

УДК 543.422.4+547.823

ХИМИЯ

Л. П. ЗАЛУКАЕВ, Н. Ф. СТРЕЛЬНИКОВА, А. И. ФИЛИПОВ

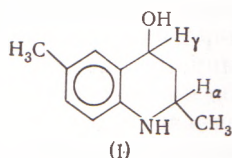
# НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОРТО-ЭФФЕКТЕ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 23 VII 1973)

Одним из нас было высказано предположение, что в *о*-ксилоле две метильные группы взаимодействуют между собой непосредственно через поле по обменному механизму в форме неполярного гомосопряжения <sup>(1)</sup>. Это предположение было подтверждено экспериментально. На кривых импульсного распределения электронов пик псевдо- $\pi$ -электронов в случае *о*-ксилола был более узким по сравнению с двумя изомерными диметилбензолами, что говорило о большей делокализации электронов в ортоизомере <sup>(2)</sup>.

В настоящей работе даются новые доказательства внекольцевого взаимодействия заместителей в основном состоянии на примере *о*-толуидина. Больман показал <sup>(3)</sup>, что для производных хинолизида частоты соседних с атомом азота аксиальных связей C—H испытывают смещение в и.-к. спектрах в длинноволновую область, тогда как для экваториальных C—H-связей такой эффект не характерен. О. В. Агашкин с сотрудниками <sup>(4)</sup> детально изучили это явление на других гидрированных азотсодержащих гетероциклах (пиперидин, декагидрохинолин) и пришли к выводу, что причиной смещения является гиперконъюгация *n*-электронов азота и  $\sigma$ -электронов C—H-связи, требующая соответствующей их ориентации.

Нами с этой же точки зрения изучены производные тетрагидрохинолина I, существующие в двух стереоизомерных формах:  $\alpha$ -изомер с аксиальной  $\alpha$ -C—H-связью и экваториальной  $\gamma$ -C—H-связью и  $\beta$ -изомер с аксиальными  $\alpha$ - и  $\gamma$ -C—H-связями <sup>(5)</sup>.



Как видно из данных табл. 1, аксиальные связи C—H в  $\alpha$ -положении к атому азота, как и следовало ожидать, обнаруживают «больмановское» поглощение при 2795  $\text{см}^{-1}$  для обоих изомеров. Однако такое погло-

Таблица 1

Частоты больмановских полос для изомерных  
2,6-диметил-4-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов (I)  
и толуидинов

| Соединение  | Частота,<br>$\text{см}^{-1}$ | Соединение         | Частота,<br>$\text{см}^{-1}$ |
|-------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|
| $\alpha$ -I | 2795 —                       | <i>о</i> -Толуидин | — 2820                       |
| $\beta$ -I  | 2795 2815                    | <i>n</i> -Толуидин | — —                          |

щение оказалось возможным и для второй аксиальной C—H-связи  $\beta$ -изомера, находящейся в ортоположении к *n*-электронам атома азота.

Наличие аналогичной «больмановской» полосы у *о*-толуидина говорит о том, что имеет место именно внекольцевое сопряжение  $\sigma$ -электронов свя-

зи C—N и *n*-электронов атома азота. Характерно, что в бензоил-*o*-толуидине, где электронная пара азота вовлечена в полярное взаимодействие с карбонильной группой, «больмановская» полоса исчезает, как это наблюдалось и для гетероциклических соединений, изученных Больманом и Агашкиным<sup>(3, 4)</sup>.

Полученные данные еще раз подтверждают внекольцевое взаимодействие ортозаместителей в ароматическом кольце в основном состоянии молекулы. Аналогичный эффект следует ожидать и в случае цис-изомеров этиленовых соединений.

И.-к. спектры получены на спектрофотометре UR-20 с призмой из LiF для растворов в четыреххлористом углероде при концентрации 0,005 *M* и толщине поглощающего слоя 2,0 см.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступило  
10 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. П. Залукаев, Гомолизация органических молекул, Воронеж, 1968, стр. 56.  
<sup>2</sup> Л. П. Залукаев, Б. П. Викин, Л. П. Перфильев, Журн. орг. хим., 9, № 5, 1329 (1973). <sup>3</sup> F. Bohlmann, Ber., 91, № 10, 2157 (1958). <sup>4</sup> О. В. Агашкин, С. В. Богатков и др., Хим. гетероцикл. соед., № 8, 1081 (1971). <sup>5</sup> M. Funabashi, M. Iwakawa, J. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, № 10, 2885 (1969).