при введении в молекулу нитробензил-ариламида между  $O_2N-C_6H_4-$  и  $CO$  группы  $-CH_2-CH_2-$  находит вполне понятное объяснение: довольно сильная хромофорная система  $O_2N-C_6H_4-CO-$  ослабляется вследствие отделения группы  $CO$  от системы  $O_2N-C_6H_4-$  и исчезновения или почти полного уничтожения ее контраполяризационного влияния.

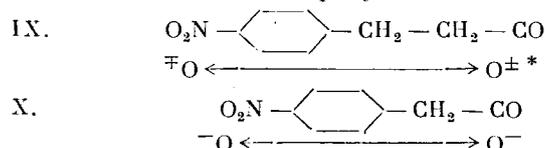
Более затруднительным является объяснение наблюдения, что производные *p*-нитрогидрокоричной кислоты обладают более глубокой окраской, чем соответствующие производные *p*-нитрофенилуксусной кислоты, т. е. ответ на вопрос, почему система  $p-O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-CO-$  является более хромофорной, чем система  $p-O_2N-C_6H_4-CH_2-CO-$ .

Это обстоятельство можно было бы объяснить, во-первых, утяжелением алкильной группы, т. е. более сильным влиянием группы  $-CH_2-CH_2-$  по сравнению с группой  $-CH_2-$  на соседние хромофорные системы, что соответствует наблюдениям ряда исследователей<sup>(5)</sup> о батохромном сдвиге полосы поглощения алифатических кетонов при удлинении углеродной цепи алкилов.

С другой стороны, мы полагали бы интересным подвергнуть экспериментальной проверке вопрос, не является ли данное явление результатом встречных поляризующих влияний (контра-) через систему  $-CH_2-CH_2-$  с передачей в данном случае влияния в результате резонансного колебания двух частей данной системы, находящихся в различных стадиях поляризации.



В случае четного положения  $CO$  по отношению к  $NO_2$  (IX) мы имеем возможность контраполяризующих влияний, усиливающих хромофорные свойства данной системы, по сравнению с системой (X), где возможны только совпадающие поляризующие влияния\*\*.



Если вообще чередование поляризующих влияний (альтернация) через посредство предельной углеродной цепи мало вероятно, то в данном случае влияния с двух сторон на систему только двух  $C$ -атомов момент возможности встречных влияний не может быть снят с обсуждения без экспериментального обоснования.

#### Экспериментальная часть

Получение *p*-нитро-гидрокоричной кислоты. Коричная кислота была получена по Kalvin'у<sup>(7)</sup> [замена: ацетата натрия<sup>(8)</sup> поташом, нагрев 2 часа]. Восстановление амальгамой натрия. Температура плавления гидрокориной кислоты 48°.

\* Знаки  $\pm$  в схемах контраполяризованных систем обозначают направление сдвига поляризации. Знак  $+$  над  $O$  обозначает например уменьшение его отрицательных свойств.

\*\* О методе формулировки встречных поляризующих влияний см. (6).

Нитрование гидрокоричной кислоты проводилось нитратом аммония. К раствору нитрата аммония (0.8 моля) в серной кислоте удельного веса 1.84 (1 моль) при 5—10° небольшими порциями добавлялась гидрокоричная кислота (0.1 моля). После получасового стояния при 5° вылило в воду; осадок отфильтрован и промыт водой.

Для удаления *o*-изомера, более легко растворимого в горячей воде, продукт дважды кипятился с небольшим количеством воды и каждый раз отфильтровывался и промывался горячей водой. После перекристаллизации из воды получились игольчатые кристаллы с температурой плавления 163—164° [соответствует данным Glaser и Buchanan<sup>(9)</sup>].

4-[4'-нитро-гидроциннамоил-амино]-анизол  
(I,  $\text{auxo}=\text{OCH}_3$ ) (*p*-анизидид *p'*-нитро-гидрокоричной кислоты).

Был получен из *p*-анизидина и хлорангида *p*-нитро-гидрокоричной кислоты по способу, применявшемуся нами для получения нитробензоилариламидов<sup>(1)</sup>.

Перекристаллизован по одному разу из ацетона, метилового и этилового спирта. Почти бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 183°. Растворяется в ацетоне, метиловом и этиловом спирте; нерастворимо в бензоле и эфире.

0.1597 г:  $\text{N}_2$ —12.98 мл при 17°, 754 мм.  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . % N:—вычислено 9.33; найдено 9.42.

4-[4'-нитро-гидроциннамоил-амино]-фенол  
(II,  $\text{auxo}=\text{OH}$ ) (*p*-оксианилид *p'*-нитро-гидрокоричной кислоты).

После трехкратной кристаллизации из метилового спирта с добавкой воды, температура плавления 181°. Кристаллы светложелтого цвета. Растворяется в спирте, ацетоне; не растворяется в бензоле, эфире.

0.1594 г:  $\text{N}_2$ —13.53 мл при 17°, 5; 768 мм.  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . % N: вычислено 9.79, найдено 9.87.

4-[4'-нитро-гидроциннамоил-амино]-диметил-анилин  
(III,  $\text{auxo}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) (*p*-диметиламино-анилид *p'*-нитро-гидрокоричной кислоты).

Перекристаллизован по одному разу из пиридина, ацетона и спирта. Кристаллы оранжево-красного цвета, температура плавления 225°. Легко растворяется в пиридине, трудно—в спирте и ацетоне, не растворяется в бензоле и эфире.

Так как соответствующее *p*-нитро-циннамоильное производное  
(XI).  $\text{p}'-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{p}$

обладает в кристаллах весьма глубоко-красной (почти черной) окраской (в порошке бордо)\*, то окраска полученного нами *p*-нитро-гидроциннамоильного производного могла быть вызвана небольшой примесью к нашему продукту не сполна гидрированного производного\*\*.

Мы считали поэтому необходимым для проверки наших выводов синтезировать данное соединение еще другим способом, а именно из гидрокоричной кислоты, полученной из малонового эфира и хлористого бензила. Полученное вещество обладало той же оранжево-красной окраской и температурой плавления 225°.5.

Лаборатория органической химии  
Московского государственного педагогического  
института им. Либкнехта.

Поступило  
15 VII 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Сообщения II и III, ЖОХ, VII, 513, 523 (1937); Bull. Soc. Chim. [5], 4, 81, 94 (1937). См. также ДАН, XIV, № 1 (1937). <sup>2</sup> В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Сообщение V, ЖОХ, VIII (1938). <sup>3</sup> В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Сообщение VIII, ДАН, XX, № 8 (см. предыдущую статью). <sup>4</sup> В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, Сообщения VI и VII, ЖОХ (1938). <sup>5</sup> V. Henri, Ber., 46, 3627 (1913); 47, 1690 (1914); F. O. Rice, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 727 (1920); R. L. Wolff, ZS. phys. Chem., 2, 391 (1929); A. Burawoy, Ber., 63, 3458 (1930). <sup>6</sup> В. А. Измаильский и А. М. Симонюв, ЖОХ, VII, 510 (1937); Bull. Soc. Chim. [5], 3, 1543 (1936). <sup>7</sup> P. Kalnin, Helv. Chim. Acta, 11, 977 (1928). <sup>8</sup> Perkin, Soc., 31, 389 (1877); J. 789 (1877); Tiemann, Herzfeld, Ber., 10, 68 (1877). <sup>9</sup> Glaser, Buchanan, Bull. Soc. Chim. [2], 13, 77 (1870). <sup>10</sup> Inst. Intern. de Chimie Solvay, IV-me Conseil de Chimie, 280 (1931); V. Grignard, Traité de chimie organique, II, 434 (1936).

\* Исследование Е. А. Смирнова «О явлениях цветности нитроциннамоильных производных ароматических аминов» будет в ближайшем времени опубликовано.

\*\* Ср. указания Ramart-Lucas<sup>(10)</sup> о влиянии примеси стибьбена на спектр поглощения дибензила.