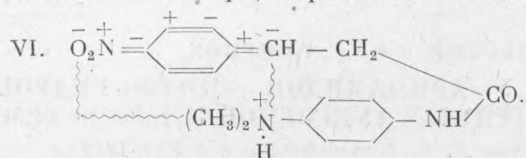


амидами оказалась значительно ослабленной [см. таблицу в предыдущем сообщении (3)]: соединение с OCH_3 почти бесцветно, с OH светложелтого цвета.

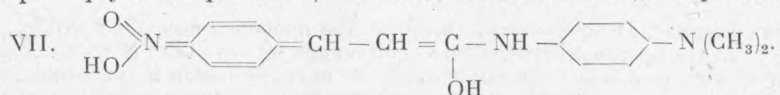
Однако соединение с $\text{auxo}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ оказалось оранжево-красного цвета, что подтвердило наши ожидания. Объяснить это явление с точки зрения конъюнкционной теории, даже формулами (III), (IV) и (V), невозможно. Необходимы дополнительные гипотезы.

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 ионидного C-атома.



Это объяснение является однако мало вероятным и здесь по соображениям, указанным в предыдущем сообщении и в исследовании В. А. Измайльского и В. И. Ставровской (4) о цветности нитробензил-ариламинов. Мы можем ожидать, что в соединениях типа (II) будет наблюдаться bathochромный эффект при введении 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 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 CO -группа должна быть достаточно замкнута взаимодействием с 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 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 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).

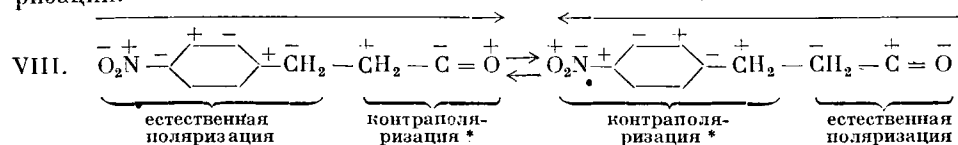
Если приложить изложенный в предыдущих сообщениях [на примере нитро-бензил-ариламидов (1) и амидов нитрофенилуксусной кислоты (3)]

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.

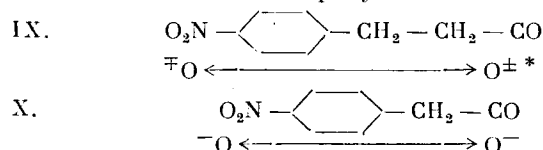
Более затруднительным является объяснение наблюдения, что производные *p*-нитрогидрокоричной кислоты обладают более глубокой окраской, чем соответствующие производные *p*-нитрофенилуксусной кислоты, т. е. ответ на вопрос, почему система $p-O_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-CO-$ является более хромофорной, чем система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

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⁽⁵⁾ 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*-нитрогидрокоричной кислоты. Коричная кислота была получена по Kalvin'у⁽⁷⁾ [замена: ацетата натрия⁽⁸⁾ поташом, нагрев 2 часа]. Восстановление амальгамой натрия. Температура плавления гидрокоричной 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° вылито в воду; осадок отфильтрован и промыт водой.

Для удаления *o*-изомера, более легко растворимого в горячей воде, продукт дважды кипятится 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⁽⁹⁾].

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⁽¹⁾.

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: 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: 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). $p'-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2-p$

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

- 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). См. также ДАН, XIV, № 1 (1937). ² В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Сообщение V, ЖОХ, VIII (1938). ³ В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, Сообщение VIII, ДАН, XX, № 8 (см. предыдущую статью). ⁴ В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, Сообщения VI и VII, ЖОХ (1938). ⁵ 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). ⁶ В. А. Измаильский и А. М. Симонюв, ЖОХ, VII, 510 (1937); Bull. Soc. Chim. [5], 3, 1543 (1936). ⁷ P. Kalnin, Helv. Chim. Acta, 11, 977 (1928). ⁸ Perkin, Soc., 31, 389 (1877); J. 789 (1877); Tiemann, Herzfeld, Ber., 10, 68 (1877). ⁹ Glaser, Buchanan, Bull. Soc. Chim. [2], 13, 77 (1870). ¹⁰ 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⁽¹⁰⁾ о влиянии примеси стильбена на спектр поглощения дибензила.