

BADANIE SPRĘŻENIA W UKŁADZIE VIC-TRÓJFENYLOBENZENU. II. * STAŁE DYSOCJACJI FENYLOWYCH POCHODNYCH FENOLU

Natalia POROWSKA **, Wanda POLACZKOWA
i Stanisława KWIATKOWSKA

*Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa
Zakład Metod Fizykochemicznych i Analizy Instytutu Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Oznaczono metodą spektrofotometryczną względne stałe dysocjacji *m*- i *p*-fenylo-, 3,4- i 3,5-dwufenylo-, 3,4,5-trójfenylo- oraz 3,5-dwufenylo-4-[*p*-*x*-fenylo] fenoli ($x = \text{NO}_2, \text{Cl}$ i OCH_3). Stwierdzono znaczne ograniczenie sprzężenia w układzie 3,4,5-trójfenylobenzenu w porównaniu z układem dwufenylo.

Спектрофотометрическим методом определены относительные константы диссоциации *m*- и *p*-фенил-, 3,4- и 3,5-дифенил-, 3,4,5-трифенил- и 3,5-дифенил-4-[*n*-*x*-фенил]-фенолов ($x = \text{NO}_2, \text{Cl}$ и OCH_3). Обнаружено заметное ограничение сопряжения в системе 3,4,5-трифенил-бензола в сравнении с системой дифенила.

Relative dissociation constants of *m*- and *p*-phenyl-, 3,4-, and 3,5-diphenyl-, 3,4,5-triphenylphenols and 3,5-diphenyl-4-[*p*-*x*-phenyl] phenols ($x = \text{NO}_2, \text{Cl}$, and OCH_3) were determined. A marked decrease in the conjugation in the *vic*-triphenyl system as compared to diphenyl system was confirmed.

Niniejsza praca związana jest z badaniami sprzężenia w niekoplanarnych układach dwu- i trójfenylobenzenu. Zagadnienie to badały Polaczkowa i Czerwińska-Fejgin¹⁾ na zasadzie porównania widm w ultrafiolecie *p*-podstawionych pochodnych 4-aminodwufenylo i analogicznych pochodnych *o*-terfenylo (4'-amino-4-*x*-*o*-terfenylo) oraz na zasadzie porównania stałych dysocjacji amin²⁾ obu tych szeregów. Celem tych badań było stwierdzenie, w jakim stopniu w niekoplanarnym układzie *o*-terfenylo *** wpływ podstawnika w poz. 4 przenosi się poprzez dwa pierścienie na podstawnik (NH_2) w pozycji 4'.

Wyniki badań absorpcji w ultrafiolecie wskazały na istnienie tej transmisji, niewiele odbiegającej od transmisji między podstawnikami 4,4' w układzie dwufenylo. Porównanie stałych dysocjacji amin obu tych szeregów pozwoliło na przybliżone oszacowanie różnicy w przekazywaniu wpływów elektronowych w obu badanych układach.

Zależność sprzężenia od konformacji w układzie *vic*-trójfenylobenzenu badałyśmy poprzednio^{3,4)} na zasadzie wyznaczania stałych dysocjacji szeregu fenylowych pochodnych kwasu benzoowego i aniliny oraz dyskusji uzyskanych danych z punktu widzenia równania Hammetta. Prace te

* Cz. I: Porowska N., *Roczniki Chem.*, **41**, 1533 (1967).

** Obecnie Zakład Analityczny Instytutu Antybiotyków, Warszawa.

*** Kąty między pierścieniami w cząsteczce *o*-terfenylo wynoszą ok. 43° (w roztworze).

doprowadziły do wniosku, że w mocy kwasów 3,4-dwufenylo i 3,4,5-trójfenylobenzoowych oraz w mocy 3,4-dwufenylo i 3,4,5-trójfenyloaniliny nie ujawnia się wpływ sprzężenia podstawników fenylowych z centralnym pierścieniem benzenowym, lecz tylko słaby ich wpływ indukcyjny.

Natomiast Buza i Polaczkowa^{5,6)} na podstawie stwierdzonej orientacji *para* w reakcji nitrowania *vic*-trójfenylobenzenu oraz na podstawie wyników współzawodniczącego nitrowania tego węglowodoru w mieszaninie z benzenem, które wskazały na 20-krotnie większą reaktywność trójfenylobenzenu niż benzenu (lecz o połowę mniejszą niż dwufenylo), doszły do wniosku, że przyczyną tych wyników jest efekt sprzężenia. Tę pozorną sprzeczność z poprzednio omówionymi pracami autorki przypisują całkowicie odmiennym warunkom pomiarów stałej dysocjacji i reakcji elektrofilowego podstawienia, w której atak elektrofilu stwarza tak duże zapotrzebowanie na elektrony, że dochodzi do chwilowego płaskiego ułożenia dwóch pierścieni w cząsteczce trójfenylobenzenu kosztem jeszcze większego wychylenia z płaszczyzny dwóch pozostałych pierścieni. Dzięki temu w stanie przejściowym reakcji nitrowania jeden z podstawników fenylowych jest sprzężony z centrum reakcji. Wyniki te nie przesądzają o konformacji *vic*-trójfenylobenzenu w stanie niewzbudzonym.

Kontynuując badania zależności sprzężenia od konformacji, jako obiekt badań obrałyśmy fenylofenole. Dokonałyśmy syntezy⁷⁾ i zmierzłyśmy stałe dysocjacji serii fenoli analogicznej do poprzednio badanych serii kwasów i amin, tj. *m*- i *p*-fenylo-, 3,4- i 3,5-dwufenylo- i 3,4,5-trójfenylofenoli. Ponadto, chcąc zbadać możliwość transmisji wpływu podstawników poprzez dwa pierścienie w układzie *vic*-trójfenylobenzenu, wyznaczyłyśmy pK'_a kilku pochodnych 3,5-dwufenylo-4-[*p*-*x*-fenylo]fenoli i porównałyśmy ich kwasowość z kwasowością 4-[*p*-*x*-fenylo]fenolu ($x = NO_2, Cl, OCH_3$) oraz 3-[*p*-*x*-fenylo]fenolu ($x = NO_2, Cl$).

Pozorne stałe dysocjacji oznaczyłyśmy metodą spektrofotometryczną wg Biggsa⁸⁾, korzystając ze znanej zależności:

$$pk = pH + \log \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{HB}} \quad (1)$$

gdzie: ϵ_B , ϵ_{HB} i ϵ oznaczają molarne współczynniki ekstynkcji odpowiednio jonu fenolanowego, fenolu niezdisocjowanego i mieszaniny.

W tabelicy 1 podano wartości pK'_a fenoli z podstawnikami fenyłowymi. Szereg wartości stałych dysocjacji w podanej serii fenoli układa się logicznie, jeśli przyjąć, że jedynie w cząsteczce 4-fenylofenolu podstawnik

Tabela 1

	pK'_a	$\Delta pK'_a$	$K' \times 10^{12}$	Stosunek kwasowości fenylofenoli do fenolu
Fenol	11,22		6,03	1
3-Fenylofenol	11,10	0,12	7,95	1,3
3,5-Dwufenylofenol	10,97	0,25	10,72	1,77
4-Fenylofenol	10,92	0,30	12,02	2,0
3,4-Dwufenylofenol	10,91	0,31	12,30	2,04
3,4,5-Trójfenylofenol	10,93	0,29	11,75	1,95

p-fenyłowy jest sprzężony z pierścieniem fenolu, co objawia się dwukrotnym wzrostem mocy kwasowej tego związku w porównaniu z fenolem.

Kiefer i Rumpff⁹⁾ w r. 1954 podali oznaczone metodą spektrofotometryczną wartości pK_a dla fenolu (9,92) oraz dla *m*- i *p*-fenylofenoli (pK_a odp. = 9,63 i 9,55) i największą moc kwasową *p*-fenylofenolu przypisali również sprzężeniu.

Ostatnie trzy związki w podanym szeregu wykazują jednakowe, w granicach błędu pomiaru, stałe dysocjacji. Gdyby podstawnik *p*-fenyłowy był sprzężony z pierścieniem centralnym w cząsteczce 3,4,5-trójfenylofenolu, to związek ten musiałby być mocniejszym kwasem od *p*-fenylofenolu ze względu na słaby wprawdzie, ale przyczyniający się do wzrostu kwasowości, elektronoakceptorowy wpływ indukcyjny dwóch pozostałych podstawników fenyłowych, tymczasem moc kwasowa obu tych fenoli jest jednakowa. Stąd wniosek, że w cząsteczce 3,4,5-trójfenylofenolu oddziaływanie na grupę OH wszystkich trzech podstawników fenyłowych polega na ich wpływie indukcyjnym*.

W tabelicy 2 zestawiono wartości pK'_a podstawionych fenoli z podstawnikami NO_2 , Cl i OCH_3 oraz wyniki pomiarów pK'_a serii *m*-podstawionych pochodnych fenolu. Szereg nitrofenylofenoli definitywnie wskazuje na

Tabela 2

	pK'_a	$K' \times 10^{12}$	kwasowość podstawionego w stosunku do niepodstawionego układu
3-(<i>p</i> -Nitrofenylo)fenol	10,55	28,19	3,57 mocniejszy
3,5-Dwufenylo-4-(<i>p</i> -nitrofenylo)fenol	10,37	42,66	3,6 „
4-(<i>p</i> -Nitrofenylo)fenol	10,22	60,26	5 „
3-(<i>p</i> -Chlorofenylo)fenol	10,92	12,05	1,5 „
4-(<i>p</i> -Chlorofenylo)fenol	10,76	17,38	1,4 „
3,5-Dwufenylo-4-(<i>p</i> -chlorofenylo)fenol	10,73	18,62	1,6 „
4-(<i>p</i> -Metoksyfenylo)fenol	11,02	9,55	1,26 słabszy
3,5-Dwufenylo-4-(<i>p</i> -metoksyfenylo)fenol	10,99	10,24	1,14 „
Fenol	11,22	6,03	
<i>m</i> -Nitrofenol	9,26	549,5	
<i>m</i> -Chlorofenol	10,24	57,55	
<i>m</i> -Bromofenol	10,13	74,13	
<i>m</i> -Krezol	11,42	3,82	

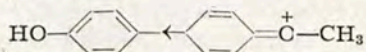
brak transmisji rezonansowej wpływu grupy NO_2 na grupę OH w cząsteczce trójfenylofenolu. Wpływ grupy nitrowej poprzez dwa pierścienie na kwasowość grupy OH w tym układzie jest przekazywany w tym samym stopniu jak w cząsteczce 3-(*p*-nitrofenylo)fenolu, podczas gdy u 4-(*p*-nitrofenylo)fenolu zaznacza się wzmocnienie wpływu grupy NO_2 na grupę OH (5-krotny wzrost mocy kwasowej 4-(*p*-nitrofenylo)fenolu w stosunku do niepodstawionego 4-fenylofenolu).

W szeregu analogicznych trzech chlorofenylofenoli prawidłowości te występują mniej wyraźnie ze względu na krzyżowanie się efektów sprzężenia i indukcyjnego, konkurencyjnie działających na moc kwasową fe-

* Pod pojęciem efektu indukcyjnego rozumiemy wszystkie składowe tego wpływu, zgodnie z poglądem Dewara (efekt pola oraz efekty indukcyjne σ i π).

noli. Stąd najslabszy wpływ wprowadzonego do cząsteczki chloru obserwuje się u 4-*p*-chlorofenylofenolu, który jest 1,4 razy mocniejszym kwasem od niepodstawionego 4-fenylofenolu. W pozostałych układach 3-fenylofenolu i 3,4,5-trójfenylofenolu wprowadzenie chloru wywołuje nieco większy wzrost kwasowości (odpowiednio 1,5 i 1,6-krotny), co sugeruje także zanik efektu sprzężenia pomiędzy pierścieniami w układzie *vic*-trójfenylobenzenu.

Najmniej czytelnym jest wpływ grupy OCH_3 na grupę OH w dwóch badanych fenolach. Zrozumiałe jest, że podstawnik OCH_3 osłabia moc kwasową *p*-fenylofenolu ze względu na wywierany elektronodonorowy wpływ grupy *p*-metoksyfenylowej:



Tak samo działa prawdopodobnie podstawnik *p*-metoksyfenylowy w cząsteczce 3,4,5-trójfenylofenolu, lecz sumaryczny wpływ indukcyjny tego podstawnika elektronodonorowego i dwóch elektronoakceptorowych grup fenylowych wyraża się stosunkowo większym osłabieniem mocy kwasowej trójfenylofenolu niż wpływ jednego podstawnika *p*-metoksyowego w układzie *p*-fenylofenolu.

Podane w tabelicy 2 wartości pK'_a *m*-podstawionych pochodnych fenolu spełniają równanie Hammetta przy współczynniku korelacji $r = 0,988$, posłużyły więc do obliczenia wartości współczynnika ρ ($= 2,78$) dla reakcji dysocjacji fenoli w 50% -owym etanolu. Wartość ta jest zbliżona do podanej przez J a f f e g o¹⁰⁾ ($\rho = 2,548$) dla reakcji $\text{ArOH} \rightleftharpoons \text{ArO}^- + \text{H}^+$.

Znając wartość ρ obliczyliśmy wartości współczynników σ na podstawie stałych dysocjacji (tabl. 2) kilku podstawników *p*-X-fenylowych w pozycjach *meta* i *para* względem centrum reakcji (tabl. 3). Wartości współczynników σ_p obliczone z reakcji dysocjacji pochodnych fenolu są

T a b l i c a 3

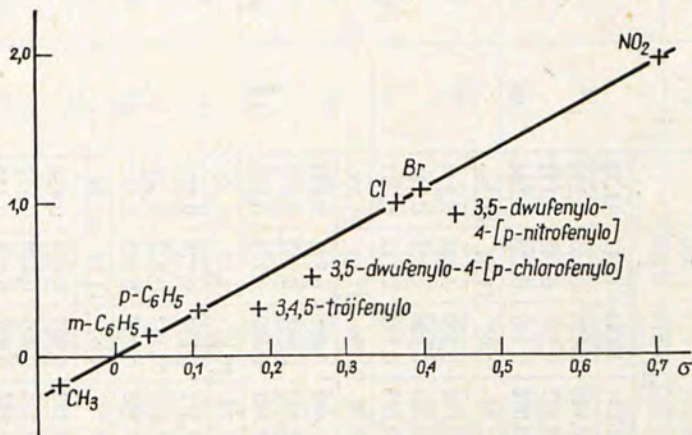
Podstawnik	σ_m	σ_p
C_6H_5	0,04	0,11
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	0,24	0,36
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	0,11	0,17
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$		-0,07

większe niż odpowiednie wartości uzyskane przez B e r l i n e r a i L i u¹¹⁾ z reakcji dysocjacji pochodnych kwasu benzoowego. Tłumaczy się to znacznie większym udziałem efektu sprzężenia podstawnika *p*-X-fenylowego z centrum reakcji w przypadku fenoli niż w przypadku kwasów.

W rozpatrywanym układzie *vic*-trójfenylobenzenu uzyskana wartość $\sigma_p^{p-x-\Phi}$ nie spełnia liniowej zależności Hammetta (rysunek). Natomiast, jeżeli przyjmie się dla podstawnika w poz. 4 w 3,4,5-trójfenylofenolu wartość współczynnika $\sigma_m^{p-x-\Phi}$ - wówczas uzyskuje się pełną addytywność wartości podstawników i odpowiednie punkty wykresu leżą na prostej. Świadczy to niewątpliwie o głównie indukcyjnym wpływie podstawnika w poz. 4 w niewzbudzonej cząsteczce 3,4,5-trójfenylofenolu.

Uzyskane przez nas wyniki są fragmentaryczne z powodu małej dostępności pochodnych trójfenylo- i dwufenylobenzenu, a nawet *m*-feny-

lobenzenu. Syntezy takich związków są kłopotliwe, wskutek czego nasze badania prowadziłyśmy na skąnym materiale doświadczalnym. Nie pretendują więc one do wyczerpującej odpowiedzi na postawione zagadnienie, czy niewątpliwie niekoplanarna budowa cząsteczki *vic*-trójfenylobenzenu uniemożliwia sprzężenie, czy nie.



Odchylenia od addytywności wartości σ

Z pracy Böhma¹²⁾ wynika, że w tym układzie możliwa jest zsynchronizowana rotacja podstawników fenylowych, co potwierdziły skomentowane wyżej badania Buzy i Polaczkowej.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że porównywałyśmy m.in. *p*-podstawione analogiczne pochodne 4-fenylofenolu i 3,4,5-trójfenylobenzenu, w których odległość pomiędzy grupą OH a grupą podstawioną w drugim pierścieniu w poz. *para* jest jednakowa, co przesądza o jednakowym jej wpływie indukcyjnym w obydwu układach. To skłania nas do przypisania zaobserwowanych różnic efektywności transmisji wpływu *p*-podstawników różnicy w sprzężeniu pomiędzy dwoma pierścieniami w obu układach.

Tak więc nasze wyniki nie wskazują na rezonansową transmisję wpływu podstawników w pochodnych 3,5-dwufenylo-4-(*p*-X-fenylo)fenolu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3-[*p*-Nitrofenylo]fenol otrzymano przez aromatyzację 3-[*p*-nitrofenylo]cykloheksen-2-onu.

3-[*p*-Nitrofenylo]cykloheksen-2-on-1 otrzymano analogicznie do odpowiedniej pochodnej metoksylowej cykloheksen-2-onu¹³⁾ przez kondensację 3-dwumetyloamino-4'-nitropropiofenonu z acetylooctanem etylu.

W 40 cm³ *t*-butanolu rozpuszczono 0,3 g sodu, dodano 1,7 g acetylooctanu etylu i następnie dodano 2,6 g 3-dwumetyloamino-4'-nitropropiofenonu o t.t. 176—177°. Mieszaninę ogrzewano 14 godz. na łaźni wodnej. Butanol oddestylowano z parą wodną, pozostałość zakwaszono kwasem solnym. Żywicowaty produkt reakcji rozpuszczono w benzenie i naniesiono na kolumnę z SiO₂; otrzymano 0,55 g produktu o t.t. 138—140°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₁₁NO₃ — Obliczono: 66,34% C, 5,10% H, 6,45% N;
otrzymano: 66,68% C, 5,06% H, 6,83% N.

Tablica 4
Wyniki pomiarów absorpcji roztworów pochodnych fenolu w zależności od pH' roztworu

Pochodna fenolu, stężenie	Długość fali nm	Wartość absorpcji												Liczba wyników	Średnie odchylenie	Średnia wartość pK'_a		
		0,1 n NaOH						0,1 n HCl										
		pH'																
H $c = 0,00005$	278	0,210	0,124	10,56	10,67	10,76	10,94	11,12	11,33	10,56	10,67	10,76	10,94	11,12	11,33	18	0,013	11,22
	280	0,235	0,076	0,139	0,143	0,146	0,154	0,162	0,174	0,139	0,143	0,146	0,154	0,162	0,174			
	284	0,277	0,012	0,106	0,111	0,117	0,131	0,148	0,171	0,106	0,111	0,117	0,131	0,148	0,171			
3-fenyl $c = 0,0001$	302	0,346	0,132	10,52	10,62	10,75	10,92	11,05	11,26	10,52	10,62	10,75	10,92	11,05	11,26	18	0,01	11,10
	304	0,363	0,099	0,174	0,187	0,198	0,220	0,228	0,254	0,174	0,187	0,198	0,220	0,228	0,254			
	306	0,374	0,073	0,153	0,168	0,181	0,206	0,223	0,250	0,153	0,168	0,181	0,206	0,223	0,250			
4-fenyl $c = 0,00005$	286	1,080	0,293	10,55	10,65	10,76	10,94	11,13	11,33	10,55	10,65	10,76	10,94	11,13	11,33	18	0,02	10,92
	288	1,090	0,239	0,539	0,557	0,608	0,689	0,771	0,857	0,539	0,557	0,608	0,689	0,771	0,857			
	294	1,088	0,110	0,507	0,527	0,582	0,668	0,762	0,855	0,507	0,527	0,582	0,668	0,762	0,855			
3,5-dwufenyl $c = 0,0001$	300	0,211	0,373	10,55	10,67	10,75	10,92	11,12	11,32	10,55	10,67	10,75	10,92	11,12	11,32	18	0,01	10,97
	314	0,403	0,208	0,327	0,320	0,312	0,298	0,278	0,272	0,327	0,320	0,312	0,298	0,278	0,272			
	318	0,451	0,136	0,262	0,271	0,283	0,302	0,322	0,341	0,262	0,271	0,283	0,302	0,322	0,341			
3,4-dwufenyl $c = 0,00004$	276	0,479	0,313	10,67	10,78	11,02	11,18	11,38	11,58	10,67	10,78	11,02	11,18	11,38	11,58	15	0,01	10,91
	280	0,514	0,270	0,375	0,383	0,407	0,424	0,436	0,452	0,375	0,383	0,407	0,424	0,436	0,452			
	286	0,531	0,220	0,361	0,376	0,407	0,429	0,452	0,450	0,361	0,376	0,407	0,429	0,452	0,450			
3,4,5-trójfenyl $c = 0,000025$	284	0,442	0,225	10,55	10,67	10,75	10,93	11,12	11,30	10,55	10,67	10,75	10,93	11,12	11,30	18	0,015	10,93
	304	0,314	0,161	0,290	0,302	0,314	0,339	0,361	0,380	0,290	0,302	0,314	0,339	0,361	0,380			
	306	0,309	0,140	0,202	0,213	0,223	0,239	0,256	0,271	0,202	0,213	0,223	0,239	0,256	0,271			

3-[<i>p</i> -nitrofenylo] <i>c</i> = 0,0001	372	0,498	0,236	0,323	10,55	10,68	10,75	10,92	11,12			
	376	0,454	0,181	0,271	0,321	0,335	0,350	0,374	0,397			
	378	0,434	0,157	0,249	0,299	0,371	0,328	0,351	0,375	18	0,02	10,55
4-[<i>p</i> -nitrofenylo] <i>c</i> = 0,00005	390	0,820	0,314	0,644	0,671	0,688	0,708	0,746				
	400	0,917	0,186	0,658	0,695	0,723	0,751	0,800				
	410	0,970	0,098	0,655	0,705	0,737	0,775	0,836		15	0,02	10,22
3,5-dwufenylo- 4-[<i>p</i> -nitrofenylo] <i>c</i> = 0,00005	378	0,283	0,163	0,232	0,238	0,242	0,249	0,258	0,266			
	386	0,308	0,116	0,229	0,234	0,244	0,252	0,266	0,278			
	394	0,322	0,080	0,222	0,230	0,245	0,252	0,270	0,282	18	0,01	10,37
3-[<i>p</i> -chlorofenylo] <i>c</i> = 0,00001	304	0,345	0,183	0,229	0,241	0,251	0,266	0,283	0,298			
	306	0,362	0,144	0,207	0,222	0,234	0,256	0,278	0,297			
	308	0,378	0,109	0,189	0,205	0,219	0,244	0,271	0,295	18	0,01	10,92
4-[<i>p</i> -chlorofenylo] <i>c</i> = 0,00005	294	1,085	0,267	0,542	0,572	0,623	0,674	0,745	0,845			
	296	1,110	0,207	0,503	0,542	0,602	0,668	0,729	0,840			
	298	1,130	0,157	0,472	0,512	0,575	0,640	0,722	0,825	18	0,02	10,76
3,5-dwufenylo 4-[<i>p</i> -chlorofenylo] <i>c</i> = 0,00008	292	1,095	0,546	0,732	0,740	0,785	0,828	0,880	0,937			
	294	1,100	0,521	0,719	0,730	0,780	0,820	0,878	0,937			
	296	1,100	0,495	0,700	0,715	0,729	0,802	0,863	0,922	18	0,01	10,73
4-[<i>p</i> -metoksy-fenylo] <i>c</i> = 0,00005	280	1,190	0,775	1,026	1,058	1,068	1,075	1,093				
	282	1,210	0,712	0,839	0,890	0,900	0,918	0,960				
	284	1,220	0,640	0,786	0,850	0,865	0,878	0,925		15	0,02	11,02
3,5-dwufenylo- 4-[<i>p</i> -metoksy-fenylo]	308	0,330	0,202	0,233	0,247	0,251	0,261	0,273	0,289			
	310	0,329	0,175	0,147	0,168	0,175	0,193	0,211	0,238			
	314	0,329	0,119	0,211	0,226	0,232	0,244	0,262	0,281	18	0,02	10,99

3-[*p*-Nitrofenylo]fenol

1,1 g surowego ketonu o t.t. 123—130° rozpuszczono w 20 cm³ lod. kwasu octowego i dodano w temp. 80° g bromu w 10 cm³ kw. octowego. Po zakończeniu wydzielania się HBr mieszaninę zalkalizowano i ogrzewano 1 godz. Po zakwaszeniu przedestylowano produkt w sublimatorze w 220—230°/3 i krystalizowano z EtOH. T.t. czystego produktu 184—186°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₉NO₃ — Obliczono: 66,97% C, 4,22% H, 6,51% N;
otrzymano: 66,71% C, 4,33% H, 6,83% N.

3-[*p*-Chlorofenylo]fenol otrzymano z 3-[*p*-nitrofenylofenolu]fenolu przez katalityczną redukcję i następnie reakcję Sandmayera aminy (bez wyodrębniania półproduktu). Pochodną chlorową przedestylowano w sublimatorze w temp. 180—185°/3 i następnie krystalizowano z benzyny. Otrzymano produkt o t.t. 74—75,5°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₉ClO — Obliczono: 70,41% C, 4,43% H, 17,33% Cl;
otrzymano: 70,21% C, 4,30% H, 17,67% Cl.

Pomiary stałych dysocjacji

Pozorne stałe dysocjacji fenoli oznaczono metodą spektrofotometryczną wg Biggsa⁸⁾.

Pomiary prowadzono z zachowaniem tego samego stężenia roztworów fenolu, zatem do wzoru (1) zamiast molarnych współczynników absorpcji podstawiano wartości absorpcji odczytane bezpośrednio.

Wyznaczano wartości absorpcji wodnoalkoholowych roztworów fenoli w 0,1 n NaOH, w 0,1 n HCl oraz w roztworach buforowych z zachowaniem tego samego stężenia. Wartości pK' obliczono z wartości absorpcji przy różnych długościach fali w najdogodniejszych odległościach od punktu izobestycznego.

Odważkę fenolu rozpuszczono w etanolu (rekt.) wolnym od CO₂ w kolbie miarowej poj. 250 cm³. Z kolby pobierano pipetą po 25 cm³ roztworu do 9 kolb poj. 50 cm³ i uzupełniano kolby do kreski w następujący sposób: 1 kolbę — wodnym roztworem 0,2 n HCl, drugą — 0,2 n NaOH i następne — buforem boranowym przygotowanym tak, aby uzyskać końcowe pH' roztworów w granicach 10,2—11,4. Wyniki obliczano z pomiarów absorpcji przeciętnie dla 5—6 roztworów o różnych pH'. Absorpcję mierzono na spektrofotometrze Unicam SP 500, pH' mierzono w układzie elektrod szklanej i kalomelowej na pehametrze Radiometer PHM-3. Pomiary absorpcji i pH' wykonano w temp. 22±1°. Zestawienie wyników zawiera tablica 4.

Otrzymano 6.III.1969.

LITERATURA CYTOWANA

1. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 429 (1966).
2. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **41**, 1759 (1967).
3. Polaczkowa W., Porowska N., Dybowska B., *Roczniki Chem.*, **35**, 1263 (1961).
4. Polaczkowa W., Porowska N., Dybowska B., *Roczniki Chem.*, **36**, 41 (1962).
5. Buza D., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **39**, 557 (1965).
6. Buza D., Polaczkowa W., *Tetrahedron*, **21**, 3409 (1965).
7. Porowska N., *Roczniki Chem.*, **41**, 1533 (1967).
8. Biggs A. J., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 800 (1954).
9. Kiefer F., Rumpf P., *Compt. rend.*, **238**, 360 (1954).
10. Jaffe H. H., *Chem. Revs.*, **53**, 253 (1953).
11. Berliner E., Liu L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2417 (1953).
12. Böhm J., *Roczniki Chem.*, **35**, 821 (1961).
13. Novello F. C., Cristy M. E., Sprague J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1332 (1953).

STUDIES OF THE CONJUGATION OF THE
VIC-TRIPHENYLBENZENE SYSTEM. PART II. DISSOCIATION
CONSTANTS OF PHENYL DERIVATIVES OF PHENOL

by N. POROWSKA, W. POLACZKOWA, and S. KWIATKOWSKA

*Department of Organic Chemistry, Polytechnical University, Warszawa
Laboratory of Physicochemical Methods and Analysis, Institute of Organic
Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warszawa*

Relative dissociation constants of the following phenols have been determined spectrophotometrically in 50% (by volume) water — ethanol solution at 22°C (in parantheses the pK'_a values): 3-phenylphenol (11.10); 3,5-diphenylphenol (10.97); 4-phenylphenol (10.92); 3,4-diphenylphenol (10.91); 3,4,5-triphenylphenol (10.93); 3-[*p*-nitrophenyl]phenol (10.55); 3,5-diphenyl-4-[*p*-nitrophenyl]phenol (10.37); 4-[*p*-nitrophenyl]phenol (10.22); 3-[*p*-chlorophenyl]phenol (10.92); 4-[*p*-chlorophenyl]phenol (10.76); 3,5-diphenyl-4-[*p*-chlorophenyl]phenol (10.73); 4-[*p*-metoxyphenyl]phenol (11.02); 3,5-diphenyl-4-[*p*-metoxyphenyl]phenol (10.99).

From the pK'_a values of the *meta* substituted phenols: *m*-nitro- (9.26); *m*-chloro- (10.24); *m*-bromo- (10.13); *m*-hydroxy- (11.42), and of the phenol itself (11.22) the value of the ionization reaction of this series ($\rho = 2.78$) has been calculated and hence the σ_m and σ_p values of *p*-*x*-phenyl substituents have been determined $x = H$ (0.04 and 0.11); $x = NO_2$ (0.24 and 0.36); $x = Cl$ (0.11 and 0.17) resp., $x = OCH_3$ ($\sigma_p = -0.07$). These σ_p values do not follow the linear dependence in the 3,5-diphenyl-4-[*p*-*x*-phenyl]phenol series, while the *m*-values do follow it. This must be due to the lack of conjugation of the substituent in 4-position with the central ring across the bond joining two rings.