ROCZNIKI CHEMII
ANN. SOC. CHIM. POLONORUM
39, 557 (1965)

ORIENTACJA W CZĄSTECZCE 1,2,3-TRÓJFENYLOBENZENU

Daniela BUZA i Wanda POLACZKOWA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Badano orientację w reakcji nitrowania 1,2,3-trójfenylobenzenu. Otrzymano i zidentyfikowano trzy mononitropochodne: 4, 4′ i 4″. Przedyskutowano zagadnienie orientacji w badanym układzie.

Исследовано направление реакции нитрирования 1,2,3-трифенилбензола. Получены и идентифицированы три мононитропроизводные. Обсужден вопрос ориентации в исследованной системе.

Nitration of 1,2,3-triphenylbenzene was investigated, three mononitroderivatives were obtained and identified. The problem of orientation in the system investigated is discussed.

Badanie orientacji w cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu miało na celu uzyskanie dalszych informacji na temat wzajemnego sprzężenia pierścieni w tym układzie.

W układzie sprzężonym, jak wiadomo, nakładanie się elektronów π jest maksymalne, gdy układ jest płaski, a każde odchylenie od koplanarności zmniejsza odpowiednio sprzężenie. Suzuki[1] w pracach poświęconych obliczaniu ilościowych zależności pomiędzy stopniem odstępstwa od koplanarności układów sprzężonych takich, jak *trans*-stilben i dwufenyl a położeniem pasma sprzężenia w widmie absorpcji w ultrafiolecie udowodnił i wyjaśnił fakty znane już dawniej, że całkowita koplanarność nie jest niezbędna do istnienia sprzężenia i występowania w widmie charakterystycznego pasma sprzężenia i że maksimum absorpcji tego pasma stopniowo przesuwa się w kierunku krótszych fal w miarę wzrostu odchylenia od koplanarności.

Zagadnienie sprzężenia w węglowodorze o analogicznej budowie, lecz prostszym od 1,2,3-trójfenylobenzenu, tj. *o*-terfenylu, ma bogatą literaturę, a ostatnio wyczerpująco dyskutował je Suzuki[2] na podstawie widm UV i obliczeń LCAO orbitali molekularnych. Widma UV *o*-terfenylu w stanie krystalicznym i w roztworach wykazują niewielkie różnice: λ_{max} w heksanie = 232 mμ, w stanie krystalicznym λ_{max} =237 mμ, ponadto w obydwu tych stanach występuje przegięcie z niewyraźnym maksimum ok. 252—260 mμ (w heksanie) *.

Z obliczeń Suzuki wynika, że kąt między płaszczyznami pierścieni w cząsteczce *o*-terfenylu wynosi ok. 43°. Analiza rentgenograficzna krystalicznego *o*-terfenylu wykazała, że płaszczyzny dwóch peryferyjnych

---

* Dale[3] uważa to przegięcie za główne pasmo sprzężenia (λ_1), a pasmo przy 232 mμ (λ_2) za pasmo podrzędne, nadton. Suzuki stosuje w swoich obliczeniach λ_1 jako pasmo sprzężenia zgodnie z poglądem Dale'a zastrzegając się jednak, że ta interpretacja jest jeszcze kwestią otwartą.

pierścieni fenylowych są odchylone o kąt ok. 50° lub mniej (45—50°) od płaszczyzny pierścienia centralnego.

Dotychczas brak danych na temat konformacji cząsteczki 1,2,3-trójfenylobenzenu w stanie krystalicznym; w jego widmie UV według naszych pomiarów [4] maksimum absorpcji jest silnie przesunięte w stronę czerwieni w porównaniu ze swobodniejszymi przestrzennie jego izomerami.

Tablica 1

Związek	Rozpuszczalnik	λ_{max} mμ	ε	λ_{max} przeg. mμ
Dwufenyl [5]	EtOH	249	17000	
p-Quaterfenyl [4]	EtOH	298	44000	
1,3,5-Trójfenylobenzen [4]	EtOH	252	58000	
1,2,4-Trójfenylobenzen [4]	EtOH	249	33000	ok. 270
1,2,3-Trójfenylobenzen [4]	EtOH	239	33600	brak przegięcia

Intensywność pasma absorpcji jest dla 1,2,3-trójfenylobenzenu tego samego rzędu, co dla izomeru 1,2,4-, którego widmo wykazuje ponadto przegięcie w położeniu odpowiadającym pasmu sprzężenia *p*-terfenylu. W widmie izomeru 1,2,3- brak przegięcia występującego w widmie *o*-terfenylu.

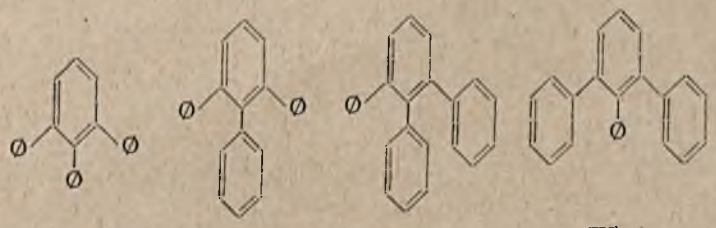
Widma absorpcji w ultrafiolecie wskazują, że ograniczenie sprzężenia między pierścieniami w cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu jest co najmniej takie samo, jak w cząsteczce *o*-terfenylu, a prawdopodobnie jest ono większe ze względu na interferencję steryczną trzech sąsiednich pierścieni fenylowych (brak przegięcia w widmie ok. 250 mμ). Potwierdzają to wyniki pomiarów stałych dysocjacji kwasów 3,4-dwufenylo- i 3,4,5-trójfenylobenzoesowych oraz 3,4-dwufenylo i 3,4,5-trójfenyloanilin, prowadzące do wniosku, że w związkach tych nie ujawnia się wpływ sprzężenia grup fenylowych z centralnym pierścieniem benzenowym, a wpływ podstawników fenylowych ogranicza się do słabego efektu indukcyjnego tych podstawników [6].

Skądinąd orientacja w reakcjach elektrofilowego podstawienia *o*-terfenylu świadczy o decydującym wpływie sprzężenia w tym układzie [7,8].

Niezgodność tych faktów skłoniła nas do sprawdzenia orientacji w cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu i tym samym do skonfrontowania danych fizycznych z reaktywnością cząsteczki. W tym celu posłużyłyśmy się reakcją nitrowania ze względu na większą łatwość zatrzymania reakcji na stadium pochodnych monopodstawionych i tym samym uchwycenia najaktywniejszych miejsc w cząsteczce, niż w przypadku wprowadzania grupy aktywującej układ na dalsze podstawienie.

Układ 1,2,3-trójfenylobenzenu (I) można rozpatrywać jako dwufenylobifenyl (II) oraz jako fenylo- *o*- lub *m*-terfenyl (III lub IV). W związku z tym wydaje się celowy rzut oka na orientację w reakcjach nitrowania układów dwu- i terfenylu. Dwufenyl ulega podstawieniu łatwiej niż benzen i wykazuje jak wiadomo, orientację w pozycje 2 i 4, dzięki sprzężeniu pomiędzy pierścieniami (kąt między płaszczyznami pierścieni w roztworze wynosi 22°). W najnowszych pracach nad nitrowaniem dwufenylu stwierdzono, że reaktywność pozycji *orto* i *para* jest prawie jednakowa [9-11]. Skądinąd wiadomo, że w układzie dwufenylu wpływ elektronowy podstawników w jednym pierścieniu na drugi pierścień jest

niewielki [12], co przypisuje się pewnemu ograniczeniu sprzężenia między pierścieniami.



(I) (II) (III) (IV)

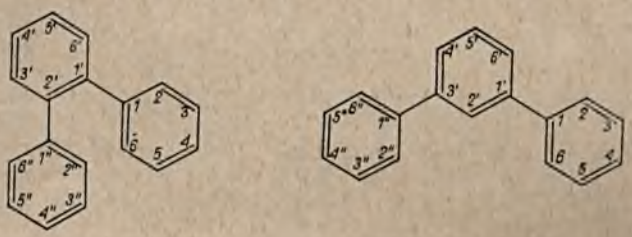
O wiele mniej zbadana jest orientacja w układach *o* i *m*-terfenylu. Z prac Allena i współprac.[7,8] wynika, że nitrowanie *o*-terfenylu przebiega dość opornie i prowadzi głównie do 4-nitro-*o*-terfenylu* (ok. 40%). Obok tego izomeru autorzy wyodrębnili niewielką ilość X-nitro-*o*-terfenylu, który Case[13] zidentyfikował jako 4′-nitro-*o*-terfenyl, oraz dość znaczną ilość (30—40%) mieszaniny nitropochodnych o niezidentyfikowanym składzie. Nie ma więc pewności, czy izomery te są jedynymi produktami nitrowania, ani też nie można sądzić o ich składzie ilościowym.

Nitrowanie *m*-terfenylu, badane przez kilku autorów [8,14,15], prowadzi do podstawienia grupy NO_2 w pierścieniu centralnym w pozycji 4′. Jednak ani wydajność tego związku, ani czystość (przez jego redukcję France[15] otrzymał niekrystalizującą aminę, którą Allen[8] wyodrębnił w stanie krystalicznym, lecz z wydajnością zaledwie 34%) nie daje pewności, że jest ona jedynym produktem nitrowania *m*-terfenylu. W układzie tym sprzężenie pomiędzy pierścieniami nie ma przeszkód większych niż w dwufenylu, można by więc oczekiwać podstawienia także w pozycji 4 w jednym z pierścieni peryferyjnych. Większe uprzywilejowanie pozycji 4′ w pierścieniu centralnym jest zrozumiałe z racji kumulowania się w tej pozycji wpływu aktywującego obu peryferyjnych grup fenylowych.

1,2,3-Trójfenylobenzen otrzymany wg [4] nitrowałyśmy dymiącym HNO_3 (1,505) w kwasie octowym i bezwodniku octowym, starając się dobrać warunki sprzyjające powstawaniu mononitropochodnych. Zestawienie wyników doświadczeń prowadzonych w różnych warunkach podano w tablicy 2.

---

* Numerację w układach *o*- i *m*-terfenylów przyjęto według *Chem. Abs*, **55**, 1785s (1961):



Tablica 2

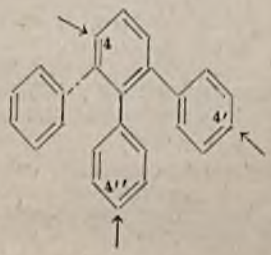
Doświadczenie	I	II	III	IV	V	VI
1,2,3-Trójfenylobenzen (mole)	0,005	0,005	0,005	0,02	0,005	0,005
Rozpuszczalnik	25 ml AcOH	25 ml AcOH	25 ml AcOH	100 ml AcOH	100 ml Ac_2O	100 ml Ac_2O
HNO_3 (1,505) (mole)	0,025	0,05	0,05	0,2	0,05	0,025
Warunki reakcji	55—60°, 4 godz. 75—80°, 2 godz. t. pok., ok. 15 godz.	90—95°, 7 godz.	90—95°, 4 godz. t. pok. ok. 15 godz. 90—95°, 8 godz.	90—95°, 12 godz. t. pok., ok. 15 godz.	20°, 6 godz.	20°, 1 godz.
Skład mieszaniny po reakcji:						
1,2,3-trójfenylobenzen	81,7%	24,8%	11,8%	3,07%	—	7,9%
4''-nitro-1,2,3-trójfenylobenzen		11,38%	10,83%	14,13%	6,54%	11,38%
4'-nitro-1,2,3-trójfenylobenzen	ok. 10%	29,02%	24,5%	26,45%	11,93%	26,18%
4-nitro-1,2,3-trójfenylobenzen		21,04%	19,37%	31,3%	11,93%	25,04%
dwunitropochodne		7,07%	12,62%	19,5%	nie wyodrębniano	27,02%
Skład frakcji mononitropochodnych: (%)						
4''-nitro-		18,52	19,79	19,65	21,51	18,18
4'-nitro-		47,23	44,79	36,82	39,24	41,82
4-nitro-		34,24	35,42	43,53	39,24	40,0
Stosunek izomerów mononitro 4'':4':4		1:2,55:1.85	1:2,26:1,79	1:1,87:2,21	1:1,84:1,84	1:2,3:2,2

Po nitrowaniu otrzymywałyśmy mieszaniny wieloskładnikowe, niemożliwe do rozdzielenia przez krystalizację, które rozdzielałyśmy chromatograficznie na tlenku glinu. We wszystkich prawie doświadczeniach regenerowałyśmy najpierw pewną ilość wyjściowego węglowodoru, następnie wyodrębniałyśmy trzy izomeryczne mononitropochodne o t.t. (1) 142—144°, (2) 173—175°, (3) 144—146° oraz frakcję dwunitrozwiązków, której nie rozdzielałyśmy na poszczególne składniki. Każdy z trzech mononitrozwiązków identyfikowałyśmy na zasadzie t.t. jego mieszaniny z wzorcową nitropochodną 1,2,3-trójfenylobenzenu otrzymaną za pomocą niezależnej syntezy [16] oraz przez porównanie widm UV związków otrzymanych przez nitrowanie i wzorcowych. Związek o t.t. 142—144° był

Widma absorpcji w ultrafiolecie mononitrozwiązków otrzymanych przez nitrowanie 1,2,3-trójfenylobenzenu (w *n*-heptanie): *1* — 4″-nitro, *2* — 4′-nitro, *3* — 4-nitro

identyczny z 4″-nitro-, o t.t. 173—175° z 4′-nitro-, a o t.t. 144—146° z 4-nitro-1,2,3-trójfenylobenzenem. Stosunek ilościowy powstających w reakcji mononitrozwiązków (4″ : 4′ : 4 — patrz tablica 2) nie był ściśle taki sam we wszystkich doświadczeniach i odbiegał nieco od przewidywanego statystycznie (1 : 2 : 2). Prawdopodobnie wiąże się to z dużą łatwością powstawania dwunitropochodnych, w czym poszczególne mononitrozwiązki uczestniczą w różnym stopniu.

Wyniki te wskazują na orientację *para* we wszystkich pierścieniach cząsteczki 1,2,3-trójfenylobenzenu w reakcji podstawienia elektrofilowego.



Brak podstawienia w pozycjach *orto* pierścieni peryferyjnych jest uzasadniony względami sterycznymi, komentarza wymaga jednak fakt podstawienia w pozycjach *para* tych pierścieni. Niewątpliwie są to pozycje najswobodniejsze przestrzennie, a więc najdostępniejsze na atak odczynnika, ale zestawienie z faktem, że podstawienie następuje także w pozycji 4 pierścienia centralnego, a nie w swobodniejszej przestrzennie pozycji 5, dowodzi aktywującego wpływu sprzężenia między pierścieniami. Gdyby w cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu sprzężenie było zupełnie zahamowane i za podstawienie odpowiedzialny był efekt indukcyjny grup fenylowych, to podstawienie w pierścieniu centralnym musiałoby zachodzić trudniej niż w peryferyjnych i raczej w pozycji 5 niż w pozycji 4. Natomiast jeśli przyjąć, że podstawieniem kieruje efekt sprzężenia, to podstawienie w pozycji 4 uzasadnia aktywujący wpływ dwóch pierścieni peryferyjnych, podczas gdy pozycja 5 jest zaktywowana wpływem jednego tylko pierścienia.

A zatem w cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu, podobnie jak w cząsteczce o-terfenylu, efekt sprzężenia decyduje o orientacji.

W związku z tym warto przypomnieć nieudane próby Sadlera i Powella[17] oraz Huanga[18] rozdzielenia na odmiany enancjomorficzne lub geometryczne odpowiednio podstawionych pochodnych o-terfenylu. Podobne usiłowania Böhma[19] dotyczące odpowiednich pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu również nie doprowadziły do wyodrębnienia stereoizomerów. Wymienieni autorzy tłumaczą swoje niepowodzenia zsynchronizowaną rotacją grup fenylowych w badanych układach, powodującą wzajemną przemianę stereoizomerów.

Wyniki niniejszej pracy potwierdzają ten pogląd. Zakłócenie rotacji wewnętrznej na skutek interferencji sterycznej trzech grup fenylowych w cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu jest niewątpliwie duże, ale nie jest ona zahamowana i poszczególne pierścienie peryferyjne mogą przybierać położenia koplanarne lub prawie koplanarne z pierścieniem centralnym (oczywiście nie wszystkie jednocześnie), dzięki czemu chwilowe sprzężenie między nimi jest możliwe. Wpływ sprzężenia nie ujawniający się w stałych dysocjacji podstawionych fenylami kwasów lub amin ujawnia się jednak w warunkach sprzyjających sprzężeniu, tj. w obecności czynnika elektrofilowego. Nieoczekiwany fakt orientacji *para* w tak bardzo nieswobodnym przestrzennie układzie jak 1,2,3-trójfenylobenzen można więc przypisać potężnemu zapotrzebowaniu elektronów w elektrofilowym podstawieniu aromatycznym wymagającym w stanie przejściowym dużego stopnia sprzężenia pomiędzy podstawnikiem a centrum reakcji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1,2,3-Trójfenylobenzen

Do zawiesiny 32,4 g (0,1 mola) drobno sproszkowanego 3,4,5-trójfenylocyklohekseno-2-onu-1[20]* w 1,6 l glikolu dwuetylenowego dodano 20 ml 80%-owego hydratu hydrazyny (0,3 mola) i po dokładnym wymieszaniu ogrzano zawartość kolby do temp. 120—130° aż do rozpuszczenia się osadu (ok. 2 godz.). Następnie ochłodzono jasnożółty roztwór (40—50°), dodano 0,2 mola metanolanu sodu w 60 ml gli-

* Jeżeli keton był krystalizowany z kwasu octowego, należy bardzo starannie usunąć ślady rozpuszczalnika; w przeciwnym razie w reakcji może powstać pochodna azyny. Do reakcji można użyć produktu surowego, starannie przemytego alkoholem i wysuszonego.

kolu dwuetylenowego, wymieszano i ponownie ogrzano do temp. 200—220° (łaźnia metalowa); utrzymywano w tej temp. do ustania wydzielania się azotu* (ok. 5 godz.). Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmn. ciśn., pozostałość wylano do wody, zobojętniono, ekstrahowano benzenem i otrzymano (po odpędzeniu benzenu) 30 g gęstego oleju, który bez oczyszczania poddano aromatyzacji.

Otrzymany olej ogrzewano ok. 30 min. z drobno sproszkowaną siarką (9,5 g, 0,3 mola) w temp. 250—280°. Po ustaniu wydzielania się siarkowodoru uzyskaną ciemną żywicę poddano destylacji z przegrzaną parą wodną (200°) i uzyskano 15,5 g (50%) produktu o t.t. 154—157°. Po krystalizacji z benzyny (t.wrz. 80—90°) lub oczyszczeniu na tlenku glinu produkt (14 g, 45%) ma t.t. 159—161°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{18}$ — Obliczono: 94,08% C, 5,92% H;
otrzymano: 94,11% C, 5,82% H.

Nitrowanie 1,2,3-trójfenylobenzenu

Do roztworu (lub zawiesiny) węglowodoru w kwasie octowym lub bezwodniku octowym wkraplano w odpowiedniej temp. kwas azotowy (1,505) mieszając mechanicznie, mieszaninę reagującą utrzymywano w odpowiedniej temperaturze przez kilka do kilkunastu godzin, po czym pozostawiano (lub nie) do następnego dnia w temp. pokojowej. Po wylaniu do nadmiaru wody wytrącony osad sączono, przemywano roztworem $NaHCO_3$ i wodą, suszono i rozdzielano chromatograficznie na tlenku glinu (patrz tablica 3).

W wyniku próby I nitrowania zregenerowano ok. 80% substratu (1,25 g, t.t. 159—161°), dlatego też w następnych próbach (II—IV) zastosowano energiczniejsze warunki reakcji. Nitrowanie w bezwodniku octowym wymaga znacznie łagodniejszych warunków niż w kwasie octowym. Produktu otrzymanego z próby I nie rozdzielano chromatograficznie ze względu na niewielką jego ilość (0,17 g), natomiast produkty z pozostałych prób nitrowania chromatografowano na tlenku glinu (patrz tablica 4).

Chromatografia produktów nitrowania

Adsorbent: Al_2O_3 do chromatografii, obojętny, I stopień aktywności; aktywność Al_2O_3 sprawdzano metodą Brockmanna[21].

Benzynę oczyszczano przez kilkakrotne wstrząsanie ze stęż. H_2SO_4, przemycie wodą, suszenie i destylację z użyciem kolumny Widmera. Pozostałe rozpuszczalniki oczyszczono ogólnie przyjętymi metodami.

Roztwór mieszaniny surowych produktów nitrowania w benzynie (ewentualnie z niewielkim dodatkiem benzenu — patrz tablica 4) nanoszono na kolumnę z Al_2O_3. Obserwowano barwę kolumny w świetle UV; wyjściowy węglowodór nie był widoczny, natomiast frakcja mononitrozwiązków była widoczna jako szerokie, jasnożółte pasmo, zaś frakcja dwunitrozwiązków jako pasmo pomarańczowożółte. Na szczycie kolumny widoczne było również niewielkie, ciemno zabarwione pasmo produktów zesmolenia. Frakcja mononitrozwiązków stanowiła mieszaninę izomerów i ustalenie granicy pomiędzy nimi było możliwe jedynie przez zbieranie niewielkich frakcji i badanie t.t. kryształów pozostałych po usunięciu rozpuszczalnika.

Wyjściowy węglowodór, który nie uległ nitrowaniu, wymywano z kolumny rozpuszczalnikiem początkowym, mononitropochodne wymywano mieszaniną benzyny i benzenu, zwiększając stopniowo i bardzo powoli zawartość benzenu, zaś dwunitropochodne wymywano benzenem. Pozostałe na kolumnie produkty smoliste wymywano kolejno rozpuszczalnikami coraz bardziej polarnymi. Zestawienie wyników rozdzielania mieszanin poreakcyjnych podano w tablicy 4.

Identyfikacja produktów nitrowania

Frakcja I: otrzymaną substancję zidentyfikowano na zasadzie braku depresji t.t. w mieszaninie z 1,2,3-trójfenylobenzenem (t.t. miesz. 159—161°).

Frakcja II: poszczególne izomery mononitropochodnych zidentyfikowano na podstawie braku depresji t.t. ich mieszanin z odpowiednim wzorcem[16] oraz przez porównanie ich widm UV z widmami tychże wzorcowych nitrozwiązków (patrz tablica 5).

---

* Wydzielający się azot można zbierać w cylindrze nad wodą, co w przybliżeniu pozwala wnioskować o stopniu zaawansowania reakcji.

Tablica 3

Warunki nitrowania 1,2,3-trójfenylobenzenu

	1,2,3-Trójfenylobenzen (g i mole)	Rozpuszczalnik	HNO_3(1,505) (ml mole)	Warunki wkraplania HNO_3 (temperatura i czas)	Temperatura i czas reakcji	Surowy produkt (po wytrąceniu wodą)
I	1,53 (0,005)	25 ml AcOH zawiesina, 60°	1,05 (0,025)	55—60°, 15 min.	4 godz., 55—60° 2 godz., 75—80° ok. 15 godz. t. pok.	1,25 g t.t. 159—161° (po ochłodzeniu) i 0,17 g t.t. 132—148
II	1,53 (0,005)	25 ml AcOH roztwór, 95°	2,1 (0,05)	92—95° 15 min.	7 godz., 90—95°	1,69 g t.t. 48—75°
III	1,53 (0,005)	25 ml AcOH roztwór, 95°	2,1 (0,05)	93—95° 15 min.	4 godz. 9—95° ok. 15 godz. t. pok. 8 godz., 90—95°	1,72 g t.t. 48—90°
IV	6,12 (0,02)	100 ml AcOH roztwór, 95°	8,4 (0,2)	93—95°, 1 godz.	12 godz. 90—95° ok. 15 godz. t. pok.	7,03 g t.t. 55—90°
V	1,53 (0,005)	100 ml Ac_2O roztwór, 20°	2,1 (0,05)	20°, 45 min.	6 godz., 20°	2,02 g t.t. 70—100°
VI	1,53 (0,005)	100 ml Ac_2O roztwór, 20°	1,05 (0,025)	20°, 15 min.	1 godz., 20°	1,93 g t.t. 50—95°

Tablica 4

Wyniki rozdzielania produktów nitrowania na Al_2O_3

Kolejne próby nitrowania (patrz tablica 3)	II	III	IV	V	VI
Ilość Al_2O_3	60 g	90 g	180 g	80 g	80 g
Roztwór wprowadzany na kolumnę:					
produkt surowy	1,69 g t.t. 48—75°	1,72 g t.t. 78—90°	5,61 g t.t. 55—90°	2,02 g t.t. 70—100°	1,93 g t.t. 50—95°
benzyna BN (ml)	165 (t.wrz. 70—80°)	170 (t.wrz. 70—80°)	100 (t.wrz. 70—80°)	100 (t.wrz. 80—100°)	150 (t.wrz. 80—100°)
benzen B (ml)	5	—	25	40	25
BN : B	33 : 1	—	14 : 1	5 : 2	6 : 1
Frakcja I (t.t. 159—160°) 1,2,3-trójfenylobenzen	0,38 g 24,8%	0,18 g 11,8%	0,15 g 3,07%	—	0,12 g 7,9%
Frakcja II					
A. mononitropochodna t.t. 142—144°	0,20 g 11,38%	0,19 g 10,83%	0,79 g 14,13%	0,115 g 6,54%	0,20% 11,38%
B. mononitropochodna t.t. 173—175°	0,51 g 29,02%	0,43 g 24,5%	1,48 g 26,45%	0,21 g 11,93%	0,46 g 26,18%
C. mononitropochodna t.t. 144—146°	0,37 g 21,02%	0,34 g 19,37%	1,75 g 31,30%	0,21 g 11,93%	0,44 g 25,04%
Razem	1,08 g 61,44%	0,96 g 54,70%	4,02 g 71,88%	0,535 g 30,40%	1,10 g 62,60%
Frakcja III dwunitropochodne	0,14 g 7,07%	0,25 g 12,62%	1,23 g 19,50%	nie wyodrębniano	0,535 g 27,02%
Frakcja IV produkty smoliste	nie wyodrębniano	nie wyodrębniano	0,2 g	nie wyodrębniano	nie wyodrębniano
Bilans kolumny	1,6 g 93,31%	1,39 g 79,12%	5,4 g 94,45%	—	1,755 g 97,52%

Tablica 5

Porównanie t. t. i widm UV mononitropochodnych 1, 2, 3-trójfenylobenzenu otrzymanych przez nitrowanie i wzorcowych

Wzorcowe nitropochodne 1,3,3-trójfenylobenzenu				Mononitrozwiązki otrzymane przez nitrowanie						
Pozycja grupy NO_2	T. t.	λ_{max} mμ	ε	Związek	T. t.	λ_{max} mμ	ε	Obliczona dla $C_{24}H_{17}O_3N$		
								82,03	4,88	3,99
								%C	%H	%N
								Otrzymano		
4''—	142—144°	300	9900	A	142—144°	300	10 000	82,21	5,01	4,17
2''—	167—169°	300 (przeg.)	2000	—						
4'—	174—175°	294	13100	B	173—175°	293	13 200	82,18	4,94	4,17
4—	145—147°	brak		C	144—146°	brak		82,32	4,91	4,07
5—	130—132°	307	8100	—						

Frakcja III: Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{16}O_4N_2$ — Obliczono: 7,07% N;
otrzymano: 7,02% N.

Prof. drowi T. Urbańskiemu serdecznie dziękujemy za udostępnienie aparatury pomiarowej, a mgr S. Kwiatkowskiej — za wykonanie pomiarów widm UV.

Otrzymano 8.IV.1964.

LITERATURA CYTOWANA

1. Suzuki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1340 (1959).
2. Suzuki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 109 (1960).
3. Dale J., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 650 (1957).
4. Buza D., Polaczkowa W., *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. sci. chim.*, **8**, 531 (1960).
5. Braude E. A., Forbes W. F., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3776.
6. Polaczkowa W., Porowska N., Dybowska B., *Roczniki Chem.*, **35**, 1263 (1961); Polaczkowa W., Porowska N., Dybowska B., *Roczniki Chem.*, **36**, 41 (1962).
7. Allen C. F. H., Pingert F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2639 (1942).
8. Allen C. F. H., Burness D. M., *J. Org. Chem.*, **14**, 175 (1949).
9. Dewar M. J. S., Mole T., Urch D. S., Warford E. W. T., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3572.
10. Simamura O., Mizuno Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 196 (1957).
11. Billing C. J., Norman R. O. C., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3885.
12. De la Mare P. B. D., Ridd J. H., Aromatic Substitution, London 1959, str. 160
13. Case F. M., *J. Org. Chem.*, **21**, 477 (1956).
14. Wardner C. A., Lowy A., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2510 (1932).
15. France H., Heilbron I. M., Hey D. H., *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1364; *ibid.*, **1939**, 1288.
16. Buza D., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **39**, 545 (1965).
17. Sadler A. M., Powell G., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2650 (1934).
18. Huang R. L., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3655.
19. Böhm J., *Roczniki Chem.*, **35**, 821 (1961).
20. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., Sokołowska A., *Roczniki Chem.*, **32**, 265 (1958).
21. Brockmann H., Schodder H., *Ber.*, **74B**, 73 (1941).

ORIENTATION IN THE 1,2,3-TRIPHENYLBENZENE SYSTEM

by D. BUZA and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa

The orientation in electrophilic substitution of the 1,2,3-triphenylbenzene system was investigated to acquire further information about the mutual conjugation of the phenyl rings in this system.

Nitration with fuming HNO_3 (1,505) in acetic acid or acetic anhydride gave a mixture of products, which were separated chromatographically on alumina into the following fractions: unchanged hydrocarbon (m.p. 159—160°C), three isomeric mononitro compounds (A — m.p. 142—144°C, B — m.p. 173—175°C, C — m.p. 144—146°C) and a mixture of dinitro compounds, which was not further investigated.

The identity of the melting points and of the UV spectra of the above mentioned nitro compounds with those obtained in unequivocal syntheses proved, that the substitution of 1,2,3-triphenylbenzene occurred in positions 4, 4′ and 4″ (see Polish text, p. 561).

These results suggest, that resonance is the determining factor in electrophilic substitution of the investigated system, lack of *ortho* substitution being due to steric hindrance. The 4″, 4′ and 5-positions are equally sterically accessible, the 4-position being more difficult to attain. In spite of this, the substitution occurs not in the position 5, but in the 4-position of the central ring, what proves that the substitution was directed by resonance, as the 4-position is activated by conjugation with two peripheral rings and the 5-position with one only.

Our results are consistent with Böhm's conclusion, who on account of unsuccessful attempts to isolate stereomers of the suitably substituted derivatives of 1,2,3-triphenylbenzene assumed synchronized rotation of the phenyl rings. Our results confirm this assumption, the internal rotation in the 1,2,3-triphenylbenzene system although limited is not hindered, each of the peripheral phenyl rings may be temporarily coplanar or nearly coplanar with the central one, what makes possible their conjugation.

This unexpected orientation in such a restricted system as 1,2,3-triphenylbenzene is due to the powerful electron demand in electrophilic aromatic substitution involving in the transition state a high degree of conjugation between the substituent and the reaction centre.