

BADANIE SPRZĘŻENIA W UKŁADZIE *o*-TERFENYLU. II*. STAŁE DYSOCJACJI POCHODNYCH 4'-AMINO-4-X-*o*-TERFENYLU I 4-AMINO-4'-X-DWUFENYLU

Eugenia CZERWIŃSKA-FEJGIN i Wanda POLACZKOWA

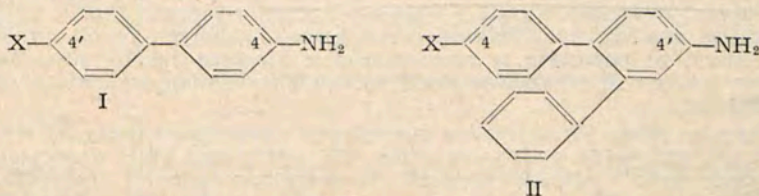
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Oznaczono potencjometrycznie względne stałe dysocjacji pochodnych 4-amino-4'-X-dwufenylu i 4'-amino-4-X-*o*-terfenylu w roztworze wodnym 50% etanolu. Otrzymane wyniki przedyskutowano na podstawie równania Hammetta.

Потенциометрическим методом определены относительные константы диссоциации производных 4-амино-4'-X-дифенила и 4'-амино-4-X-терфенила в 50%-ном водном растворе этанола. Полученные результаты обсуждены на основе уравнения Гаммета.

The relative dissociation constants of 4-aminodiphenyl and 4'-amino-*o*-terphenyl derivatives in 50% alcohol-water solution were determined potentiometrically. The results are discussed on the Hammetts equation basis.

Opisane poprzednio¹⁾ wyniki badania absorpcji w ultrafiolecie *p*-podstawionych pochodnych 4-aminodwufenylu (I) i 4'-amino-*o*-terfenylu (II) prowadzonego w celu stwierdzenia, czy w niekoplanarnym układzie *o*-terfenylu** wpływ podstawnika w pozycji 4 przenosi się poprzez dwa pierścienie na podstawnik w pozycji 4', wskazały na istnienie tej transmisji nie wiele odbiegającej od transmisji między podstawnikami *p,p'* w układzie dwufenylu.



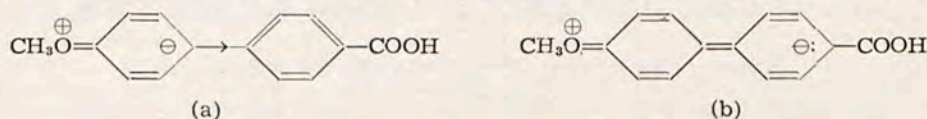
W celu oszacowania różnicy w przekazywaniu wpływów elektronowych podstawników w obydwu badanych układach wyznaczyliśmy obecnie stałe dysocjacji wymienionych na wstępie amin i otrzymane dane porównaliśmy na podstawie równania Hammetta.

Analogiczne do badanego przez nas zagadnienie transmisji wpływu podstawników 4,4'-dwupodstawionych pochodnych dwufenylu badało kilku autorów. Pierwsi badali je Berliner i Blommers²⁾ w r. 1951 na zasadzie porównania sta-

* Cz. I: *Roczniki Chem.*, 40, 429 (1966).

** Kąty między pierścieniami w cząsteczce *o*-terfenylu w roztworze wynoszą ok. 43°.

tych dysocjacji kwasów 4'-X-bifenylkarboksylowych ze stałymi *p*-podstawionych pochodnych kwasu benzoowego. Na podstawie równania Hammetta autorzy obliczyli wartość współczynnika $\rho = +0,49$ dla dysocjacji kwasów szeregu dwufenylu w stosowanych warunkach reakcji i odpowiednio $\delta = +1,32$ dla dysocjacji kwasów *p*-X-benzoowych. Dane te świadczą o zmniejszonej do 1/3 transmisji wpływu podstawników w układzie dwufenylu w porównaniu z benzenem. W dyskusji nad sposobem przenoszenia się wpływu podstawnika w pozycji *para* na grupę —COOH przez dwa pierścienie autorzy wyrażają pogląd, że gdyby efekt indukcyjny powodował znaczna odległość podstawnika od centrum reakcji (wzór a), w przypadku zaś rezonansowego oddziaływania podstawników (wzór b) brak ścisłej koplanarności dwufenylu obniżałby stopień transmisji.



W r. 1953 Berliner i Liu³⁾ badali ten sam problem na podstawie szybkości alkalicznej hydrolizy estrów tych samych co poprzednio dwóch serii kwasów. Wartość współczynnika ρ dla tej reakcji wynosi w szeregu dwufenylu $+0,594$ i odpowiednio $+2,567$ w szeregu benzeny, zatem transmisją wpływu podstawników przez dwufenyl wynosi w tym przypadku ok. 1/4 transmisji przez pierścień benzenowy.

Omówione prace dowodzą, że sumaryczny wpływ elektronowy podstawnika (indukcyjny i sprzężenia) jest przekazywany przez obydwa pierścienie dwufenylu, nie przesądzają jednak o sposobie przekazywania tego wpływu.

Problem sposobu przenoszenia się wpływu podstawnika przez układ dwufenylu badali w r. 1954 Kreiter, Bonner i Eastman⁴⁾: po pierwsze na podstawie porównania wartości pK_a 4'-nitro-4-hydroksydwufenylu (8,95) i 4-hydroksydwufenylu (9,40), które wskazało, że grupa —NO₂ w pozycji *para* zwiększa kwasowość 4-hydroksydwufenylu niespełna trzykrotnie, a w przypadku fenolu prawie 650 razy. Po drugie wartości pK_a 4'-nitro- i 3'-nitro-4-hydroksydwufenylu (9,14) wskazują na niewielką różnicę ich stałych dysocjacji (ΔpK_a 0,19), stanowiącą zaledwie 1/6 różnicy pomiędzy tymi stałymi dla *p*-nitro- (7,14) i *m*-nitrofenolu (8,35). Dane te sugerują, że decydujący w przenoszeniu wpływu podstawnika jest

efekt indukcyjny grupy *p*-nitrofenylowej: HO—=NO₂, a efekt

sprzężenia ma tylko drugorzędne znaczenie. Skądinąd niewielkie różnice pK_H pomiędzy 4-hydroksydwufenylem i jego 4'-nitropochodną (ΔpK_H 0,45), a ściśle koplanarnymi układami 2-hydroksyfluirenu i 2-nitro-7-hydroksyfluorenu (ΔpK_H 0,57) nie dostarczają także dowodu na zależność mocy kwasu badanych fenoli od koplanarności cząsteczki, co pozostaje w sprzeczności z hipotezą jakoby niekoplanarności pierścieni w dwufenylu powodowała ograniczenie transmisji wpływu podstawnika w tym układzie*.

Wnioski z tej pracy nie są zgodne z wynikami dawniejszej pracy Sherwooda i Calvina⁵⁾, którzy na podstawie widm UV wyznaczyli stałe dysocjacji 4-amino-4'-nitrodwufenylu i jego 3,3'- oraz 2,2'-dwumetylopo pochodnych, stwierdzając duży wpływ dwóch grup CH₃- w *o,o'*- na zwiększenie zasadowości związku bez grup metylowych ($\Delta pK_H +0,52$) i znacznie mniejszy wpływ tych grup w *m,m'*- ($\Delta pK_H +0,7$).

Porównanie efektywności transmisji wpływu podstawnika w układach dwufenylu i *o*-terfenylu może dostarczyć pewnych przesłanek do wyjaśnienia problemu zależności tej transmisji od koplanarności cząsteczki.

* Autorzy wysuwają sugestię, że ograniczenie transmisji wpływu podstawnika w układzie dwufenylu spowodowane jest wysoką energią struktury chinoidowej () której osiągnięcie byłoby kosztem energii rezonansu dwóch pierścieni benzenowych, podczas gdy np. w *p*-nitrofenolu — kosztem energii rezonansu tylko jednego pierścienia aromatycznego.

Stałe dysocjacji pochodnych 4-amino-4'-X-dwufenylu (X = OH, OCH₃, Cl, COCH₃) i 4'-amino-4-X-*o*-terfenylu (X = OH, OCH₃, CH₃, NO₂) oznaczyliśmy metodą potencjometrycznego miareczkowania chlorowodoroków w 50%owym roztworze alkoholowo-wodnym ze względu na ich małą rozpuszczalność w wodzie. Otrzymane wartości pK_H podano w tablicy 1.

Tablica 1

Pozorne stałe dysocjacji pochodnych 4'-aminodwufenylu i 4'-amino-*o*-terfenylu w 50%-owym etanolu (obj.) w temp. 20 ± 1°

Badany związek	K _B · 10 ¹⁰	pK _H	Liczba pomiarów	s	Δ ₂ pK _H	Dane dla pochodn. aniliny	ΔpK _H *
4-Aminodwufenyl	1,78 ₆	4,25 ₂	6	0,011		4,58 ¹³⁾	
4-Amino-4'-hydroksydwufenyl	2,79 ₃	4,44 ₆	6	0,014	+0,19	5,50 ¹³⁾	+0,92
4-Amino-4'-metoksydwufenyl	2,35 ₅	4,37 ₂	8	0,031	+0,12	5,29 ¹³⁾	+0,71
4-Amino-4'chlorodwufenyl	1,35 ₂	4,13 ₁	6	0,015	-0,12	3,81 ¹³⁾	-0,77
4-Amino-4'-acetylodwufenyl	0,95 ₃	3,97 ₉	5	0,01	-0,27	2,29 ¹⁴⁾	-2,29
4'-Amino- <i>o</i> -terfenyl	1,45 ₂	4,16 ₂	8	0,042			
4'-amino-4-hydroksy- <i>o</i> -terfenyl	1,65 ₆	4,21 ₉	7	0,033	+0,05		
4'-Amino-4-metoksy- <i>o</i> -terfenyl	1,55 ₆	4,19 ₂	6	0,020	+0,03		
4'-Amino-4-metylo- <i>o</i> -terfenyl	1,51 ₄	4,18 ₀	6	0,01	+0,02		
4'-Amino-4-nitro- <i>o</i> -terfenyl	0,75 ₅	3,87 ₈	6	0,035	-0,28		

*ΔpK_H — różnica pK_H pomiędzy aminą podstawioną i niepodstawioną.

Porównanie stałych dysocjacji amin szeregu dwufenylu pozwala stwierdzić, że zasadowość *p*-aminodwufenylu zmienia się pod wpływem podstawników w pozycji *p*' — jakościowo podobnie, ilościowo zaś w znacznie mniejszym stopniu niż zasadowość aniliny, zgodnie z obserwacjami Berlinera i współprac.³⁾ dla pochodnych kwasu benzoowego. Obydwa podstawniki elektronodonorowe w 4' (—OH, —OCH₃) zwiększają wartość pK_H niepodstawionej aminy, chlor w pozycji 4' zmniejsza ją, grupa —COCH₃ zmniejsza ją w stopniu znacznie większym.

Wpływ grup —OH i —OCH₃ na zasadowość 4' amino-*o*-terfenylu jest znacznie słabszy (ΔpK_H +0,05 i +0,03) od wpływu wywieranego przez te grupy na zasadowość 4-aminodwufenylu (ΔpK_H — 0,19 i 0,13). Tej różnicy nie uzasadnia słaby elektronoakceptorowy wpływ indukcyjny podstawnika fenylowego, obecnego w tym samym pierścieniu, co grupa—NH₂

w pochodnej *o*-terfenylu. Można by się w tym dopatrywać raczej przesłanki, że wpływ *p*-podstawnika w 4-aminodwufenylu przenoszony jest przez obydwa pierścienie na zasadzie efektu sprzężenia. Wtedy wydawałoby się logiczne, że obecność w pozycji *para* grup —OH i —OCH₃ w mniejszym stopniu zwiększa zasadowość 4'-amino-*o*-terfenylu na skutek ograniczenia sprzężenia w tym bardziej od dwufenylu niekoplanarnym układzie.

Analogiczny wniosek nasuwa fakt różnicy trwałości chlorowodorków 4-amino-4'-nitrodwufenylu i 4'-amino-4-nitro-*o*-terfenylu. Pierwszy z nich jest tak nietrwały, że nawet podczas ostrożnego suszenia traci chlorowodór, drugi można wyodrębnić i przechowywać w zwykły sposób. Sprzężenie grup —NH₂ i —NO₂ poprzez dwa pierścienie stabilizuje wolną aminę, nie stabilizuje zaś chlorowodorku, więc sprzężenie między tymi grupami przesuwają stan równowagi na korzyść wolnej aminy. W 4'-amino-4-nitro-*o*-terfenylu ograniczenie czynnika stabilizującego wolną aminę powoduje większą trwałość chlorowodorku.

Ze względu na nietrwałość chlorowodorku 4-amino-4'-nitrodwufenylu nie mogliśmy oznaczyć stałej dysocjacji tego związku stosowaną przez nas metodą. Znana z literatury wartość stałej ($K_H 10 \pm 1.10^{-4}$), oznaczona spektrofotometrycznie⁵⁾ nie jest porównywalna z naszymi danymi dla pozostałych amin ze względu na odmienną metodę i warunki pomiaru.

Z porównania wartości pK_H badanych amin wypływa wniosek, że układ *o*-terfenylu transmituje wpływ podstawnika, lecz w mniejszym stopniu, niż układ dwufenylu.

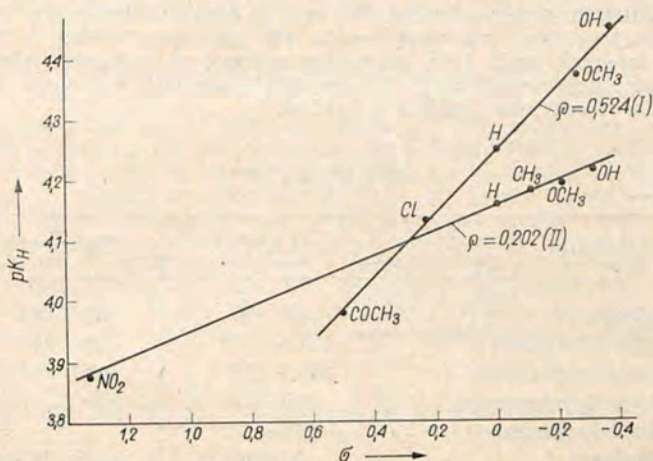
Przedyskutowanie danych, zestawionych w tabl. 1 w świetle równania Hammetta pozwoliło by na ilościowe porównanie tej transmisji. Wartość współczynnika ρ z tego równania jest miarą stopnia, w jakim sumaryczny wpływ elektronowy podstawnika (indukcyjny i sprzężenia) jest transmitowany przez układ aromatyczny w badanej reakcji. Dla omawianych pochodnych *o*-terfenylu (1,2-dwufenylobenzenu) należałoby do równania Hammetta wstawić wartości współczynnika σ dla *m*-C₆H₅ i *p*-C₆H₄-X, jednak wartości σ dla podstawników *p*-C₆H₄-X nie zostały dotąd ściśle ustalone.

Berliner i współprac.^{2,3)} do wykresów zależności log stałych dysocjacji kwasów 4-bifenylokarboksylowych oraz log stałych szybkości hydrolizy estrów tych kwasów względem σ użyli klasycznych wartości σ . Następnie na podstawie znalezionych wartości ρ dla dysocjacji kwasów i ρ dla hydrolizy estrów obliczyli wartości σ dla niektórych *p*-podstawionych grup fenylovych. Dane obliczone na podstawie tych dwóch serii reakcji różnią się między sobą dość znacznie, więc ich wartości średnie muszą być obarczone dużym błędem; wykazują one także niezgodność z wartościami σ obliczonymi teoretycznie przez Dewara⁶⁾ dla grup *p*-X-fenylovych.

Małowski i Drapała⁷⁾ w swoich pracach nad pochodnymi dwufenylu jako $\sigma_{p-C_6H_4-X}$ przyjęli sumę $\sigma_{p-C_6H_5} + \sigma_{p-X}$, którą przyjmuje się dla dwupodstawionych pochodnych benzenu.

Brak ścisłych wartości $\sigma_{p-X-C_6H_4}$ uniemożliwia ilościową ocenę stopnia transmisji wpływu podstawników w dwufenylu i *o*-terfenylu na podstawie naszych danych. Możliwe jest tylko przybliżone oszacowanie stopnia tej transmisji przez użycie do wykresów zależności pK_H względem σ , wartości współczynników σ dla podstawników w pochodnych benzenu. Te dane liczbowe wzięliśmy z kompilacji McDaniel i Brow-

na ⁷⁾. W przypadku σ_{p-NO_2} zależność liniową spełnia wartość 1,27, używana dla podstawników sprzężonych z centrum reakcji, np. dla reakcji aniliny i fenolu.



Zależność pK_H względem σ ma charakter liniowy w obydwu badanych układach (rysunek), lecz odpowiednie proste mają różne kąty nachylenia (ρ). Obliczona metodą najmniejszych kwadratów wg Jaffego ⁸⁾ wartość współczynnika ρ wynosi w szeregu dwufenylu 0,524 (współczynnik korelacji $r = 0,998$, średnie odchylenie $s = 0,012$) (prosta I), w szeregu *o*-terfenylu 0,202 ($r = 0,992$, $s = 0,024$) (prosta II). A zatem układ dwufenylu wykazuje przeszło 2,5 razy większą zdolność do transmisji wpływu podstawników od układu *o*-terfenylu. Zważywszy, że w obu układach podstawniki względem siebie są usytuowane jednakowo i że elektronowy wpływ podstawnika fenylowego w pozycji *meta* w układzie *o*-terfenylu jest znikomy, różnicę efektywności transmisji w obu układach można przypisać prawie wyłącznie bardziej niekoplanarnemu ułożeniu się trzech pierścieni w pochodnych *o*-terfenylu. Stanowi to jednocześnie pośredni dowód przenoszenia się wpływu *p,p'*-podstawników w dwufenylu na zasadzie efektu sprzężenia, gdyż efekt indukcyjny podstawników X w obu układach jest jednakowy.

Poprzednio stwierdziliśmy, że w stanie wzbudzonej cząsteczki sprzężenie między pierścieniami jest wydatne, ponieważ widma UV 4,4'-dwupodstawionych pochodnych *o*-terfenylu wykazują pasmo sprzężenia bardzo niewiele przesunięte w stronę fal dłuższych, jedynie o mniejszym natężeniu w porównaniu z pasmem sprzężenia w widmach 4,4'-dwupodstawionych pochodnych dwufenylu.

Otrzymanie pochodnych 4-aminodwufenylu i 4-amino-*o*-terfenylu opisaliśmy poprzednio ⁹⁾. Analogicznie otrzymaliśmy obecnie 4'-amino-4-metylo-*o*-terfenyl, wychodząc z 4-metylodezoksybenzoiny i metylowinyloketonu. Z kondensacji Michaela tych substratów w obecności KOH wyodrębniliśmy oprócz 1,5-dwuketonu [1-fenyl-2-(*p*-tolilo)heksanodionu-1,5, t.t. 80–81°] izomeryczny z nim związek o t.t. 193–195°, któremu przez analogię z poprzednio opisaną kondensacją Michaela 4-chlorodezoksybenzoiny z metylowinyloketonem ⁹⁾ przypisujemy budowę 3-hydroksy-3-fenyl-4-tolilo-cykloheksanonu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary stałych dysocjacji jonów aniliniowych

pK_H pochodnych 4-aminodwufenylu oraz 4'-amino-*o*-terfenylu oznaczano metodą potencjometrycznego miareczkowania ich chlorowodorków, które otrzymano z chemicznie czystych amin i ch. cz. kwasu solnego w roztworze alkoholowo-wodnym. Po kilkakrotnej krystalizacji chlorowodorki suszono pod zm. ciśn. nad KOH i P_2O_5 . T.t. chlorowodorków podano w tabl. 2.

Tablica 2

Amina	t.t., °C	Chlorowodorek, t.t. °C
4-Aminodwufenyl	54—56	subl. 281—283
4-Amino-4'-chlorodwufenyl	131,5—133	subl. 254—256
4-Amino-4'-metoksydwufenyl	145,5—147,5	subl. 245—247
4-Amino-4'-hydroksydwufenyl	269—271	subl.
4-Amino-4'-acetyłodwufenyl	175—177	—
4'-Amino- <i>o</i> -terfenyl	95—96	subl. 247—249
4'-Amino-4-metylo- <i>o</i> -terfenyl		subl. 218,5—220,5
4'-Amino-4-metoksy- <i>o</i> -terfenyl	105—106,5	subl. 228—230
4'-Amino-4-hydroksy- <i>o</i> -terfenyl	196—198	subl. 267—270 rozkł.
4'-Amino-4-nitro- <i>o</i> -terfenyl	173—175	230—233

Ze względu na słabą rozpuszczalność chlorowodorków w wodzie miareczkowano roztwory wodno-alkoholowe w stos. obj. 1:1.

Alkohol etylowy (rektyfikat) używany do rozpuszczania chlorowodorków destylowano dwukrotnie na kolumnie Widmera z nad $Ba(OH)_2$, a następnie usuwano resztę rozpuszczonego CO_2 przez 1-godz. ogrzewanie do wrzenia alkoholu.

Wodę destylowano dwukrotnie z nad $Ba(OH)_2$, następnie usuwano resztę CO_2 j.w.

Roztwór KOH (ok. 0,01 m) przyrządzono przez rozpuszczenie potasu w alkoholu wolnym od CO_2 , a następnie rozcieńczenie wodą (w stos. 50 cz. obj. alkoholu i 50 cz. obj. wody).

Chlorowodorki amin rozpuszczano w alkoholu i natychmiast dodawano taką samą objętość wody. W każdej serii pomiarów odważkę (0,00009 mola) rozpuszczano w 50 ml alkoholu i 50 ml wody. Połowę zobojętnienia wyznaczano graficznie z miareczkowania potencjometrycznego (3 próbki po 25 ml), a następnie sprawdzano pH roztworu połowicznie zobojętnionego. Wykonano 2 lub 3 serie pomiarów.

Miareczkowanie roztworów prowadzono w naczynku, do którego doprowadzano przez wąską rurkę stały strumień wolnego od CO_2 azotu, który mieszał miareczkowany roztwór. Wszystkie naczynia używane do miareczkowania przed pomiarem płukano azotem.

Aparatura: pomiary wykonano na pehametrze Radiometer PHM 3 z zastosowaniem elektrod szklanej i kalomelowej. Elektrode szklaną sprawdzano każdorazowo przed i po pomiarze na buforach standardowych.

Synteza 4'-amino-4-metylo-*o*-terfenylu

Materiały wyjściowe

4-Metylodezoksybenzoinę otrzymano analogicznie do dezoksybenzoiny¹⁰⁾ z chloru *p*-metylofenacetylu i benzenu. Surowy produkt destylowano, otrzymując 4-metylodezoksybenzoinę o t.wrz. 190—194°/13 mm Hg w ilości 34,9 g (0,166 mola) z 33,2 g (0,22 mola) kwasu *p*-metylofenylooctowego. Po dwukrotnej krystalizacji z etanolu otrzymano 28 g (60%) produktu o t.t. 95—97°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O$ (210,26) — Obliczono: 85,67% C, 6,71% H;
otrzymano: 85,39% C, 6,62% H.

Metylowinyloketon otrzymano wg ¹¹⁾. Używano do reakcji azeotropu o t.wrz. 72—75° o składzie metylowinyloketon : aceton : woda = 3 : 3 : 1 wg ¹²⁾.

1-Fenylo-2(*p*-metylofenylo)-heksanodion-1,5

Do ogrzanego do temp. 45° roztworu 18,35 g (0,087 mola) 4-metylodezoksybenzoiny w 60 ml benzenu i 150 ml metanolu, do którego dodano 39,2 ml 0,006 mola metanolowego roztworu KOH, wkroplono w ciągu 1,5 godz. 28 g azeotropu (zawierającego 0,174 mola czystego metylowinyloketonu). W czasie wkraplania podniesiono temp. roztworu do 50°; barwa jego zmieniła się z jasnożółtej na oliwkowobrunatną. W temp. 50° mieszano zawartość kolby przez 4 godz. aż do uzyskania barwy jasnobrunatnej. Po zwykłej przeróbce ⁹⁾ otrzymano 20,9 g surowego produktu. Po krystalizacji z benzyny (t.wrz. 80—100°) otrzymano dwie frakcje: I — łatwo rozpuszczalną w benzynie o t.t. 78—81° w ilości 16,4 g (67,3%); po dwukrotnej krystalizacji z benzyny t.t. 80—81° oraz II — trudno rozpuszczalną o t.t. 193—195° w ilości 1,5 g (6,3%).

Analiza substancji I (t.t. 80—81°):

Dla wzoru $C_{19}H_{20}O_2$ (280,35) — Obliczono 81,41% C, 7,19% H;
otrzymano: 81,27% C, 7,18% H.

Analiza substancji II (t.t. 193—195°)

otrzymano: 81,11% C, 7,11% H.

Dalsze przejścia prowadzące do 4'-amino-4-metylo-*o*-terfenylu wykonano analogicznie do uprzednio opisanych ⁹⁾.

3-Fenylo-4(*p*-metylofenylo)-cykloheksen-2-on

Otrzymano przez 48-godz. ogrzewanie w atmosferze azotu roztworu 1,2-dwuaryloheksandionu-1,5 (5 g) w kwasie octowym i 20%-owym H_2SO_4 ⁹⁾. Po destylacji surowego produktu otrzymano 3,7 g (79,1%) gęstego, jasnożółtego oleju o t.wrz. 220—224°/1 mm Hg. Związek ten zidentyfikowano w postaci 2,4-dwunitrofenylohydrazonu.

2,4-Dwunitrofenylohydrazon otrzymany z 0,1 g (0,00036 mola) w.w. substancji oleistej i z 0,07 g (0,00036 mola) 2,4-dwunitrofenylohydrazyny wytrącił się po 15 min ogrzewania substratów w ilości 0,14 g (wyd. prawie ilościowa) w postaci wiśniowych kryształów o t.t. 219—220°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{25}H_{22}O_4N_4$ (442,46) — Obliczono: 67,85% C, 5,01% H, 12,64% N;
otrzymano: 67,76% C, 4,90% H, 12,34% N.

Po aromatyzacji 7,25 g (ok. 0,026 mola) surowego oksymu ⁹⁾ poprzedniego ketonu otrzymano 7,3 g produktu, który oczyszczono chromatograficznie *. Otrzymano 6,6 g acetyloaminy o t.t. 209—212°, po krystalizacji z etanolu 4,65 g (60%) o t.t. 210—212°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{19}ON$ (301,37) — Obliczono: 83,35% C, 6,35% H, 4,64% N;
otrzymano: 83,41% C, 6,32% H, 4,97% N.

Chlorowodorek otrzymano w wyniku kwaśnej hydrolizy 3-fenylo-4(*p*-metylofenylo)acetanilidu z wydajnością ilościową. Po krystalizacji z mieszaniny etanolu i stęż. kwasu solnego (4:1 obj.) t.t. 218,5—220,5°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{18}NCl$ (295,799) — Obliczono: 11,99% Cl;
otrzymano: 11,84% Cl.

Otrzymano 18.XI.1966.

* Używano tlenku glinu do chromatografii I akt. wg Brockmana, obojętnego.

LITERATURA CYTOWANA

1. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 429 (1966).
2. Berliner E., Blommers E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2479 (1951).
3. Berliner E., Liu L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2417 (1953).
4. Kreiter V. P., Bonner W. A., Eastman R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5770 (1954).
5. Sherwood D. W., Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1350 (1942).
6. Dewar M. J. S., Grinsdale P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3548 (1962).
7. Mc Daniel D. H., Brown H. C., *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).
8. Jaffé H. H., *Chem. Revs.*, **53**, 253 (1953).
9. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 421 (1966); *ibid.*, **40**, 615 (1966).
10. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, New York 1959, str. 156.
11. Shirley D. A., *Preparation of organic intermediates*, New York 1951, str. 206.
12. White I., Howard R. N., *J. Chem. Soc.*, **1943**, 25.
13. Braude E. A., Nachod F. C., *Determination of organic structures by physical methods*, New York 1955, str. 590.
14. Willi A. V., Meier W., *Helv. Chim. Acta*, **39**, 318 (1956).

**CONJUGATION IN THE *o*-TERPHENYL SYSTEM. PART II.
DISSOCIATION CONSTANTS OF 4-AMINO-4'-X-DIPHENYL AND
4'-AMINO-4-X-*o*-TERPHENYL DERIVATIVES**

by E. CZERWIŃSKA-FEJGIN and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa

The relative dissociation constants of 4-amino-4'-X-diphenyl and 4'-amino-4-X-*o*-terphenyl derivatives were determined potentiometrically in 50% (by volume) water ethanol solution at 20° (in parentheses the pK_H values): (X = H, 4.25; X = OH, 4.45; X = OCH₃, 4.37; X = COCH₃, 3.98; X = Cl, 4.13 and X = H, 4.16; X = OH, 4.22, X = OCH₃, 4.19; X = CH₃, 4.18; X = NO₂, 3.88, respectively).

The comparison of the pK_H values of 4-aminodiphenyl and its derivatives (X = OH, OCH₃, COCH₃, Cl) with those of 4'-amino-*o*-terphenyl and its derivatives (X = OH, OCH₃, CH₃, NO₂) (table 1) shows, that the substituent effect is qualitatively the same in both systems but the transmission of the effects is considerably less in *o*-terphenyl series.

The pK_H values plotted against Hammett's sigma values follow a linear relationship. The ρ values calculated by the least squares method for the ionisation of the studied amines in diphenyl (ρ = 0.524) and *o*-terphenyl (ρ = 0.202) series allow an approximate estimation of the transmission of the substituent effect in both series, proving it to be about 2 1/2 times less in *o*-terphenyl than in biphenyl system. Doubtless the same combination of inductive and conjugation effects must be responsible for the transmission of the substituent effect in both systems. The position of the substituents and their distance in the molecule being in both cases the same, their inductive effects cannot be different.

Since the weak electron attracting effect of the second phenyl substituent in *o*-terphenyl derivatives is negligible, the appreciably less effective transmission in the *o*-terphenyl system than that in diphenyl must be due to a restricted conjugation across the bond joining two rings arising from the greater nonplanarity of molecules of *o*-terphenyl derivatives.