

O 3,4,5-TRÓJFENYLOANILINIE

Eugenia CZERWIŃSKA-FEJGIN, Wanda POLACZKOWA
i Alicja SOKOŁOWSKA

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

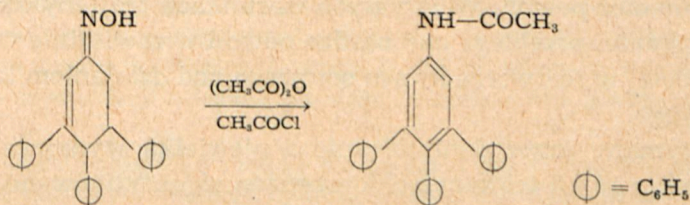
3,4,5-Trójfenyloanilinę otrzymano przez przegrupowanie oksymu 3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu i opisano niektóre jej typowe reakcje i pochodne charakterystyczne.

3,4,5-Трифениланилин получен путем перегруппировки оксима 3,4,5-трифенилциклогексен-2-она; описаны некоторые его типические реакции и характерные производные.

3,4,5-Triphenylaniline was prepared by the rearrangement of 3,4,5-triphenylcyclohexene-2-one oxime. Some of its typical reactions and characteristic derivatives are described.

W poprzedniej pracy¹⁾ opisano syntezę kilku pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu na zasadzie aromatyzacji 4-hydroksy-3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu. Tę samą zasadę zastosowano do otrzymania 3,4,5-trójfenyloaniliny wyzyskując znane zdolności oksymów hydroaromatycznych do przegrupowania się na aminy aromatyczne pod wpływem kwasów²⁾ lub bezwodnika octowego³⁾.

3,4,5-Trójfenylocykloheksen-2-on, którego oksym spełnia warunki budowy niezbędne do przegrupowania na 3,4,5-trójfenyloanilinę:



był otrzymany w r. 1894 przez Knoevenagla⁴⁾ przez kondensację molarowych ilości benzylidenoacetylooctanu etylu z dezoksybenzoiną w obecności KOH.

Kondensacja ta zależnie od warunków reakcji daje dwa izomeryczne ketony: w obecności niespełna 2 moli KOH powstaje keton o t. t. 138°, a w obecności nieco większej ilości niż 2 mole KOH — keton o t. t. 186°. Keton niżej topniejący przez gotowanie z alkoholowym roztworem KOH przechodzi w wyżej topniejący. Pierwszy z ketonów daje oksym o t. t. 120°, drugi o t. t. 209°. Obydwa ketony destylowane z nad $ZnCl_2$ dają ten sam 1,2,3-trójfenylobenzen. Różnicę własności, a tym samym różnicę budowy obydwóch ketonów autorzy przypisują albo różnemu położeniu podwójnego wiązania, albo stereoisomerii.

Naszym zdaniem kondensacja benzylidenoacetylooctanu z dezoksybenzoïną (polegająca na aldolizacji, połączonej z eliminacją i cyklizacją, podobnie jak w przypadku ketonu Smitha¹⁾, prowadzi jednoznacznie do 3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu. Toteż różnica własności obydwóch ketonów spowodowana jest niewątpliwie izomerią geometryczną.

Do doświadczeń zmierzających do przegrupowania oksymu na aminę używano oksymu o t. t. 214–217° pochodzącego z ketonu o t. t. 186°, gdyż keton ten łatwo jest otrzymać w stanie czystym, prowadząc kondensację w ustalonych przez nas warunkach.

Wielokrotne próby przegrupowania oksymu w obecności bezwodnika octowego z dodatkiem kwasu siarkowego lub z samym kwasem siarkowym prowadziły jedynie do octanu oksymu w pierwszym przypadku, a do regeneracji oksymu w drugim. Wykonanie reakcji w środowisku bezwodnika octowego z dodatkiem chlorku acetylu w ilościach stosowanych przez Beringera i Ugelowa³⁾ doprowadziło do mieszaniny acetyloaminy z octanem oksymu i dopiero prawie dwukrotne zwiększenie ilości chlorku acetylu podniosło wydajność przegrupowania do ok. 70%.

Acetylową pochodną aminy poddano hydrolizie: przebiegała ona opornie i dopiero kilkugodzinne ogrzewanie z wielokrotnym nadmiarem alkoholowego roztworu KOH prowadziło do celu.

3,4,5-Trójfenyloanilina nie rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym, ani w 50%-owym kwasie siarkowym, chlorowodorek jej otrzymano w środowisku bezwodnym.

Amina ta wykazuje niewielką zdolność do reakcji. Można ją zacetylować dopiero przez 6-godzinne ogrzewanie do wrzenia z dużym nadmiarem bezwodnika octowego i dodatkiem chlorku acetylu, reakcja benzoilowania przebiega również powoli. W zwykłych warunkach trójfenyloanilina nie ulega dwuazowaniu, przebiega ono bardzo powoli w zawiesinie w kwasie siarkowym, lepiej w roztworze kwasu octowego pod działaniem kwasu nitrozylo-siarkowego.

Otrzymany przez dwuazowanie z niewielką wydajnością 3,4,5-trójfenylofenol i 3,4,5-trójfenylochlobenzen zidentyfikowano ze związkami opisanymi w pracy poprzedniej, dzięki czemu budowa aminy uzyskała potwierdzenie.

* Oksym otrzymany przez nas miał t. t. 214–217°.

Wszystkich tych anomalii w sposobie reagowania nie wykazuje *p*-fenyloanilina, która wszelkim typowym reakcjom ulega w warunkach analogicznych do aniliny⁵⁾. Podobieństwo to uzasadniają liczne prace, między innymi Berlinera i Blommera⁷⁾. Badając zagadnienie sprzężenia w cząsteczce dwufenylu na podstawie porównania stałych dysocjacji pochodnych kwasu dwufenylo-4-karboksyowego, podstawionych w pozycji 4' różnymi grupami, ze stałymi dysocjacji odpowiednich pochodnych kwasu benzoesoowego doszli oni do wniosku, że wpływ tych grup jest wprawdzie przekazywany przez układ dwufenylu, lecz w mniejszym stopniu niż przez pierścień benzenowy. Wskazuje to na pewne ograniczenie sprzężenia w cząsteczce dwufenylu. Ograniczenie to sprawia, że pochodne dwufenylu podstawione w pozycji 4 nie odbiegają zbytnio własnościami chemicznymi od pochodnych benzenu.

Doświadczenia nasze wskazują, że obecność dwóch grup fenyłowych w obu pozycjach *meta* do grupy aminowej utrudnia reakcje, w których zaangażowana jest wolna para elektronów azotu. Na pytanie, jakiego rodzaju jest wpływ tych grup fenyłowych: polarny, czy steryczny, szukamy odpowiedzi.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

3,4,5-Trójfenylocykloheksen-2-on otrzymano wg wskazówek Knoevenagla⁴⁾ przez kondensację molowych ilości benzylidenoacetylooctanu etylu⁷⁾ i dezoksybenzoiny⁸⁾ w obecności KOH: roztwór 45 g (0,23 mola) dezoksybenzoiny, 50 g (0,23 mola) benzylidenoacetylooctanu etylu, 29 g (0,58 mola) KOH w 345 ml 96%owego etanolu ogrzewano do wrzenia przez 1/2 godz. Już po ok. 10 min zaczyna wydzielać się osad węglanu potasowego. Po ochłodzeniu wytrącony osad odsąca się i przemywa ciepłą wodą w celu usunięcia K₂CO₃; z przesączu krystalizują dalsze porcje osadu. Surowy produkt (43,3 g) po oczyszczeniu przez krystalizację ze 150 ml lod. kwasu octowego topi się w temp. 187—189°. Wydajność 35,4 g (ok. 50% teorii).

Używając do kondensacji ściśle 2 mole KOH w stosunku do molowych ilości substratów otrzymuje się izomeryczny keton o t. t. 138°. Przeprowadzenie go w izomer o t. t. 189° jedynie przez krystalizację z kwasu octowego (jak podaje Knoevenagel) nie udało się, dopiero dwugodzinne ogrzewanie roztworu, np. 46 g (0,14 mola) ketonu o t. t. 138° z 5,6 g (0,1 mola) KOH w 5 ml wody, w 250 ml alkoholu dało produkt o t. t. 181—188°. Po krystalizacji z kwasu octowego otrzymano 38,5 g ketonu o t. t. 187—190°.

Oksym 3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu: roztwór 34 g (0,1 mola), 21,7 g (ok. 0,3 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 250 ml alkoholu ogrzewano do wrzenia przez 3 godz. Surowy produkt (31,9 g; t. t. 202—213°) oczyszczony przez krystalizację z etanolu (rozpuszczalność w t. wrz 1:15) miał t. t. 214—217° (zamiast 209° wg Knoevenagla). Wydajność 26,8 g (80% teorii). Zalecana przez Knoevenagla krystalizacja z kwasu octowego daje produkt mniej czysty, o t. t. 188—196°.

Przegrupowanie oksymu 3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu do 3,4,5-trójfenyloaniliny

25,5 g (0,075 mola) oksymu o t. t. 214—217°, 51 g (0,5 mola) świeżo przedestylowanego bezwodnika octowego i 7,9 g (0,1 mola) pirydyny ogrzewano do wrzenia w aparaturze zabezpieczonej przed dostępem wilgoci przez $\frac{1}{2}$ godz., tj. aż do całkowitego rozpuszczenia oksymu, przy czym bezbarwny początkowo roztwór zabarwiał się stopniowo na kolor pomarańczowy. Po ostudzeniu roztworu wdroplono doń 25,2 g (0,32 mola) chlorku acetylu i ponownie ogrzewano do wrzenia przez godzinę. Po ostygnięciu do mieszaniny reakcyjnej, która zakrzepła na krystaliczną, prawie bezbarwną masę, dodano 50 ml wody w celu rozłożenia bezwodnika octowego, po czym chłodząc lodem zobojętniono ją amoniakiem. Wytrącony osad odsączono i przekryształizowano z 50 ml alkoholu. Pierwsza frakcja kryształów o t. t. 207—212° ważyła 19,94 g, z przesączu po zagęszczeniu wypadło jeszcze 3,16 g. Po 4-krotnej krystalizacji z etanolu (rozpuszczalność w t. wrz. 1:11) substancja topiła się w temp. 213—214°.

Analiza:

$C_{26}H_{21}ON$ (363,436) — Obliczono: 85,95% C, 5,79% H, 3,86% N;
otrzymano: 86,05% C, 5,76% H, 3,77% N.

1e

Wydajność trójfenyloacetyloaniliny po dwóch krystalizacjach wynosi 70% teorii.

3,4,5-Trójfenyloanilina

14,52 g (0,04 mola) trójfenyloacetyloaniliny i 13 g (ok. 0,24 mola) KOH w 150 ml etanolu ogrzewano do wrzenia przez 3,5 godz. Wydzielony osad krystalizowano 3-krotnie z alkoholu (rozpuszczalność w t. wrz. 1:20). Otrzymano 8,5 g aminy o t. t. 160,5—162° (64,3% wyd. teor.).

Analiza:

$C_{24}H_{19}N$ (321,40) — Obliczono: 89,72% C, 5,92% H, 4,36% N;
otrzymano: 89,95% C, 5,86% H, 4,46% N

Próby hydrolizy mniejszym niż 5-krotnym nadmiarem KOH nie dały wyników pozytywnych.

Chlorowodorek: przez roztwór 0,3 g aminy w bezwodnym eterze przepuszczano suchy HCl. Następnego dnia odsączono duże bezbarwne kryształy o t. t. 211—213° w ilości 0,18 g.

Analiza:

$C_{24}H_{20}NCl$ (356,86) — Obliczono: 3,91% N;
otrzymano: 3,84% N

Pikrynian: do 1 g aminy w 10 ml alkoholu dodano 10 ml nasyconego alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego i ogrzewano do wrzenia przez 50 min. Po ochłodzeniu wypadły żółte błyszczące kryształy, które po krystalizacji z alkoholu ważyły 0,9 g, t. t. 207—210° z rozkł.

Analiza:

$C_{32}H_{24}O_8N_4$ (592,546) — Obliczono: 10,18% N;
otrzymano: 9,72% N.

Pochodna acetylowa: otrzymana pochodna acetylowa (p. tablica) po krystalizacji z etanolu miała t. t. 213—214° i w mieszaninie z produktem przegrupowania oksymu 3,4,5-trójfenylocykloheksenonu nie wykazała depresji t. t.

T a b l i c a

Amina g	Bezwodnik octowy g	Chlorek acetylu g	Czas ogrzewania w godz.	Wydajność	
				g	%
0,3	3,15	—	6	—	—
0,3	10	—	6	—	—
0,2	5	0,2	6	0,13	60

P o c h o d n a b e n z o i l o w a: 1 g aminy, 4 ml chlorku benzoilu (w dwóch porcjach) i 40 ml 5%-owego roztworu NaOH wstrząsano chłodząc lodem przez 1,5 godziny i sprawdzając alkaliczność mieszaniny reakcyjnej, po czym pozostawiono ją do następnego dnia w temperaturze pokojowej. Osad odsączono, przemyto dokładnie roztworem sody i wodą. Wysuszony produkt oczyszczono przez krystalizację z eteru naftowego. T. t. 191—192,5°, wydajność ilościowa.

Analiza:

$C_{31}H_{23}ON$ (425,5) — Obliczono: 3,29% N;
otrzymano: 3,52% N.

3,4,5-Trójfenylofenol

2 g (ok. 0,006 mola) 3,4,5-trójfenyloaniliny rozpuszczono w 24 ml lodowatego kwasu octowego i roztwór wkropiono silnie mieszając w ciągu 30 minut do roztworu 0,54 g $NaNO_2$ (10%-owy nadmiar w stosunku do aminy) w 3,8 ml stęż. kwasu siarkowego, utrzymując temperaturę ok. +10°. Otrzymany brunatny roztwór soli dwuazoniowej ogrzano w ciągu 15 minut na łaźni wodnej. Po burzliwym wydzieleniu azotu z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej do następnego dnia wydzielił się brunatny osad w ilości 1,15 g. Z osadu tego przez sublimację (210—215°/15 mm) otrzymano 0,83 g bezbarwnych igieł, które po krystalizacji z kwasu octowego topiły się w temp. 224—226° i w mieszaninie z preparatem wzorcowym¹⁾ nie wykazały depresji t. t. Wydajność 41% teor.

3,4,5-Trójfenylochlobenzen

Roztwór soli dwuazoniowej przygotowany z 2 g aminy, w sposób wyżej podany dodano silnie mieszając do roztworu 1,23 g chlorku miedziowego w 3,4 ml stęż. kwasu solnego. Po ogrzaniu przez 15 min na łaźni wodnej z brunatnego roztworu wydzielił się ciemny osad, który po sublimacji (160—170°/15 mm) topił się w 147—157°. W celu uwolnienia go od fenolu wyekstrahowano wyczerpująco roztwór eterowy metanolowo-wodnym roztworem KOH. Po odparowaniu eteru pozostało 0,7 g substancji o t. t. 135—138°, która po krystalizacji z kwasu octowego ważyła 0,58 g (30% teorii), topiła się w temp. 138—141° i w mieszaninie z preparatem wzorcowym¹⁾ nie wykazała depresji t. t.

Otrzymano 6. VI. 1957.

LITERATURA CYTOWANA

1. Dziankowski M., Klimczuk-Sowa D. i Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, w druku.
2. Wallach O., *Ann.*, **279**, 369 (1894); Wolff Ł., *Ann.*, **322**, 351 (1902); Semmler F. W., *Ber.*, **25**, 3352 (1892).
3. Schröter G., *Ber.*, **63**, 1308 (1930); Beringer F. M., Ugelow I., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2633 (1953).
4. Knoevenagel E., *Ann.*, **281**, 25 (1894).
5. Hübner H., *Ann.*, **209**, 339 (1881); Heusler F., *Ann.*, **260**, 234 (1890); Finzi C., *Gazz. chim. ital.*, **61**, 33 (1931).
6. Berliner E., Blommer E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2479 (1951).
7. Claisen L., Matthews F. E., *Ann.*, **218**, 177 (1883).
8. *Org. Syntheses*, *Coll. vol. II*, 156.

ON 3,4,5-TRIPHENYLANILINE

by E. CZERWIŃSKA-FEJGIN, W. POLACZKOWA, and A. SOKOŁOWSKA

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

By rearrangement of 3,4,5-triphenylcyclohexene-2-one (m.p. 214—217°) by action of acetic anhydride and acetic chloride in the presence of pyridine 3,4,5-triphenylacetylaniline (m.p. 213—214°) has been obtained. By heating with ethanolic KOH solution free amine (m.p. 160—162,5°) is formed, which was characterised as hydrochloride (m.p. 211—213°), picrate (m.p. 207—210°) and acyl derivatives (benzoyl derivative m.p. 191—192,5°).

The structure of the 3,4,5-triphenylaniline was proved by diazotisation and transformation into previously described¹⁾ 3,4,5-triphenylphenol and 3,4,5-triphenylchlorobenzene.

A striking difference was found between 3,4,5-triphenylaniline and 4-phenylaniline as regards their behaviour toward acylating and diazotising agents, the 3,4,5-derivative being much less reactive.