

**BADANIE SPRZEŻENIA W UKŁADZIE *o*-TERFENYLU
I *vic*-TRÓJFENYLOBENZENU. IV. * STAŁE DYSOCJACJI
POCHODNYCH 4'-AMINO-4''-X-*o*-TERFENYLU
i 1-AMINO-3,5-DWUFENYLO-4-(*p*-X-FENYLO)BENZENU**

Ewa KOŁACZKOWSKA i Wanda POLACZKOWA

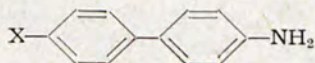
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Oznaczono potencjometrycznie względne stałe dysocjacji chlorowodorków 3-(*p*-X-fenylo)-4-fenyloaniliny (X = H, CH₃, OCH₃, Cl, NO₂) oraz 3,5-dwufenylo-4-(*p*-X-fenylo)aniliny (X = H, OCH₃, Cl, NO₂) i przedyskutowano otrzymane wyniki.

Потенциометрически определены относительные константы диссоциации хлоридов 3-(*n*-X-фенил)-4-фениланилина (X = H, CH₃, OCH₃, Cl, NO₂) и 3,5-дифенил-4-(*n*-X-фенил)анилина (X = H, OCH₃, Cl, NO₂) и продискутированы полученные результаты.

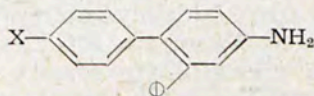
Relative dissociation constants of hydrochlorides of 3-(*p*-X-phenyl)-4-phenylaniline (X = H, CH₃, OCH₃, Cl, NO₂) and 3,5-diphenyl-4-(*p*-X-phenyl)aniline (X = H, OCH₃, Cl, NO₂) were determined potentiometrically and the results were discussed.

Obecna praca jest kontynuacją badań zależności sprzężenia od konformacji w układach *o*-terfenylu i *vic*-trójfenylobenzenu. Poprzednio jedna z nas razem z Czerwińską-Fejgin na podstawie porównania wartości pK'_H dwóch serii amin, pochodnych dwufenylo i *o*-terfenylu tj. *p*-X-fenyloaniliny i 3-fenylo-4-(*p*-X-fenylo)-aniliny stwierdziła, że mierzona zasadowością odpowiednich amin transmisja wpływu podstawnika poprzez dwa pierścienie fenyłowe jest zgodnie z oczekiwaniem znacznie mniej efektywna w układzie *o*-terfenylu niż dwufenylo. Miarą tej różnicy w przekazywaniu wpływów elektronowych podstawnika w położeniu *para* do centrum reakcji w drugim pierścieniu jest przeszło dwukrotnie większa wartość współczynnika ρ (z równania Hammetta) w szeregu *p*-fenyloaniliny (I) od wartości ρ w szeregu 3-fenylo-4-(*p*-X-fenylo)aniliny (II)¹.



I $\rho = 0,524$

X = H, OH, OCH₃, Cl, COCH₃



II $\rho = 0,202$

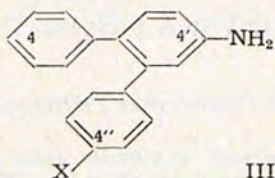
X = H, OH, OCH₃, CH₃, NO₂

Wychodząc z założenia, że wobec jednakowego wzajemnego położenia i jednakowego oddalenia obu podstawników (NH₂ i X) wpływ indukcyjny

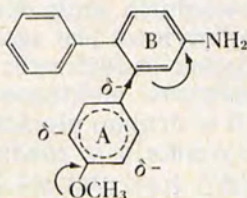
* Cz. III: Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, 43, 577 (1969).

(w najszerszym ujęciu) podstawnika X na grupę NH_2 musi być jednakowy, znaną różnicę transmisji sumarycznego wpływu podstawnika zinterpretowałyśmy większym ograniczeniem, a być może, nawet zahamowaniem sprzężenia w układzie *o*-terfenylu, wywołanym większym odstępstwem od koplanarności pierścieni w porównaniu z dwufenylem*.

Chcąc zdobyć informacje o udziale efektu sprzężenia w zaobserwowanym przenoszeniu wpływu podstawnika w omówionych pochodnych *o*-terfenylu (II), zajęłyśmy się obecnie serią jego aminowych pochodnych z podstawnikiem X w pozycji 4'', tj. 3-(*p*-X-fenilo)-4-fenylaniliny, których syntezę opisałyśmy poprzednio²⁾.



Zmierzyłyśmy pK'_{H} chlorowodoroków tych amin metodą potencjometrycznego miareczkowania w roztworze alkoholowo-wodnym ze względu na małą ich rozpuszczalność w wodzie. Otrzymane dane kwasowości chlorowodoroków serii III porównałyśmy z kwasowością chlorowodoroków serii II o analogicznych podstawnikach X. Stwierdziłyśmy znikome różnice zasadowości, nieznacznie przekraczające błędy pomiarów pomiędzy aminami niepodstawionymi i aminami z podstawnikami CH_3 i OCH_3 ($\Delta\text{pK}'_{\text{H}}$) w obu porównywanych seriach. Jedynie warto zwrócić uwagę, że w obu seriach amin obecność podstawnika metoksyowego wywołuje bardzo niewielki i w granicach błędu jednakowy wzrost zasadowości tych amin. Zapewne wzrost ten powoduje w obu przypadkach sprzężenie tej grupy z pierścieniem A i dalsze indukcyjne przekazanie cząstkowego ładunku ujemnego przez wiązanie σ lub przez przestrzeń między pierścieniami i dalej przez elektrony π pierścienia B do centrum reakcji, co może stwarzać złudzenie rezonansowego oddziaływania:



Elektrodonorowe oddziaływanie grupy OCH_3 w pozycji meta dyskutowane jest w pracach Dewara i Grinsdale³⁾ oraz Tafta⁴⁾.

Większą niewątpliwie różnicę zasadowości wykazują aminy podstawione w pozycji *para* lub *meta* pierścienia B grupą *p*-nitrofenylową. Można przypuszczać⁴⁾, że obecność dwóch zdolnych do sprzężenia podstawników w położeniu *para* układu dwupierścieniowego wymusza w przybliżeniu koplanarną konformację tych pierścieni. Być może w cząsteczce 3-fenyl-4-(*p*-nitrofenyl)aniliny dochodzi do takiej właśnie zmiany konformacji

* Kąty między płaszczyznami pierścieni w cząsteczce *o*-terfenylu w roztworze wynoszą ok. 43° , w cząsteczce dwufenylu w roztworze — ok. 22° .

Tablica — Table

Względne stałe dysocjacji chlorowodorków amin serii III w 50%-owym (obj.) i chlorowodorków amin serii IV w 75%-owym roztworze alkoholowo-wodnym w temp. $21 \pm 1^\circ$

Relative dissociation constants of amine hydrochlorides of series III in a 50 percent (by volume) and amine hydrochlorides of series IV in a 75 percent alcohol aqueous solution at $21 \pm 1^\circ\text{C}$

X	pK'_H	Liczba pomiarów Number of measurements	Średni błąd $\Delta pK'_H$ Mean error	$\Delta pK'_H$	Liczba pomiarów Number of measurements	Średni błąd Mean error	$\Delta pK'_H$
H	4,03	7	0,005		8	0,005	
CH ₃	4,05	8	0,007	0,02			
OCH ₃	4,05	8	0,01	0,02	9	0,02	-0,12
Cl	3,93	9	0,02	-0,10	8	0,015	-0,23
NO ₂	3,81	9	0,02	-0,22			

$\Delta pK'_H$ = różnica pK'_H pomiędzy chlorowodorkiem aminy niepodstawionej a podstawionej — difference pK'_H between hydrochlorides of unsubstituted and substituted amines.

umożliwiającej w pewnym stopniu rezonansowe oddziaływanie pomiędzy grupami NH_2 i NO_2 . Podobne fakty znacznej analogii absorpcji w ultrafiolecie odpowiednich pochodnych *o*-terfenylu i dwufenylu poprzednio stwierdziliśmy⁵⁾ i zinterpretowaliśmy podobnie przypisując w stanie wzbudzonej cząsteczki konformację dwóch pierścieni bliską koplarności.

Mając do dyspozycji otrzymane przez Porowską⁷⁾ pochodne 3,5-dwufenyl-4-(*p*-X-fenyl)aniliny (IV; X = Cl, NO_2), oznaczyliśmy również stałe jonizacji ich chlorowodorków tą samą metodą w warunkach podanych w tablicy. Z porównania danych zawartych w tablicy wynika duża zbieżność wartości $\Delta pK'_H$ w obu seriach amin III i IV, pomimo że w pierwszej z nich podstawnik X-fenylowy znajduje się w położeniu *meta*, a w drugiej — w położeniu *para* do grupy NH_2 . Dowodzi to oczywiście braku sprzężenia pomiędzy pierścieniami, jako konsekwencji ich niekoplarnego ułożenia w cząsteczce *vic*-trójfenylobenzenu.

Ten ostatni fakt potwierdza więc wniosek oparty na wynikach oznaczeń pK'_H w serii 3,5-dwufenyl-4-(*p*-X-fenyl)fenolu⁸⁾ o braku rezonansowej transmisji wpływu podstawników w tym układzie.

W poprzedniej pracy jednej z nas z Porowską⁸⁾ obliczyliśmy na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych wartości współczynników σ dla kilku podstawników *p*-X-fenylowych w pozycji *meta* i *para* względem centrum reakcji i stwierdziliśmy, że uzyskana wartość $\sigma_{para}^{p-X-C_6H_5}$ nie spełnia liniowej zależności Hammetta. Natomiast jeśli się przyjmie dla podstawnika w pozycji 4 w 3,5-dwufenyl-4-(*p*-X-fenyl)fenolu wartość współczynnika $\sigma_{meta}^{p-X-C_6H_5}$, to odpowiednie punkty wykresu leżą na prostej.

Dla $\sigma_{meta}^{p-X-C_6H_5}$ mamy dane tylko dla trzech podstawników (X = H, Cl, NO_2), które na wykresie zależności pK'_H odpowiednich amin od współczynnika σ dają trzy punkty układające się na prostej nie tylko w badanym obecnie szeregu *o*-terfenylu (III), lecz także w szeregu *vic*-trójfenylobenzenu (IV), podczas gdy wartości $\sigma_{para}^{p-X-C_6H_5}$ nie spełniają zależności Hammetta.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Chlorowodorek 3-(*p*-nitrofenyl)-4-fenylolaniliny

Przygotowując 3-(*p*-nitrofenyl)-4-fenylocykloheksen-2-on, skrócono w stosunku do poprzednio podanego przepisu²⁾ czas ogrzewania 3-hydroksy-3-(*p*-nitrofenyl)-4-fenylocykloheksanonu w roztworze lod. kwasu octowego i 20%owego kwasu siarkowego, w atmosferze azotu, z 24 do 8 godz.

Aromatyzację 3-(*p*-nitrofenyl)-4-fenylocykloheksen-2-onu wykonano sposobem poprzednio opisanym, otrzymując dwuacetylową pochodną 3-(*p*-nitrofenyl)-4-fenylolaniliny o t.t. 197—199° (po krystalizacji z etanolu).

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ — Obliczono: 70,57% C, 4,85% H, 7,48% N;
otrzymano: 70,29% C, 4,84% H, 7,67% N.

Chlorowodorek 3-(*p*-nitrofenyl)-4-fenylolaniliny otrzymano przez ogrzewanie do wrzenia dwuacetylowej pochodnej w roztworze etanolu i stęż. HCl (4:1 obj.); po oziębieniu wypadł osad, po krystalizacji z etanolu z dodatkiem stęż. HCl t.t. 214—216°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ — Obliczono: 10,85% Cl;
otrzymano: 10,56% Cl.

Chlorowodorki wszystkich amin po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu z dodatkiem kilku kropli kwasu solnego suszono w eksykatorze próżniowym nad KOH i P_2O_5 .

Alkohol etylowy i wodę używane do rozpuszczenia substancji pozbawiano CO_2 przez dwukrotną destylację z nad $Ba(OH)_2$ i następne wygotowywanie w ciągu 1/2 godz. Przechowywano je w naczyniach zabezpieczonych rurkami z wapnem sodowanym i KOH. Sprawdzano każdorazowo potencjometrycznie pH rozpuszczalników.

Wykonanie pomiarów

Do kolby miarowej na 100 cm^3 , przepłukanej azotem, zawierającej odważkę (ok. 0,0001 mola) chlorowodorku aminy dodawano 50 cm^3 etanolu, a po całkowitym rozpuszczeniu osadu uzupełniano wodą do kreski i po dokładnym wymieszaniu roztworu pozostawiano go na 1/2 godz. Próbkę 25 cm^3 miareczkowano ok. 0,01 n bezwęglanowym roztworem NaOH przygotowanym przez rozpuszczenie czystego sodu w minimalnej ilości alkoholu pozbawionego CO_2 i uzupełnienie roztworu wodą.

Pomiary prowadzono na pehametrze PHM3h z elektrodą kalomelową i szklaną, którą sprawdzano przed i po pomiarze na buforze o pH 4.

Po każdorazowym dodaniu 1 cm^3 roztworu NaOH i dokładnym wymieszaniu roztworu strumieniem azotu wolnego od CO_2 odczytywano zmiany potencjału elektrody szklanej i z nich obliczano wartość pH. Wykonywano 2 lub 3 serie pomiarów, w każdej miareczkowano 3 próbki po 25 cm^3 .

Wszystkie naczynia używane do miareczkowania przepłukiwano przed pomiarem azotem.

Dr N. Porowskiej i dr E. Czerwińskiej-Fejgin dziękujemy za przekazanie nam próbek aminowych pochodnych *vic*-trójfenylobenzenu i *o*-terfenylu. Dr J. Deles dziękujemy za wskazówki i pomoc w wykonaniu pomiarów.

Otrzymano 2.V.1970.

LITERATURA CYTOWANA

1. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **41**, 1759 (1967).
2. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **43**, 577 (1969).
3. Dewar M. J. S., Grinsdale O. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3539 (1962).
4. Taft W. R., Lewis J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959).
5. Byron D. J., Gray G. W., Wilson R. C., *J. Chem. Soc.*, **C1966**, 831.
6. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **40**, 429 (1966).
7. Porowska N., *Roczniki Chem.*, **41**, 1533 (1967).
8. Polaczkowa W., Porowska N., *Roczniki Chem.*, **44**, 375 (1970).

CONJUGATION IN THE *o*-TERPHENYL AND *vic*- -TRIPHENYLBENZENE SYSTEM. PART IV. DISSOCIATION CONSTANTS OF 4'-AMINO-4''-X-*o*-TERPHENYL AND 1-AMINO-3,5- -DIPHENYL-4-(*p*-X-PHENYL)BENZENE DERIVATIVES

by E. KOŁACZKOWSKA and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Polytechnical University, Warszawa

Relative dissociation constants of hydrochlorides of 4'-amino-4''-X-*o*-terphenyl (III) derivatives were determined by potentiometric titration in 50% (by volume) aqueous ethanol at 21°C (in parentheses the pK'_H values) : (X = H, 4.03; X = CH_3 ,

4.05; X = OCH₃, 4.05; X = Cl, 3.93; X = NO₂, 3.81; Table). These measurements were undertaken in order to get information about resonance effect participation in the observed transmission of the substituent effect on the basic properties of amino group in the 4'-amino-4-X-o-terphenyl series (II)¹). The differences of basicity ($\Delta pK'_H$) between the unsubstituted and X-substituted amines in (III) were compared with the $\Delta pK'_H$ in the 4'-amino-4-X-o-terphenyl (II) series being, for amines with CH₃ and OCH₃ substituents, the same in both series within experimental error. The OCH₃ substituent exerts in both systems a very weak strengthening effect on the basicity of the amine proving the mechanism of its transmission to be the same combination of conjugation in the *p*-OCH₃-phenyl ring (ring A) and inductive transmission of partial negative charge through sigma bond and π -electrons of the ring B to the reaction centre. Somewhat greater value of $\Delta pK'_H$ of the nitroderivative in the 4-X-o-terphenyl (II), than in the 4''-X-o-terphenyl (III) series suggest a weak conjugative interaction of the NH₂ and NO₂ groups in the former.

Relative dissociation constants of hydrochlorides of 1-amino-3,5-diphenyl-4-(*p*-X-phenyl)benzene (IV) in 75% aqueous ethanol at 21° were also measured: (X = H, 4.02; X = Cl, 3.90; X = NO₂, 3.79; Table). The found values of $\Delta pK'_H$ are nearly the same as those in the 4'-amino-4''-X-o-terphenyl (III) series in spite of the *para* position of the *p*-X-phenyl substituent in the former and the *meta* position in the latter series. The effect of the third phenyl substituent in the *vic*-triphenylbenzene series being negligible, these results point to a non-conjugative transmission of the substituent effect in this system due to the lack of conjugation of the rings as a consequence of their non-planarity.

Thus our earlier conclusion based on the measurement of acidity of the 3,5-diphenyl-4-(*p*-X-phenyl)phenols has been confirmed.