

**BADANIA NAD WPŁYWEM PODSTAWNIKÓW FENYLO-
WYCH W PIERŚCIENIU BENZENOWYM NA NIE SĄSIA-
DUJĄCĄ Z NIMI GRUPĘ FUNKCYJNĄ. I. POCHODNE
KWASU BENZOESOWEGO**

Wanda POLACZKOWA, Natalia POROWSKA
i Barbara DYBOWSKA*

*Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa
Pracownia Nr 4 Zakładu Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk,
Warszawa*

Oznaczono pozorne stałe dysocjacji kwasów *m*- i *p*-fenylo-, 3,4- i 3,5-dwufenylo- oraz 3,4,5-trójfenylobenzoowego w roztworze 60%owego etanolu. Otrzymane wyniki przedyskutowano na podstawie równania Hammetta.

Определены мнимые константы диссоциации в 60% водном растворе спирта *m*- и *p*-фенил-, 3,4- и 3,5-дифенил- и 3,4,5-трифенилбензойной кислоты. Результаты истолкованы на основании уравнения Гамметта.

The apparent dissociation constants in 60% alcohol-water solution of *m*- and *p*-phenyl-, 3,4- and 3,5-diphenyl- and 3,4,5-triphenylbenzoic acid were determined. The results are discussed on the Hammett's equation basis.

Celem pracy było określenie wpływu podstawników fenylowych na własności grupy funkcyjnej w położeniu 5 pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu, które wykazały pewne nietypowe własności^{1,2)}.

Ilościową miarą wpływu podstawnika w pozycji *m*- i *p*- na szybkość i równowagę reakcji jest — jak wiadomo — współczynnik σ z zależności Hammetta^{3,4)}:

$$\lg (K/K_0) = \sigma \cdot \rho$$

W odniesieniu do podstawnika fenylowego wielkości σ podane w literaturze wahają się w bardzo szerokich granicach zależnie od rodzaju reakcji, dla której je wyznaczono⁵⁾. McDaniel i Brown⁶⁾ opierając się na danych dotyczących jonizacji kwasów fenylobenzoowych w roztworze monobutyloвого eteru glikolu podają następujące wartości σ

* Pomiarы stałych dysocjacji.

dla podstawnika fenyłowego: $\sigma_m = +0,06$ i $\sigma_p = -0,01$. Współczynnik podstawnika σ wyraża sumę wpływów indukcyjnego i sprzężenia na centrum reakcji, wydawało się więc interesujące, czy i w jakim stopniu ujawniają się te dwa wpływy w badanym układzie pochodnych 1,2,3-trój-fenylobenzenu.

W celu wyznaczenia współczynników σ wybrałyśmy metodę oznaczania stałych dysocjacji szeregu pochodnych kwasu benzoowego. Ponieważ pochodne fenyłowe kwasu benzoowego rozpuszczają się bardzo słabo w wodzie, prowadziłyśmy pomiary w roztworach wodnoalkoholowych, oznaczając pK' kwasów przez potencjometryczne miareczkowanie wodnoalkoholowym bezwęglanowym roztworem KOH. Wyniki pomiarów umieszczono w tablicy 1.

Tablica 1

Stale dysocjacji (K') i pK' pochodnych kwasu benzoowego w 60% -owym (obj.) etanolu w temp. $23^\circ \pm 1$

Podstawnik	pK'	$K' \times 10^6$	Liczba pomiarów	średni błąd
H	5,73*	1,87	12	0,01
4-fenylo	5,69*	2,05	12	0,01
3-fenylo	5,64**	2,29	15	0,02
3,4-dwufenylo	5,64	2,29	14	0,01
3,5-dwufenylo	5,60	2,51	9	0,01
3,4,5-trójfenylo	5,61	2,46	8	0,01
3-metylo	5,85	1,42	6	0,01
4-metylo	5,94	1,15	10	0,02
3,5-dwumetylo	5,97	1,07	11	0,01
3,4,5-trójmetylo	6,15	0,708	9	0,02
3,5-dwumetylo-4-etylo	6,11	0,776	9	0,01

* Berliner i Blommers⁷⁾ podają pK' kwasu benzoowego i pK' kwasu 4-fenylobenzoowego w 50% -owym eterze monobutyłowym glikolu odpowiednio 5,65 i 5,66.

** pK' kwasu 3-fenylobenzoowego w 50% -owym roztworze eteru monobutyłowego glikolu wynosi wg Lichtina i Leftina⁸⁾ 5,58.

Opierając się na wynikach otrzymanych dla kwasów benzoowego, *m*- i *p*-toluolowych, 3,5-dwumetylobenzoowego* oraz *m*-fenylobenzoowego wyznaczyłyśmy w zwykły sposób z równania Hammetta współczynnik reakcji ρ . Za podstawę do obliczeń przyjęłyśmy znane z literatury wartości współczynnika: $\sigma_m^{CH_3} = -0,069$ ⁶⁾, $\sigma_p^{C_6H_5} = -0,13$ ^{5,9)}, $\sigma_m^{C_6H_5} = +0,06$ ⁶⁾.

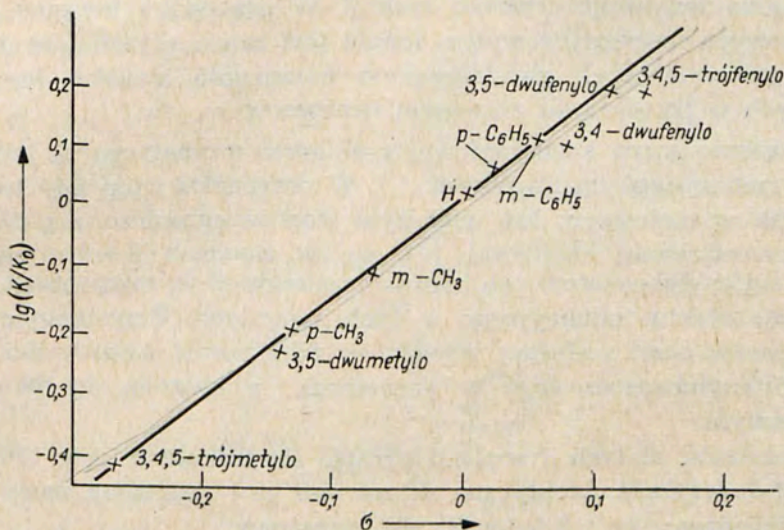
* Znany jest fakt addytywności wartości σ podstawników metylowych w pozycjach 3,5 (por. odsyłacz 4, str. 244).

W sposób przyjęty przez Jaffé'go⁴⁾ i stosowany ogólnie wyznaczaliśmy $\rho = 1,66$ przy współczynniku korelacji $r = 0,99$, stąd współczynnik σ dla podstawnika fenylowego w pozycji *para* wynosi:

$$\sigma_p^{C_6H_5} = \frac{\lg(K/K_0)}{\rho} = \frac{0,04}{1,66} = 0,02 \pm 0,02$$

Na wykresie zależności $\lg(K/K_0)$ od σ (rys. 1) naniesiono punkty odpowiadające kwasom z podstawnikami alkilowymi i fenyłowymi.

Położenie na prostej punktu, odpowiadającego kwasowi 3,4,5-trójmetylobenzoosowemu świadczy o addytywności wartości współczynnika



Rys. 1. Wykres zależności $\lg(K/K_0)$ od σ z jonizacji pochodnych kwasu benzoosowego

σ dla grupy metylowej. Współrzędne punktów kwasów 3,4-dwufenylo- i 3,4,5-trójfenylobenzoosowego nie spełniają równania prostej, co dowodzi, że w tych przypadkach zaznaczają się odstępstwa od addytywności współczynnika σ . Przyczyny tych odstępstw upatrujemy w przeszkodach przestrzennych sprzężenia w układach kwasów 3,4-dwufenylo- i 3,4,5-trójfenylobenzoosowego.

Współczynnik σ , jak wiadomo, jest miarą sumy wpływów indukcyjnego i sprzężenia podstawnika na centrum reakcji:

$$\sigma = \sigma_J + \sigma_R$$

Taft i Lewis na podstawie prac własnych oraz prac Roberta i Morelanda¹⁰⁾ podali skalę σ_J dla różnych podstawników¹¹⁾, a następnie — skalę σ_R ^{1,2)}.

Zestawienia Tafta i Lewisa obejmują również wartości σ_J i σ_R dla podstawnika fenylowego, przy czym autorzy za podstawę obliczeń przyjęli σ z jonizacji kwasów fenylbenzoesowych^{7,8)}.

$$\begin{array}{c|c|c} \sigma_J & \sigma_R^{m*} & \sigma_R^p \\ \hline +0,09(+0,1) & -0,04 & -0,1 \end{array}$$

DYSKUSJA WYNIKÓW

Dodatnia wartość współczynnika σ dla podstawnika fenylowego w pozycji *meta*⁸⁾ jest dowodem elektronoakceptorowego indukcyjnego oddziaływania fenylu na centrum reakcji. W przypadku kwasów fenylbenzoesowych indukcyjny wpływ fenolu jest zatem czynnikiem ułatwiającym jonizację, czyli zwiększającym kwasowość kwasów fenylbenzoesowych w porównaniu z kwasem benzoesowym.

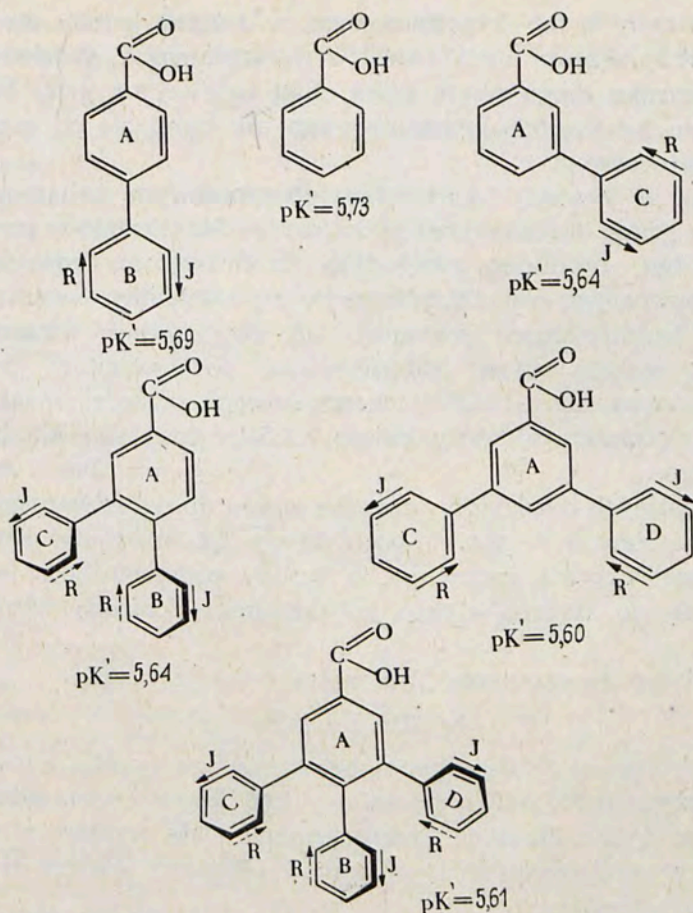
Sprzężenie grupy karboksylowej z układem aromatycznym jest czynnikiem zmniejszającym kwasowość¹³⁾. W przypadku więc, gdy to sprzężenie jest w mniejszym lub większym stopniu ograniczone z racji budowy przestrzennej cząsteczki jak np. w kwasach 3,4-dwufenylo-¹⁴⁾ i 3,4,5-trójfenylbenzoesowych, możnaby oczekiwać wyraźniejszego zaznaczenia się efektu indukcyjnego w tych związkach. Przystępując zatem do pomiarów oczekiwaliśmy wyraźnego zwiększenia kwasowości kwasu 3,4,5-trójfenylbenzoesowego w porównaniu z kwasem 3,5-dwufenylbenzoesowym.

Z pomiarów stałych dysocjacji okazało się jednak, że moc tych kwasów jest indetyczna; identyczne są również pod względem mocy kwasy *m*-fenylbenzoesowy i 3,4-dwufenylbenzoesowy.

Interpretacja wyników jest trudna z powodu bardzo małych różnic kwasowości, niemniej jednak przytoczone fakty nie mogą być tylko zbiegiem okoliczności i powinny znaleźć wytłumaczenie w budowie przestrzennej omawianych kwasów. Przyczynę jednakowej mocy wymienionych par kwasów interpretujemy w sposób następujący: w przypadku kwasu *p*-fenylbenzoesowego możliwe jest w pewnym stopniu** sprzężenie obejmujące oba pierścienie benzenowe (A i B) oraz grupę karboksylową. Sprzężenie to przeciwdziała efektowi indukcyjnemu podstawnika fenylowego (por. rys. 2); w wyniku tych dwóch przeciwstawnych efektów moc kwasu *p*-fenylbenzoesowego jest bardzo bliska mocy kwasu benzoesowego ($\sigma_p^{c_{H^+}} = +0,02 \pm 0,02$).

* Symbol σ_R^m przyjął Taft dla oznaczenia polarnego efektu rezonansu podstawnika w pozycji *meta*.

** Z powodu braku miejsca pominięto dyskusję zagadnienia sprzężenia w układzie dwufenylu, ograniczonego sterycznym oddziaływaniem atomów wodoru w pozycjach *o* i *o'*.



Rys. 2. Schematyczne zestawienie wpływu podstawników w pochodnych fenylowych kwasu benzooesowego

W przypadku kwasu *m*-fenylobenzooesowego możliwe jest sprzężenie pierścienia A z grupą karboksylową i konkurujące z nim sprzężenie pierścienia C z pierścieniem A. W wyniku takiego tzw. sprzężenia „cross” rezonans grupy karboksylowej z pierścieniem centralnym jest zakłócony, co może być (obok efektu indukcyjnego fenylu) przyczyną wzrostu kwasowości kwasu *m*-fenylobenzooesowego w porównaniu z kwasem benzooesowym.

Podobne rozumowanie stosuje się do kwasu 3,5-dwufenylobenzooesowego.

W kwasie 3,4-dwufenylobenzooesowym sprzężenie pierścienia B z pierścieniem A i z grupą karboksylową zahamowane jest w większym stopniu, niż w kwasie *p*-fenylobenzooesowym z powodu dużych przeszkód przestrzennych ze strony dwóch sąsiadujących z sobą grup fenylowych. Mogłyby to przyczynić się do wzrostu kwasowości tego związku w porów-

naniu z kwasem *m*-fenylobenzoowym, z drugiej jednak strony zahamowane jest sprzężenie pierścienia C z pierścieniem A, zwiększające moc kwasu, w wyniku czego działa tylko efekt indukcyjny grup fenyłowych i moc kwasu 3,4-dwufenylobenzoowego nie różni się od mocy kwasu *m*-fenylobenzoowego.

Podobnie w kwasie 3,4,5-trójfenylobenzoowym zahamowane jest sprzężenie z grupą karboksylową podstawnika fenyłowego w pozycji *para*, co mogłoby być czynnikiem zwiększającym kwasowość. Jednocześnie jednak zahamowane jest również sprzężenie z pierścieniem centralnym podstawników fenyłowych w pozycjach 3,5, zwiększające kwasowość. Jedynie taka współzależność oddziaływania podstawników fenyłowych w układzie kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego może zadowalająco tłumaczyć fakt jednakowej mocy kwasu 3,4,5-trójfenylo- i 3,5-dwufenylobenzoowego.

Pomiary stałych dysocjacji prowadzą zatem do oczekiwanego wniosku, że w podstawionych w poz. 5 pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu nie obserwuje się wpływu sprzężenia, a wpływ podstawników fenyłowych ogranicza się do słabego efektu indukcyjnego, którego wyrazem jest $\Sigma\sigma$.

Podstawiając do równania Hammetta

$$\lg (K/K_0) = \rho \cdot \Sigma\sigma$$

wartość pK' kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego i pK'_0 kwasu benzoowego, otrzymuje się przy wartości $\rho = 1,66$, $\Sigma\sigma = +0,09$. Jeżeli wartość $\Sigma\sigma$ przypisać tylko efektowi indukcyjnemu, jak wynika z powyższej dyskusji, to w przeliczeniu na 1 podstawnik fenyłowy wartość $\sigma_I = +0,03$ (przy średnim błędzie $\pm 0,02$).

Wartość $\sigma_I^{C_{6H_5}}$ otrzymana przez nas jest mniejsza od podanej przez Tafta¹¹⁾ ($= +0,1$) zapewne dlatego, że autor ten w swoich obliczeniach opierał się na danych z hydrolizy fenylooctanów, w których efekt indukcyjny fenyłu wywołany jest różnicą elektronegatywności atomów węgla pierścienia benzenowego (sp^2) i węgla nasyconego (sp^3).

W związkach badanych przez nas nie ma różnicy w stanie walencyjnym atomów węgla w całym układzie, więc uzyskana wartość $\sigma_I^{C_{6H_5}}$ ściślej — naszym zdaniem — charakteryzuje elektronoakceptorowe właściwości grupy fenyłowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie substancji do pomiarów

Kwas benzoowy oczyszczono przez kilkakrotną krystalizację* z rozc.

* Z wszystkich kwasów krystalizowanych z kwasu octowego rozpuszczalnik usuwany był przez ewakuowanie w temp. ok. 75° pod ciśn. 3 mm w ciągu 1 godz.

kwasu octowego. T. t. 121—121,5°. Kwas *p*-toluilowy krystalizowano z rozc. kwasu octowego. T. t. 180—181°. Kwas *m*-toluilowy krystalizowano z rozc. kwasu octowego. T. t. 111—112°.

Nitryl kwasu 3,5-dwumetylobenzoowego otrzymano metodą Sandmeyera z *sym*-ksylidyny. T. t. produktu po kilkakrotnej krystalizacji z lekkiej benzyny 43—44°.

Analiza:

Dla wzoru C_9H_9N — Obliczono: 10,94% N;
otrzymano: 11,04% N.

Kwas 3,5-dwumetylobenzoowy otrzymano przez hydrolizę nitrylu. Produkt hydrolizy oczyszczano w zwykły sposób. T. t. czystego kwasu po krystalizacji z rozc. kwasu octowego 169—170°. Kwas 3,4,5-trójmetylobenzoowy¹⁵⁾ oczyszczano przez krystalizację z rozc. kwasu octowego. T. t. 218—220°.

Nitryl kwasu 3,5-dwumetylo-4-etylobenzoowego otrzymano z 3,5-dwumetylo-4-etyloaniliny* metodą Sandmeyera. T. t. produktu po krystalizacji z eteru naftowego 54—55°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{13}N$ — Obliczono: 8,80% N;
otrzymano: 8,90% N.

Kwas 3,5-dwumetylo-4-etylobenzoowy otrzymano przez hydrolizę nitrylu. T. t. oczyszczonego w zwykły sposób produktu po krystalizacji z benzenu 179,5—180,5¹⁶⁾. Kwas *p*-fenylobenzoowy oczyszczono przez krystalizację z kwasu octowego; t. t. 221—222°. Kwas *m*-fenylobenzoowy otrzymano przez hydrolizę nitrylu¹⁷⁾. T. t. produktu oczyszczonego przez krystalizację z rozc. kwasu octowego 163,5—164,5°. Kwas 3,4-dwufenylobenzoowy otrzymano przez hydrolizę nitrylu¹⁸⁾. T. t. produktu oczyszczonego przez sublimację w temp. 200°/3 mm i krystalizację z kwasu octowego 218—219°.

Nitryl kwasu 3,5-dwufenylobenzoowego: 2,45 g (0,01 mola) 3,5-dwufenyloaniliny¹⁸⁾ rozpuszczono w 10 ml lod. kwasu octowego, dodano 2 g 50%-owego H_2SO_4 i dwuazowano wytrąconą zawiesinę siarczanu aminy stałym azotynem sodowym. pH roztworu doprowadzono do ok. 4,5; roztwór wiano do roztworu katalizatora przygotowanego z 5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 3,5 g NaCN. Po rozkładzie kompleksu soli dwuazoniowej surowy produkt oddzielono, przemyto roztworem NaOH i wodą i destylowano w temp. 236—240°/3 mm (z częściowym rozkładem). Otrzymano 1,1 g produktu o t. t. 106,5—108°.

Dla wzoru $C_{19}H_{13}N$ — Obliczono: 5,49% N;
otrzymano: 5,54% N.

Kwas 3,5-dwufenylobenzoowy otrzymano przez hydrolizę nitrylu. T. t. produktu oczyszczonego przez krystalizację z kwasu octowego 260—260,5°. Kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy¹⁾ oczyszczono przez krystalizację z kwasu octowego. T. t. 265,5—266,5°.

Pomiary stałych dysocjacji

pK' kwasów oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego alkoholowowodnych roztworów kwasów bezwęglanowym alkoholowowodnym roztworem KOH.

* *Roczniki Chem.*, w druku.

Aparatura. Pomiary wykonano na radiometrze PHM 3 z zastosowaniem elektrod szklanej i kalomelowej. Elektrode szklaną sprawdzano każdorazowo przed i po pomiarze na buforach standardowych.

Alkohol etylowy (rektyfikat) używany do rozpuszczania kwasów destylowano na kolumnie Widmera z nad $\text{Ba}(\text{OH})_2$ i następnie usuwano rozpuszczony CO_2 przez przepuszczanie przez alkohol powietrza wolnego od CO_2 (powietrze przepuszczano przez płuczkę z 50%-owym KOH, wapno sodowane, watę).

Wodę destylowano z nad $\text{Ba}(\text{OH})_2$ i następnie przepuszczano przez nią powietrze wolne od CO_2 (j. w.).

Roztwór KOH (0,016 n) przyrządzano przez rozpuszczenie potasu w alkoholu wolnym od CO_2 i następnie rozcieńczenie wodą (w stosunku 40 cz. objęt. wody na 60 cz. objęt. alkoholu).

Roztwory: kwasy rozpuszczano w alkoholu i do roztworu dodawano natchmiast wody w stosunku 40 cz. obj. wody na 60 cz. obj. alkoholu. Stosowano roztwory ok. 0,001 n.

Wykonano 3 serie pomiarów. W każdej serii pomiarów odważkę (0,015 mola) kwasu rozpuszczano w 90 ml alkoholu + 60 ml wody. Połowę zobojętnienia wyznaczano graficznie z miareczkowania potencjometrycznego (3 próby à 25 ml) i następnie sprawdzano trzykrotnie pH roztworu połowicznie zobojętnionego. Miareczkowany roztwór mieszano za pomocą strumienia wolnego od CO_2 azotu, który wprowadzono przez wąską rurkę. Wszystkie naczynia używane do miareczkowania przed pomiarem płukano azotem.

Otrzymano 4.VI.1960.

LITERATURA CYTOWANA

1. Dziańkowski M., Klimczuk-Sowa D., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **32**, 728 (1958).
2. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., Sokołowska A., *Roczniki Chem.*, **32**, 265 (1958).
3. Hammett L. P., *Physical Organic Chemistry*, New York 1940.
4. Jaffé H. H., *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953).
5. v. Bekkum H., Verkade P. E., Wepster B. M., *Rec. trav. chim.*, **78**, 815 (1959).
6. McDaniel D. H., Brown H. C., *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).
7. Berliner E., Blommers E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2479 (1951).
8. Lichtin N. N., Leftin H. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4207 (1952).
9. Roberts J. D., McElhill E. A., Armstrong R., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2923 (1949).
10. Roberts J. D., Moreland W. T., jr., Frazer W., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 637 (1953).
11. Taft R. W., jr., Lewis I. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959).
12. Taft R. W., jr., Ehrenson S., Lewis I. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5352 (1959).
13. Roberts J. D., Regan C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 939 (1954).
14. Lugoski-Karle I., Brockway L. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1974 (1944).
15. Porowska N., *Roczniki Chem.*, **31**, 677 (1957).
16. Baddeley G., Varma S., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2727.
17. Dannley R. L., Gregg E. C. jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2997 (1954).
18. Polaczkowa W., Porowska N., *Roczniki Chem.*, **34**, 1659 (1960).

INVESTIGATIONS ON THE INFLUENCE OF PHENYL SUBSTITUENTS IN THE BENZENE RING ON THE NON-NEIGHBOURING FUNCTIONAL GROUP. I. BENZOIC ACID DERIVATIVES

by W. POLACZKOWA, N. POROWSKA, and B. DYBOWSKA

*Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa
Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Sciences, Warszawa*

The present paper is an attempt of quantitative estimation of the effect of phenyl groups on the properties of the functional group in position 5 of 1,2,3-triphenylbenzene.

The apparent dissociation constants of the following phenyl benzoic acids, at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ in 60% (by volume) aqueous ethanol solutions, were determined (the values in parenthesis refer to pK'): *p*-phenylbenzoic acid (5,69), *m*-phenylbenzoic acid (5,64), 3,4-diphenylbenzoic acid (5,64), 3,5-diphenylbenzoic acid (5,60) and 3,4,5-triphenylbenzoic acid (5,61). The pK' of benzoic acid (5,73) of *m*- and *p*-toluic acids (5,85 and 5,94 respectively), 3,5-dimethylbenzoic acid (5,97), 3,4,5-trimethylbenzoic acid (6,15) and 3,5-dimethyl-4-ethylbenzoic acid (6,11) were also determined in the same conditions.

The value of σ for a phenyl substituent in *para* position was obtained using the value of $\rho = 1,66$ calculated from Hammett's equation for ionisation in the stated conditions.

The plot of $\log K/K_0$ against σ shows the additivity of σ values of methyl substituents in position 3,4,5 and lack of additivity of σ values of phenyl substituents in positions 3,4 and 3,4,5.

The identity of dissociation constants observed both for *m*-phenylbenzoic and 3,4-diphenylbenzoic acids and for 3,5-diphenylbenzoic and 3,4,5-triphenylbenzoic acids as well as the lack of additivity of σ values of phenyl substituents in positions 3,4 and 3,4,5 lead to the conclusion that the phenyl groups in positions 3,4 and 3,4,5 of benzoic acid do not exert a resonance effect on the carboxyl group and that the only effect observed is a weak inductive effect as measured by the value of $\Sigma\sigma = + 0,09$.