

**REAKCJE DIENOWE TETRAFENYLOCYKLOPENTADIENONU  
Z NITRYLAMI. II. REAKCJE  $\alpha$ -KETONITRYLI AROMATYCZNYCH**

Wanda POLACZKOWA, Tadeusz JAWORSKI i Jerzy WOLIŃSKI

Badano reakcje dienowe tetrafenylocyklopentadienu z cyjankami benzoilu i *p*-metoksybenzoilu. Stwierdzono, że otrzymane ketony, tj. 2-benzoilo- i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylpirydyna w obecności potasu lub sodu w odpowiednich warunkach tworzą wolne rodniki i ulegają łatwo redukcji na odpowiednie karbinole.

Исследовано диеновые реакции тетрафенилциклопентадиена с цианистым бензоилом и цианистым *p*-метоксибензоилом. Установлено, что полученные кетоны 2-бензоил- и 2-(*p*-метоксибензоил)-тетрафенилпиридин дают, в присутствии калия или натрия в соответствующих условиях, свободные радикалы и легко восстанавливаются в карбинолы.

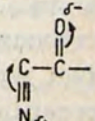
Dienic reactions of tetraphenylcyclopentadienone with benzoyle cyanide and *p*-methoxybenzoyle cyanide were examined. It was established, that the obtained ketons, i.e. 2-benzoilo- and 2-(*p*-methoxybenzoilo)-tetraphenylpyridine in presence of potassium or sodium under favourable conditions form free radicals and are easily reduced to corresponding carbinols.

W pracy poprzedniej<sup>1)</sup> opisaliśmy reakcję dienową cyjanku benzoilu z tetrafenylocyklopentadienem (tetracyklonem) prowadzącą do tetrafenyl-2-benzoilopirydyny. Synteza ta przebiegała o wiele szybciej od analogicznych reakcji z nityrlami aromatycznymi. Chcąc zbadać bliżej jej przebieg powtórzyliśmy ją parokrotnie ogrzewając cyjanek benzoilu z tetracyklonem aż do zmiany barwy mieszaniny, co jest wskaźnikiem zanikania tetracyklonu w mieszaninie reagującej. Stwierdziliśmy przy tym, że reakcja przebiega w czasie o wiele krótszym od podanego poprzednio, gdyż odbarwienie następuje w temp.  $\approx 235^{\circ}$  już w ciągu około jednej godziny. Ścisłe określenie czasu reakcji na podstawie zmiany barwy, która z ciemnoczerwonej przechodzi w ciemnobrunatną, jest oczywiście niemożliwe. Jeżeli porównać jednak czas potrzebny do uzyskania takiego samego efektu z nityrlami aromatycznymi, który wahał się w granicach od 30 do 60 godzin, to różnica ta jest uderzająca. Na szybkość reakcji ma tu niewątpliwie wpływ silna aktywacja potrójnego wiązania grupy CN wywołana przez sąsiedztwo grupy karbonylowej.

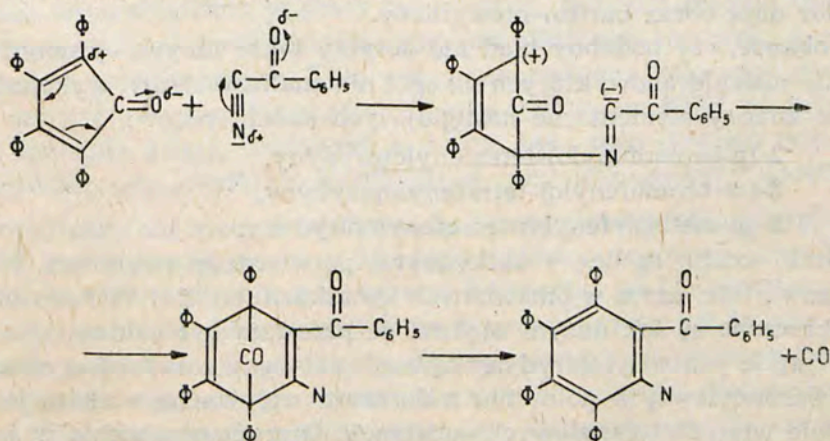


Interpretacja wyników pracy poprzedniej nasuwała przypuszczenie, że w pierwszym stadium reakcji tetracyklonu z nityrami aromatycznymi tworzy się wiązanie pomiędzy jednym z atomów C tetracyklonu a azotem grupy nitrylowej kosztem elektronów zgrupowanych na azocie, który na skutek sprzężenia z  $\pi$ -parami elektronów pierścienia benzenowego uzyskuje częściowy nabój ujemny. Wniosek ten wynikał z obserwacji wpływu podstawników w pierścieniu benzenowym na szybkość reakcji. Im bardziej charakter podstawników sprzyjał nagromadzeniu ładunku ujemnego na azocie grupy nitrylowej, tym szybciej przebiegała reakcja.

Reakcja z cyjankiem benzoilu wyłamuje się z tego schematu, gdyż

w cząsteczce znajduje się sprzężony układ wiązań wielokrotnych: 

w którym o kierunku polaryzacji powinien rozstrzygać tlen, jako atom o większym powinowactwie do elektronów niż azot. W związku z tym można przypuszczać, że w cyjanku benzoilu na atomie azotu wytwarza się częściowy nabój dodatni. Jeżeli założymy, podobnie jak w pracy poprzedniej, opierając się na sugestiach Grummita i Beckera<sup>2)</sup>, że w pierwszym stadium reakcji tetracyklonu z filodienem wytwarza się kompleks jonowy, to w tym przypadku wiązanie powstawałoby kosztem elektronów pochodzących od dienu, co pokrywałoby się z ogólnie przyjętym mechanizmem reakcji dienowych.



W rozważaniach tych nie można również pominąć zwykłego wpływu pierścienia benzenowego na polaryzację grupy karbonylowej. Jeżeli w pierścieniu tym znajdują się podstawniki silnie oddziaływające na sprzężony układ wiązań w całej cząsteczce, to obecność ich powinna mieć wpływ na szybkość reakcji. Wpływu tego nie stwierdziliśmy w sposób wyraźny, gdy do reakcji z tetracyklonem użyliśmy cyjanku p-metoksybenzoilu.



Zaobserwowaliśmy wprawdzie pewną różnicę w czasie potrzebnym do odbarwienia mieszaniny reagującej (50 minut zamiast 1 godziny), lecz różnica ta jest zbyt mała, by mogła uprawnić do wniosków na temat wpływu grupy  $\text{OCH}_3$  w pozycji *para* na szybkość reakcji.

Pentaarylowe pochodne pirydyny będące produktami reakcji tetra-cyklonu z nityrami aromatycznymi wyodrębnialiśmy zazwyczaj jako nadchlorany, które pod wpływem 2% wodno-alkoholowego roztworu NaOH odtwarzały wolne zasady. Ten sam sposób zastosowaliśmy do wyodrębnienia 2-benzoiłotetrafenylopirydyny i w pracy poprzedniej opisaliśmy jej nadchloran jako substancję o t.t. 241—242°. Obecnie powtarzając parokrotnie tę samą syntezę, jak również przeprowadzając syntezę 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylopirydyny przekonaliśmy się, że nadchlorany obydwu wymienionych zasad są tak nietrwałe, że już przemycie wodą regeneruje z nich wolne zasady. Wyodrębnienie nadchloranów wymaga bezwodnego środowiska reakcji. „Nadchloran“ 2-benzoiłotetrafenylopirydyny o t.t. 241—242° opisany poprzednio jest w rzeczywistości wolną zasadą, co stwierdziliśmy na podstawie wyników pełnej analizy elementarnej. Poprzednio poprzestaliśmy na oznaczeniu azotu, którego zawartość dla nadchloranu (2,38% N) mało odbiega od zawartości dla wolnej zasady (2,87% N) i to spowodowało błędne zakwalifikowanie wolnej zasady jako nadchloranu.

Należy dodać, że wskutek małej zawartości chloru w nadchloranach tego typu i jednoczesnej obecności azotu w cząsteczce, jakościowe próby na chlor dają obraz bardzo niewyraźny.

W obawie, czy podobny błąd nie dotyczy także innych opisanych poprzednio nadchloranów, których na ogół nie analizowaliśmy, wykonaliśmy obecnie analizy elementarne następujących nadchloranów:

- 2-(*p*-bromofenylo)-tetrafenylopirydyny,
- 2-(*m*-bromofenylo)-tetrafenylopirydyny,
- i 2-(*p*-metoksyfenylo)-tetrafenylopirydyny.

Wyniki analiz zgodne z obliczonymi potwierdziły ich skład. Wobec małej zawartości azotu w omawianych związkach (poniżej 3%) oznaczenia jego obarczone są tak dużym błędem, że przestają być celowe.

Wszystkie pentaarylopirydyny są bardzo słabymi zasadami, a obecność grupy karbonylowej w położeniu  $\alpha$  do azotu wpływa na większe jeszcze osłabienie własności zasadowych substancji. Otrzymane obecnie w środowisku bezwodnym i zanalizowane nadchlorany 2-benzoilo i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylopirydyny rozkładają się już w temp. około 150°, co nie pozwala nawet na oznaczenie ich temperatur topnienia.

Specyficzną cechą nadchloranów pentafenylopirydyny i jej pochodnych jest ich rozpuszczalność na gorąco w rozpuszczalnikach takich, jak benzen i toluen, z których można je przekrystalizować. Widocznie w sta-



nie krystalicznym nie mają one budowy jonowej. Być może nawet, że połączenie kwasu nadchlorowego z tego rodzaju pochodną pirydyny polega tylko na wytworzeniu wiązania wodorowego.

W toku doświadczeń nad wyodrębnianiem 2-benzoilo i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylopirydyny stwierdziliśmy, że obydwie te substancje ogrzewane przez kilka godzin z 35% alkoholowym roztworem KOH przekształcają się w związki o znacznie niższej ( $\approx 50^\circ$ ) temperaturze topnienia. Warunki reakcji nasuwały przypuszczenie, że nastąpiła redukcja grupy karbonylowej na alkohol drugorzędowy lub redukcja pierścienia pirydynowego na piperidynowy, albo jedno i drugie. Różnice w składzie tego rodzaju związków wobec dużego ciężaru cząsteczkowego substancji są jednak tak niewielkie, że nie można ich uchwycić analitycznie.

Produkty reakcji z alkoholowym roztworem KOH wykazywały w stanie stałym w świetle lampy kwarcowej silną niebieską fluorescencję, której nie dawały pochodne karbonylowe.

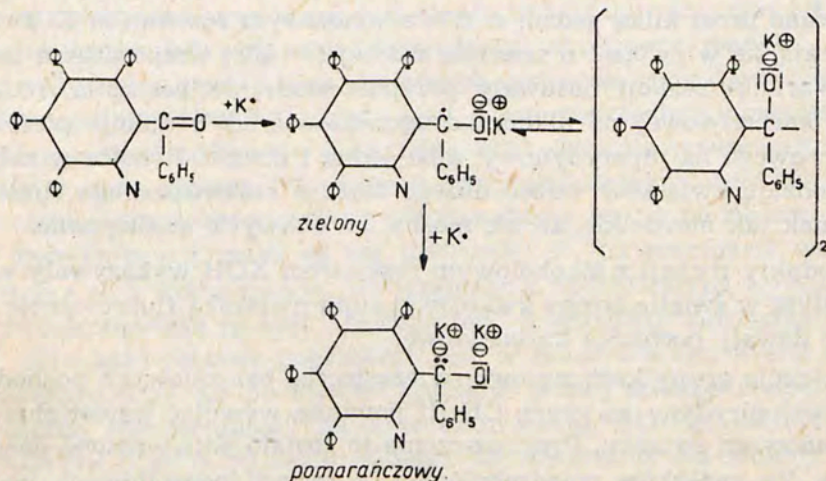
Redukcja grupy karbonylowej w cząsteczce benzoilowych pochodnych tetrafenylopirydyny na grupę CHOH powinna wywołać wzrost charakteru zasadowego związku. Przypuszczenie to zostało potwierdzone doświadczalnie. Ze związków wyodrębnionych z reakcji benzoilowych pochodnych pirydyny z alkoholowym roztworem KOH przyrządziliśmy trwałe nadchlorany, których wyodrębnienie i oczyszczenie nie wymagało środowiska bezwodnego.

Jak wspominaliśmy w pracy poprzedniej, wszelkie reakcje chemiczne poliarylowych pochodnych pirydyny natrafiają na trudności z powodu przeszkód przestrzennych. Tym więcej interesujące było więc stwierdzenie, czy przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem KOH istotnie nastąpiła redukcja grupy ketonowej, a można było tego dowiedzieć tylko przez otrzymanie odpowiedniego karbinolu w inny jednoznaczny sposób.

Oparliśmy się więc na założeniu, że 2-benzoilotetrafenylopirydyna jako keton aromatyczny powinna w odpowiednich warunkach dawać wolny rodnik (metaloketyl). Istotnie zarówno 2-benzoilo, jak i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylopirydyna w roztworze benzenu i eteru lub toluenu i eteru (w samym eterze związki te są nierozpuszczalne) z potasem lub z 2% amalgamatem potasowym w atmosferze beztlenowej i pozbawionej CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) dają intensywnie zielone roztwory, odbarwiające się natychmiast pod działaniem powietrza, wody lub alkoholu, co jest typowym zachowaniem się wolnych rodników. Z sodem lub amalgamatem sodowym reakcja zachodzi znacznie wolniej. Użycie metalu w nadmiarze powoduje pojawianie się tej samej intensywnej zielonej barwy, przechodzącej po kilku lub kilkunastu godzinach w pomarańczową, a w drugim przypadku w czerwoną.



Zjawiska te wyjaśniał Bachman w roku 1933<sup>3)</sup>. Pod działaniem sodu lub potasu na roztwór ketonu aromatycznego w rozpuszczalniku obojętnym powstaje barwny metaloketyl będący w równowadze z odpowiednim pinakonianem, nadmiar metalu powoduje wytworzenie się również barwnej pochodnej dwusodowej:



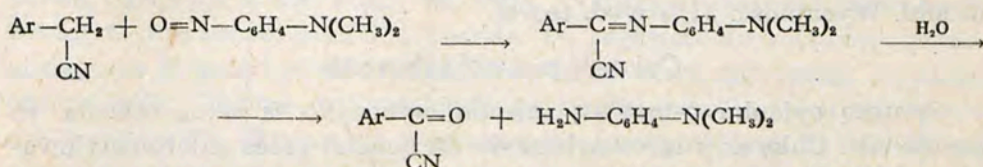
Rozkład alkoholem zielonego roztworu metaloketylu dał normalne w tych przypadkach produkty reakcji, tj. mieszaninę ketonu i karbinolu, co potwierdza pośredni udział w reakcji wolnych rodników. O stopniu dysocjacji pinakonianu na wolne rodniki nie możemy nic powiedzieć, gdyż dane te można uzyskać tylko z pomiarów podatności magnetycznej, czego w naszym Zakładzie nie mogliśmy wykonać. Obserwacje jakościowe wskazują na dużą nietrwałość powstających wolnych rodników w porównaniu z wolnym rodnikiem otrzymanym z benzofenonu, co wskazywałoby na mniejszą możliwość ich stabilizacji wywołaną, być może, przeszkodami przestrzennymi ze strony całkowicie podstawionego pierścienia pirydynowego.

Stwierdziwszy możliwość reagowania badanych ketonów jako metaloketyli zastosowaliśmy do redukcji 2-benzoilo- i 2-(p-metoksybenzoilo)-tetrafenylopyridyny metodę Bachmana<sup>4)</sup>, polegającą na działaniu na roztwór ketonu w rozpuszczalniku obojętnym amalgamatem sodu lub potasu i bezwodnego alkoholu. Stwierdziliśmy, że omawiane ketony reagują w tych warunkach momentalnie dając z ilościową wydajnością odpowiednie karbinole. Karbinole te okazały się identyczne ze związkami otrzymanymi przez ogrzewanie ketonów z alkoholowym roztworem KOH.

Na omówienie zasługuje wreszcie sposób otrzymywania  $\alpha$ -ketonitryli aromatycznych, będących substratami wykonywanych przez nas reakcji



dienowych. Otrzymywaliśmy je przez kondensację odpowiednio podstawionych pochodnych cyjanku benzylu z *p*-nitrozodwumetyloaniliną i hydrolizę powstającego anilu:



Otrzymywanie 4'-dwumetyloaminoanilu z cyjanku benzylu i *p*-nitrozodwumetyloaniliny opisali Ehrlich i Sachs<sup>5)</sup>. Jako dowód budowy wspomnianego anilu podają oni hydrolizę tego związku na cyjanek benzoilu i N,N-dwumetyloamino-*p*-fenylenodwuaminy, nie podają jednak dokładnie warunków hydrolizy. Zrozumiałe jest, że warunki muszą być tak dobrane, by hydrolizie uległo wiązanie anilowe bez naruszenia grupy CN. Wykonane przez nas doświadczenia nad hydrolizą anilu\* doprowadziły do uzyskania cyjanku benzoilu z wydajnością 60% (w stosunku do anilu).

Analogicznie otrzymaliśmy zarówno cyjanek *p*-metoksybenzoilu, jak i cyjanek *p*-nitrobenzoilu. Obydwa te cyjanki jak również 4'-dwumetyloaminoanil cyjanku *p*-nitrobenzoilu opisane są w literaturze, lecz były otrzymane innymi sposobami<sup>6)</sup>, na ogół dość kłopotliwymi. 4'-Dwumetyloaminoanil cyjanku *p*-metoksybenzoilu nie był dotąd w literaturze opisany.

Opracowane przez nas syntezy pochodnych cyjanku benzoilu są bardzo proste w wykonaniu i prowadzą do tak czystych związków, że w stanie surowym można ich używać do reakcji. Ponadto doświadczenia nasze uprawniają do przypuszczenia, że ten sposób będzie można zastosować jako ogólną metodę otrzymywania  $\alpha$ -ketonitryli aromatycznych.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

*Cyjanek benzoilu* otrzymano w sposób opisany przez Ehrlicha i Sachsa<sup>5)</sup> przez kondensację cyjanku benzylu z *p*-nitrozodwumetyloaniliną i hydrolizę wytworzonego anilu.

#### *Hydroliza 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku benzoilu*

125 g (0,5 mola) anilu i 150 g stężonego kwasu siarkowego rozcieńczono 555 ml wody ogrzewano na łaźni wodnej do temp.  $\approx 50^\circ$ . Mieszaninę wstrząsano energicznie aż do rozpuszczenia się anilu i pojawienia się brunatnego oleju, który po ochłodzeniu wyekstrahowano benzenem. Wyciąg benzenowy przemyto rozcieńczonym roztworem  $\text{NaHCO}_3$  i wodą.

\* Warunki hydrolizy 4'-dwumetyloaminoanilu na cyjanek benzoilu opracowała H. Piotrowska.



Po osuszeniu roztworu i usunięciu rozpuszczalnika surowy cyjanek benzoilu oczyszczono przez destylację zbierając frakcję wrzącą w temp. 208—210°. Otrzymano 40 g jasnożółtego oleju, krzepnącego po ochłodzeniu. Wydajność: 61% wyd. teoret.

#### *Cyjanek p-metoksybenzoilu*

Syntezę cyjanku p-metoksybenzoilu wykonano tą samą metodą, co poprzednio. Chlorek p-metoksybenzylu otrzymano przez chlorometylowanie anizolu <sup>7)</sup>. Cyjanek p-metoksybenzylu otrzymano z chlorku p-metoksybenzylu <sup>8)</sup>. Zebrano frakcję wrzącą w temp. 164—169°/28 mm.

#### *Otrzymywanie 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku 4-metoksybenzoilu*

29 g (0,2 mola) cyjanku p-metoksybenzylu rozpuszczono w 200 ml alkoholu, dodano 30 g p-nitrozodwumetyloaniliny i roztwór ogrzano do wrzenia. Przez chłodnicę zwrotną wkroplono powoli 2 ml 33% roztworu NaOH. Roztwór zabarwił się na czerwono. Kondensacja zachodziła wolniej niż z chlorkiem benzoilu. Masę reakcyjną ogrzewano  $\approx$  10 minut. Po ochłodzeniu wydzielili się obficie czerwone kryształy, które następnie odsączono. Po kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu wykazywały one t.t. 154,5—155,5°.

Do hydrolizy używano surowego anilu. Wydajność: 23,2 g, tj. 41,8% wyd. teoret.

Analiza:

Dla  $C_{17}H_{17}ON_3$  — Obliczono: 73,09% C, 6,13% H, 15,04% N;  
otrzymano: 73,16% C, 6,20% H, 15,04% N.

Anil rozpuszcza się bardzo dobrze w acetonie, eterze, chloroformie, nieco gorzej w alkoholu. W wodzie jest nierozpuszczalny.

#### *Hydroliza 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku p-metoksybenzoilu*

Hydrolizę przeprowadzono analogicznie do poprzedniej używając do reakcji 56 g (0,2 mola) anilu. Otrzymano 28,8 g (90% wyd. teoret.) cyjanku p-metoksybenzoilu o t.t. 63—64°.

#### *Cyjanek p-nitrobenzoilu*

*Otrzymywanie 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku p-nitrobenzoilu.* Kondensację cyjanku p-nitrobenzylu z p-nitrozodwumetyloaniliną przeprowadzono analogicznie do poprzedniej.

Użyto do reakcji 8,1 g cyjanku p-nitrobenzylu (0,05 mola), 7,5 g (0,05 mola) p-nitrozodwumetyloaniliny, 100 ml alkoholu i 0,5 ml 33% roztworu NaOH. Otrzymano 9,1 g (62% wyd. teoret.) anilu w postaci drobnych fiołkowych kryształów o t. t. 180—181° (ze słabym rozkładem).

Surowy anil może być użyty do dalszej przeróbki. Krystalizuje z benzenu, w alkoholu rozpuszcza się bardzo słabo.



*Hydrolyza 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku p-nitrobenzoilu*

51 g (0,052 mola) anilu rozpuszczono w 500 ml benzenu, dodano 90 g 50% kwasu siarkowego i energicznie mieszano w temp. 60° aż do zmiany barwy roztworu z czerwonej na żółtą. Oddzielony roztwór benzenowy przemyto roztworem NaHCO<sub>3</sub> i wodą. Po zagęszczeniu roztworu benzenowego do objętości ≈ 10 ml dodano ≈ 50 ml eteru naftowego. Wypadły obficie żółte, dobrze wykształcone kryształy cyjanku p-nitrobenzoilu o t. t. 114—116°. Otrzymany w ten sposób surowy cyjanek był dostatecznie czysty do dalszej reakcji.

**Reakcja tetracyklonu z cyjankiem benzoilu****2-Benzoilo-3,4,5,6-tetrafenylopirydyna**

Mieszaninę 13,2 g (0,0343 mola) tetracyklonu i 9 g (0,0686 mola) cyjanku benzoilu ogrzewano na łaźni piaskowej pod chłodnicą powietrzną zabezpieczoną od dostępu wilgoci do temp. 235°; wydzielaly się przy tym pęcherzyki gazu (CO). Po upływie jednej godziny barwa masy reakcyjnej ze szkarłatnoczerwonej przeszła w ciemnobrunatną i wydzielanie się pęcherzyków gazu ustało. Produkt reakcji rozpuszczono w 150 ml benzenu, do roztworu dodano 40 ml 5% roztworu NaOH i wstrząsano mechanicznie przez kilka godzin w celu zhydrolizowania nadmiaru cyjanku benzoilu. Czynność tę powtórzono dwukrotnie. Po oddzieleniu roztworu benzenowego i zagęszczeniu go do objętości ≈ 50 ml dodano 10 ml 70% HClO<sub>4</sub> i wstrząsano przez pół godziny. Po 24 godzinach odsączono wydzielony osad, przemyto go benzenem, następnie wodą. Otrzymano 10,4 g surowej benzoilotetrafenylopirydyny, którą oczyszczono przez wielokrotną krystalizację z kwasu octowego. Substancja po oczyszczeniu była bezbarwna, krystaliczna o t. t. 236—237°.

Analiza:

Dla C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>ON — Obliczono: 88,67% C, 5,17% H, 2,87% N;

otrzymano: 88,81% C, 5,29% H, 3,48% N.

Nadchloran 2-benzoilo-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny otrzymano rozpuszczając surowy produkt reakcji dienowej (z 13,2 g tetracyklonu i 9 g cyjanku benzoilu) w 50 ml kwasu octowego lodowatego i dodając 10 ml 70% HClO<sub>4</sub>. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 minut. Wydzielony po ostygnięciu osad oczyszczono przez kilkakrotną krystalizację z bezwodnego kwasu octowego i bezwodnego etanolu.

Otrzymano 10 g nadchloranu rozkładającego się w temp. ≈ 160°.

Analiza:

Dla C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>NCl — Obliczono: 73,52% C, 4,46% H;

otrzymano: 73,79% C, 4,62% H.

Mieszaninę 1 g nadchloranu, 0,5 g NaOH, 20 ml wody i 2 ml etanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 5 godzin. Wydzielony osad topił się



w temp. 231—237<sup>o</sup>, po krystalizacji z kwasu octowego miał t. t. 236—237<sup>o</sup>, po sublimacji (240—260<sup>o</sup>/8 mm) temperatura topnienia pozostała bez zmiany.

### Reakcja tetracyklonu z cyjankiem *p*-metoksybenzoilu 2-(*p*-metoksybenzoilo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyna

Mieszaninę 13,2 g (0,0343 mola) tetracyklonu i 11,1 g (0,0680 mola) cyjanku *p*-metoksybenzoilu ogrzewano tak samo jak w poprzednim przypadku do temp. 235<sup>o</sup>, w której zaczęły wydzielać się pęcherzyki gazu. Po upływie  $\approx$  50 minut barwa masy reakcyjnej ze szkarłatnoczerwonej przeszła w ciemnobrunatną. Masę tę rozpuszczono w 75 ml benzenu, dodano 15 ml 70% HClO<sub>4</sub> i wstrząsano w ciągu pół godziny. Wytrącony osad odsączono, przemyto benzenem, eterem naftowym, a potem wodą. Następnie osad rozpuszczono w kwasie octowym i wytrącono wodą 10,1 g jasnożółtego bezpostaciowego osadu *p*-metoksybenzoilotetrafenylopirydyny, którą oczyszczono przez wielokrotną krystalizację z etanolu. Czysta substancja jest bezbarwna o t. t. 214—215<sup>o</sup>.

Analiza:

Dla C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N — Obliczono: 85,85% C, 5,26% H, 2,70% N;  
otrzymano: 85,71% C, 5,37% H, 3,17% N.

### Redukcja 2-benzoilo-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny i 2-(*p*-metoksybenzoilo)- -3,4,5,6-tetrafenylopirydyny alkoholowym roztworem KOH Fenylo-2-(3,4,5,6-tetrafenylopirydylo)-karbinol

1 g benzoilotetrafenylopirydyny ogrzewano z 7 ml 35% roztworu KOH (w bezwodnym alkoholu) pod chłodnicą zwrotną, zabezpieczoną przed dostępem wilgoci, aż do rozpuszczenia się osadu. Po rozcieńczeniu roztworu wodą wypadł bezbarwny osad, który wyekstrahowano eterem. Pozostałość po odpędzeniu eteru oczyszczono przez parokrotną krystalizację z etanolu. Temperatura topnienia otrzymanego karbinolu 182—183<sup>o</sup>; wydajność prawie ilościowa. Karbinol w przeciwieństwie do wyjściowego ketonu jest łatwo rozpuszczalny w eterze i łatwiej niż keton rozpuszcza się w metanolu i etanolu, w węglowodorach jest również łatwo rozpuszczalny; w świetle lampy kwarcowej wykazuje silną niebieską fluorescencję.

Analiza:

Dla C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>ON — Obliczono: 88,31% C, 5,56% H, 2,86% N;  
otrzymano: 88,33% C, 5,65% H, 3,47% N.

Nadchloran powyższego związku otrzymano przez rozpuszczenie karbinolu w benzenie i wytrącenie nadmiarem 70% HClO<sub>4</sub>. Osad przemyto



wodą i oczyszczono przez krystalizację z bezwodnego alkoholu. Nadchloran krystalizuje w bezbarwnych kryształach rozkładających się powyżej temp. 150°. W świetle lampy kwarcowej wykazuje również wybitną niebieską fluorescencję.

Analiza:

Dla  $C_{36}H_{28}O_5NCl$  — Obliczono: 73,27% C, 4,78% H, 2,37% N;  
otrzymano: 73,32% C, 4,87% H, 2,90% N.

#### 4-Metoksyfenylo-2-(3,4,5,6-tetrafenylopirydylo)-karbinol

Redukcję przeprowadzono analogicznie do poprzedniej; otrzymując również z wydajnością prawie ilościową karbinol dobrze krystalizujący z metanolu i etanolu o t. t. 176—177°, łatwo rozpuszczalny w eterze.

Analiza:

Dla  $C_{37}H_{29}O_2N$  — Obliczono: 85,52% C, 5,62% H, 2,69% N;  
otrzymano: 85,67% C, 6,06% H, 3,30% N.

Nadchloran powyższego karbinolu otrzymano analogicznie do poprzedniego; topi się on z rozkładem w temp. około 150°.

Analiza:

Dla  $C_{37}H_{30}O_6NCl$  — Obliczono: 71,66% C, 4,91% H, 2,26% N;  
otrzymano: 71,83% C, 5,42% H, 2,91% N.

#### Redukcja 2-benzoilo-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny amalgamatem potasowym na odpowiednie karbinole

W 10 ml kolbce szklanej z doszlifowanym korkiem rozpuszczono 0,1 g ketonu w 3 ml starannie osuszonego toluenu, dodano 2 ml suchego eteru, kroplę bezwodnego etanolu i 1 g 2% amalgamatu potasowego, po czym kolbkę zamknięto korkiem szklanym. Natychmiast po dodaniu amalgamatu roztwór zabarwił się na żółto i w czasie dziesięciominutowego wstrząsania przybrał barwę pomarańczową; po kilku godzinach odbarwił się prawie zupełnie. Rtęć oddzielono w rozdzielaczu, roztwór zakwaszono kwasem solnym, oddzielono warstwę organiczną i oddestylowano rozpuszczalnik. Pozostałość przekrystalizowano z etanolu. Odpowiednie karbinole otrzymano z wydajnością prawie ilościową.

Temperatura topnienia otrzymanego w ten sposób fenylo-2-(3,4,5,6-tetrafenylopirydylo)-karbinolu wynosi 182—183°.

Temperatura topnienia *p*-metoksyfenylo-2-(3,4,5,6-tetrafenylopirydylo)-karbinolu wynosi 176—177°.

Temperatury topnienia mieszanin obydwóch karbinoli ze związkami otrzymanymi przez redukcję ketonów alkoholowym roztworem KOH nie wykazały depresji.



### Metaloketyle z 2-benzoilo-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny

0,1 g benzoilotetrafenylopirydyny rozpuszczono w 12 ml starannie osuszonego toluenu i roztwór rozcieńczono 12 ml dokładnie wysuszonego eteru w specjalnej probówce pojemności około 50 ml z dwiema rurkami — wlotową i wylotową, polecanej przez Schlenka i Thala<sup>9)</sup> do wytwarzania wolnych rodników. Za pomocą strumienia azotu przechodzącego przez płuczkę z 50% roztworem KOH, płuczkę z alkalicznym roztworem pirogalolu, dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym i długą rurkę wypełnioną P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usunięto powietrze z próbki. Następnie dodano 0,015 g potasu i natychmiast w strumieniu azotu zatopiono obydwa wyloty próbki. Po paru minutach potas zabarwił się na zielono, a po kilku chwilach zaczął zabarwiać się roztwór. Po kilkunastominutowym wstrząsaniu roztwór przybrał barwę ciemnozieloną. Po trzech dniach otwarto próbkę w atmosferze azotu i wlało 2 ml alkoholu, przy czym roztwór odbarwił się natychmiast. Po oddestylowaniu rozpuszczalników pozostałość przemyta rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, po wysuszeniu, topiła się w szerokich granicach 172—226°. Osad wytrawiono eterem, do którego przeszedł łatwo rozpuszczalny w eterze karbinol z domieszką ketonu. Osad nierozpuszczalny w eterze przekrystalizowano dwukrotnie z etanolu otrzymując 0,04 g ketonu o t. t. 234—237°. Rozpuszczalny w eterze karbinol oczyszczono przez kilkakrotną krystalizację z metanolu. Otrzymano 0,02 g karbinolu o t. t. 178—180°. Sprawdzono temperatury topnienia zarówno ketonu, jak i karbinolu w mieszaninie z substancjami wzorcowymi i nie stwierdzono depresji temperatury. Sporządzono również mieszaninę biorąc 50% czystego ketonu i 50% czystego karbinolu; mieszanina ta stopiła się w granicach temperatur 174—227°.

Analogicznie wykonano reakcję z 2-(*p*-metoksybenzoilo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyną (0,1 g) używając zamiast potasu odpowiedniej ilości amalgamatu potasu (0,44 g). Tworzący się wolny rodnik zabarwił roztwór również na kolor zielony, lecz z odcieniem trawiastym. Z produktu reakcji wyodrębniono i w tym przypadku mieszaninę ketonu i karbinolu, które po rozdzieleniu w sposób wyżej opisany zidentyfikowano na zasadzie temperatur topnienia i temperatur topnienia odpowiednich mieszanin z substancjami wzorcowymi.

Wykonano również reakcje obydwóch ketonów z sodem. Reakcje przebiegały znacznie wolniej, roztwory obydwóch metaloketyli były również zielone, dopływ powietrza odbarwił je natychmiast. Próbkę wykonaną z nadmiarem sodu lub potasu dawały roztwory również zielone, których barwa po kilku lub po kilkunastu godzinach przechodziła w żółtopomarańczową; po dłuższym staniu z roztworu wytrącał się żółtopoma-



rańczowy osad, a w przypadku *p*-metoksykarbinolu roztwór zabarwił się na czerwono.

### Nadchlorany pochodnych tetrafenylopirydyny

*Nadchloran 2-(p-bromofenylo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny.* 1,5 g (0,003 mola) *p*-bromofenylo-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny rozpuszczono w 30 ml kwasu octowego, dodano 5 ml 70%  $\text{HClO}_4$  i ogrzewano w ciągu 10 minut do wrzenia. Wydzielony osad przekrystalizowano parokrotnie z kwasu octowego otrzymując 1,9 g bezbarwnych kryształów miękających w temp.  $290^\circ$ , o t. t.  $302\text{--}306^\circ$  (rozkł.).

Analiza:

Dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NClBr}$  — Obliczono: 65,78% C, 3,94% H;  
otrzymano: 65,51% C, 4,01% H.

*Nadchloran 2-(m-bromofenylo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny* otrzymano analogicznie do poprzedniego z wydajnością prawie ilościową. Po krystalizacji z kwasu octowego nadchloran ciemnieje w temp.  $305^\circ$ , topi się z rozkładem w temp.  $311\text{--}314^\circ$ .

Analiza:

Dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NClBr}$  — Obliczono: 65,78% C, 3,94% H;  
otrzymano: 66,05% C, 3,80% H.

*Nadchloran 2-(p-metoksyfenylo)-3,4,5,6-tetrafenylopirydyny* otrzymano analogicznie do poprzednich z wydajnością prawie ilościową. Po krystalizacji z kwasu octowego substancja mięknie i ciemnieje w temp.  $183^\circ$ , topi się z rozkładem w temp.  $299\text{--}304^\circ$ .

Analiza:

Dla  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{NCl}$  — Obliczono: 73,27% C, 4,78% H;  
otrzymano: 73,50% C, 4,61% H.

### STRESZCZENIE

Opracowano warunki hydrolizy 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku benzoilu na cyjanek benzoilu. Otrzymano nie opisany w literaturze 4'-dwumetyloaminoanil cyjanku *p*-metoksybenzoilu i zhydrolizowano go na cyjanek *p*-metoksybenzoilu. Otrzymano cyjanek *p*-nitrobenzoilu przez hydrolizę jego 4'-dwumetyloaminoanilu.

Powtórzone reakcję dienową pomiędzy tetrafenylocyklopentadienonem i cyjankiem benzoilu. Wykonano analogiczną reakcję z cyjankiem *p*-metoksybenzoilu. Stwierdzono, że obydwie reakcje z  $\alpha$ -ketonitrylami aromatycznymi przebiegają niewspółmiernie szybciej od reakcji dienowych z nityrami aromatycznymi ( $\approx 50\text{--}60$  minut zamiast  $30\text{--}60$  godzin). Wysłunięto hipotezę, że mechanizm reakcji dienowych  $\alpha$ -ketonitryli aromatycznych różny jest od mechanizmu analogicznych reakcji z nityrami aro-



matycznymi. Przypuszczalnie w pierwszym typie reakcji dien, w drugim filodien jest dawcą elektronów do wytworzenia pierwszego wiązania.

Stwierdzono, że otrzymane produkty reakcji dienowych, tj. 2-benzoilo- i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylopirydyna ulegają redukcji na alkohole drugorzędowe przez ogrzewanie ich z alkoholowym roztworem KOH.

Stwierdzono, że obydwie wymienione ketony wytwarzają z potasem lub sodem w rozpuszczalnikach obojętnych wolne rodniki (metaloketyle) o barwie zielonej. Rozkład alkoholem takich roztworów daje mieszaninę ketonu i odpowiedniego karbinolu. Te same karbinole otrzymano przez redukcję 2-benzoilo- i 2-(*p*-metoksybenzoilo)-tetrafenylopirydyny amalgamatem potasowym i alkoholem. Otrzymane tymi sposobami karbinole są identyczne z produktami reakcji ketonów z alkoholowym roztworem KOH.

Obydwie wymienione ketopochodne tetrafenylopirydyny dają nie trwałe nadchlorany ulegające hydrolizie już w czasie przemywania ich wodą. Stwierdzono, że opisana poprzednio w *Rocznikach Chemii*<sup>1)</sup>, substancja o t. t. 241—242° nie jest nadchloranem 2-benzoilotetrafenylopirydyny, jak mylnie podano, lecz wolną zasadą.

Warszawa — Politechnika  
Zakład Chemii Organicznej

Otrzymano 2. V. 1953.

#### LITERATURA CYTOWANA

1. Polaczkowa W., Woliński J., *Roczniki Chem.*, **26**, 407 (1952).
2. Grummit O., Becker E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 149 (1948).
3. Bachman W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1181 (1933).
4. Bachman W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 770 (1933).
5. Ehrlich P., Sachs F., *Ber.*, **32**, 2341 (1899).
6. Mauthner F., *Ber.*, **42**, 191 (1909); Vörländer D., *Ber.*, **44**, 2455 (1911); Borsche W., Walter C., *Ber.*, **59**, 461 (1926); Hausknecht G., *Ber.*, **22**, 328 (1889); Zimmermann M. R., *J. prakt. Chem.*, (2) **66**, 382 (1902).
7. BIOS, (3) 766, 155.
8. Shriner R. L., Hull J., *J. Org. Chem.*, **10**, 228 (1945).
9. Schlenk W., Thal A., *Ber.*, **46**, 2840 (1913).

### LES RÉACTIONS DIÉNIQUES DE LA TÉTRAPHÉNYLCYCLOPENTA-DIÉNONE AVEC LES NITRILES. II. LES RÉACTIONS DES $\alpha$ -CÉTONITRILES AROMATIQUES

par W. POLACZKOWA, T. JAWORSKI et J. WOLIŃSKI

Les conditions d'hydrolyse du 4'-diméthylaminoanile du cyanure de benzoyle ont été mises au point. On a préparé le 4'-diméthylaminoanile du cyanure de méthoxybenzoyle, mentionné pour la première fois dans ce



mémoire. Cet anile a été hydrolysé en cyanure de *p*-méthoxybenzoyle. Le cyanure de *p*-nitrobenzoyle a été obtenu par hydrolyse de son anile.

La réaction diénique entre la tétraphénylcyclopentadiénone et le cyanure de benzoyle a été effectuée à nouveau, ainsi qu'une réaction analogue avec le cyanure de *p*-méthoxybenzoyle. On a constaté que les deux  $\alpha$ -cétonitriles aromatiques réagissent avec une vitesse incomparablement supérieure à celle des réactions diéniques des nitriles aromatiques (à peu près 50—60 min. au lieu de 30—60 hrs.). Les auteurs supposent que le mécanisme de la réaction diénique avec les  $\alpha$ -cétonitriles aromatiques est différent de celui d'une réaction analogue avec les nitriles aromatiques. Dans la réaction du premier type c'est probablement le diène et dans celle du second type le philodiène qui sont donateurs d'électrons nécessaires pour former la première liaison.

Il a été établi que les produits de synthèses diéniques citées, c'est à dire la 2-benzoyle- et la 2-(*p*-méthoxybenzoyle)-tétraphénylpyridine se laissent réduire en alcools secondaires par chauffage avec une solution alcoolique de potasse.

Il a été établi que les deux cétones en solvants indifférents et en présence de sodium ou de potassium donnent naissance à des radicaux libres de couleur verte. En traitant de telles solutions avec de l'alcool on obtient une cétone et le carbinol correspondant. Les mêmes carbinols on été obtenus par hydrogénation de la 2-benzoyle- et de la 2-(*p*-méthoxybenzoyle)-tétraphénylpyridine par le potassium amalgamé et l'alcool. Les carbinols ainsi obtenus sont identiques avec les produits d'hydrogénation des cétones par une solution alcoolique de potasse.

Les deux cétones de la tétraphénylpyridine mentionnées donnent des perchlorates instables qui hydrolysent déjà pendant le lavage à l'eau. On a établi que la substance  $F = 241\text{—}242^{\circ}\text{C}$ , décrite auparavant <sup>1)</sup> comme perchlorate, n'était qu'une base libre.

Institut de Chimie Organique  
École Polytechnique — Varsovie