

BADANIA SPRZEŻENIA W UKŁADZIE *o*-TERFENYLU

Eugenia CZERWIŃSKA-FEJGIN i Wanda POLACZKOWA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Porównano transmisję wpływu podstawników w pozycjach 4,4' w układzie dwufenylu i *o*-terfenylu na podstawie widm absorpcji UV.

На основе ультрафиолетовых спектров поглощения проведено сравнение трансмиссии влияния заместителей в положении 4,4' в системе дифенила и *o*-терфенила.

The transmission of the substituent effects in 4,4'-disubstituted diphenyl and *o*-terphenyl derivatives was compared by measuring the ultraviolet absorption spectra.

Niniejsza praca poświęcona jest badaniu efektywności sprzężenia w niekoplanarnym układzie *o*-terfenylu na podstawie widm absorpcji w ultrafiolecie. O ile sam dwufenyl i jego pochodne, zwłaszcza podstawione w poz. *o*- i *o,o'*- były i są w dalszym ciągu intensywnie badane z punktu widzenia sprzężenia w cząsteczce, o tyle zależności sprzężenia od konformacji w pochodnych *o*-terfenylu jest zupełną niewiadomą. Zna na jest konformacja *o*-terfenylu w trzech stanach skupienia. Clew s i L o n s d a l e¹⁾ ustalili metodą rentgenograficzną, że cząsteczka *o*-terfenylu w stanie krystalicznym nie jest płaska (w przeciwieństwie do płaskiej w stanie stałym cząsteczki dwufenylu), oraz że kąty między pierścieniami peryferyjnymi a pierścieniem centralnym wynoszą ok. 45°. Badania elektronograficzne *o*-terfenylu w stanie pary wskazały na prostopadle ułożenie pierścieni zewnętrznych względem płaszczyzny pierścienia centralnego (w cząsteczce dwufenylu w stanie gazowym kąt między płaszczyznami pierścieni wynosi ok. 45 ± 10°). Do tego samego wniosku prowadzi również interpretacja widm MRJ *o*-terfenylu w stanie stopionym i w roztworze²⁾, co nie jest zgodne z wynikami badań widm w podczerwieni i ultrafiolecie.

D a l e³⁾ w 1957 r. badał widma w podczerwieni *o*-terfenylu w stanie stałym i w roztworze i zaobserwował, w przeciwieństwie do widm liniowych polifenylów, znaczne podobieństwo widm w obu przypadkach. Wyjaśniał je małą różnicą konformacji cząsteczki w obu tych stanach.

Konformację *o*-terfenylu w roztworze badano najbardziej wyczerpująco na podstawie widm w ultrafiolecie i przez porównanie jego absorpcji z absorpcją dwufenylu i *p*-terfenylu. Widma elektronowe są bowiem czułym wskaźnikiem sprzężenia w cząsteczce polifenylów i tym samym ich odstępstw od koplanarności.

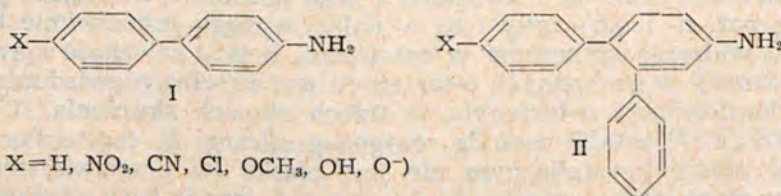
W widmie *o*-terfenylu w roztworze, np. w heksanie, występuje dość wyraźne pasmo o λ_{\max} 232 m μ (ϵ 26 500) oraz przegięcie krzywej absorpcji ok. 250 m μ (ϵ 11 500), podczas gdy widmo dwufenylu w łatwo dostępnym zakresie wykazuje jedno szerokie pasmo (bez subtelnej struktury) ok. 250 m μ (np. w etanolu 247 m μ , ϵ 17 200). D a l e⁴⁾ badał widma UV *o*-terfenylu w stanie stałym i w roztworze, i stwierdził ich duże podobieństwo

dla obydwu stanów, co nasunęło mu wniosek o analogii konformacji w obu stanach i potwierdziło wniosek wysunięty na podstawie widm w podczerwieni.

Autor ten interpretując widmo UV *o*-terfenylu traktuje przecięcie przy 252 m μ jako główne pasmo absorpcji (całego chromoforu, λ_1 *primary band*) o zmniejszonej intensywności i przesunięte w stronę fal krótszych w porównaniu z *p*-terfenylem (λ_{\max} 276 m μ , ϵ 32 100), wskutek zgiętej budowy cząsteczki i zawady przestrzennej. Pasma 232 m μ , uważane przez tego autora za pasmo podrzędne (λ_2 *minor band*), jest odpowiednio silniejsze jako dozwolone w zgiętej cząsteczce. Suzuki⁵⁾ przyjął tę interpretację pasm i za pomocą metody LCAO orbitali molekularnych obliczył kąty między płaszczyznami pierścieni w cząsteczce *o*-terfenylu w roztworze jako równe ok. 43°. Jest to wartość bardzo zbliżona do wielkości kąta znalezionej doświadczalnie dla *o*-terfenylu w stanie stałym.

Tak więc niewątpliwie cząsteczka *o*-terfenylu nawet w roztworze wykazuje duże odstępstwo od koplarności, zatem sprzężenie w tym układzie wydawało się problematyczne.

Objektami badanymi przez nas były otrzymane poprzednio *p*-podstawione pochodne 4'-amino-*o*-terfenylu⁶⁾. Ten dobór obiektów badań był podyktowany możliwością bezpośredniego porównania transmisji wpływu obu podstawników w pozycjach *p, p'* w układzie *o*-terfenylu (II) i dwufenylu (I):



Efektywność tej transmisji badaliśmy przez porównanie widm elektronowych tak podstawionych pochodnych obu układów. Wiadomo bowiem, że zmiana konfiguracji wokół wiązania „pojedynczego” w sprzężonym układzie ma wpływ na położenie i intensywność pasma sprzężenia. Jeżeli odchylenie od płaszczyzny jest niewielkie, to nie zmienia się położenie, lecz tylko intensywność pasma absorpcji. Większe odchylenie od koplarności powodują hypsochromowe przesunięcia z jednoczesnym zmniejszeniem intensywności pasma absorpcji, a w razie maksymalnego odchylenia od płaszczyzny (kąta skręcenia 90°) sprzężenie zanika i widmo jest sumą widm części składowych cząsteczki po obydwu stronach wiązania.

Układami odniesienia dla obu badanych szeregów związków były 4-aminodwufenyl i 4'-amino-*o*-terfenyl.

W tabelicy 1 zestawiono widma pochodnych 4-amino-4'-X-dwufenylu, mierzone w etanolu, z widmami chlorowodorów tych związków (zmierzone w alkoholowym 0,1 n roztworze HCl) i dla porównania widma analogicznych monopochodnych dwufenylu zaczerpnięte z pracy Burawoia i Thompsona⁷⁾. Z umieszczonych w tabelicy danych widmowych 4,4'-dwupodstawionych pochodnych dwufenylu, znane i zinterpretowane przez Burawoia były widma nitroaminodwufenylu i benzydyny. Widma pozostałych związków nie były znane.

Dane w tabelicy 1 potwierdzają znaną prawidłowość zaobserwowaną m.in. przez Dieterena i Königsbergera⁸⁾ dla widm soli 3- i 4-

Tablica 1
Widma absorpcji UV pochodnych dwufenylu

Podstawnik X						
	λ_{\max} , m μ	lg ϵ	λ_{\max} , m μ	lg ϵ	λ_{\max} , m μ	lg ϵ
H	278	4,27	247,5	4,29	250	4,26
NO ₂	252; 378	4,10; 4,16	306,0	4,25	222; 299	4,07; 4,22
COCH ₃	237; 332	4,10; 4,29			277	4,40
CN	231; 325	4,09; 4,29	269,0	4,45	267	4,43
Cl	288	4,34	255,0	4,37	256	4,36
NH ₂	284	4,42	280	4,28		
OH	276	4,36	261,2	4,35	267	4,29
OCH ₃	276	4,34	261,0	4,34	266	4,32
O ⁻	293	4,42				

-aminodwufenylu: wyeliminowanie grupy NH₂ ze sprzężenia przez związanie jej z kwasem upodabnia widmo soli do widma macierzystego węglowodoru, w danym przypadku do widma odpowiedniej monopodstawionej pochodnej dwufenylu.

W przypadku obecności w cząsteczce podstawników elektrodonorowych (OCH₃, OH) obserwuje się niewielkie, lecz wyraźne przesunięcia batochromowe w widmach chlorowodorków ($\lambda_{\max} + 5$ i $+ 6$ m μ) w stosunku do *p*-metoksy- i *p*-hydroksydwufenylu. Podobne przesunięcia stwierdził Burawoy⁹⁾ dla chlorowodorków *p*-aminoanizolu i *p*-aminofenolu (odpowiednio $\lambda_{\max} + 13,6$ i $+ 10,5$ m μ) i przypisał je zwiększonemu przemieszczeniu elektronów, głównie wiązania C—X w układzie, w którym migracja elektronów jest skierowana ku grupie NH₃⁺.

W tablicy 2 porównano widma UV pochodnych 4'-amino-4-X-*o*-terfenylu z widmami ich chlorowodorków, mierzonymi w alkoholowym 0,1 n

Tablica 2
Widma absorpcji UV pochodnych 4'-amino-4-X-*o*-terfenylu i ich chlorowodorków

Podstawnik X								
	λ_{\max} m μ	lg ϵ	λ_{\max} m μ	lg ϵ	λ_{\max} m μ	lg ϵ	λ_{\max} m μ	lg ϵ
H	237	4,37	275	4,10	237	4,42	(~ 260)	(~ 4,00)
NO ₂	235	4,41	373	4,00	(254)	(4,16)	294	4,04
CN	233	4,42	316	4,19	244	4,47	(~ 270)	(~ 4,12)
Cl	234	4,38	284	4,17	238	4,47	(~ 260)	(~ 4,11)
OH	240	4,31	276	4,10	244	4,26	(~ 274)	(~ 3,99)
OCH ₃	239	4,39	276	4,19	245	4,38	(~ 267)	(~ 4,08)
NH ₂	240	4,34	284	4,20				
O ⁻	(256)*	4,18	292	4,17				

* Liczby podane w nawiasie oznaczają przecięcie.

roztworze HCl. Odpowiednie monopodstawione pochodne *o*-terfenylu z wyjątkiem 4'-amino-*o*-terfenylu nie są dotychczas znane.

W widmach pochodnych *o*-terfenylu występują w badanym zakresie dwa pasma absorpcji (np. λ_{\max} 237 i 276 m μ dla 4'-amino-*o*-terfenylu), podobnie jak w widmie węglowodoru macierzystego, z tą różnicą, że długofalowe pasmo główne, występujące jako przegięcie w widmie *o*-terfenylu, w widmach jego pochodnych pojawia się jako dobrze wykształcone maksimum na krzywej, jednak o mniejszej intensywności od pasma krótkofalowego. Z tych dwóch pasm jedynie drugie ulega wyraźnemu przesunięciu w zależności od rodzaju podstawnika w poz. 4, może więc służyć za podstawę do porównania widm pochodnych *o*-terfenylu z widmami pochodnych dwufenylu. Z danych tablicy 2 wynika, że to samo długofalowe pasmo ulega silnemu przesunięciu hypsochromowemu w widmach chlorowodorków amin przy prawie niezmienionej intensywności absorpcji. Ponadto w widmach chlorowodorków nie zaznacza się ono wyraźnym maksimum (z wyjątkiem widma chlorowodorku 4-nitro-4'-amino-*o*-terfenylu), lecz tylko przegięciem, podobnie jak w widmie *o*-terfenylu.

Dane w tablicy 3 wskazują, że znaczny efekt batochromowy, spowodowany wprowadzeniem do 4-aminodwufenylu w położenie *para* silnie elektronoakceptorowych podstawników, jak grupy NO₂ i CN (przesunięcie λ_{\max} odpowiednio o +100 i +47 m μ), jest mniejszy (niewiele) dla 4-nitro (+98 m μ) i 4-cyano-4'-amino-*o*-terfenylu (+41 m μ). Jest to oczywistym wyrazem wzajemnego oddziaływania podstawników poprzez układ bifenyli zawarty w cząsteczce pochodnej *o*-terfenylu.

Tablica 3

Porównanie pasma sprzężenia pochodnych dwufenylu z pasmem głównym pochodnych *o*-terfenylu

Podstawnik X			D_1			D_2	$\Delta\lambda_{\max}$	$\Delta'\lambda_{\max}$
	λ_{\max} m μ	lg ϵ		λ_{\max} m μ	lg ϵ			
H	278	4,27		275	4,10			-3
NO ₂	378	4,16	+100	373	4,00	+98	-2	-5
CN	325	4,29	+47	316	4,19	+41	-6	-9
Cl	288	4,34	+10	284	4,17	+9	-1	-4
OH	276	4,36	-2	276	4,10	+1	+3	0
OCH ₃	276	4,34	-2	276	4,19	+1	+3	0
O ⁻	293	4,42	+15	292	4,17	+17	+2	-1

Objasnienie: D_1 — efekt batochromowy (+) lub hypsochromowy (-) po wprowadzeniu drugiego podstawnika do 4-aminodwufenylu.

D_2 — analogiczna zmiana w układzie 4'-amino-*o*-terfenylu. $\Delta'\lambda_{\max} = D_2 - D_1$; $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$ dwufenylu - λ_{\max} *o*-terfenylu.

Obecność chloru w poz. *para* do grupy NH₂ w obydwu układach wpływa podobnie, lecz słabiej. Zgodnie z badaniami Burawoia, Brocklehursta i Thompsona⁷⁾ migracja elektronów określająca stabilność stanu wzbudzonego, powodująca batochromowe prze-

sunięcie pasma sprzężenia, w *p*-chlorodwufenylu skierowana jest do chloru. Jeżeli elektrodonorowa grupa NH_2 znajduje się na przeciwnym końcu cząsteczki, to zachowany jest kierunek efektywnej migracji elektronów, gdyż kierunek sprzężenia grupy NH_2 z układem dwufenylu jest zgodny z kierunkiem działania wpływu indukcyjnego chloru.

Obecność elektronodonorowych grup OH i OCH_3 w poz. *para* do grupy NH_2 wywołuje niewielki i jednakowy dla obu grup wpływ na położenie pasma absorpcji w obydwu porównywanych układach. Jednakowe oddziaływanie tych grup na mierzone w etanolu widmo pochodnych benzenu jest znane¹⁰⁾. Stwierdzili je także i skomentowali Burawoy i Chamberlain¹¹⁾ mierząc widma *p*-hydroksy- i *p*-metoksydwufenylu w roztworze etanolu.

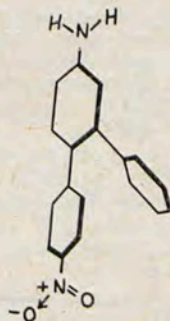
Współzawodniczący wpływ dwóch grup tego samego typu (NH_2 i OH lub NH_2 i OCH_3) w poz. *para*, przejawiający się niewielkimi przesunięciami w położeniu pasma absorpcji ku falom dłuższym lub krótszym, w porównaniu z absorpcją odpowiedniej monopodstawionej pochodnej benzenu, zarejestrowano już kilkakrotnie, np. w pracy Douba i Vandenbergta¹²⁾ lub w pracy Magnini i Passerini¹³⁾ dla pochodnych dwumetyloaniliny z grupami OH , OMe , NH_2 w pozycji *para* (przesunięcia odpowiednio o -3 , 0 , $+6$ m μ), a także w pracy Berry, Brocklehursta i Burawoya¹⁴⁾ dla pochodnych dwufenylu.

W przypadku obecności w pozycji *para* w 4-aminodwufenylu jonu fenolanowego zaobserwowaliśmy znaczny efekt batochromowy ($+15$ i $+17$ m μ). Wydaje się, że w takim układzie o kierunku efektywnej migracji elektronów decyduje silnie elektrodonorowy anion, a nie grupa NH_2 . Jest to więc układ nie nadający się do porównania z pozostałymi, lecz i on także potwierdza zbliżony wpływ podstawników *para* w dwufenylu i *o*-terfenylu.

Na podstawie położenia pasma absorpcji UV można zatem stwierdzić, że transmisja wpływu podstawników poprzez dwa pierścienie w układzie *o*-terfenylu nie tylko istnieje, lecz niewiele odbiega ilościowo od transmisji w układzie dwufenylu.

O mniej efektywnym sprzężeniu w 4,4'-dwupodstawionych pochodnych *o*-terfenylu w porównaniu z analogicznymi pochodnymi dwufenylu świadczy efekt hypochromowy ($\Delta \lg \epsilon = -10 \div -0,26$) dla wszystkich pochodnych *o*-terfenylu.

Nawiązując do znanej konformacji *o*-terfenylu w roztworze można by na podstawie widm elektronowych jego pochodnych sądzić, że wskutek współdziaływania zdolnych do sprzężenia podstawników w stanie wzbudzonego cząsteczki zmienia się jej konformacja. Pierścienie podstawione zbliżają się ku koplarności kosztem większego wychylenia niepodstawionego pierścienia peryferyjnego od płaszczyzny pierścienia centralnego (por. rysunek).



CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Użyte do pomiarów pochodne dwufenylu otrzymano i oczyszczono w następujący sposób:

4-Aminodwufenyl — przez redukcję¹⁵⁾ 4-nitrodwufenylu chlorkiem cyjanowym i kwasem solnym. Po destylacji pod zm. ciśn., a następnie krystalizacji z rozc. etanolu t.t. $54-56^\circ$. Chlorowoderek 4-aminodwufenylu otrzymano przez

ograniczenie do rozpuszczenia aminy w mieszaninie etanolu i stęż. kwasu solnego (4:1 obj.). Po krystalizacji z mieszaniny o takim samym składzie chlorowodorek miał t.t. 281—283°.

4-Amino-4'-nitrodwufenyl — przez nitrowanie dwufenylu¹⁶⁾, 4,4'-Dwunitrodwufenyl oczyszczono przez krystalizację z kwasu octowego, t.t. 238—241°. Częściowa redukcja¹⁷⁾ poprzedniego dała związek, który oczyszczono przez krystalizację z etanolu, t.t. 203—205°.

4-Amino-4'-acetyldwufenyl — w reakcji Friedela i Craftsa¹⁸⁾ 4-N-acetyloaminodwufenyl. Otrzymano 4-N,N-dwuacetyloamino-4'-acetyldwufenyl o t.t. 218—220° hydrolizowano w mieszaninie etanolu i stęż. kwasu solnego (4:1 obj.). Po krystalizacji z mieszaniny o takim samym składzie chlorowodorek rozkładano roztworem Na₂CO₃. Po krystalizacji z etanolu otrzymano aminę o t.t. 175—177°.

4-Amino-4'-cyanoaminodwufenyl — przez dwuazowanie benzydyny i reakcję Sandmeyera¹⁹⁾. Produkt reakcji oczyszczono chromatograficznie, ponieważ po kilkakrotnej krystalizacji z toluenu jego t.t. wynosiła 177—181° (a nie jak podano w literaturze 181—183°). 1 g produktu rozpuszczono w 100 ml benzenu i przepuszczono przez kolumnę wypełnioną 20 g Al₂O₃. Otrzymano 0,25 g 4,4'-dwucyanodwufenylu o t.t. 238—240° i 0,6 g mononitrylu o t.t. 181—183°; po krystalizacji z etanolu t.t. 183—185°.

Chlorowodorek po krystalizacji z mieszaniny etanolu i stęż. kwasu solnego rozkładał się w temp. 308—310° (sublimacja).

4-Amino-4'-chlorodwufenyl otrzymano przez dwuazowanie benzydyny i reakcję Sandmeyera²⁾. Wyodrębniono go z mieszaniny po reakcji przez destylację z parą wodną i krystalizowano z benzyny (80—100°); t.t. 131,5—133°.

Chlorowodorek 4-amino-4'-chlorodwufenylu krystalizowano z etanolu i stęż. kwasu solnego, t.t. 254—256°.

4,4'-Dwuaminodwufenyl — ch.cz. f-my B.D.H., t.t. 129—131,5. Chlorowodorek benzydyny ch.cz. otrzymany z Fabryki Odczynników Chemicznych (Gliwice).

4-Amino-4'-hydroksydwufenyl otrzymano przez dwuazowanie benzydyny i rozkład soli dwuazoniowej²⁰⁾. Wyodrębniono chlorowodorek 4-amino-4'-hydroksydwufenylu, który po kilkakrotnej krystalizacji z rozc. kwasu solnego rozkładano rozc. wodnym roztworem Na₂CO₃. Po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu uzyskano produkt o t.t. 268—271°.

Chlorowodorek 4-amino-4'-hydroksydwufenylu po krystalizacji z mieszaniny etanolu i stęż. kwasu solnego sublimuje i zwęglą się ok. temp. 285°; ogrzany do 340° nie topi się.

4-Amino-4'-metoksydwufenyl otrzymano przez dwuazowanie benzydyny, zamianę grupy dwuazoniowej na hydroksylową, acetylowanie 4-amino-4'-hydroksydwufenylu²¹⁾, jego metylowanie i odacetylowanie. Po krystalizacji z benzyny (80—100°) t.t. 145,5—147,5°.

Chlorowodorek krystalizowano z mieszaniny etanolu i stęż. kwasu solnego, t.t. 245—247°.

Otrzymywanie pochodnych 4'-amino-4-X-o-terfenylu (X = NO₂, CN, Cl, OH, OCH₃) opisano w poprzednich publikacjach^{6,22)}.

Widma otrzymanych amin szeregu dwufenylu i o-terfenylu mierzono na spektrofotometrze Unicam SP 500 (w naczyniach kwarcowych) w tym samym rozpuszczalniku, tj. w 95%owym etanolu, widma ich chlorowodoroków w 0,1 n alkoholowym HCl, a widmo jonu fenolanowego w 0,1 n alkoholowym roztworze NaOH.

Otrzymano 29.VI.1965.

LITERATURA CYTOWANA

1. Clews C. J. B., Lonsdale K., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 161**, 493 (1937).
2. Hoffman R. A., Kinell P. O., Bergström G., *Arkiv Kemi*, **15**, 533 (1960).
3. Dale J., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 640 (1957).
4. Dale J., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 650 (1957).
5. Suzuki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 109 (1960).
6. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 422 (1966).
7. Brocklehurst P., Burawoy A., Thompson A. R., *Tetrahedron*, **10**, 102 (1960).

8. Dieteren H. M. L., Königsberger C., *Rec. trav. chim. Pays Bas*, **82**, 5 (1963).
9. Burawoy A., Critchley J. P., Thompson A. R., *Tetrahedron*, **4**, 403 (1958).
10. Morton R. A., Stubbs A. L., *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1347.
11. Burawoy A., Chamberlain J. T., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2310.
12. Doub L., Vandenbelt J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2714 (1947).
13. Magnini A., Passerini R., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4954.
14. Berry R. W. H., Brocklehurst P., Burawoy A., *Tetrahedron*, **10**, 109 (1960).
15. Schlenk W., *Ann.*, **368**, 303 (1909).
16. Gull C., Turner E., *J. Chem. Soc.*, **1929**, 491.
17. Belcher R., Nutten A. J., Stephen W. J., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1334.
18. Misra V. S., Khare M. P., *J. Indian Chem. Soc.*, **29**, 695 (1952); *Chem. Abs.*, **48**, 5156f (1954).
19. Иванов X., Панайтов И. М., *ДАН СССР*, **100**, 465 (1955).
20. Täuber E., *Ber.*, **27**, 2628 (1894).
21. Иванов X., Панайтов И. М., *ДАН СССР*, **93**, 1041 (1953).
22. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, w druku.

CONJUGATION IN THE o-TERPHENYL SYSTEM

by E. CZERWIŃSKA-FEJGIN and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa

The non-planarity of the *o*-terphenyl molecule (the interplanar angles have been shown to be about 43° in solution) should affect the conjugation between the phenyl rings. In order to study the effectiveness of conjugation between two phenyl rings in the *o*-terphenyl system, the transmission of the substituent effect in 4'-amino-4-X-*o*-terphenyl derivatives (II, X = NO₂, CN, Cl, OH, OCH₃, O-) was investigated and compared with the interaction of substituents in 4-amino-4'-X-diphenyl derivatives (I, X = NO₂, COCH₃, CN, Cl, NH₂, OH, OCH₃, O-).

The effectiveness of substituents interaction in both series of compounds was tested by measuring their ultraviolet absorption spectra. It was found that of the two bands appearing in the 4'-amino-*o*-terphenyl absorption spectrum (237 and 276 m μ), only the latter shows a distinct shift depending on the nature of the second substituent. This band was then compared with the conjugation band of the diphenyl derivatives.

The electronic spectra of the 4,4'-disubstituted *o*-terphenyl derivatives when compared with those of the respective 4,4'-disubstituted diphenyl derivatives exhibited in most cases a small hypsochromic and a distinct hypochromic effect.

The small differences between the positions of the absorption maxima of diphenyl and *o*-terphenyl derivatives show, that transmission of the substituent effects in the *o*-terphenyl system does exist and its effectiveness does not differ much from the analogous transmission in biphenyl proving thereby the conjugation of the two phenyl rings in *o*-terphenyl.

The UV spectra of the hydrochlorides of the I and II series of compounds were also measured. The spectra of the 4-amino-4'-X-diphenyl (II) hydrochlorides were, in accord with the generally known facts, very similar to those of the corresponding 4-X-diphenyl derivatives.

In the case of the 4'-amino-4-X-*o*-terphenyl (I) hydrochlorides a profound hypsochromic effect of the primary band in comparison with the free amines spectra was observed. This proves that the NH₂ group conjugated with the 4-X-substituent in the free amines is eliminated in the hydrochlorides from this conjugation.