

O KWASIE 3,4,5-TRÓJFENYLOBENZOESOWYM

Wanda POLACZKOWA, Osman ACHMATOWICZ jun. i Jarosław BÖHM

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

Kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy otrzymano przez rozkład termiczny soli miedziowej kwasu 1,2,3-trójfenylobicyklo-[2,2,2]-okteno-2-czterokarboksyłowego-5,6,7,8. Dwubezwodnik tego kwasu otrzymano w reakcji dienowej 4-hydroksy-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-onu-1 z bezwodnikiem maleinowym. Jako produkt uboczny wyodrębniono kwas 3,4,5-trójfenyloftalowy.

3,4,5-Трифенилбензойную кислоту получено путем термического разложения медной соли 1,2,3-трифенилбicyкло-[2,2,2]-октен-2-тетракарбоксыловой-5,6,7,8-кислоты. Диангидрид этой кислоты получено диеновым синтезом из 4-окси-2,3,4-трифенилциклопентен-2-она-1 и малеиногo ангидрида. Побочным продуктом синтеза явилась 3,4,5-трифенил-фталевая кислота.

3,4,5-Triphenylbenzoic acid was prepared by thermal decomposition of copper 1,2,3-triphenylbicyclo-[2,2,2]-octen-2-tetracarboxylate-5,6,7,8. Its dianhydride has been obtained by diene synthesis from 4-hydroxy-2,3,4-triphenylcyclopenten-2-one-1 and maleic anhydride. The 3,4,5-triphenylphthalic acid isolated as a by-product.

W celu uzyskania jeszcze jednej przesłanki uzasadniającej budowę kwasu trójfenylobenzoowego otrzymanego w wyniku działania pięciocchlorku fosforu na 4-hydroksy-3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-on-1¹⁾, wymiany chloru w powstałym trójfenylochlobenzenie na grupę CN i jej hydrolizy, co będzie tematem innej publikacji*, postanowiliśmy zsyntetyzować kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy w sposób nie nasuwający wątpliwości co do położenia sąsiedniego grup fenyłowych.

Najprostsza droga do tego celu wydawała się nam synteza dienowa kwasu 3,4,5-trójfenyloftalowego i jego dekarboksylacja na kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy. ednakże według Allena i Van Allana²⁾ 2,3,4-

* Z przyczyn od nas niezależnych zmuszeni jesteśmy zmienić kolejność publikacji.

-trójfenylocyklopentadienon-1 potrzebny do reakcji dienowej nie istnieje jako monomer. Autorzy ci zaliczają 2,3,4-trójfenylocyklopentadienon do dienów istniejących tylko w postaci dimerów niedysocjujących, nie przytaczając na dowód tego żadnych doświadczeń ani własnych, ani obcych. Studiując literaturę przedmiotu, nie znaleźliśmy dowodów, że dimer ten jest znany, tak że twierdzenie autorów musimy uważać za nieudowodnione.

Opisany jest natomiast w literaturze sposób zastąpienia nieznanego 2,3,4-trójfenylocyklopentadienonu przez łatwo dostępny „pro-dien”, 4-hydrokso-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-on-1, który w odpowiednich warunkach traci elementy cząsteczki wody, tworząc dien in statu nascendi. Wychodząc z hydrokso-2,3,4-trójfenylocyklopentenonu, Dilthey i Hurtig³⁾ zsyntetyzowali szereg wielofenylowych pochodnych benzenu.

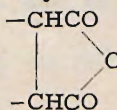
Według obserwacji Diltheya i Hurtiga 4-hydrokso-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-on-1 reaguje jak dien z obojętnymi dienofilami w temperaturze 280°, jednak pod wpływem środków odwadniających (H₂SO₄, P₂O₅, ZnCl₂, CH₃C₆H₄SO₂Cl, KOH) już w temperaturze zwykłej daje roztwory zabarwione ciemnoczerwono, co wskazuje na obecność dienu.

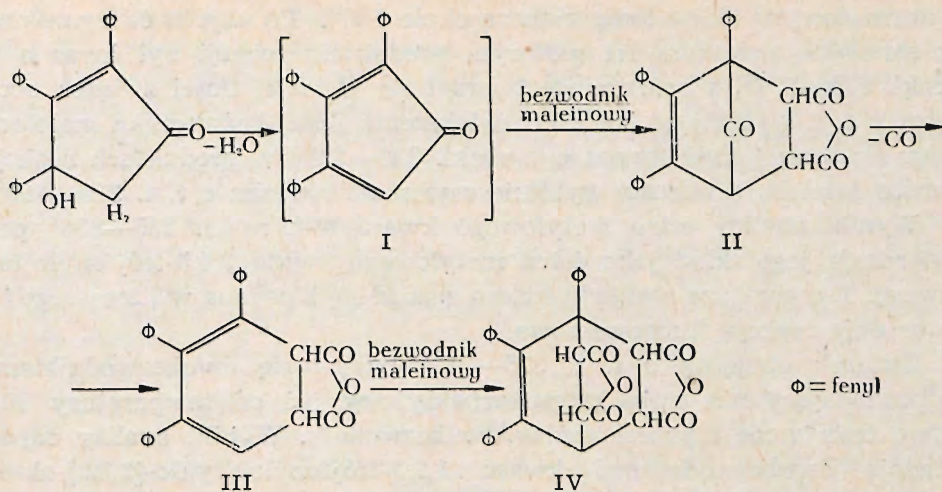
Dopiero po zakończeniu części doświadczalnej naszej pracy znaleźliśmy w literaturze patentowej z roku 1954, że 4-hydrokso-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-on-1 był użyty do syntezy dienowej pochodnych kwasu ftalowego⁴⁾, przy czym jako dienofilu użyto nie bezwodnika maleinowego, lecz chloromaleinowego.

Odwodnienie hydrokso-2,3,4-trójfenylocyklopentenonów do cyklopentadienonów jest katalizowane przez kwasy⁵⁾. Bezwodnik maleinowy może spełniać jednocześnie rolę środka odwadniającego i katalizatora, lecz do całkowitego związania wydzielającej się wody i następnej reakcji dienowej musi być użyty w ilości co najmniej 2 moli. W omawianym przypadku po reakcji bezwodnika maleinowego z powstałym in statu nascendi cyklopentadienonem (I) i dekarbonylacji adduktu (II) powstaje nowy dien (III), który reaguje dalej z bezwodnikiem maleinowym na związek wielopierścieniowy (IV).

Ten sposób reagowania cyklopentadienonów, który zauważono już poprzednio^{6, 7)}, nasuwa konieczność użycia jeszcze jednej, trzeciej cząsteczki dienofilu.

Otrzymanie układu aromatycznego pozornie komplikuje się więc wskutek zachodzącej dwukrotnie reakcji dienowej, jednak powstające układy wielopierścieniowe są skłonne do aromatyzacji przez utratę gru-

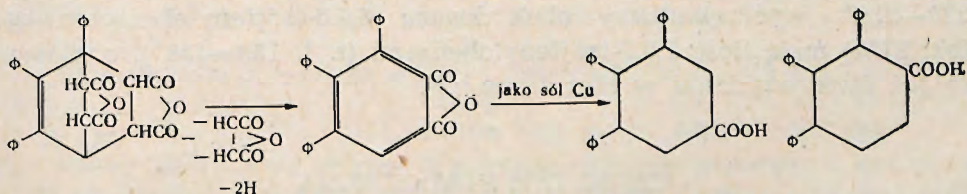
py  oraz dwóch atomów wodoru, co również było już obserwo-



wane ⁷⁾. Do związku aromatycznego można więc dojść także przez rozkład termiczny produktu dwukrotnej reakcji dienowej.

Dekarboksylacja kwasu 3,4,5-trójfenyloftalowego może doprowadzić do kwasu 2,3,4- lub 3,4,5-trójfenylobenzoowego, biorąc jednak pod uwagę względy przestrzenne można było spodziewać się, że eliminacji będzie ulegała łatwiej grupa karboksylowa sąsiadująca z grupą fenylową, niż druga swobodniej ulokowana.

Aromatyzację i dekarboksylację udało się wykonać w jednej operacji, dobierając odpowiednie warunki reakcji:



Potrzebny do projektowanej syntezy dienowej 4-hydroksy-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-on-1 otrzymywaliśmy przez kondensację w bezwodnym etanolu metylobenzylketonu z dwubenzoilem pod działaniem małych ilości wodorotlenku potasowego, wzorując się na ogólnym opisie otrzymywania podobnych pochodnych cyklopentenonu, podanym przez Allen a i Van Allana ²⁾, który mało odbiega od danych Dilthey a i Hurtiga ³⁾, a daje większą wydajność produktu.

Stwierdziliśmy, że w rozpuszczalnikach, nawet we wrzącym p-cymenie, reakcja dienowa przebiega bardzo powoli, natomiast bez rozpuszczalnika reakcja pomiędzy hydroksycyklopentenonem i bezwodnikiem malei-

nowym zaczyna się w temperaturze około 160°. Po użyciu odczynników w stosunku molowym 1:1 głównym produktem reakcji był kwas o t. rozkł. 235—236°, a prócz niego tworzył się w małej ilości związek obojętny o t. t. wyższej od 300°. Po zwiększeniu ilości bezwodnika maleinowego do 2 moli ilość kwasu o t. rozkł. 235—236° w produktach reakcji bardzo zmalała, a wzrosła wybitnie zawartość związku o t. t. 315—317°.

Wyniki analizy estru metyloвого kwasu o t. rozkł. 235—236° potwierdzają jego skład jako estru metyloвого kwasu 3,4,5-trójfenyloftalowego. Temperatura rozkładu kwasu zgadza się z podaną w literaturze ⁴⁾; kwas daje reakcję fluoresceinową.

Związek obojętny o t. t. 315—317° okazał się dwubezwodnikiem. Odpowiadający mu kwas czterokarboksylowy już od temperatury 90° łatwo traci wodę i przechodzi w dwubezwodnik. Wyniki analizy odpowiadają dwubezwodnikowi kwasu 1,2,3-trójfenylobicyklo-[2,2,2]-oktenu-2-czterokarboksylowego-5,6,7,8 (IV), a analizy estru — estrowi czterometylowemu tegoż kwasu.

Z wielu prób jednoczesnej aromatyzacji i dekarboksylacji dwubezwodnika lub soli kwasu czterokarboksylowego dokonywanych w rozmaitych warunkach najlepsze wyniki (wydajność kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego 46%) osiągnęliśmy przez krótkie ogrzewanie soli miedziowej kwasu czterokarboksylowego w chinolinie w temperaturze 190°. Charakterystyczne dla kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego są trudno rozpuszczalne sole sodowa, potasowa i amonowa.

W reakcji dekarboksylacji dwubezwodnika przez ogrzewanie go w chinolinie z dodatkiem zasadowego węglanu miedzi w temperaturze 220—230° wyodrębniliśmy obok kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego (ok. 27%) małą ilość 1,2,3-trójfenylobenzenu (t. t. 158—159°), o którym są już dwie wzmianki w literaturze ^{1, 8)}.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4-Hydroksy-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-on-1 otrzymano w sposób podany przez Allena i Van Allana ²⁾ dla związków analogicznych. Surowy produkt krystalizowano z benzenu (8 ml na 1 g). Bezbarwne płytki lub igły o t. t. 164—165°, wydajność 76%.

Dwubezwodnik kwasu 1,2,3-trójfenylobicyklo-(2,2,2)-oktenu-2-czterokarboksylowego-5,6,7,8

W kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotne, powietrzną oraz wodną, umieszczono hydroksycyklopentenon (32,6 g, 0,1 mola) i bezwodnik maleinowy (39,2 g, 0,4 mola). Kolbę ogrzewano w łaźni metalowej początkowo w temp. 160°, a gdy reakcja zaczęła się (czerwony stop wydziela gaz), powoli podniesiono tem-

peraturę do 200—210°. Obfita para bezwodnika maleinowego kondensowała się w chłodnicach. Gaz wydzielający się odprowadzano przez płuczkę z Ba(OH)₂ i zbierano nad wodą. Reakcja trwała ok. 30 min. i pod koniec ogrzewania większa część mieszaniny reakcyjnej zestaliła się.

Ciepłą zawartość kolby zadano metanolem, przeniesiono na sącdek i przemyto jeszcze tym rozpuszczalnikiem (łącznie ok. 60 ml). Otrzymano ok. 30 g (63%) dwubezwodnika o t. t. 315—317° (z rozkł.). Przez krystalizację z acetonu t. t. praktycznie już się nie podwyższa.

Dwubezwodnik tworzy bezbarwne tabliczki lub igły (z acetonu) o t. t. 315—317° (z rozkł., żółknie i wydziela gazy, część substancji sublimuje). Rozpuszcza się dobrze w acetonie i kw. octowym, trudno w benzenie i metanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

C₃₀H₂₀O₆ — Obliczono: 75,62% C, 4,23% H;

otrzymano: 75,15% C, 4,15% H.

C ₂₆ H ₂₀ (C ₂ O ₃) ₂ (M = 476,46) —	substancji	126,25 mg	106,13 mg
	Obliczono	5,3 ml	4,5 ml
	Zużyto 0,2 n NaOH	5,5 ml	4,6 ml

Gaz wydzielony w czasie reakcji zawierał ślady CO₂ (osad BaCO₃ w płuczce). Reszta jego (przeszło 2 l) zebrana nad wodą była tlenkiem węgla (spalanie na CO₂, redukcja z PdCl₂). Wodoru w nim nie wykryto (brak wody przy spalaniu).

Kwas 1,2,3-trójfenylobicyklo-[2,2,2]-oktano-2-czterokarboksylowy-5,6,7,8 otrzymano przez rozpuszczenie dwubezwodnika w 2%-owym roztworze NaOH, strącenie 5%-owym kwasem solnym, odsączenie i przemycie wodą aż do zaniku reakcji na jony Cl⁻. Wyszuszony na powietrzu kwas przekrystalizowano z eteru. Bezbarwny krystaliczny proszek, dobrze rozpuszczalny w eterze i acetonie, trudniej w etanolu i benzenie, nierozpuszczalny w wodzie. Sole sodowa, potasowa i amonowa są łatwo w wodzie rozpuszczalne, sole srebrna i miedziowa — nierozpuszczalne.

Kwas przechodzi w bezwodnik już w temperaturze 90°, w 150° następuje to natychmiast.

Analiza:

C₂₆H₂₀(COOH)₄ (M = 512,49) — substancji 146,48 mg 125,12 mg

Obliczono 5,7 ml 4,9 ml

Zużyto 0,2 n NaOH 5,9 ml 4,9 ml

Ester metylowy otrzymano z kwasu czterokarboksylowego i dwuazotanu rozpuszczonych w eterze. Krystalizowany z acetonu tworzy bezbarwne płytki o t. t. 216—217°. Jest dobrze rozpuszczalny w acetonie i eterze, mało rozpuszczalny w metanolu i etanolu.

Analiza:

C₃₄H₃₂O₈ — Obliczono: 71,82% C, 5,67% H;

otrzymano: 71,5% C, 5,4% H.

Kwas 3,4,5-trójfenyloftalowy

Reakcję dienową wykonano w taki sam sposób, jak opisano wyżej dla dwubezwodnika, lecz z dwukrotnie mniejszą ilością bezwodnika maleinowego (19,6 g, 0,2 mola). Otrzymano 16 g (32,5%) dwubezwodnika. Oleiste substancje pozostałe po krystalizacji dwubezwodnika rozpuszczono w benzenie i wyekstrahowano 3%-owym

NaOH, po czym z roztworu wodnego strącono substancje kwaśne 5%-owym HCl. Po kilkakrotnej krystalizacji z rozcieńczonego kwasu octowego wyodrębniono 6 g (7,6%) surowego kwasu 3,4,5-trójfenyloftalowego o t. rozkładu 216—218°.

Ester metylowy otrzymany został z kwasu i dwuazometanu i przekryształizowany z mieszaniny acetonu z metanolem. Krystalizuje w postaci bezbarwnych płytek (aceton — metanol) o t. t. 174—175°, dobrze rozpuszczalnych w eterze i acetonie, a trudniej w metanolu, etanolu i benzenie.

Analiza:

$C_{26}H_{22}O_4$ — Obliczono: 79,60% C, 5,25% H;
otrzymano: 79,55% C, 5,4% H.

Kwas 3,4,5-trójfenyloftalowy w stanie czystym otrzymano przez hydrolizę jego estru metylowego. Gorący alkoholowy roztwór estru (0,70 g) dodano porcjami do wrzącej mieszaniny 4 g 10%-owego wodnego roztworu NaOH w wodzie (20 ml) i etanolu (10 ml). Otrzymany roztwór odbarwiono węglem, przesączono na gorąco (podczas stygnięcia roztwór soli ścina się na galaretowatą masę) i rozłożono na gorąco kw. solnym. Surowy kwas przekryształizowano z kwasu octowego (wydajność 0,59 g, 75%). Czysty kwas 3,4,5-trójfenyloftalowy tworzy bezbarwne, ostro ścięte płaskie igły (kw. octowy) o t. rozkładu zależnej od czasu ogrzewania próbki. Próbkę włożoną do przyrządu w temp. 200° rozkłada się z wydzielaniem gazu w 229—230°, włożona w 220° — w 232—233°, a w 225 — 235—236°. Rozpuszcza się w eterze, acetonie i kw. octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Próba fluoresceinowa. Do stopionej rezorcyny (40 mg) dodano kwas 3,4,5-trójfenyloftalowy (60 mg), podniesiono temp. do 195—200° i do żółtawej cieczy wrzuciono chlorek cynku (10 mg). Stop natychmiast przybiera barwę czerwonobrunatną; po paru minutach studzi się go. Próbkę stopu rozpuszczona w rozcieńczonym roztworze mocnej zasady daje pomarańczowy roztwór z seledynowozieloną fluorescencją. Po rozcieńczeniu roztworu słabnie jego barwa pomarańczowa, a fluorescencja przechodzi w zieloną.

Kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy

Sól miedziową kwasu czterokarboksyowego otrzymano przez rozpuszczenie dwubezwodnika (10 g) oraz wodorotlenku sodu (3,5 g) w wodzie (50 ml), zobojętnienie kwasem solnym do pH 7 (jeżeli osad wypadł, dodawano kroplę roztworu amoniaku) i strącenie za pomocą roztworu chlorku miedziowego (10 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ w 50 ml wody). Osad soli odsączony na gęstym lejku porowatym (Nr 4) przemyto 3-krotnie wodą i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem na łaźni wodnej nad P_2O_5 . Wydajność soli 13,58 g (wydajność teoretyczna 13,35 g). Jasnoniebieski proszek.

Sól miedziową (13,58 g) zadano chinoliną (50 ml) i zieloną masę ogrzewano na łaźni metalowej w temp. ok. 200° w ciągu 20 min. Masa pozornie wrze i pieni się, uchodzą resztki wody, a barwa mieszaniny przechodzi w brunatnoczarną. Ciepłą jeszcze masę zadano roztworem NaOH (5 g w 50 ml wody), po czym oddestylowano chinolinę z parą wodną przegrzaną do ok. 140° ($2\frac{1}{2}$ godz.). Gęstą masę soli sodowej rozpuszczono we wrzącej wodzie (ok. 3 l), przesączono i wytrącony po oziębieniu osad odsączono na lejku z porowatą płytką szklaną. Galaretowatą masę zadano ok. 3 l wody, zakwaszono kwasem solnym, po czym wytrącony wolny kwas organiczny rozpuszczono na gorąco przez zalkalizowanie roztworu wodorotlenkiem potasu do pH ok. 10. Wytrącony przez oziębienie osad soli potasowej odsączono

i rozłożono kwasem solnym, kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy wyciągnięto kilkakrotnie eterem i ostatecznie przekrystalizowano go dwukrotnie z etanolu. Wydajność 6,8 g (46%).

Kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł (eter, etanol) o t. t. 265—266,5° (sublimuje); jest dobrze rozpuszczalny w eterze, etanolu, acetonie i benzenie, nierozpuszczalny w wodzie.

Analiza:

$C_{25}H_{28}O_2$ — Obliczono: 85,69% C, 5,18% H;
otrzymano: 85,85% C, 5,15% H.

Ester metylowy otrzymano przez metylowanie kwasu dwuazometanem i krystalizowano go z metanolu. Bezbarwne igły (metanol) o t. t. 141,5—142,5°, dobrze rozpuszczalne w eterze i acetonie, trudniej w metanolu.

Analiza:

$C_{26}H_{20}O_2$ — Obliczono: 85,69% C, 5,63% H;
otrzymano: 85,4% C, 5,55% H.

1,2,3-Trójfenylobenzen

Dobrze sproszkowaną mieszaninę dwubezwodnika (1,0 g) z zasadowym węglanem miedzi (0,2 g) ogrzewano z chinoliną (10 ml) w ciągu 1 godz. w temp. 220—230°. Po zadaniu 10 ml 10%-owego NaOH z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano chinolinę z parą wodną. Pod koniec destylacji w chłodnicy pojawiły się kryształy, które zebrano osobno i oczyszczono przez sublimację, wydajność 10 mg (1,5%).

Bezbarwne igły (po sublimacji) o t. t. 158—159°, dobrze rozpuszczalne w eterze, acetonie i benzenie, lotne z parą wodną; sublimuje od temp. 135°.

Analiza:

$C_{24}H_{18}$ — Obliczono: 94,07% C, 5,93% H;
otrzymano: 93,9% C, 5,9% H.

Z pozostałości w kolbie po oddestylowaniu chinoliny wyodrębniono (poprzez sól sodową) 0,2 g (27% wyd. teor.) kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoowego o t. t. 263—266°.

Otrzymano 3.V.1956.

LITERATURA CYTOWANA

1. Smith A., *Ber.*, 26, 69 (1893).
2. Allen C. F. H., Van Allan J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5165 (1950).
3. Dilthey W., Hurtig G., *Ber.*, 67, 2004 (1934).
4. Pat. ang. 683770 (*Chem. Abs.*, 48, 2776 (1954)).
5. Japp F. R. i współprac., *J. Chem. Soc.*, 41, 11 (1885); *ibid.*, 51, 420, 431 (1887); *ibid.*, 71, 123 (1897), *ibid.*, 79, 1024 (1901); *ibid.*, 87, 673 (1905).
6. Allen C. F. H., Spanagel E. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3773 (1933).
7. Allen C. F. H., Van Allan J., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1260 (1942).
8. Bergmann F., Szmuskiewicz J., Fawaz G., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1773 (1947).
9. Knoevenagel E., *Ann.*, 281, 25 (1894).

ON THE 3,4,5-TRIPHENYLBENZOIC ACID

by W. POLACZKOWA, O. ACHMATOWICZ jun., and J. BÖHM

*Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa
Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Science, Warszawa*

3,4,5-Triphenylbenzoic acid was prepared in a two-step reaction: the diene synthesis of 4-hydroxy-3,4,5-triphenylcyclopenten-2-one-1 with maleic anhydride and the thermal decomposition of the product of the first reaction.

In boiling *p*-cymene the diene synthesis was very slow. Without solvent, hydroxycyclopentene and maleic anhydride (1 mole) gave at about 200°C chiefly 3,4,5-triphenylphthalic acid (m. p. 235—236°C⁴) dimethyl ester (m. p. 174—175°C) and a small amount of 1,2,3-triphenylbicyclo-[2,2,2]-octen-2-tetracarboxylic-5,6,7,8-dianhydride (m. p. 315—317°C, tetramethyl ester m. p. 216—217°C).

With 2 moles of maleic anhydride, 32% of dianhydride and 7,6% of 3,4,5-triphenylphthalic anhydride were obtained and with 4 moles of maleic anhydride, 63% of dianhydride only.

The best results of thermal decomposition of dianhydride in view of preparing 3,4,5-triphenylbenzoic acid were obtained by heating the cupric salt of tetracarboxylic acid in quinoline (200°C, 20 min.). After removing the solvent, the 3,4,5-triphenylbenzoic acid was isolated as a very slightly soluble sodium and potassium salt. 3,4,5-Triphenylbenzoic acid (m. p. 265—266,5°C, yield 46%, methyl ester m. p. 141,5—142,5°C).

The decomposition of the dianhydride with basic copper carbonate in analogous conditions gave besides triphenylbenzoic acid (20%) a small amount of 1,2,3-triphenylbenzene (m. p. 158—159°C, 1,5%)^{1, 8}.