

## BADANIA WPŁYWU PODSTAWNIKÓW FENYLOWYCH W PIERŚCIENIU BENZENOWYM NA NIESĄSIADUJĄCĄ Z NIMI GRUPĘ FUNKCYJNĄ. II. POCHODNE FENYLOWE ANILINY

Wanda POLACZKOWA, NATALIA POROWSKA  
i Barbara DYBOWSKA\*

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

Oznaczono pozorne stałe dysocjacji jonu *m*- i *p*-fenylo-, 3,4- i 3,5 dwufenylo- oraz 3,4,5-trójfenyloaniliniowego w 75%-owym etanolu. Przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników na podstawie równania Hammetta.

Определены мнимые константы диссоциации в 75%-ном водном растворе спирта *m*- и *p*-фениланилина, 3,4- и 3,5-дифениланилина и 3,4,5-трифениланилина. Результаты истолкованы на основании уравнения Гамметта.

The apparent dissociation constants in 75% alcohol-water solution of the *m*- and *p*-phenyl-, 3,4- and 3,5-diphenyl and 3,4,5-triphenylanilinium ion were determined. The results are discussed on basis of Hammett's equation.

Pomiary stałych dysocjacji pochodnych fenyłowych kwasu benzoowego<sup>1)</sup> doprowadziły do wniosku, że w kwasie 3,4-dwufenylo i 3,4,5-trójfenylobenzoowym nie ujawnia się wpływ sprzężenia grup fenyłowych z pierścieniem benzenowym, a wpływ podstawników fenyłowych ograniczony jest do słabego efektu indukcyjnego, którego miarą jest suma współczynników  $\Sigma\sigma = +0,09$ , obliczona na podstawie równania Hammetta<sup>2)</sup>:

$$\lg(K/K_0) = \rho \cdot \Sigma\sigma \quad (1)$$

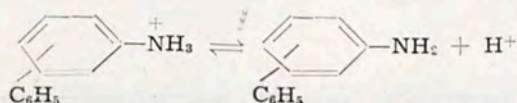
W pochodnych fenyłowych kwasów benzoowych efekt indukcyjny fenyłu przeciwdziała efektowi sprzężenia grupy karboksylowej z układem aromatycznym, zatem w celu uogólnienia wniosku o wyłącznie indukcyjnym wpływie podstawników fenyłowych w układzie pochodnych 3,4,5-trójfenyłowych benzenu, należało uzyskać potwierdzenie wyników

\* Pomiary stałych dysocjacji.



w innej reakcji, w której efekt indukcyjny i sprzężenie działałyby w tym samym kierunku.

Warunek ten spełnia reakcja jonizacji jonu aniliniowego:



której sprzyja zarówno wpływ indukcyjny podstawnika fenyloвого, jak i efekt sprzężenia grupy aminowej z układem aromatycznym.

W celu przedyskutowania na podstawie równania Hammetta wpływu podstawników fenyloowych na własności grupy aminowej w 3,4,5-trójfenyloanilinie wyznaczyliśmy  $pK'_H$  *m*- i *p*- fenyloaniliny, 3,4 i 3,5-dwufenyloaniliny oraz 3,4,5-trójfenyloaniliny w 75%-owym (obj.) roztworze wodnym etanolu. W tych samych warunkach wyznaczono  $pK'_H$  pochodnych metylowych aniliny. Pomiary  $pK'_H$  amin wyznaczyliśmy metodą miareczkowania potencjometrycznego wolnych od  $\text{CO}_2$  wodnoalkoholowych\* roztworów ich chlorowodorków bezwęglanowym wodnoalkoholowym roztworem KOH.

Zestawienie wartości  $pK'_H$  pochodnych aniliny zawiera tablica 1.

Tablica 1

Stałe dysocjacji pochodnych aniliny w 75%-owym (obj.) etanolu w temp.  $22 \pm 1^\circ$

Podstawnik	$pK'_H$	$K'_B \times 10^{10}$	liczba pomiarów	średni błąd
H	4,64	4,38	9	0,03
3-metylo	4,81	6,46	6	0,01
3,5-dwumetylo	4,97	9,33	9	0,03
4-metylo	5,19	15,49	11	0,02
3,5-dwumetylo-4-etylo	5,38	23,99	7	0,02
3,4,5-trójmetylo	5,45	28,20	9	0,03
3-fenylo	4,45	2,82	11	0,01
4-fenylo	4,48	3,02	11	0,02
3,4-dwufenylo	4,37	2,34	8	0,02
3,5-dwufenylo	4,34	2,18	7	0,01
3,4,5-trójfenylo	4,29	1,95	9	0,02

## DYSKUSJA WYNIKÓW

W szeregu stałych dysocjacji pochodnych aniliny z podstawnikami alkilowymi zaznacza się indukcyjny wpływ metylu w pozycji *meta* i wyraźny wpływ hiperkonjugacji metylu w pozycji *para*, wyrażające się

\* Pochodne fenyłowe aniliny rozpuszczają się bardzo słabo w wodzie.

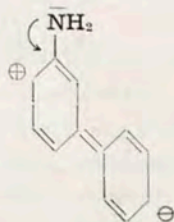


większą zasadowością *p*-toluidyny w porównaniu z aniliną i *m*-toluidyną.

W szeregu pochodnych aniliny z podstawnikami fenyłowymi stwierdza się prawie taką samą zasadowość *m*- i *p*-fenyloaniliny. Obniżenie zasadowości aniliny przez podstawnik fenyłowy w pozycji *para* łatwo tłumaczy się znanym efektem sprzężenia w układzie 4-aminodwufenyłu, natomiast oddziaływania na grupę aminową podstawnika fenyłowego w pozycji *meta* nie można wytłumaczyć tylko efektem indukcyjnym, jak to sugerują K i e f e r i R u m p f<sup>3)</sup>.

W tym ostatnim przypadku należy również uwzględnić polarny efekt rezonansu podstawnika fenyłowego. Efekt ten polega wg T a f t a<sup>4,5)</sup> na możliwości przemieszczenia wolnej pary elektronów azotu w kierunku pierścienia benzenowego na skutek sprzężenia podstawnika w pozycji *meta* z pierścieniem benzenowym.

W przypadku pochodnych aniliny efekt ten może zaznaczyć się silniej, niż w przypadku pochodnych kwasu benzoowego ze względu na bezpośrednie związanie heteroatomu (centrum reakcji) z układem aromatycznym.



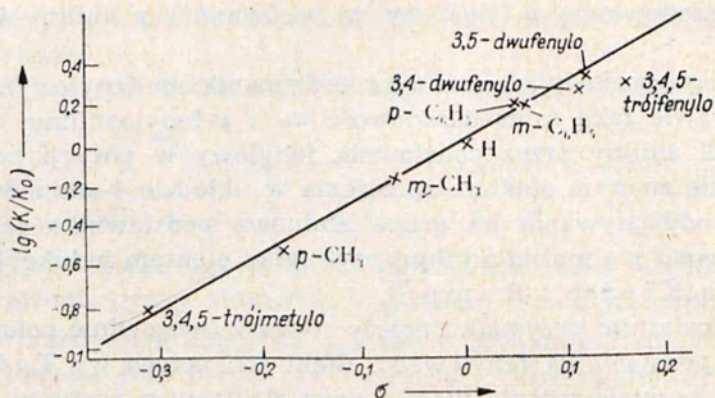
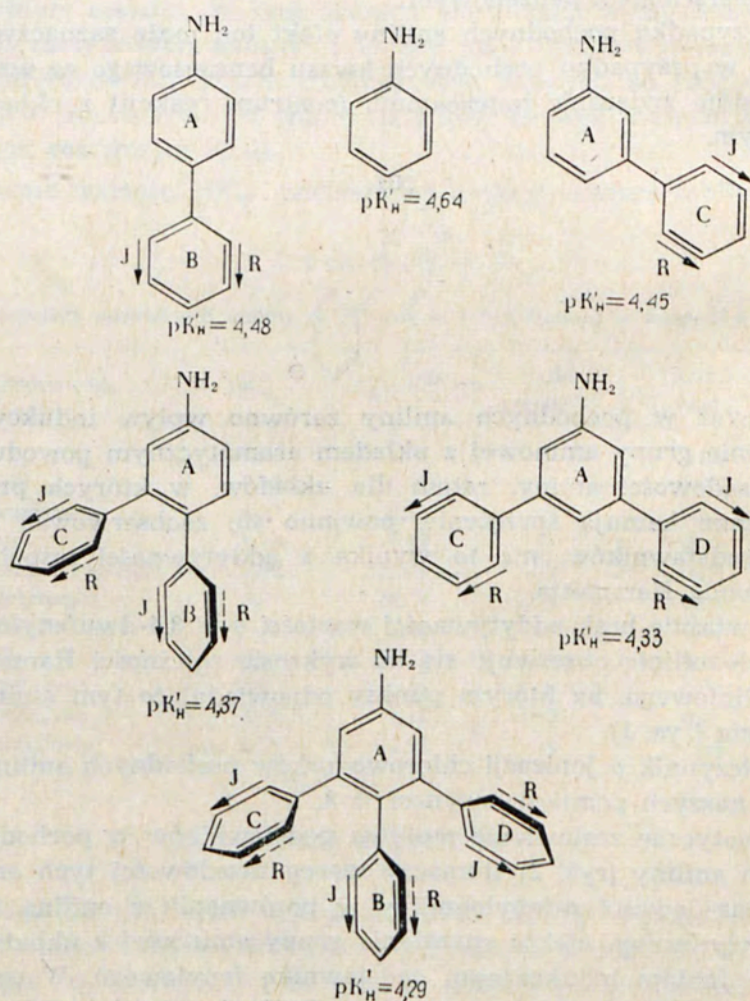
Ponieważ w pochodnych aniliny zarówno wpływ indukcyjny jak i sprzężenie grupy aminowej z układem aromatycznym powodują obniżenie zasadowości aminy, zatem dla układów, w których przeszkody przestrzenne hamują sprzężenie, powinno się zaobserwować mniejszy wpływ podstawników, niż to wynika z addytywności współczynnika  $\sigma$  z równania Hammetta.

Taki właśnie brak addytywności wartości  $\sigma$  w 3,4-dwufenylo- i 3,4,5-trójfenyloanilinie obserwuje się na wykresie zależności Hammetta dla jonu aniliniowego, na którym punkty odpowiadające tym aminom leżą poza prostą (rys. 1).

Współczynnik  $\rho$  jonizacji chlorowodorów pochodnych aniliny w warunkach naszych pomiarów wynosi + 3.

Schematyczne zestawienie wpływu podstawników w pochodnych fenyłowych aniliny (rys. 2) tłumaczy szereg zasadowości tych amin. Obniżenie zasadowości *p*-fenyloaniliny w porównaniu z aniliną tłumaczy się oddziaływaniem efektu sprzężenia grupy aminowej z układem dwufenyłu i efektem indukcyjnym podstawnika fenyłowego. W przypadku *m*-fenylo- i 3,5-dwufenyloaniliny za obniżenie zasadowości odpowiedzialny jest efekt indukcyjny i polarny efekt rezonansu.



Rys. 1. Zależność  $\lg(K/K_0)$  od  $\sigma$  pochodnych aniliny

Rys. 2. Schematyczne zestawienie wpływu podstawników w pochodnych fenylowych aniliny



W 3,4-dwufenyloanilinie ograniczone jest w dużym stopniu sprzężenie z pierścieniem A i z grupą aminową podstawnika fenyłowego w pozycji 4 i jednocześnie ograniczone jest oddziaływanie polarnego efektu rezonansu podstawnika w pozycji 3 na skutek znacznych przeszkód przestrzennych koplanarności cząsteczki.

W 3,4,5-trójfenyloanilinie zupełnie zahamowane jest sprzężenie grupy  $\text{NH}_2$  z układem dwufenylu na skutek jeszcze większych przeszkód przestrzennych spowodowanych przez obecność dwóch podstawników fenyłowych w pozycjach 3,5. Z powodu tych samych przeszkód przestrzennych zahamowane jest również sprzężenie z pierścieniem centralnym podstawników fenyłowych w pozycjach 3 i 5 (tzn., że nie obserwuje się tu również polarnego efektu rezonansu).

Podstawiając do równania Hammetta (1) zamiast  $\lg K$ ,  $\text{pK}'_{\text{H}}$  3,4,5-trójfenyloaniliny i zamiast  $\lg K_0$ ,  $\text{pK}'_{\text{H}}$  aniliny, otrzymuje się przy  $\rho = +3$  wartość  $\Sigma\sigma = +0,12$ .

Jeżeli w tym przypadku, podobnie jak w rozpatrywanym w poprzedniej pracy<sup>1)</sup> przypadku kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego wartość  $\Sigma\sigma$  przypisać tylko efektowi indukcyjnemu, to w przeliczeniu na 1 podstawnik  $\sigma_1 = +0,04 \pm 0,02$ .

Średnia wartość  $\sigma_1$  dla podstawnika fenyłowego w układzie pochodnych 3,4,5-trójfenylobenzenu otrzymana z jonizacji pochodnych aniliny jest zatem bardzo bliska wartości  $\sigma_1$ , otrzymanej z jonizacji 3,4,5-trójfenyłowej pochodnej kwasu benzoowego ( $\sigma_1 = +0,03$ ).

Zgodność wyników z dwóch różnych serii reakcji może świadczyć o tym, że otrzymana wartość  $\sigma$  odpowiada składowej indukcyjnej ( $\sigma_1$ ) podstawnika fenyłowego.

Wartość  $\sigma_1^{\text{C}_6\text{H}_5}$  otrzymana przez nas jest mniejsza od podanej przez Tafta<sup>5)</sup> ( $= +0,1$ ) zapewne dlatego, że autor ten w swoich obliczeniach opierał się na danych z hydrolizy fenylooctanów, w których efekt indukcyjny fenylu wywołany jest różnicą elektronegatywności atomów węgla pierścienia ( $sp^2$ ) i węgla nasyconego ( $sp^3$ ). W związkach badanych przez nas nie ma różnicy w stanie walencyjnym atomów węgla w całym układzie, zatem uzyskana wartość  $\sigma_1^{\text{C}_6\text{H}_5}$  ściślej charakteryzuje — naszym zdaniem — elektronoakceptorowe właściwości grupy fenyłowej.

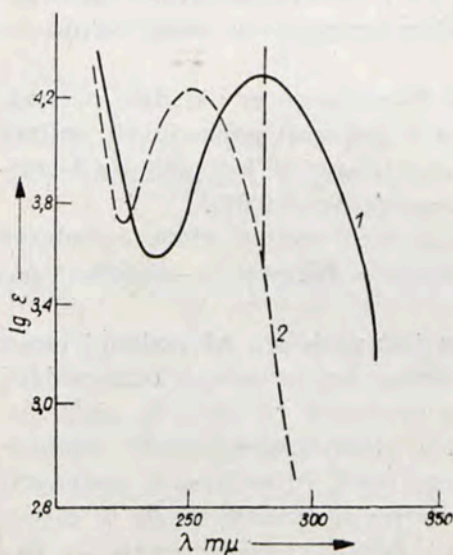
W celu uzyskania dodatkowych przesłanek, wyjaśniających wpływ na grupę funkcyjną pierścienia benzenowego podstawników fenyłowych w pozycjach 3,4,5 porównaliśmy widma absorpcji UV badanych amin i ich chlorowodorków.

Widma absorpcji UV amin aromatycznych charakteryzują się dwoma wyraźnymi pasmami: pasmem K w zakresie ok. 250  $m\mu$  ( $\lg \epsilon = \text{ok. } 4$ ) oraz mniej intensywnym pasmem B (pasmem ubocznym) w zakresie 280—300  $m\mu$  ( $\lg \epsilon = \text{ok. } 3,5$ ). Widma te stanowią czuły wskaźnik sprzężenia grupy aminowej z układem aromatycznym i wszelkie ograniczenie tego sprzężenia objawia się wyraźnym efektem hypsochromowym<sup>6)</sup>.

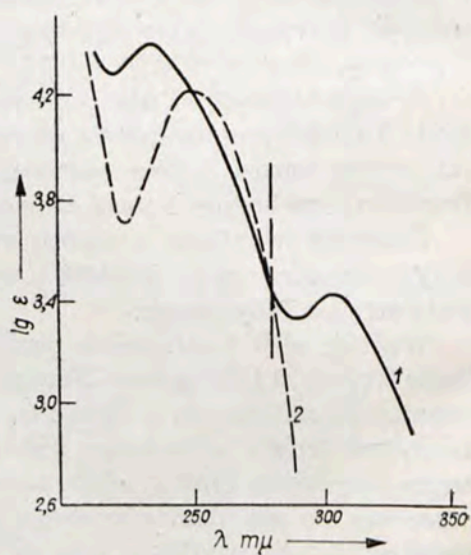


Widma chlorowodorków amin stanowiły dla nas wzorce, ponieważ nie zaznacza się w nich sprzężenie grupy aminowej z układem aromatycznym, na skutek czego są one bardzo zbliżone do widm węglowodorów<sup>6,7</sup>. Oczekiwaliśmy, że na skutek ograniczenia sprzężenia w 3,4-dwufenylo i 3,4,5-trójfenyloanilinie widma tych amin będą wykazywały mniejsze odchylenia od widm ich chlorowodorków, niż widma pozostałych amin.

Widma absorpcji UV *m*- i *p*-fenyloaniliny znane są oddawna, obecnie zmierzaliśmy je w celu porównania ich z widmami 3,4- i 3,5-dwufenyloaniliny oraz 3,4,5-trójfenyloaniliny, (na podanych niżej wykresach absorpcji przerwana linią pionową zaznaczone jest położenie pasma B widma aniliny). Widmo *p*-fenyloaniliny (rys. 3) wykazuje jedno tylko intensywne maksimum absorpcji ( $\lambda_{\max} = 279 \text{ m}\mu$ ,  $\lg \epsilon = 4,28$ ) gdyż uboczne pasmo B jest zamaskowane pasmem K<sup>8-10</sup>. Widmo chlorowodoru jest prawie identyczne z widmem dwufenyłu.



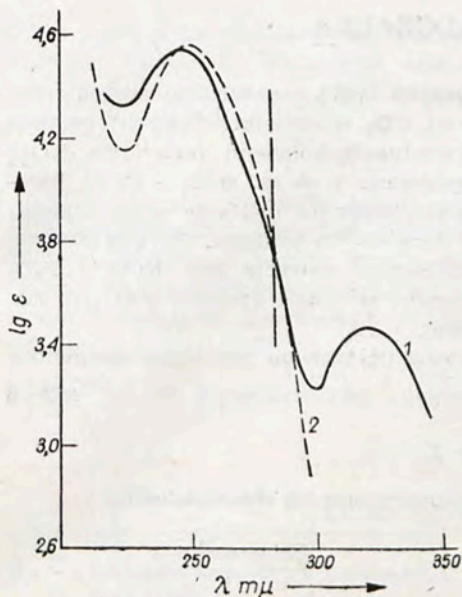
Rys. 3. Widmo absorpcji UV *p*-fenyloaniliny (1) i jej chlorowodoru (2)



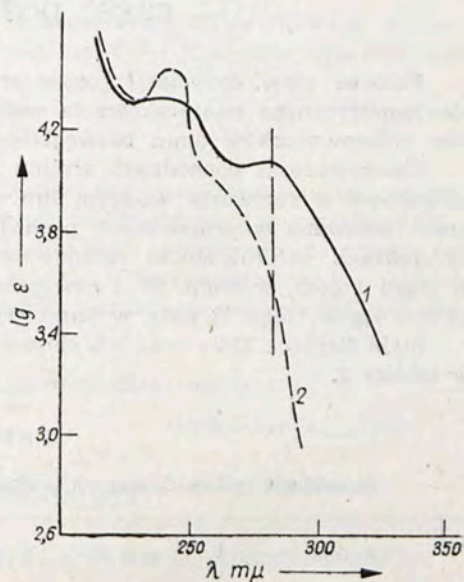
Rys. 4. Widmo absorpcji UV *m*-fenyloaniliny (1) i jej chlorowodoru (2)

Pasmo B ( $\lambda_{\max} = 302 \text{ m}\mu$ ,  $\lg \epsilon = 3,42$ ) w widmie *m*-fenyloaniliny wykazuje pewne przesunięcie batochromowe (22 mμ) w stosunku do zakresu pasma B widma aniliny. Fakt ten jest charakterystyczny dla *m*-pochodnych dwufenyłu<sup>10</sup>.

W widmie 3,5-dwufenyloaniliny obserwuje się dalsze przesunięcie maksimum absorpcji pasma B ( $\lambda_{\max} = 320 \text{ m}\mu$ ,  $\lg \epsilon = 3,5$ ) w kierunku fal dłuższych. W porównaniu z nim widmo 3,4-dwufenyloaniliny wykazuje już mniej wyraźne pasmo B ( $\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$ ,  $\lg \epsilon = 4,08$ ). Pasmo to jest



Rys. 5. Widmo absorpcji UV 3,5-dwufenyloaniliny (1) i jej chlorowodorku (2)

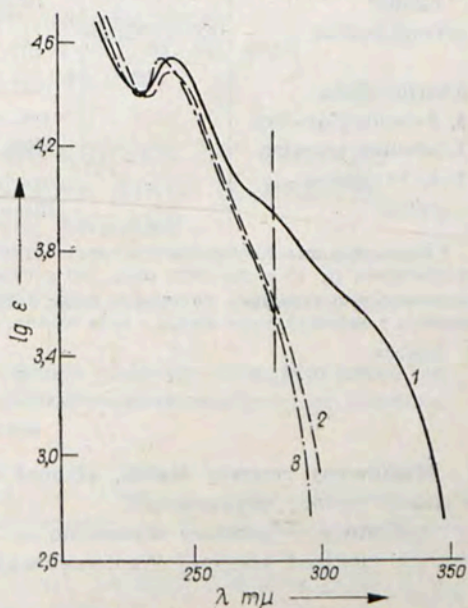


Rys. 6. Widmo absorpcji UV 3,4-dwufenyloaniliny (1) i jej chlorowodorku (2)

mniej intensywne od pasma charakterystycznego dla sprzężenia grupy aminowej z układem aromatycznym w *p*-fenyloanilinie, niemniej jednak dość duża wartość  $\lg \epsilon$  (4,08) może świadczyć w pewnym stopniu o zachowaniu częściowego sprzężenia grupy aminowej z układem dwufenyłu.

W widmie 3,4,5-trójfenyloaniliny (rys. 7) nie obserwuje się zupełnie maksimum w zakresie długości fal, odpowiadającego pasmu B — zaznacza się już tylko pewna zmiana nachylenia krzywej przy  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$ .

Z wykresu widać, że krzywa absorpcji 3,4,5-trójfenyloaniliny jest o wiele bardziej zbliżona do krzywej absorpcji węglowodoru, niż w poprzednio opisanych przypadkach. Niewielkie przegięcie krzywej może być wynikiem sprzężenia grupy aminowej z pierścieniem centralnym — nie obserwuje się jednak zupełnie pasma charakterystycznego dla sprzężenia grupy aminowej z układem dwufenyłowym.



Rys. 7. Widmo absorpcji UV 3,4,5-trójfenyloaniliny (1) jej chlorowodorku (2) oraz 1,2,3-trójfenylobenzenu (3)



## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pozorne stałe dysocjacji jonów aniliniowych ( $pK'_H$ ) oznaczano metodą potencjometrycznego miareczkowania wolnych od  $CO_2$  wodnoalkoholowych\* roztworów chlorowodorków amin bezwęglanowym wodnoalkoholowym roztworem KOH.

Chlorowodorki pochodnych aniliny przygotowano z ch. cz. amin i ch. cz. kwasu solnego w roztworze wodnym lub wodnoalkoholowym (roztwór wodnoalkoholowy stosowano w przypadkach pochodnych fenylowych aniliny). Po kilkakrotnej krystalizacji chlorowodorki suszono w próżniowym aparacie nad KOH i  $P_2O_5$  w ciągu 1 godz. w temp.  $50^\circ$  i następnie trzymano w tymże aparacie pod ciśn. ok. 10 mm Hg w ciągu 12 godz. w temp. pokojowej.

Stałe fizyczne amin oraz ich chlorowodorków użytych do pomiarów zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Zestawienie stałych fizycznych pochodnych aniliny oraz ich chlorowodorków

Amina	T. wrz. $^\circ C$	T. t. $^\circ C$	Chlorowodorek	
			t. t. $^\circ C$	
Anilina	184-184,2		197-198	(z kw. solnego)
<i>m</i> -toluidyna	202,5-203		226-228	" "
<i>p</i> -toluidyna	199-200		241-243	" "
3,5-dwumetyloanilina	220-221		subl. 254-258	" "
3, 4, 5-trójmetrylo- anilina		75-76	310-312	" "
3,5-dwumetylo-4-etylo- anilina*		70-71	229-230	" "
<i>m</i> -fenyloanilina	158-159/3mm		228-230	(z $C_2H_5OH$ + kw. solny)
<i>p</i> -fenyloanilina		52-53	subl. 282-286	" " "
3, 4-dwufenyloanilina		93,5-94,5	246-248	" " "
3,5-dwufenyloanilina		109-110	231-233	" " "
3, 4, 5-trójfenylo- anilina		162-163	237-239	" " "

\* Otrzymywanie 3,5-dwumetylo-4-etyloaniliny: 33 g (0,14 mola) 2,6-bis(chlorometylo)-4-nitroetylobenzenu (t. wrz.  $170-172/3$  mm), 150 g cyny, 300 ml 30%-owego HCl i 40 ml kw. octowego ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godz. Mieszaninę poreakcyjną po ostudzeniu alkaliczowano i oddestylowano aminę z parą wodną. Otrzymano 17,5 g (93%) produktu.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{10}H_{15}N$  — Obliczono: 80,48% C, 10,13% H, 9,39% N;  
otrzymano: 80,43% C, 10,10% H, 9,47% N.

**Mianowany roztwór NaOH, alkohol etylowy (rektyfikat) i wodę** przygotowano w sposób podany poprzednio<sup>1</sup>.

Aparatura — pomiary wykonano na pehametrze Radiometer PHM 3 z zastosowaniem elektrod szklanej i kalomelowej. Elektrode szklaną sprawdzano każdorazowo

\* Ze względu na to, że chlorowodorki pochodnych fenylowych aniliny i wolne aminy są prawie nierozpuszczalne w wodzie, pomiary wykonano w roztworze wodnym etanolu (75 cz. obj. rektyfikatu + 25 cz. obj. wody).



zowo przed i po pomiarze na buforach standardowych. Miareczkowany roztwór mieszano za pomocą strumienia azotu wolnego od CO<sub>2</sub>. Wszystkie naczynia używane do miareczkowania przed pomiarem płukano azotem.

### Pomiary

Odważkę chlorowodoru aminy (ok. 0,00015 mola) rozpuszczano w 112 ml etanolu (rektyfikatu) i następnie dodawano 38 ml wody, otrzymując roztwór 0,001—0,0011 n. Wykonano 3 serie pomiarów. W każdej serii miareczkowano trzykrotnie roztwór chlorowodoru (3 próbki a 25 ml), graficznie wyznaczono połowę zobojętnienia i następnie sprawdzono trzykrotnie pH roztworu połowicznie zobojętnionego.

Mgr inż. St. Kwiatkowskiej dziękujemy za wykonanie widm UV.

Otrzymano 4.VII.1960.

### LITERATURA CYTOWANA

1. Polaczkowa W., Porowska N., Dybowska B., *Roczniki Chem.*, **35**, 1263 (1961).
2. Jaffé H. H., *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953).
3. Kiefer F., Rumpf P., *Compt. rend.*, **230**, 1874 (1950).
4. Newman M. S., *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956, rozdz. 13.
5. Taft R. W., jr, Lewis J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959).
6. Girault-Vexlearschi G., *Bull. soc. chim. France*, **1956**, 577.
7. Burawoy A., Critchley J. P., Thompson A. R., *Tetrahedron*, **4**, 403 (1958).
8. Sawicki E., Ray F. E., *J. Org. Chem.*, **19**, 1903 (1954).
9. Mangini A., Passerini R., *Gazz. chim. ital.*, **84**, 606 (1954).
10. Grammaticakis P., *Compt. rend.*, **241**, 59 (1955).

## INVESTIGATIONS ON THE INFLUENCE OF PHENYL SUBSTITUENTS IN THE BENZENE RING. II. PHENYL DERIVATIVES OF ANILINE

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

*Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa  
Laboratory No. 4 Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Sciences,  
Warszawa*

The apparent dissociation constants of the following phenyl derivatives of aniline in 75% (by volume) aqueous ethanol solution at 22° ± 1 were determined; the values in parenthesis refer to pK'<sub>H</sub>:

*p*-Phenylaniline (4,48), *m*-phenylaniline (4,45), 3,4-diphenylaniline (4,37), 3,5-diphenylaniline (4,34) and 3,4,5-triphenylaniline (4,29).

The pK'<sub>H</sub> of aniline (4,64), *m*- and *p*-toluidine (4,81 and 5,19 resp.), 3,5-dimethylaniline (4,97), 3,4,5-trimethylaniline (5,45) and 3,5-dimethyl-4-ethylaniline (5,38) were also determined in the same conditions.



The value of  $\rho$  ( $= + 3$ ) for ionisation of anilinium ions under the afore said conditions was calculated.

The plot of  $\lg(K/K_0)$  against  $\sigma$  shows the additivity of values of methyl substituents in positions 3,4,5- and lack of additivity of  $\sigma$  values of phenyl substituents in the same positions.

The lowering of the basicity of amine is due to both the inductive and resonance effects of the phenyl groups in *para* position.

The lowering of the basicity of aniline by a *m*-phenyl substituent may be explained as due simultaneously to the inductive and polar resonance effects<sup>4,5)</sup> of the *m*-phenyl group.

The phenyl groups in the sterically hindered molecule of 3,4,5-triphenylaniline do not conjugate with the central ring and this results in lack of additivity of the  $\sigma$  values of phenyl substituents in triphenylaniline.

The effect of phenyl groups is only due to a weak inductive effect as measured by  $\Sigma\sigma = + 0,12$ .

The  $\Sigma\sigma = + 0,12$  obtained from this reaction series does not differ much from the value of  $\Sigma\sigma = + 0,09$  derived from the dissociation constants of benzoic acids. The conformity of results obtained from two different reaction series may prove that this value of  $\Sigma\sigma (= + 0,99 \div + 0,12)$  is a measure of the inductive effect of phenyl substituents in the molecules of 3,4,5-triphenylbenzoic acid and 3,4,5-triphenylaniline.

The UV-spectra of all the investigated phenyl derivatives of aniline and their hydrochloric salts were made. The great similarity of the spectra of 3,4,5-triphenylaniline and those of its hydrochloride and vic-triphenylbenzene proves the lack of conjugation of the  $\text{NH}_2$  group with the diphenyl system in 3,4,5-triphenylaniline.