

REAKCJE I WIDMA ABSORPCJI ZWIĄZKÓW POCHODNYCH
 ω -NITROSTYRENU. IV *. O WIDMACH ABSORPCJI
 ω -NITROSTYRENU I JEGO POCHODNYCH PODSTAWIONYCH
W POZYCJI PARA **

Lech SKULSKI i Tadeusz URBAŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Przedstawiono próbę interpretacji widm absorpcji w bliskim nadfiolecie ω -nitrostyrenu i jego pochodnych podstawionych w pozycji *para*, a także widm analogicznych związków z grupami typu $\text{CH}=\text{CHY}$ (Y = podstawniki elektronoakceptorowe). Wskazano na analogie w budowie widm związków tego typu oraz widm *p*-dwupodstawionych pochodnych benzenu.

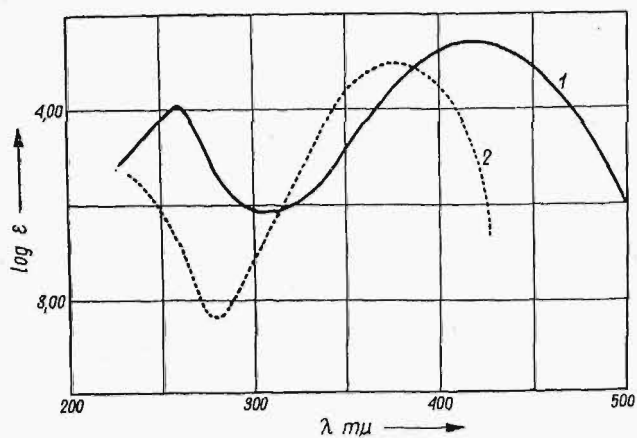
Настоящая работа составляет попытку выяснить происхождение интенсивных полос в ультрафиолетовых абсорбционных спектрах ω -нитростирола и его производных замещённых в позиции *para* а также в спектрах аналогических соединений замещённых группами типа $\text{CH}=\text{CHY}$ (Y = электроноакцепторные заместители). Существуют глубокие аналогии между спектрами соединений этого типа и спектрами *p*-дизамещённых производных бензола.

This paper is an attempt to give an explanation of near UV absorption spectra of ω -nitrostyrene and of its *p*-substituted derivatives as well as of spectra of similar compounds with groups of $\text{CH}=\text{CHY}$ (Y — electron-accepting substituents) type. There is a similarity between the spectra of this type of compounds and the spectra of *p*-disubstituted benzene derivatives.

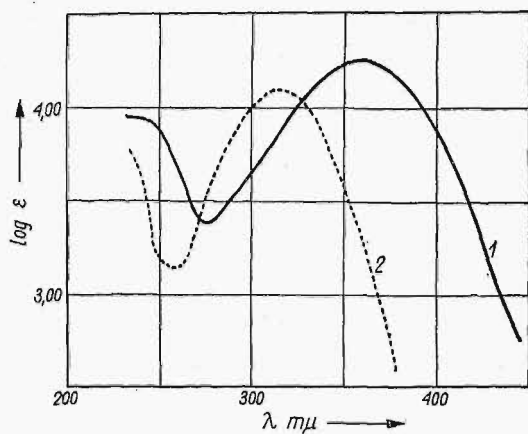
Widma absorpcji w bliskim nadfiolecie ω -nitrostyrenu (I) i jego pochodnych podstawionych w pozycji *para* składają się z dwóch intensywnych pasm absorpcyjnych: pierwsze, położone w obszarze 290—460 m μ , obejmuje częściowo widzialny obszar widma i jest przyczyną barwności

* Poprzednia publikacja z tego cyklu: Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **34**, 445 (1960).

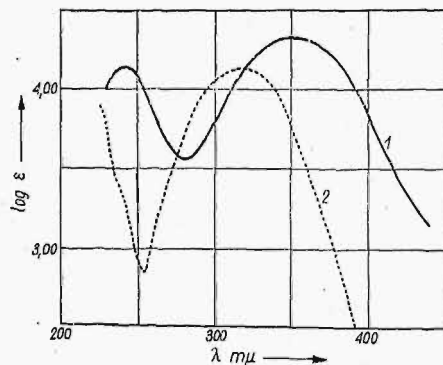
** Publikacja XLVI z cyklu: „O nitrozwiązkach alifatycznych”. Praca referowana na VI Jubileuszowym Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie w dniu 11.IX.1959³⁸⁾.



Rys. 1. Widma absorpcji w alkoholu: 1 — *p*-amino- ω -nitrostyren (II), 2 — *p*-nitroanilina ²⁾

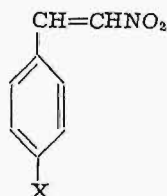


Rys. 2. Widma absorpcji w alkoholu: 1 — *p*-hydrokso- ω -nitrostyren (III), 2 — *p*-nitrofenol ²⁾



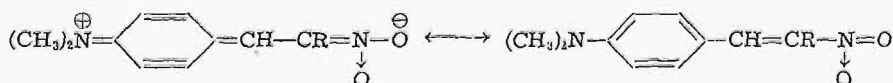
Rys. 3. Widma absorpcji w alkoholu: 1 — *p*-acetylamino- ω -nitrostyren (IV), 2 — *p*-nitroacetanilid ²⁾

tych związków, drugie zaś, mniej intensywne, znajduje się w obszarze 220—270 mμ. Dla przykładu zamieszczamy zbadane przez nas widma p-amino- (II), p-hydroksy- (III) i p-acetyloamino-ω-nitrostyrenu (IV)¹⁾ oraz wzięte dla porównania z literatury²⁾ widma odpowiadających im związków z grupą nitrową (rys. 1-3).



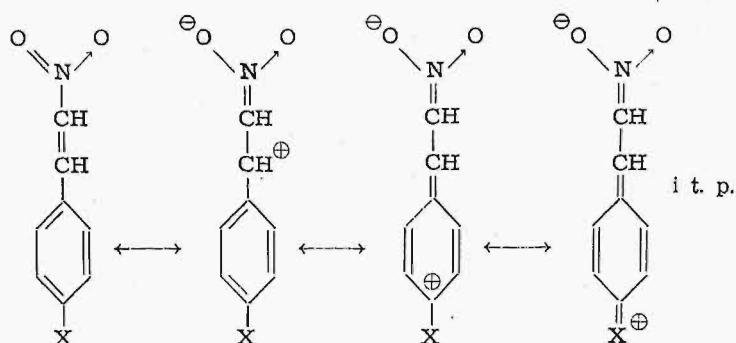
Braude, Jones i Rose³⁾ pierwsi zbadali widma szeregu nitroolefinów łańcuchowych oraz związków pochodnych (I) typu $C_6H_5-CH=CRNO_2$ (gdzie $R=H, CH_3, Cl, Br$). Podali oni wykres przedstawiający m. in. widmo absorpcji związku (I) w alkoholu, dane liczbowe dotyczące widm omawianych związków w alkoholu i heksanie, omówili wpływ rozpuszczalników oraz podstawników R na widma. Autorzy ci wypowiedzieli pogląd, że krótkofalowe pasmo w obszarze widmowym ok. 220 mμ obecne w widmach zbadanych przez nich związków, prawdopodobnie wywodzi się od cząstkowego chromoforu $C=C-NO_2$.

Drain i Wilson⁴⁾ zbadali widma absorpcji w alkoholu i 5n HCl dwóch związków $p-(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CRNO_2$ (gdzie $R=H, CH_3$). Stwierdzili oni, że widma tych związków w 5 n HCl są podobne do widma związku (I), gdyż sole omawianych amin mają budowę nitrostyrenową, natomiast widma wolnych amin w alkoholu różnią się od widm ich soli, gdyż cząsteczki amin są widocznie hybrydami form chinonowej i nitrostyrenowej:



Z wykresu w ich notatce wynika, że widma wolnych zasad składają się z dwóch pasm, charakterystycznych dla podstawionych w pozycji para pochodnych związku (I). Przyłączenie protonu do wolnej pary elektronowej grupy dwumetyloaminowej powoduje, jak zwykle, hypsochromowe przesunięcie obu pasm⁵⁾, przy czym pasmo krótkofalowe przesunęło się do obszaru poniżej 220 mμ, wskutek czego nie odnotowano jego położenia.

Kamlet i Glover⁶⁾ zmierzili widma (w metanolu) szeregu związków $X-C_6H_4-CH=CHNO_2$ (para) (gdzie $X = H, NO_2, Cl, CH_3O, (CH_3)_2N, (CH_3)_2NH$) oraz widma 3-nitro- i 3,4-metylenodwuoksy-ω-nitrostyrenu i analogicznych związków z grupą nitrową. Podali oni jednak tylko dane liczbowe odnoszące się do pasma długofalowego (położenie krótkofalowego pasma odnotowano jedynie dla p-dwumetyloamino- i 3,4-metylenodwuoksy-ω-nitrostyrenów) i nie zamieścili wykresów. Autorzy ci stwierdzili, że pochodzenie długofalowego pasma w widmach (I) i jego pochodnych można prawdopodobnie wyprowadzić z pierwszego głównego pasma w widmach benzenu ($\lambda = 204 m\mu$) i nitrobenzeny ($\lambda = 260 m\mu$). W powstaniu tego pasma odgrywają prawdopodobnie dużą rolę struktury typu:



Cząsteczki są hybrydami rezonansowymi stabilizowanymi przez rezonans tych struktur, przy czym w stanie pobudzonym przez światło wzrasta udział struktur jonowych w rezonansie. Przedłużenie sprzężonego układu o grupę winylenową powoduje batochromowe przesunięcie długofalowego pasma o 36–54 mμ oraz wzrost intensywności absorpcji (z wyjątkiem 3,ω-dwunitrostyrenu).

Porównanie przez nas widm związków (II), (III), (IV) z widmami analogicznych związków z grupą nitrową (w alkoholu)¹⁾ potwierdziło wnioski Kamleta i Glovera.

Stewart i Walker⁷⁾ zmierzili spektrofotometrycznie i metodą miareczkowania potencjometrycznego stałe dysocjacji w roztworach wodnych (w 25°) *m*- i *p*-hydroksy-ω-nitrostyrenów oraz kwasów *m*- i *p*-(β-nitrowinylo)-benzoesowych. Widma tych związków mierzyli w kwaśnych i alkalicznych roztworach wodnych. Znalezione wartości stałych dysocjacji oraz obliczone stałe Hammetta σ_{meta} i σ_{para} dla grupy β-nitrowinylowej pozwalają na stwierdzenie elektronoakceptorowego charakteru tej grupy. Niestety praca ta znana nam jest jedynie ze streszczeń*.

Freeman i Stevens⁸⁾ zmierzili ostatnio szereg widm absorpcji w alkoholu pochodnych związku (I) typu $O_2NCR=CR'C_6H_5$ (gdzie $R=C_6H_5$, H; $R'=NO_2$, J, Cl, H). Wypowiedzieli oni pogląd, że układ *trans*-ω-nitrostyrenu charakteryzuje się intensywnym pasmem absorpcyjnym w obszarze widmowym 305–325 mμ.

Znajomość omówionych prac oraz nasze dane odnośnie widm związków (II), (III), (IV) pozwalają nam na próbę interpretacji widm absorpcji związku (I) i jego pochodnych podstawionych w pozycji *para* w pierścieniu aromatycznym. Analiza danych literatury pozwoliła nam jednocześnie na stwierdzenie istnienia głębokich analogii między widmami związków pochodnych związku (I) a widmami związków z grupami $-CH=CHCOOH$, $-CH=CHCHO$, $-CH=CHCOCH_3$, $-CH=CHCN$ itp. Cechą charakterystyczną wszystkich tych związków jest obecność grup elektronoakceptorowych na końcu nienasyconego łańcucha sprzężonego z pierścieniem benzenowym.

W tablicy 1 zamieszczone są dane liczbowe odnoszące się do położenia

* Patrz przypis na końcu pracy.

Tablica 1
 Położenia pierwszego głównego pasma w widmach absorpcji

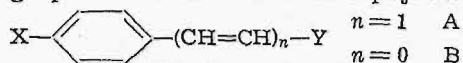
Związek $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Y}$ X— Y—		n=1		n=0		$\Delta\lambda =$ $=\lambda_{1(n=1)} -$ $-\lambda_{1(n=0)}$	Litera- tura	
		Roz- pusz- czal- nik	λ_1 m μ (log ϵ_1)	Roz- pusz- czal- nik	λ_1 m μ (log ϵ_1)		n=1	n=0
NO ₂	H	E H	301 (4,16) 289,5 (4,19)	E H	259,5 (3,98) 251,3 (3,95)	41,5 38,2	11	11
NH ₂	H	E H	277 (4,20) 272,8 (4,28)	E H	234,4 (3,90) 234 (3,88)	42,6 38,8	11	11
CH ₃	H	W	251,5 (3,95)	W	206,5 (3,85)	45	23	5
H	H	E	245,3 (4,18)	E	~203	42	11	11
		H	245 (4,15)	H	~202 (3,82)	43	11	11
		W	246,5 (3,99)	W	203,5 (3,87)	43	23	5
N(CH ₃) ₂	NO ₂	E	435 (4,45)	E	390 (4,28)	45	4	9
		M	436 (4,44)	E	387 (4,26)	49	6	6
NH ₂	NO ₂	E	420 (4,36)	E	375 (4,19)	45	1	9
OH	NO ₂	E	359 (4,25)	E	314 (4,11)	45	1	2
NHCOCH ₃	NO ₂	E	350 (4,33)	E	314 (4,06)	36	1	24
OCH ₃	NO ₂	M	350 (4,31)	E	305 (4,11)	45	6	6
Cl	NO ₂	M	315 (4,28)	E	270 (4,05)	45	6	6
H	NO ₂	E	309 (4,22)	E	260 (3,90)	49	3	6
		H	299 (4,25)	heptan	251 (3,90)	48	3	11
NO ₂	NO ₂	M	304 (4,34)	M	258 (4,17)	43	6	6
$\oplus$ NH(CH ₃) ₂	NO ₂	M (HCl)	294 (4,24)	W (HCl)	240 (3,90)	54	6	6
N(CH ₃) ₂	CHO	E	390	E	340	50	26	26
H	CHO	CHCl ₃	289 (4,38)	CHCl ₃	245 (4,02)	44	29	28
		E	289 (4,4)	E	244 (4,2)	45	12	12
		H	278 (4,35)	heptan	240 (4,18)	38	27	11

Tablica 1 (c. d.)

Związek X—  —Y—		n=1		n=0		$\Delta\lambda =$ $=\lambda_{1(n=1)} -$ $-\lambda_{1(n=0)}$	Litera- tura	
X—	Y—	Roz- pusz- czal- nik	λ_1 m μ (log ϵ_1)	Roz- pusz- czal- nik	λ_1 m μ (log ϵ_1)		n=1	n=0
NO ₂	COCH ₃	E	303,5 (4,35)	E	262 (4,14)	41,5	23	23
CH ₃	COCH ₃	W	303 (4,28)	W	256 (4,14)	47	23	23
H	COCH ₃	E	286,5 (4,32)	E	242 (4,08)	44,5	23	23
		W	290,5 (4,32)	W	246 (4,06)	44,5		
NO ₂	COOCH ₃	E	299,5 (4,32)	E	258,5 (4,09)	41	23	23
CH ₃	COOCH ₃	W	287 (4,29)	W	241 (4,10)	46	23	23
H	COOCH ₃	E	276,5 (4,31)	E	229 (4,05)	47,5	23	23
		W	278,5 (4,32)	W	230,5 (4,04)	48		
NO ₂	COOC ₂ H ₅	E	300 (4,34)	E	259 (4,00)	41	23	23
CH ₃	COOC ₂ H ₅	W	287 (4,31)	W	240 (4,08)	47	23	23
H	COOC ₂ H ₅	E	277 (4,30)	E	229 (4,08)	48	23	23
		W	277 (4,34)	W	230,5 (4,01)	46,5		
NO ₂	COOH	E	311 (4,23)	E	269 (3,99)	42	23	23
OH	COOH	eter	293 (4,38)	eter	251 (4,26)	42	25	25
CH ₃	COOH	W	279 (4,33)	W	236 (4,03)	43	23	23
OCOCH ₃	COOH	eter	277 (4,42)	eter	235 (4,14)	42	25	25
H	COOH	eter	266 (4,33)	eter	230 (3,95)	36	25	25
		E	271 (4,35)	E	228 (4,00)	43	27	10
		E	273,5 (4,32)	E	224,5 (3,97)	49	23	23
		W	270 (4,28)	W	226 (3,91)	44	23	23
H	CN	M	274 (4,23)	E	225 (4,10)	49	29	30
H	COC ₆ H ₅	E	310 (4,35)	E	252 (4,3)	58	31	12
H	SO ₂ CH ₃	E	264 (4,32)	E	217 (3,83)	47	32	32
H	C ₆ H ₅	E	295 (4,43)	E	250 (4,26)	45	12	12

Uwaga: oznaczenia rozpuszczalników w tablicach: E—etanol, M—metanol, H—heksan, W—woda

pierwszego głównego pasma* w widmach absorpcji związków typu A i B:



gdzie: X = H oraz podstawniki obu rodzajów, Y = H oraz podstawniki elektronoakceptorowe.

We wszystkich przypadkach wprowadzenie grupy winylenowej powoduje batochromowe przesunięcie pierwszego głównego pasma o 36–58 m μ (przeciętnie o ok. 45 m μ). Jednocześnie obserwuje się wzrost intensywności absorpcji (efekt hyperchromowy). Efekty te są niezależne od użytego rozpuszczalnika.

Tablica 2
Położenia drugiego głównego pasma w widmach absorpcji

Związek		n = 1		n = 0		$\Delta\lambda = \lambda_{2(n=1)} - \lambda_{2(n=0)}$	Literatura	
X—	Y—	Rozpuszczalnik	λ_2 m μ (log ϵ_2)	Rozpuszczalnik	λ_2 m μ (log ϵ_2)		n = 1	n = 0
N(CH ₃) ₂	NO ₂	E	262 (4,01)	E	232 (3,97)	30	4	9
NH ₂	NO ₂	E	259 (4,02)	E	227 (3,86)	32	1	9
NHCOCH ₃	NO ₂	E	243 (4,13)	E	222 (4,12)	19,5	1	24
				E	225 (3,57)			
OH	NO ₂	E	230 (3,95)	E	225 (3,85)	5	1	33
				W	225,5 (3,84)			5
H	NO ₂	H	223 (4,01)	heptan	206 (4,11)	17	3	11
CH ₃	COOH	W	219 (4,19)	W	204 (4,12)	15	23	10
H	COOH	W	215 (4,23)	W	202 (3,90)	13	23	10
H	H	heptan	203 (4,36)	heptan	183 (4,66)	20	11	11

Podobne efekty można zaobserwować również w odniesieniu do drugiego głównego pasma (tablica 2) z tym, że przesunięcie batochromowe jest mniejsze i nie zawsze towarzyszy mu efekt hyperchromowy. Małą liczbę danych w tej tablicy należy tłumaczyć tym, że dopiero stosunkowo niedawno zwrócono uwagę na występowanie krótkofalowych pasm w widmach pochodnych benzeny ^{5,9,10,12}) i w wielu pracach nie odnotowywano położenia tych pasm (co było też często spowodowane użyciem rozpuszczalników nieprzezroczystych w tym obszarze widmowym lub trudnościami eksperymentalnymi ^{9,10})).

Jak wiadomo, widmo absorpcji benzeny w nadfiolecie składa się z trzech pasm: długofalowe, mało intensywne pasmo ($\epsilon \sim 200$) w obszarze 240–260 m μ zwane jest pasmem ubocznym lub pasmem B ^{5,12}); drugie, intensywne pasmo ($\epsilon = 7400$) w ob-

* We wszystkich przypadkach, gdy pasma mają zaznaczoną strukturę, wartości (λ , ϵ)_{maks.} odnoszą się do punktów o największej intensywności (jak to jest przyjęte w literaturze ⁵)).

szarze ok. 200 m μ zwane jest pierwszym pasmem głównym lub pasmem K^{5,11,12}); trzecie bardzo intensywne pasmo ($\epsilon = 46000$) położone w obszarze niedostępnym dla spektrofotometrów z optyką kwarcową ($\lambda = 183,5$ m μ), zwane jest drugim pasmem głównym^{5,11,12}). Widma absorpcji jedno- i dwupodstawionych pochodnych benzenu powstają prawdopodobnie przez batochromowe przesunięcie tych pasm (niezależnie od rodzaju podstawników), przy czym odnotowano szereg prawidłowości towarzyszących tym przesunięciom. Stwierdzono, że w widmach pochodnych benzenu przesunięte batochromowo, bardzo intensywne pasmo K często przesłania mniej intensywne pasmo B^{5,12}). Z efektem tym mamy prawdopodobnie do czynienia w przypadku omawianych przez nas widm związków z grupami $-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ i NO_2 , w których pasmo B jest niewidoczne (ob. też rys. 1-3).

Omówione poglądy na pochodzenie pasm w widmach związków szeregu benzenowego podziela obecnie wielu badaczy, istnieją jednak również i inne poglądy^{9,12,13}). W widmach niektórych pochodnych benzenu (np. acetofenonu itp.) obserwuje się również słabe pasma R^{12,13}).

Kumler⁹) stwierdził występowanie następujących prawidłowości w szeregu widm 18 p-dwupodstawionych związków pochodnych benzenu (w alkoholu): ze wzrostem długości fali pierwszego głównego pasma $(\lambda_1)_{\text{maks.}}$ wzrasta również stosunek $(\lambda_1/\lambda_2)_{\text{maks.}}$, natomiast maleje stosunek $(\epsilon_2/\epsilon_1)_{\text{maks.}}$ (wielkości λ_1 i ϵ_1 odnoszą się do pierwszego pasma głównego, które Kumler nazywał pasmem x; wielkości λ_2 i ϵ_2 — do drugiego pasma głównego, które nazywał pasmem x'). W widmach związków z grupą nitrową występują pewne anomalie. Doub i Vandenberg⁵) potwierdzili występowanie tych prawidłowości w widmach szeregu p-dwupodstawionych związków pochodnych benzenu w roztworach wodnych.

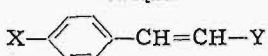
Analiza tablic 3 i 4 pozwala na stwierdzenie występowania podobnych zależności w widmach związków typu A i na stwierdzenie istnienia analogii z szeregiem widm związków typu B. Wskazuje to, że pasma absorpcji w widmach związków typu A są prawdopodobnie również pochodzenia benzenowego. Przedłużenie sprzężonego układu przez grupę winylenową powoduje batochromowe przesunięcie obu głównych pasm w widmach absorpcji („vinylene shift”).

Analiza widm pozwala również na wyciągnięcie wniosków dotyczących własności podstawników typu $-\text{CH}=\text{CHY}$ (gdzie Y — podstawniki elektronoakceptorowe). Jak wiadomo, podstawniki tego typu należą, wbrew spodziewaniu, do podstawników skierowujących w pozycje *orto* i *para* i dezaktywujących podstawiony przez nie pierścień aromatyczny^{14,15,18}) (podobnie jak chlorowce). Analizując oddziaływanie tych podstawników na widma absorpcji podstawionych nimi związków szeregu benzenowego stwierdziliśmy, że zachowują się one jak typowe podstawniki elektronoakceptorowe (antyauksochromy).

Jak wiadomo podstawienie pierścienia benzenowego podstawnikami obu typów powoduje batochromowe przesunięcie pierwszego głównego pasma w widmie. Obliczona wartość $\Delta\lambda = \lambda_1 - 203$ m μ (λ_1 — doświadczalnie zmierzona długość fali maksimum pierwszego głównego pasma dla jednopodstawionej pochodnej benzenu; 203 — długość fali maksimum tego pasma dla niepodstawionego benzenu) jest do pewnego stopnia miarą

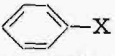
Tablica 4

Położenia maksimów pierwszego (λ_1 , ϵ_1) i drugiego (λ_2 , ϵ_2) pasma w widmach absorpcji oraz obliczone wielkości $(\lambda_1/\lambda_2)_{\text{maks.}}$ i $(\epsilon_2/\epsilon_1)_{\text{maks.}}$

Związek 		Roz- pusz- czal- nik	λ_1 m μ (log ϵ_1)	λ_2 m μ (log ϵ_2)	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$	Li- tera- tura
X—	Y—						
N(CH ₃) ₂	COOC ₂ H ₅	M	363,5 (4,42)	244 (4,01)	1,49	0,39	29
N(CH ₃) ₂	CN	M	362 (4,55)	245,1 (4,06)	1,48	0,32	29
		M	362 (4,60)	245,5 (4,05)	1,48	0,28	
OCH ₃	COCH ₃	E	322 (4,27)	233,5 (3,92)	1,38	0,45	31
NO ₂	COOH	E	311 (4,23)	226 (4,02)	1,38	0,62	23
NO ₂	COC(CH ₃) ₃	E	307 (4,43)	213 (4,12)	1,44	0,49	31
NO ₂	COCH ₃	E	305 (4,34)	211,5 (4,11)	1,44	0,59	31
		E	303,5 (4,35)	216 (4,05)	1,41	0,50	23
CH ₃	COCH ₃	W	303 (4,28)	228 (3,96)	1,33	0,48	23
H	COC(CH ₃) ₃	E	292 (4,31)	222 (4,08)	1,32	0,57	31
H	COCH ₃	E	287 (4,34)	220 (4,04)	1,31	0,51	31
		E	286,5 (4,32)	221 (4,00)	1,30	0,48	23
		W	290,5 (4,32)	221,5 (4,02)	1,31	0,50	23
CH ₃	COOC ₂ H ₅	W	287 (4,31)	221,5 (4,08)	1,30	0,59	23
CH ₃	COOCH ₃	W	287 (4,29)	221 (4,07)	1,30	0,60	23
CH ₃	COOH	W	279 (4,33)	219 (4,19)	1,27	0,72	23
H	COOCH ₃	E	276,5 (4,31)	216,5 (4,15)	1,28	0,69	23
		W	278,5 (4,32)	216,5 (4,14)	1,29	0,66	
H	COOC ₂ H ₅	E	277 (4,30)	216,5 (4,14)	1,28	0,69	23
		W	277 (4,34)	217 (4,27)	1,28	0,85	
H	COOH	E	273,5 (4,32)	216 (4,18)	1,27	0,72	23
		W	270 (4,28)	215 (4,23)	1,26	0,89	

Tablica 5

Batochromowe przesunięcia maksimum pierwszego głównego pasma (λ_1) w widmach absorpcji jednopodstawionych pochodnych benzenu w odniesieniu do położenia tego pasma w widmie niepodstawionego benzenu ($\lambda_1 \cong 203 \text{ m}\mu$; w etanolu)

Związek  X—	Roz- pusz- czal- nik	$\lambda_1 \text{ m}\mu$	$\Delta\lambda =$ $=\lambda_1 - 203$	Typ podstawnika w reak- cjach elektrofilowego pod- stawiania pierścienia	Lite- ratur- a
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	E F	251 251	48	Podstawniki elektronodono- rowe (skierowujące w po- zycje <i>orto</i> i <i>para</i> i aktyw- ujące pierścień)	35
NH_2	E E	234,4 234	31		11 30
OH	E	215	12		30
NO_2	E E	260 259,5	57	Podstawniki elektronoakce- ptorowe (skierowujące w po- zycje <i>meta</i> i dezaktywujące pierścień)	6 11
CHO	E E	244 244	41		12 27
COCH_3	E E	244 242	40		12 23
COOH	E E	224,5 227	23		23 30
$\text{CH}=\text{CHNO}_2$	E	309	106	Podstawniki elektronoakce- ptorowe (skierowujące w po- zycje <i>orto</i> i <i>para</i> i dezakty- wujące pierścień)	3
$\text{CH}=\text{CHCHO}$	E	289	86		12
$\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	E E	286,5 287	84		23 31
$\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	E	277	74		23
$\text{CH}=\text{CHCN}$	M	274	71		29
$\text{CH}=\text{CHCOOH}$	E E	273,5 271	70		23 27
C_6H_5	E	250	47	Łatwo polaryzujące się pod- stawniki (skierowujące w pozycje <i>orto</i> i <i>para</i> i aktyw- ujące pierścień)	12
$\text{CH}=\text{CH}_2$	E E	245,3 244	42		11 12

Tablica 6

Znalezione doświadczalnie ($\Delta\lambda_{\text{dośw.}} = \lambda_1 - 203$) oraz obliczone ($\Delta\lambda_{\text{obl.}} = \Delta\lambda_X + \Delta\lambda_Y$) batochromowe przesunięcia maksimum pierwszego głównego pasma (λ_1) w widmach absorpcji *p*-dwupodstawionych pochodnych benzenu w odniesieniu do położenia tego pasma w widmie niepodstawionego benzenu ($\lambda_1 \cong 203 \text{ m}\mu$; w etanolu)

Związek 		Roz- pusz- czalnik	$\lambda_1 \text{ m}\mu$	$\Delta\lambda_{\text{dośw.}} = \lambda_1 - 203$	$\Delta\lambda_{\text{obl.}} = \Delta\lambda_X + \Delta\lambda_Y$	Li- tera- tura
X—	Y—					
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NH_2	eter	258	55	79	36
NH_2	NH_2	E	244	41	62	36
		E	244			
OH	NH_2	E	234	31	43	30
NO_2	COOH	E	269	66	80	23
NO_2	COCH ₃	E	262	59	97	23
NO_2	NO_2	M	258	55	114	6
COOH	COOH	E	238	35	46	30
NO_2	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	E	390	187	105	9
NO_2	NH_2	E	375	172	88	9
CHO	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	E	342	139	89	9
NO_2	OH	E	314	111	69	2
CHO	OH	E	284	81	53	30
NO_2	CH=CHCOOH	E	311	108	127	23
NO_2	CH=CHNO ₂	M	304	101	163	6
NO_2	CH=CHCOCH ₃	E	303,5	100,5	141	23
NO_2	CH=CHCOOC ₂ H ₅	E	300	97	131	23
CH=CHNO ₂	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	E	435	232	154	4
CH=CHNO ₂	NH_2	E	420	217	137	1
CH=CHCHO	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	E	390	187	134	26
CH=CHCOOC ₂ H ₅	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	M	363,5	160,5	122	29
CH=CHCN	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	M	362	159	119	29
CH=CHNO ₂	OH	E	359	156	118	1
NO_2	C ₆ H ₅	E	306	103	104	37
NO_2	CH=CH ₂	M	300	98	99	6
		E	301			11
C ₆ H ₅	NH_2	E	278	75	78	36
		E	278			37
CH=CH ₂	NH_2	E	277	74	73	11

siły elektronoakceptorowej lub elektronodonorowej podstawnika ⁵⁾. W tablicy 5 podajemy obliczone w ten sposób wartości liczbowe $\Delta\lambda$ dla jednopodstawionych różnymi podstawnikami pochodnych benzenu.

Stwierdzono, że w szeregu *p*-dwupodstawionych pochodnych benzenu, gdy obydwa podstawniki są tego samego rodzaju (elektronoakceptorowe lub elektronodonorowe) obserwowane doświadczalnie przesunięcie pierwszego głównego pasma $\Delta\lambda_{\text{dośw.}} = \lambda_1 - 203$ jest mniejsze od obliczonej wartości $\Delta\lambda_{\text{obl.}} = \Delta\lambda_x + \Delta\lambda_y$ ($\Delta\lambda_x, \Delta\lambda_y$ — wartości obliczone podobnie jak w tabl. 5 dla jednopodstawionych podstawnikami X i Y pochodnych benzenu). Natomiast gdy podstawniki są różnego rodzaju, $\Delta\lambda_{\text{dośw.}}$ jest zwykle znacznie większe od $\Delta\lambda_{\text{obl.}}$, przy czym efekty te są tym większe, im wyraźniej są zaznaczone własności elektronoakceptorowe lub elektronodonorowe podstawników X i Y ⁵⁾.

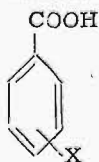
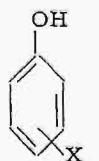
Podobne obliczenia wykonaliśmy dla szeregu związków podstawionych grupami $-\text{CH}=\text{CHY}$ (Y — podstawniki elektronoakceptorowe) (tabl. 5 i 6). Z obliczeń tych wynika, że grupy te pod względem ich oddziaływania na widma absorpcji zachowują się jak typowe grupy elektronoakceptorowe (antyauksochromy)*.

Jak wynika z naszych obserwacji, związki (II) i (III) pod wieloma względami zachowują się podobnie do analogicznych związków z grupą nitrową (np. amina (II) w czasie dwuazowania zachowuje się jak typowa słaba amina). Fakty te również wskazują na elektronoakceptorowy charakter grupy $-\text{CH}=\text{CHNO}_2$.

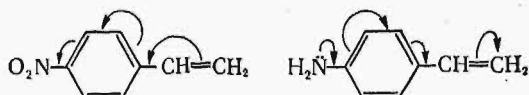
Jest natomiast interesujące, że takie podstawniki jak $\text{CH}_2=\text{CH}-$ lub C_6H_5- zachowują się względem podstawionych w pozycji *para* grup

* Przytoczone w pracy Stewarta i Walkera⁷⁾ wartości stałych dysocjacji fenoli i kwasów benzoesowych podstawionych w pozycjach *meta* i *para* grupą β -nitrowinylową, a także obliczone przez nich dodatnie wartości stałych Hammetta ($\sigma_{\text{para}} = +0,26$ i $\sigma_{\text{meta}} = +0,34$) dla grupy nitrowinyłowej, wskazują na elektronoakceptorowy charakter tej grupy, zaznaczony jednak słabiej niż dla grupy nitrowej.

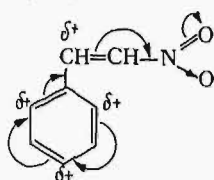
Stale dysocjacji w roztworach wodnych w temp. 25°C (dane liczbowe dla nitrozwiązków wg Kalendarza Chemicznego, t. I, Warszawa 1954):

	X	H,	$m-\text{CH}=\text{CHNO}_2$,	$m-\text{NO}_2$,	$p-\text{CH}=\text{CHNO}_2$,	$p-\text{NO}_2$
	pK	4,19	3,87	3,49	3,94	3,42
	X	H,	$m-\text{CH}=\text{CHNO}_2$,	$m-\text{NO}_2$,	$p-\text{CH}=\text{CHNO}_2$,	$p-\text{NO}_2$
	pK	9,89	9,08	8,28	7,98	7,15

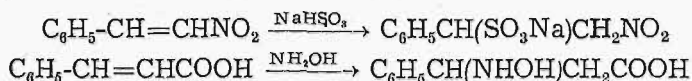
elektronodonorowych jak słabe podstawniki elektronoakceptorowe*, a względem grup elektronoakceptorowych — jak słabe podstawniki elektronodonorowe ($\Delta\lambda_{\text{dośw.}} \cong \Delta\lambda_{\text{obl.}}$) (tablica 6), co wskazuje na „obojnacze” własności tych grup:



Z powyższego wynika, że w cząsteczkach związków typu $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH=CHY}$ w stanie nie pobudzonym przez światło lub atakujące je odczynniki, rozkład ładunku elektronowego jest prawdopodobnie taki, jak to zaznaczyliśmy na poniższym przykładzie:



Utrudnia to z jednej strony atak odczynnika elektronofilowego na pozycje *orto* i *para* pierścienia aromatycznego (czynnik statyczny), z drugiej strony dobrze tłumaczy znane bardzo liczne reakcje przyłączania odczynników nukleofilowych do podwójnego wiązania grupy winylenowej¹⁷⁾, np.:

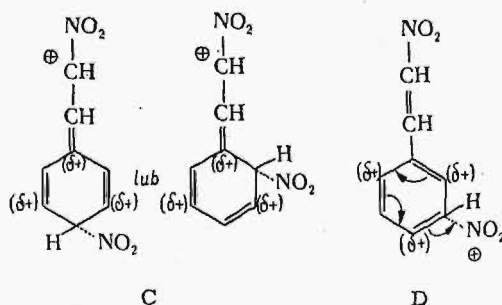


W przypadku zaatakowania pierścienia przez odczynnik elektronofilowy, pole atakującego kationu powoduje przemieszczenie się ładunku elektronowego pierścienia, co z kolei prawdopodobnie powoduje, że para elektronów π grupy winylenowej przemieszcza się w kierunku pierścienia^{15,18)} (efekt dynamiczny), stabilizując powstałe kompleksy przejściowe typu C (ob. str. 1321).

Energia tych kompleksów wskutek sprzężenia z grupą —CH=CHY jest mniejsza od energii hipotetycznego kompleksu D, gdyż w tym przypadku grupa winylenowa nie bierze udziału w sprzężeniu i stabilizacji kompleksu.

W kompleksach typu C grupy elektronoakceptorowe w pozycji ω nie są sprzężone z resztą układu sprzężonego cząsteczki (stan odsprężony —

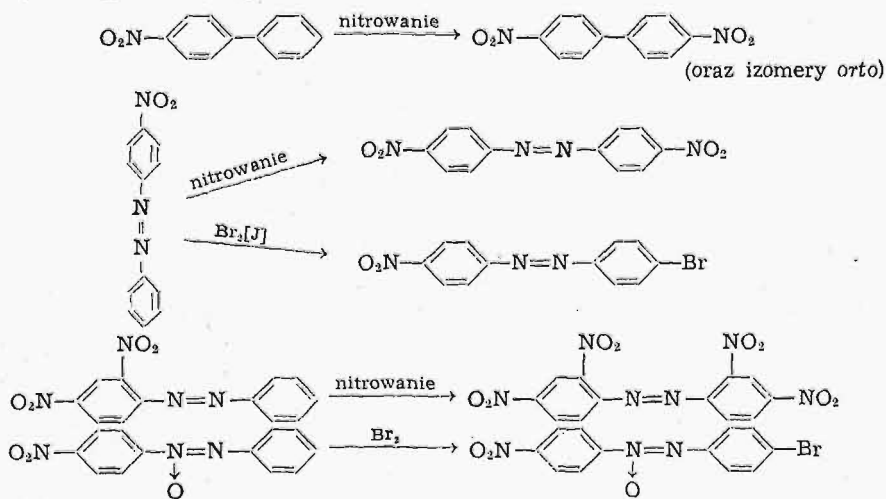
* W szeregu pochodnych 4-aminoazobenzenu podstawionych w pozycji 4' grupy te pod względem ich oddziaływania na widma zachowują się jak podstawniki elektronoakceptorowe¹⁶⁾. Interesujące uwagi o zachowaniu się grupy winylowej w widmach *p*-amino- i *p*-nitrostyrenów podali również Burawoy i Critchley¹¹⁾.



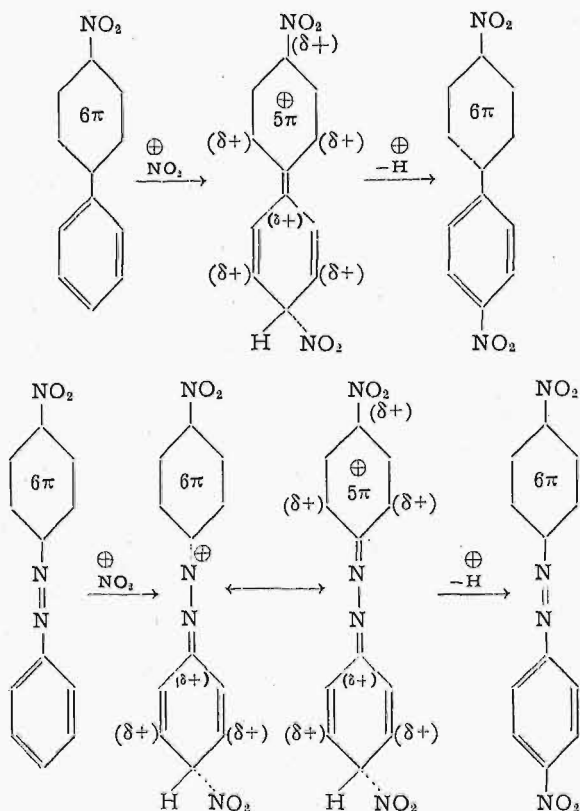
entkoppelter Zustand). Działanie elektronoakceptorowe tych grup osłabia efektywność sprzężenia π pary elektronów z pierścieniem aromatycznym i zmniejsza trwałość kompleksu przejściowego. Sixma¹⁵⁾ przewiduje, że w przypadku $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHN}^+(\text{CH}_3)_3$ należy się spodziewać wystąpienia efektu skierowywania podstawników w pozycje *meta* pierścienia.

Obliczenia teoretyczne Sixmy¹⁵⁾, oraz pomiary kinetyczne tzw. średniej stosunkowej wartości szybkości nitrowania kwasu cynamonowego i chlorku styrylosulfonylu¹⁸⁾ wskazują, że podstawniki typu —CH=CHY dezaktywują pierścień do którego są przyłączone podobnie jak chlorowce¹⁴⁾. Należy więc przypuszczać, że efekt skierowywania podstawników w pozycje *orto* i *para* pierścienia jest również spowodowany przewagą efektów dynamicznych nad statycznymi jak w przypadku chlorowców.

Należy dodać, że istnieje wiele przykładów reakcji elektrofilowego podstawiania pierścienia benzenowego w pozycjach *orto* i *para*, mimo, że kierujący podstawnik w pierścieniu ma charakter formalnie elektronoakceptorowy^{19–22)}, np.:



Podstawniki w tych związkach mimo swego elektroujemnego charakteru*, mają (podobnie jak grupy typu $-\text{CH}=\text{CHY}$) ruchliwe pary elektronów π , które prawdopodobnie mogą stabilizować powstające kompleksy przejściowe, wbrew przyciągającemu elektrony działaniu grup nitrowych:



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Syntezy związków (II), (III), (IV) omówiono poprzednio²⁰). Widma absorpcji tych związków w 95⁰/₆-owym alkoholu etylowym (do roztworu związku (III) dodano kroplę stęż. ch. cz. kwasu solnego w celu cofnięcia dysocjacji) badano za pomocą spektrografu kwarcowego połączonego z fotometrem „Spekker” firmy Hilger. Jako źródło światła służyła iskra sterowana między elektrodami ze stali wolframowej (napięcie 15000 V). W części widzialnej widma posługiwano się spektrofotometrem Hilgera-Nuttinga. Używano mikrometrycznych naczynek z okienkami z topionego kwarcu firmy Hilger.

* Ob. też pracę Mizuno i Simamury¹⁹⁾ dotyczącą nitrowania nitrodwufenyli. Grupa nitrofenylowa dezaktywuje pierścień benzenowy, do którego jest przyłączona, skierowując jednak wchodzące podstawniki w położenia *orto* i *para*.

Stężenia badanych roztworów omawianych związków były następujące: (II) — 1,52; (III) — 2,68; (IV) — 2,04 milimola/l.

Pomiary prowadziliśmy w Zakładzie Fizyki Ogólnej A Politechniki Warszawskiej. Autorzy dziękują prof. W. Szymanowskiemu za udostępnienie spektrofotometrów.

Otrzymano 14.X.1959.

PRZYPIS

Przesyłając niniejszą pracę do druku nie wyzyskaliśmy w niej danych Stewarta i Walkera⁷⁾, gdyż praca ich znana nam była jedynie ze streszczeń w czasopismach referatowych. Ostatnio autorzy ci przesłali nam uprzejmie odtisk swojej pracy, co pozwoliło nam wyzyskać ich dane dotyczące widm absorpcji (w roztworach wodnych) ω -nitrostyrenu, p -(β -nitrowinylo)-fenolu i jego anionu oraz kwasu p -(β -nitrowinylo)-benzoesowego i jego anionu. Zamieszczone w dalszym ciągu tablice 1a—3a, 5a, 6a stanowią rozszerzenie i uzupełnienie tablic 1—3, 5, 6 zamieszczonych w tekście naszej publikacji. Wszystkie dane liczbowe w tych tablicach odnoszą się do widm absorpcji w roztworach wodnych. Dane odnośnie widm absorpcji nitrobenzenu i jego pochodnych wzięliśmy z pracy⁶⁾. Dane liczbowe dotyczące położenia drugiego głównego pasma w widmach ω -nitrostyrenów odczytaliśmy z wykresów zamieszczonych w pracy⁷⁾. Dane zebrane w tablicach 1a—3a, 5a, 6a są naszym zdaniem dalszym dowodem słuszności naszych poglądów.

Pragniemy wyrazić wdzięczność autorom kanadyjskim za przesłanie nam odtiski ich pracy.

Przypis otrzymano 15.IV.1960.

Tablica 1a

Związek $X-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NO}_2$	$n = 1$	$n = 0$	$\Delta\lambda = \lambda_{1(n=1)} - \lambda_{1(n=0)}$
X	$\lambda_1 \text{ m}\mu$ (log ϵ_1)	$\lambda_1 \text{ m}\mu$ (log ϵ_1)	
$\text{O}^\ominus$	456 (4,37)	402,5 (4,28)	53,5
OH	363 (4,25)	317,5 (4,00)	45,5
H	320 (4,12)	268,5 (3,89)	51,5
$\text{COO}^\ominus$	319 (4,24)	274 (4,03)	45
COOH	313 (4,26)	264,5 (4,09)	48,5

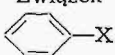
Tablica 2a

Związek $X-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NO}_2$	$n = 1$	$n = 0$	$\Delta\lambda = \lambda_{2(n=1)} - \lambda_{2(n=0)}$
X	$\lambda_2 \text{ m}\mu$ (log ϵ_2)	$\lambda_2 \text{ m}\mu$ (log ϵ_2)	
$\text{O}^\ominus$	261 (3,86)	226 (3,81)	35
OH	236 (3,94)	225,5 (3,84)	10,5

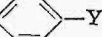
Tablica 3a

Związek $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NO}_2$ X	n = 1					n = 0				
	$\lambda_1, m\mu$ (log ε_1)	$\lambda_2, m\mu$ (log ε_2)	$\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)_{\text{maks}}$	$\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)_{\text{maks}}$		$\lambda_1, m\mu$ (log ε_1)	$\lambda_2, m\mu$ (log ε_2)	$\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)_{\text{maks}}$	$\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)_{\text{maks}}$	
$\text{O}^\ominus$	456 (4,37)	261 (3,86)	1,75	0,31		402,5 (4,28)	226 (3,81)	1,78	0,34	
OH	363 (4,25)	236 (3,94)	1,54	0,49		317,5 (4,00)	225,5 (3,84)	1,41	0,69	
$\text{COO}^\ominus$	319 (4,24)	230 (4,08)	1,39	0,69						
COOH	313 (4,26)	231 (3,94)	1,36	0,48						

Tablica 5a

Związek 	λ_1 m μ	$\Delta\lambda = \lambda_1 - 203,5$
X		
O [⊖]	235	31,5
OH	210,5	7
NO ₂	268,5	65
COOH	230	26,5
COO [⊖]	224	20,5
CH=CHNO ₂	320	116,5

Tablica 6a

Związek X-  -Y		λ_1 m μ	$\Delta\lambda_{\text{dośw.}} = \lambda_1 - 203,5$	$\Delta\lambda_{\text{obl.}} = \Delta\lambda_X + \Delta\lambda_Y$
X	Y			
COOH	NO ₂	284,5	61	91,5
COOH	CH=CHNO ₂	313	109,5	143
COO [⊖]	NO ₂	274	70,5	85,5
COO [⊖]	CH=CHNO ₂	319	115,5	137
O [⊖]	NO ₂	402,5	199	96,5
O [⊖]	CH=CHNO ₂	456	252,5	148
OH	NO ₂	317,5	114	72
OH	CH=CHNO ₂	363	159,5	123,5

LITERATURA CYTOWANA

1. Skulski L., Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, cl. III, 6, 293, (1958).
2. Grammaticakis P., *Bull. soc. chim. France*, 1951, 220; Burawoy A., Chamberlain J. T., *J. Chem. Soc.*, 1952, 2310; *ibid.*, 1952, 3734.
3. Braude E. A., Jones E. R. H., Rose G. G., *J. Chem. Soc.*, 1947, 1104.
4. Drain D. J., Wilson W., *J. Chem. Soc.*, 1949, 767.
5. Doub L., Vandenbelt J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2714 (1947); *ibid.*, 71, 2414 (1949).
6. Kamlet M. J., Glover D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5696 (1955).
7. Stewart R., Walker L. G., *Can. J. Chem.*, 35, 1561 (1957).
8. Freeman J. P., Stevens T. E., *J. Org. Chem.*, 23, 136 (1958).
9. Kumler W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1184 (1946).
10. Moser C. M., Kohlenberg A. J., *J. Chem. Soc.*, 1951, 804.
11. Burawoy A., Critchley J. P., *Tetrahedron*, 5, 340 (1959); Klevens H. B., Platt J. R., *Chem. Revs.*, 41, 301 (1947).

12. Gillam A. E., Stern E. S., An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry, London 1955, rozdz. 8, 9; Pestemer M., Brück D., w książce: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie t. III/2, Stuttgart 1955, str. 657—679; Staab H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1959, str. 353—361.
13. Tanaka J., Nagakura S., *J. Chem. Phys.*, **24**, 311, 1274 (1956).
14. Реутов О. А., Теоретические проблемы органической химии, Москва 1956.
15. Sixma F. L. J., *Rec. trav. chim.*, **72**, 538 (1953).
16. Sawicki E., *J. Org. Chem.*, **22**, 915 (1957).
17. Перекалин В. В., Сопова А. С., *Усп. хим.*, **24**, 613 (1955); Rodd E. H., Chemistry of carbon compounds t. IIIB, Amsterdam 1956, str. 984—1027, 1184.
18. Bordwell F. G., Rohde K., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1191 (1948); Baker J. W., Wilson I. S., *J. Chem. Soc.*, **1927**, 842.
19. Mizuno Y., Simamura O., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3875; Berliner E., Blommers E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2479 (1951); Gull H., Turner E. E., *J. Chem. Soc.*, **1929**, 491; Guglielmelli L., Franco M. R., *Anales asoc. quim. Argentina*, **20**, 8 (1932); *Chem. Abs*, **26**, 5559 (1932).
20. Angeli A., Alessandri L., *Atti accad. naz. Lincei*, **20**, II, 170; *Chem. Zentr.*, **1911**, II, 1644; Angeli A., Valori B., *Atti accad. naz. Lincei*, **21**, I, 155; *Chem. Zentr.*, **1912**, I, 1107.
21. Willgerodt C., Hermann B., *J. prakt. Chem.*, (2), **42**, 126; *Brit. Abstr.*, **58**, II, 1259 (1890).
22. Rodd E. H., Chemistry of carbon compounds t. IIIA, Amsterdam 1954, str. 316—317.
23. Andrisano R., Pappalardo G., *Atti accad. naz. Lincei, Mem. Classe sci. fis. mat. e nat.*, **15**, 64 (1953); *Chem. Zentr.*, **1956**, 11659; Andrisano R., Tundo A., *Ibid.*, **13**, 158 (1952).
24. Ungnade H. E., Hansbury E., *J. Org. Chem.*, **17**, 742 (1952); Marvel E., Nelson H., Joncich M., Geiszler A., Williams M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1076 (1957).
25. Dannenberg H., *Z. Naturforsch.*, **4B**, 327 (1949).
26. König W., Schramek W., Rösch G., *Ber.*, **61**, 2074 (1928).
27. Herzog R. O., Hillmer A., *Ber.*, **64**, 1288 (1931).
28. Krauss W., Grund H., *Z. Elektrochem.*, **58**, 767 (1954).
29. Coenen M., Pestemer M., *ibid.*, **57**, 785 (1953); *Chem. Abs*, **48**, 7431 (1954).
30. Morton R. A., Stubbs A. L., *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1347.
31. Iimura F., *Nippon Kagaku Zasshi*, **77**, 1846 (1956); *Chem. Abs*, **53**, 2779 (1959).
32. Baliah V., Shanmuganathan Sp., *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 31 (1958); *Chem. Abs*, **53**, 7076 (1959).
33. Schroder W. A., Wilcox P. E., Trueblood K. N., Dekker A. O., *Anal. Chem.*, **23**, 1740 (1951).
34. Remington W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1838 (1945).
35. Ungnade H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 432 (1953); Переколин В. В., Савостянова М. В., Морозова Р. И., *ЖОХ*, **22**, 821 (1952).
36. Anderson L. C., Steedly J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5144 (1954); Sawicki E., Ray F. F., *J. Org. Chem.*, **19**, 1903 (1954).
37. Mangini A., Passerini R., *Gazz. chim. ital.*, **84**, 606 (1954).
38. Skulski L., Urbański T., *Komun. VI Zjazdu PTCh*, Warszawa 1959, 253.
39. Skulski L., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **34**, 283 (1960).

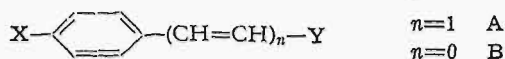
REACTIONS AND ABSORPTION SPECTRA OF COMPOUNDS DERIVING FROM ω -NITROSTYRENE. IV. ON ABSORPTION SPECTRA OF ω -NITROSTYRENE AND ITS *PARA*-SUBSTITUTED DERIVATIVES

by L. SKULSKI and T. URBĄŃSKI

Department of Organic Technology II, Institute of Technology, Warszawa

Near UV absorption spectra of ω -nitrostyrene and of its *para*-substituted derivatives are composed of two primary absorption bands of high intensity ^{1,3,4)} (fig. 1, 2, 3). The first of the bands lies in the region 290—460 m μ and falls partly into the visible spectrum. It is responsible for the colour of the compounds. The second primary band of lower intensity lies in the region 220—270 m μ . According to Braude, Jones and Rose ³⁾ it can probably be ascribed to the partial chromophore C=C—NO₂.

We shall now discuss absorption spectra of compounds A and B (X = H or various substituents, Y = H or electron attracting substituents).



By comparing absorption spectra of the compounds A and B the conclusion can be drawn that extension of conjugated double bonds by including the vinylenic group into the system produces a batho- and hyperchromic shifting of the first primary band (a „vinylenic shift”). This effect is independent of the used solvent (table 1). The bathochromic shift of the second primary band is less pronounced and is not always accompanied by the hyperchromic effect (table 2).

Kumler ⁹⁾ and Doub and Vandenbelt ⁵⁾ have found a regularity in the absorption spectra of *p*-disubstituted benzene derivatives: the ratio $(\lambda_1/\lambda_2)_{\text{max}}$ increases with the increase of $(\lambda_1)_{\text{max}}$, but the ratio $(\epsilon_2/\epsilon_1)_{\text{max}}$ decreases (λ_1 , ϵ_1 and λ_2 , ϵ_2 are referred to the first and second primary bands, respectively). We found a similar regularity in the spectra of compounds A (table 3 and 4). This seems to indicate a benzenoid origin of both primary bands of our spectra.

It is possible to draw a conclusion concerning the character of substituents, on the basis of the position of the first primary band. The bathochromic shift of the latter $\Delta\lambda = \lambda_1 - 203 \text{ m}\mu$ is given in table 5 (λ_1 is the wavelength of the first primary band in the monosubstituted derivatives of benzene C₆H₅X, 203 m μ is the wavelength of the first primary band in the spectrum of benzene in ethanol, $\Delta\lambda$ is the experimentally determined bathochromic shift produced by the substituent X).

Table 6 gives similar data: $\Delta\lambda_{\text{exp}}$ of the experimental bathochromic shift of the first primary band in *p*-disubstituted derivatives of benzene of the type $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$, and $\Delta\lambda_{\text{calc}} = \Delta\lambda_{\text{X}} + \Delta\lambda_{\text{Y}}$ $\text{m}\mu$ (where $\Delta\lambda_{\text{X}}$, $\Delta\lambda_{\text{Y}}$ are figures calculated from the table 5 for the given substituents X and Y). By comparing the values of $\Delta\lambda_{\text{exp}}$ and $\Delta\lambda_{\text{calc}}$, it is possible to conclude that $\Delta\lambda_{\text{exp}} < \Delta\lambda_{\text{calc}}$ when both substituents X and Y are of the same type, and $\Delta\lambda_{\text{exp}} > \Delta\lambda_{\text{calc}}$, when X and Y are of different types. The stronger the electron-accepting and electron-donating properties of the substituents, the greater is the difference between experimental and calculated values of $\Delta\lambda$ ⁵⁾.

It can be seen from table 6, that $\text{CH}=\text{CHNO}_2$ and other groups $\text{CH}=\text{CHY}$ (where Y is electron-attracting substituent) are electron-accepting groups. Their influence on the spectra is typical of antiauxochromes. It is important to note that Stewart and Walker ⁷⁾ have demonstrated the electrone-accepting character of the group $\text{CH}=\text{CHNO}_2$ by calculating the σ Hammett constant ($\sigma > 0$). $\Delta\lambda_{\text{exp}}$ is approximately equal to $\Delta\lambda_{\text{calc}}$ of the groups $\text{CH}=\text{CH}_2$ and C_6H_5 in both cases: when NO_2 or NH_2 is in *para* position. This would indicate an easy polarisation ^{11,16)}, (p. 1320).

The electron-accepting character of the group of the general $\text{CH}=\text{CHY}$ type is responsible for the assumption, that distribution of the electron charge makes the attack on the aromatic ring of the electrophilic reagents more difficult (desactivation of the aromatic ring ^{15,18)}). On the other hand it well explains the direction of addition of nucleophilic reagents (static effect of the $\text{CH}=\text{CHY}$ group). In the case when the aromatic ring is attacked by electrophilic reagents, the field of the approaching cation polarises the ring, the conjugation of group Y with the ring is weakened and the π pair of electrons of the vinylenic group stabilizes the transient *ortho* and *para* complexes ^{15,18)} (dynamic effect of the group $\text{CH}=\text{CHY}$).

There are a great many examples of electrophilic substitution of the aromatic ring in *ortho* and *para* positions, although the ring contains substituents which formally are electron-accepting. Such examples are given in our paper. However the substituents (similarly to such groups as $\text{CH}=\text{CHY}$) possess mobile pairs of π electrons which can stabilize the transient complexes. Subsequently the effect of directing substituents in position *ortho* and *para* is produced by the prevalence of dynamic over static effects.

SUPPLEMENT

The tables 1a—3a, 5a, 6a extend the data given in tables 1—3, 5, 6, and in our opinion they constitute a further confirmation of our thesis. The data included in these tables are taken from the literature ^{5,7)} and pertain to the absorption spectra in the aqueous solutions.