

O POCHODNYCH 1,2,3-TRÓJFENYLOBENZENU

Mirosław DZIANKOWSKI, Danuta KLIMCZUK-SOWA

i Wanda POLACZKOWA

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

W poszukiwaniu dowodów świadczących o wpływie trzech grup fenylo-
wych na reaktywność nie sąsiadującej z nimi grupy funkcyjnej
w pierścieniu benzenowym, otrzymano szereg pochodnych 1,2,3-trój-
fenylobenzenu z grupą funkcyjną w położeniu 5. Wydaje się, że zwykle
dane preparatywne wskazują w kilku przypadkach na istnienie ta-
kiego wpływu.

В поиске доказательств, свидетельствующих о влиянии фенильных
групп на реакционную способность не находящейся по соседству
с ними функциональной группы в бензольном ядре, был получен ряд
производных 1,2,3-трифенилбензола с функциональной группой в по-
зиции 5. В нескольких случаях препаративные данные повидимому
указывают на существование такого эффекта.

In search of evidence of the effect of three phenyl groups on the
reactivity of an unneighbouring functional group in the benzene ring,
a series of 1,2,3-triphenylbenzene derivatives with the functional group
in position 5 was prepared. In some instances usual experimental
data seem to indicate the existence of such an effect.

Nagromadzenie grup fenylo-
wych przy pierścieniu aromatycznym de-
generuje własności grup funkcyjnych, czego skrajnymi przykładami są
kwas pięciofenylobenzoesowy ¹⁾ i pięciofenylobenzofenon ²⁾ nie przeja-
wiające prawie zupełnie własności kwasu względnie ketonu. Można by
to przypisać efektowi *orto* interpretowanemu w większości przypadków,
zgodnie z ogólnie przyjętą hipotezą Birtlesa i Hampsona ³⁾,
jako steryczne zahamowanie rezonansu. Do tej samej przyczyny można
by sprowadzić zaobserwowane odstępstwa od typowych własności grup
funkcyjnych w nielicznych znanych pochodnych *sym*-trójfenyloben-
zenu ⁴⁾.

W związku z tym nasunęło się zagadnienie, czy trzy grupy fenylowe w pierścieniu benzenowym nie sąsiadujące z grupą funkcyjną wpłyną w dostrzegalny sposób na zmianę jej własności.

Interesujący nas układ 1,2,3-trójfenylobenzenu można uważać za *o,o*-dwupodstawioną pochodną dwufenylu. Biorąc pod uwagę, że dwufenyl i *o*-terfenyl nie są cząsteczkami płaskimi ⁵⁾, a w *o*-podstawionych pochodnych dwufenylu zjawisko to występuje w znacznie większym stopniu, można by przypuszczać, że ograniczenie sprzężenia w układzie 1,2,3-trójfenylobenzenu mogłoby się odbić na własnościach grupy funkcyjnej w położeniu 5. W pochodnych 4,4'-dwufenylu takie organiczenie sprzężenia zostało stwierdzone ⁶⁾. Gdyby spodziewany efekt był dość znaczny, wtedy można by zwykłymi metodami preparatywnymi wykryć pewne anomalie grup funkcyjnych w położeniu 5 w rozpatrywanym układzie (jak w pięciofenylowych lub *sym*-trójfenyłowych pochodnych benzenu).

Wychodząc z tego założenia otrzymaliśmy kilka 5-podstawionych pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu i poddaliśmy je najbardziej typowym przemianom, podanym w tablicy 1.

Tablica 1

Nazwa związku: 3,4,5-trójfenylo-	Warunki reakcji	wyd. %	t. t. °
-fenol	aromatyzacja ketonu Smitha ⁷⁾	89 %	229—230
octan-fenolu	bezwodnik octowy, 20 min.	99	190—191
-anizol	CH ₂ N ₂ (eter), 24 godz. — 120 godz.	21—80	122,5—123,5
„	CH ₂ N ₂ (eter-metanol), 120 godz.	96	„
-fenetol	C ₂ H ₅ J, 2 godz. do wrz.	81	110—111
„	C ₂ H ₅ Br, 3 dni w temp. pok.	61	„
-chlorobenzen	z fenolu, PCl ₅	23	143—144
„	aromatyzacja ketonu Smitha	45	„
-benzonitryl	z chloropoch., CuCN, 350°, 2 godz.	75	162—163
-benzamid	z nitrylu	66	200—201
„	z chlorku kwasowego	95	„
kwas -benzoesowy	z nitrylu, alkohol. KOH, 10 godz. do wrz.	90	265,5—266,5
„	z nitrylu, 2,5 cz. 50% H ₂ SO ₄ , 2,5 cz. kw. oct. 8 godz.	15	„
„	z nitrylu, 20 cz. 50% H ₂ SO ₄ , 15 cz. kw. oct. 4,5 godz.	16	„
„	z amidu (HNO ₂)	43	„
„	hydroliza estru, 10% NaOH (CH ₃ OH, H ₂ O)	97	„
-benzoesan metyl.	estryfikacja CH ₃ OH (HCl)	92	141,5—142,5
„	estryfikacja CH ₃ OH (H ₂ SO ₄)	91	„
chlerek -benzoilu	z kwasu, SOCl ₂	85	131—132

Przeprowadzone reakcje z nielicznymi wyjątkami miały przebieg typowy. Reakcje przebiegające nietypowo lub nieco odmiennie w porównaniu z analogicznymi reakcjami *p*-pochodnych dwufenylu podajemy w tabelicy 2.

Tabelica 2

		p-fenylo		3, 4, 5,-trójfenylo	
		warunki reakcji	wyd. %	warunki reakcji	wyd. %
1	Hydroliza nitylu a) kwasowa b) zasadowa	20 cz. 50% H ₂ SO ₄ 15 cz. kw. oct. 4-5 godz. do wrz. ⁸⁾	72	20 cz. 50% H ₂ SO ₄ , 15 cz. kw. oct. 4-5 godz. do wrz.	16
		wielodniowe ogrz. do wrz. z alkohol. KOH ⁹⁾ lub 10-godz. ogrz. w 150° z alkohol. KOH ¹⁰⁾	ok. 100 nie podana	10 godz. ogrz. do wrz. z alkohol. KOH	90
2	Reakcja nitylu z CH ₃ MgJ	eter + benzen ¹¹⁾	nie podana	eter + benzen eter + ksylen	0 0
3	Hydroliza estru	10% alkoholowo-wodny NaOH, 1 godz.	85	10% alkoholowo-wodny NaOH, 1 godz.	97
4	Rozpuszczalność fenolu	2% roztwór wodny NaOH	rozp.	wodne roztwory NaOH i KOH 35% wodno-metanolowy (1 : 3) KOH	nierozp. rozp.
5	Reakcja fenolu z CH ₂ N ₂	eter, 24-50 godz.	46-58	eter, 24-50-120 godz. eter+metanol, 120 godz.	21-23-80 96

Z przytoczonych danych wynika brak zasadniczych różnic w reagowaniu *p*-pochodnych dwufenylu i 5-pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu. Różnice podane w tabelicy 2 mogłyby świadczyć o większym ograniczeniu sprzężenia w układzie 1,2,3-trójfenylobenzenu, co przemawiałoby na korzyść naszej tezy, ale należy się liczyć ze złożonością wpływów w rozpatrywanym układzie. Zdajemy sobie sprawę, że zaobserwowany wpływ byłby tylko wypadkową współdziałających i przeciwdziałających wpływów sprzężenia i indukcyjnego (trzech grup fenyłowych), jednakże zależało nam na razie na skonstatowaniu lub nie efektu ogólnego, jak w przypadku pochodnych pięciofenylowych.

Przygotowany materiał doświadczalny posłużył nam do prób ilościowego ujęcia zaobserwowanych zjawisk.

Punktem wyjścia do otrzymania pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu z grupą funkcyjną w położeniu 5 była dla nas ogłoszona w r. 1893 przez Smitha ⁷⁾ synteza trójfenylowej pochodnej cykloheksanonu, której aromatyzacja prowadzi do 3,4,5-trójfenylofenolu.

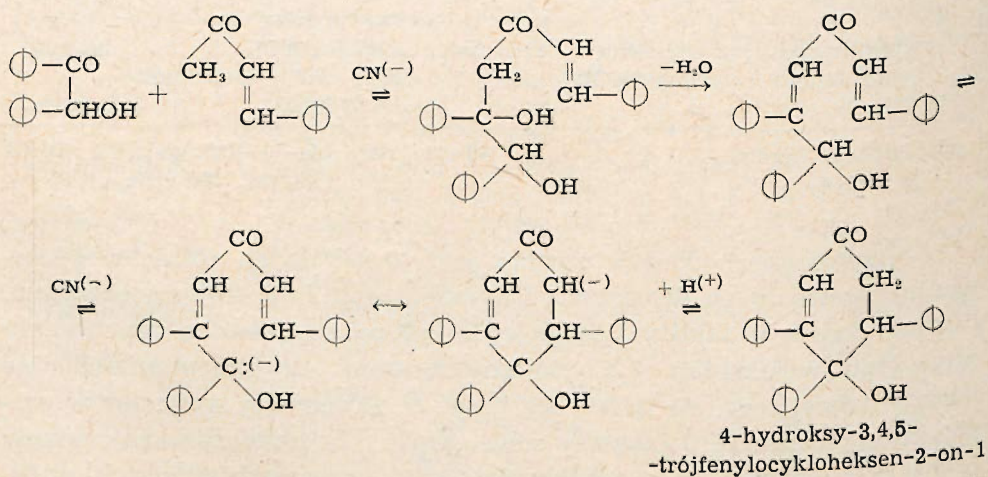
Smith kondensując benzoinę z acetonem w obecności KCN otrzymał (wbrew oczekiwaniu, gdyż inne ketony dawały z benzoiną dezyloketony: C_6H_5-COCH ($C_6H_5-CH_2COR$) 4-hydroksy-3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-on-1 (keton Smitha), którego budowę ustalił na zasadzie tworzenia oksymu i fenylohydrazonu oraz przejścia pod działaniem bezwodnika octowego (w obecności $ZnCl_2$) w octan 3,4,5-trójfenylofenolu.

Taki przebieg kondensacji benzoiny z acetonem autor tłumaczy powstawaniem, na skutek odwracalności reakcji benzoinowej, aldehydu benzoesowego, który reagując z acetonem daje benzylidenoaceton, a ten z kolei ulega kondensacji z benzoiną na dezylobenzylidenoaceton: $C_6H_5-CO-CH-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5$, da-



jący ostatecznie, według słów autora, na skutek przegrupowania i cyklizacji hydroksytrójfenyloheksenon. Koncepcję swą potwierdza autor poddając kondensacji benzoinę z benzylidenoacetonem w obecności KCN z tym samym co poprzednio wynikiem.

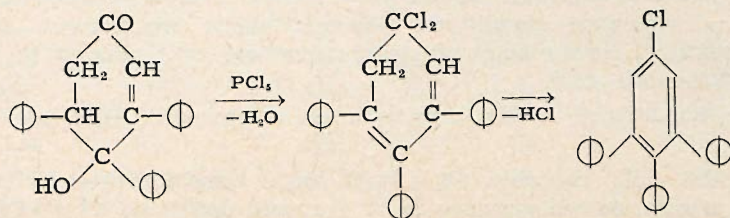
Naszym zdaniem przebieg tej skomplikowanej reakcji staje się zrozumiały, jeśli rozpatrywać ją jako aldolizację połączoną z eliminacją wody i cyklizacją zachodzącą pod wpływem katalizatora zasadowego (KCN może być zastąpiony przez KOH lub C_2H_5ONa ¹²⁾), według następującego schematu reakcji:



Ponieważ podane ogólnikowo przez Smitha warunki kondensacji benzoiny z benzylidenoacetonem często zawodzą (zamiast pożądanego ketonu powstaje gęsta nierozpuszczalna żywica), więc ustaliliśmy warunki

reakcji, w których keton powstaje zawsze (z wyd. 40%) i już w stanie surowym nadaje się do dalszych reakcji. Przejście do octanu 3,4,5-trójfenylofenylu i dalsze do wolnego ketonu jest niemal ilościowe.

Skąpa wydajność reakcji $\text{ArOH} \rightarrow \text{ArCl}$ (w naszym przypadku 20% teor.) zwykła dla fenolów w najlepiej opracowanej reakcji z PCl_5 ¹³⁾ i uciążliwe oddzielanie fenolu od chloropochodnej (wobec nierozpuszczalności 3,4,5-trójfenylofenolu w wodnych alkaliach) skłoniły nas do opracowania bezpośredniego przejścia od ketonu Smitha do 3,4,5-trójfenylochlorobenzenu. Stwierdziliśmy, że przez działanie PCl_5 na keton Smitha następuje jego aromatyzacja prowadząca do mieszaniny dwóch chloropochodnych, z której z łatwością można było wydzielić w stanie czystym (z wyd. ok. 50% teor.) związek identyczny z 3,4,5-trójfenylochlorobenzemem otrzymanym z odpowiedniego fenolu.



Drugim składnikiem tej mieszaniny był, sądząc z danych analitycznych, 1,2-dwuchloro-3,4,5-trójfenylobenzen.

Hydroliza nitrylu (otrzymanego z 3,4,5-trójfenylochlorobenzenu) dała kwas identyczny z otrzymanym poprzednio¹⁴⁾ za pomocą syntezy dienowej z 4-hydroksy-2,3,4-trójfenylocyklopenten-2-onu-1 i bezwodnika maleinowego.

Identyczność kwasu 3,4,5-trójfenylobenzoesowego otrzymanego dwiema całkowicie różnymi metodami usuwa wszelkie wątpliwości co do słuszności budowy ketonu Smitha, jakie nasuwały się ze względu na stwierdzony przez Smitha brak reakcji przyłączania bromu do tego ketonu. Wyżej opisana aromatyzacja tego układu za pomocą PCl_5 stanowi również potwierdzenie budowy wyjściowego ketonu a tym samym budowy otrzymanych pochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

4-Hydroksy-3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-on-1*

10,6 g (0,05 mola) benzoiny i 14,6 g (0,1 mola) benzylidenoacetonu rozpuszcza się w 150 ml bezwodnego etanolu, do ciepłego, jeszcze nie krystalizującego roz-

* Związek ten i dwa następne, oznaczone gwiazdką, są opisane w pracy Smitha⁷⁾, lecz bez podania warunków reakcji i wydajności.

tworu dodaje się 0,5 g KCN rozpuszczonego w 2 ml wody i ogrzewa do bardzo słabego wrzenia aż do zmiany barwy roztworu na żółtą. Zależnie od czystości substratów i katalizatora czas potrzebny do zapoczątkowania reakcji wynosi 5—30 min. Po żółknięciu roztworu należy natychmiast przerwać ogrzewanie, gdyż reakcja zachodzi dalej samorzutnie, co się przejawia szybką zmianą barwy na pomarańczową, wreszcie czerwono-brunatną. Jednocześnie z gorącego roztworu zaczynają się wydzielać bezbarwne kryształy (jeśli nie — zaszczepli!) i po ostygnięciu roztwór krzepnie na masę krystaliczną. Odsączony osad przemyty kilkakrotnie gorącym etanolem aż do uzyskania śnieżnobiałych kryształów waży zwykle ok. 5 g, t. t. 246—249°. Ług pokrystaliczny (barwy czerwonego wina lub jaśniejszy) ogrzewa się do wrzenia (15 min.—1 godz.) aż do ponownego pojawienia się kryształów. Drugi rzut kryształów (przemyty jak poprzednio) jest żółtawy i waży ok. 2 g; t. t. 244—247°. Łączna wydajność ok. 40% teor.

Kondensacja zachodzi podobnie, gdy stosunek molowy benzoiny do benzylidenoacetonu wynosi 1:1,5, lecz z wydajnością około 35% teor.

Surowy keton można użyć do dalszych reakcji. Jest on praktycznie nierozpuszczalny w większości pospolitych rozpuszczalników organicznych. Można go przekrystalizować z kwasu octowego (rozpuszczalność w t. wrz. 3 g: 100 obj.), długie igły o t. t. 249—250°.

Tę samą kondensację można przeprowadzić w obecności KOH jako katalizatora.

2,6 g (0,0125 mola) benzoiny, 3,6 g (0,025 mola) benzylidenoacetonu rozpuszcza się w 50 ml etanolu, do ochłodzonego do 40° roztworu dodaje się 0,4 g KOH w 1 ml wody, przy czym roztwór przybiera natychmiast barwę brunatną. Po 5 minutach ogrzewania (po zaszczepleniu roztworu) zaczęły się obficie wydzielać kryształy i po chwili cały roztwór zakrzepł. Odsączony osad po kilkakrotnym przemyciu gorącym etanolem był śnieżnobiały i ważył 1,9 g (46%), t. t. 246—249°. Dalsze porcje osadu wydzielające się przy dłuższym ogrzewaniu były bardzo zanieczyszczone.

Octan 3,4,5-trójfenylofenylu

a) Z 4-hydroksy-3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu-1. 17 g (0,05 mola) ketonu, 35 g (ok. 0,35 mola) bezwodnika octowego i 0,5 g bezwodnego $ZnCl_2$ ogrzewa się do wrzenia około 1/2 godz. W tym czasie gęsta zawiesina przechodzi do roztworu, z którego po oziębieniu wypada octan w ilości 17,5 g (91%) o t. t. 185—189°. Krystalizuje on praktycznie bez strat z 10-krotnej ilości kwasu octowego; długie igły o t. t. 190—191°.

b) Z 3,4,5-trójfenylofenolu. 1 g 3,4,5-trójfenylofenolu ogrzewano do wrzenia z 2,5 g bezwodnika octowego przez 20 min. Po oziębieniu roztworu wykrystalizował 1 g octanu identycznego z wyżej opisanym (99%).

3,4,5-Trójfenylofenol

18,2 g (0,05 mola) octanu 3,4,5-trójfenylofenylu, 90 ml etanolu i 6 g KOH w 6 ml wody ogrzewano do wrzenia aż do uzyskania klarownego roztworu (ok. 30 min.), który w pewnym momencie nagle zakrzepł na masę krystaliczną. Po odsączeniu 12,1 g jedwabistych igieł o t. t. 225—227° wytrącono kwasem solnym z przesączu jeszcze 3,9 g podobnego osadu. Obie porcje kryształów przekrystalizowano

z 20-krotnej ilości kwasu octowego. Uzyskano 15,9 g (98%) substancji w postaci drobnych, bezbarwnych, podobnych do waty igiełek o t. t. 229—230°.

Trójfenylofenol rozpuszcza się słabo w metanolu i etanolu (0,5 g: 100 obj.), lepiej w eterze i benzenie, dobrze rozpuszczalny jest w dioksanie i pirydynie; nie rozpuszcza się w wodnych roztworach KOH i NaOH, w ich alkoholowych roztworach jest rozpuszczalny.

Eter metylowy 3,4,5-trójfenylofenolu. Po 1 g trójfenylofenolu w 10 ml eteru zadawano nadmiarem roztworu eterowego dwuazometanu. Zrazu widoczne wydzielanie się azotu po chwili ustawało. Roztwór eterowy pozostawiono na pewien czas, po czym ekstrahowano go metanolowo-wodnym roztworem KOH (35 g KOH w 25 ml wody, dopełnione metanolem do 100 ml). Z roztworu alkalicznego wytrącono kwasem niezmieniony fenol, eter trójfenylofenolu oczyszczano przez krystalizację z etanolu; t. t. 122,5—123,5°.*

czas reakcji (godz.)	dod. CH ₃ OH ¹⁵⁾	wyodręb. fenol	eter metyl. (g)	wyd. eteru metyl. (%)
10		0,9	ślady	—
24		0,6	0,22	21
50		0,6	0,25	23
72		0,4	0,5	48
120		0,1	0,82	80
120	10	—	1,0	96

Analiza:

C₂₅H₂₀O (c. cz. 336,41) — Obliczono: 89,25% C, 5,99% H;
otrzymano: 89,49% C, 5,88% H.

Eter etylowy 3,4,5-trójfenylofenolu. a) Trójfenylofenol (3 g), KOH (0,5 g), jodek etylu (3 g) w 20 ml etanolu ogrzewano do wrzenia (2 godz.) Kryształy przebyte etanolem i wodą rozpuszczono w eterze i wyekstrahowano fenol jak poprzednio. Po 3-krotnej krystalizacji z etanolu: 2,6 g (81%), bezbarwne igły, t. t. 110—111°.

Analiza:

C₂₆H₂₂O (c. cz. 350,43) — Obliczono: 89,11% C, 6,33% H;
otrzymano: 89,45% C, 6,45% H.

b) Trójfenylofenol (2 g), KOH (0,35 g), bromek etylu (2 g) w 15 ml etanolu pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 dni. Wyodrębniono jak poprzednio 1,35 g (61%) eteru o t. t. 110—111°.

3,4,5-Trójfenylochlorobenzen

a) Z 3,4,5-trójfenylofenolu. 3,2 g (0,01 mola) trójfenylofenolu roztarto starannie w ogrzanym moździerzu z 2,1 g (0,01 mola) PCl₅ i wsypało do kolby Claisena, połączonej z kolbką destylacyjną jako odbieralnikiem, zamkniętą rurką

* Analogiczne metylowanie 1 g próbek *p*-fenylofenolu dało:

po 24 godz. 0,50 g fenolu, 0,5 g eteru metylowego (46%),
„ 50 „ 0,25 g „ 0,63 g „ „ (58%).

z CaCl_2 . Mieszaninę ogrzewano (stop Wooda) w strumieniu suchego CO_2 . W temperaturze łaźni ok. 150° zaczął się wydzielać HCl a w $160\text{--}165^\circ$ mieszanina niemal upłynniała się i HCl wywiązywał się obficie. Po 30 min. w szyi kolby Claisena umocowano wodną chłodnicę zwrotną w postaci próbówki sięgającej prawie do dna kolby, zamknięto dopływ CO_2 , włączono pompę próżniową i stopniowo podnoszono temperaturę łaźni do 200° . Po oddestylowaniu POCl_3 w temperaturze ok. $180^\circ/12$ mm na chłodzonej wodą próbówce zaczął się zbierać sublimat w postaci długich bezbarwnych igieł. Prowadzono sublimację tak długo, aż t. t. sublimatu przekroczyła 145° . Zebrano 1,1 g igieł o t. t. $125\text{--}145^\circ$. Roztwór eterowy tej substancji uwolniono od trójfenylofenolu w sposób opisany dla eteru metylowego. Pozostałą w eterze substancję (0,9 g) krystalizowano kilkakrotnie z etanolu lub z kwasu octowego do stałej t. t. $143\text{--}144^\circ$. Otrzymano 0,8 g (23%) tępo zakończonych igieł, dobrze rozpuszczalnych w eterze i benzenie.

Analiza:

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (c. cz. 340,83) — Obliczono: 84,57% C, 5,03% H, 10,40% Cl;
otrzymano: 84,57% C, 4,97% H, 10,61% Cl;

b) Z 4-hydroksy-3,4,5-trójfenylcykloheksen-2-onu-1. Mieszaninę 5 g (ok. 0,015 mola) ketonu z 6,3 g (ok. 0,03 mola) PCl_5 przygotowaną jak w a) ogrzewano w aparaturze poprzednio opisanej (bez strumienia CO_2). Już około 100° zaczynała się gwałtowna reakcja, połączona z silnym wywiązywaniem się HCl , po upływie kilku minut masa reakcyjna upłynniała się. Wtedy ostrożnie włączono pompę próżniową, oddestylowywano POCl_3 , po czym powoli podnoszono temperaturę łaźni do 200° . Około $150^\circ/12$ mm zaczynała się sublimacja, którą prowadzono aż do momentu, gdy t. t. sublimatu przekroczyła 145° . Zebrano 4 g substancji o t. t. $90\text{--}145^\circ$. Po przerobieniu 40 g ketonu otrzymano 32 g produktu przesublimowanego. Przekrystalizowano go z 200 ml kwasu octowego i otrzymano długie bezbarwne igły (20 g) o t. t. $139\text{--}142^\circ$. Po zagęszczeniu ługu pokrystalicznego do 1/3 objętości wykrystalizowały grube, bezbarwne pryzmaty (9 g) o t. t. $110\text{--}125^\circ$. Krystalizację frakcyjną pierwszego rzutu kryształów powtórzono jeszcze dwukrotnie i uzyskano 18 g (45%) igieł o t. t. $143\text{--}144^\circ$, które na podstawie braku depresji t. t. mieszaniny zidentyfikowano z 3,4,5-trójfenylochlorobenzenem.

Substancję o t. t. $110\text{--}125^\circ$ poddano wielokrotnej krystalizacji frakcyjnej z eteru naftowego i w ostatecznym wyniku otrzymano 4 g pryzmatów o t. t. $125\text{--}126^\circ$.

Analiza:

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (c. cz. 375,28) — Obliczono: 76,81% C, 4,30% H, 18,90% Cl;
otrzymano: 77,01% C, 4,32% H, 18,74% Cl.

Wyniki analizy wskazują, że substancja ta jest trójfenylochlorobenzenem. Wydajność 10% teor. Gdy do reakcji użyto 2,5 mola PCl_5 na mol ketonu, to stosunek produktów zmienił się na korzyść dwuchloropochodnej.

3,4,5-Trójfenylobenzonitryl

a) Z 3,4,5-trójfenylochlorobenzenu otrzymanego z trójfenylofenolu, 0,34 g (0,001 mola) trójfenylochlorobenzenu utarto starannie z 0,17 g (ok. 0,002 mola) CuCN (wysuszonego w próżni w 110°) i mieszaninę ogrzewano w rurze zatopionej przez 2 godz. w temp. $350\text{--}356^\circ$. Po otwarciu rury jej ciemno zabarwioną zawartość wymyto benzenem i po zagotowaniu z węglem aktywnym

przesączono i odparowano do sucha. Pozostałość (0,3 g) o t. t. 156—159° po krystalizacji z etanolu dała 0,25 g (57% teor.) związku o t. t. 159—162°; po 3-krotnej krystalizacji z etanolu i benzenu śnieżnobiałe, lśniące płatki o t. t. 162—163°.

Analiza:

$C_{25}H_{17}N$ (c. cz. 331,39) — Obliczono: 90,60% C, 5,17% H, 4,23% N;
otrzymano: 90,89% C, 5,23% H, 4,41% N.

b) Z 3,4,5-trójfenylochlorobenzenu otrzymanego z 4-hydroksy-3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu-1. 1 g trójfenylochlorobenzenu i 0,5 g CuCN ogrzewano jak wyżej. Surowego produktu otrzymano 0,8 g o t. t. 156—160°. Po 3-krotnej krystalizacji otrzymano charakterystyczne lśniące płatki o t. t. 162—163°, które w mieszaninie z poprzednim nitrylem nie wykazały depresji t. t.

3,4,5-Trójfenylobenzamid

a) Z trójfenylobenzonitrylu (przez analogię z otrzymywaniem o-toluamidu). 0,8 g (ok. 0,025 mola) nitrylu zawieszono w 30 ml etanolu, dodano 7,5 ml 30%-owego H_2O_2 (ok. 0,075 mola) i 0,5 ml 30%-owego roztworu NaOH. Po ogrzaniu do 40° mieszanina ogrzewała się samorzutnie i obficie wydzielał się tlen. Gdy to ustało, ogrzewano w temp. 50—60° przez 4 godz. Z przesączu po oddzieleniu osadu i zagęszczeniu go do połowy objętości wypadła jeszcze niewielka ilość substancji. Całość wygotowano z roztworem sody i przemyto wodą. Surowy produkt (0,75 g) o t. t. 180—195° przekrystalizowano 2-krotnie z etanolu i 2-krotnie z benzenu otrzymując 0,6 g (66%) drobnych igiełek o t. t. 200—201°.

Analiza:

$C_{25}H_{19}ON$ (c. cz. 349,41) — Obliczono: 85,93% C, 5,47% H, 4,01% N;
otrzymano: 85,86% C, 5,32% H, 4,23% N.

b) Z chlorku 3,4,5-trójfenylobenzoilu. Chlorek (0,1 g) pozostawiono (24 godz.) w temp. 0° w etanolu nasyconym NH_3 . Otrzymano 0,09 g amidu o t. t. 199—201°.

Kwas 3,4,5-trójfenylobenzoowy

a) Hydroliza zasadowa trójfenylobenzonitrylu. 0,3 g nitrylu, 0,25 g KOH w 10 ml etanolu ogrzewano do wrzenia przez 10 godz. Roztwór wiano do 200 ml H_2O , przesączono na gorąco i wytrącono kwasem solnym 0,28 g (90%) kwasu. Po dwukrotnej krystalizacji z etanolu t. t. 265,5—266,5°. Mieszanina tego związku z próbką kwasu otrzymanego inną metodą¹⁴⁾ nie wykazała depresji t. t. Charakterystyczne dla tego kwasu są galaretowate, trudno rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu sole Na, K i NH_4 .

b) Hydroliza kwasowa trójfenylobenzonitrylu. 0,8 g nitrylu, 2 ml 50% H_2SO_4 , 2 ml CH_3COOH ogrzewano do wrzenia przez 8 godz. Po wygotowaniu z nadmiarem 5%-owego NaOH odsączono na gorąco 0,6 g nitrylu, a z przesączu wytrącono 0,13 g (15%) kwasu.

Z analogicznej hydrolizy nitrylu 0,65 g (50%-wym H_2SO_4) w kwasie octowym (10 g) w ciągu 4,5 godz. zregenerowano 0,5 nitrylu, otrzymano 0,11 g (16%) kwasu.

c) Hydroliza zasadowa trójfenylobenzoesanu metylu.* 0,3 g estru, 5 ml 30%-owego NaOH i 10 ml CH₃OH ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. i przerobiono dalej jak w p. a). Otrzymano 0,28 g (97%) kwasu.

d) Z trójfenylobenzamidem. Do 0,35 g amidu w 10%-owym HCl (1 ml) chłodząc dodano roztwór NaNO₂ (0,07 g) i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po godzinie odsączono osad, który oczyszczono jak w p. a). Otrzymano 0,15 g (43%) kwasu.

3,4,5-Trójfenylobenzoesan metylu

a) Zawiesinę 1 g kwasu trójfenylobenzoesowego w 15 ml metanolu nasycono w ok. 0° suchym HCl, ogrzewano 15 min. do wrzenia, po czym ponownie nasycono i znów ogrzewano przez 15 min. Po oziębieniu wypadły kryształy. Po zagęszczeniu przesącza i przekryształowaniu całości z metanolu otrzymano 0,96 g (92%) estru o t. t. 141,5—142,5°, który w mieszaninie z estrem opisanym w poprzedniej pracy nie dawał depresji t. t.

Analiza:

C₂₆H₂₀O₂ (c. cz. 364, 42) — Obliczono: 85,69% C, 5,53% H;
otrzymano: 85,73% C, 5,54% H.

b) Zawiesinę kwasu (0,4 g) z H₂SO₄ (0,1 g) w metanolu (10 ml) ogrzewano do wrzenia (4 godz.). Otrzymano 0,38 g estru.

Chlorek 3,4,5-trójfenylobenzoilu

Roztwór 0,5 g kwasu trójfenylobenzoesowego w 10 ml benzenu ogrzewano przez 4 godz. z 0,68 g SOCl₂. Po oddestylowaniu benzenu i dwukrotnej krystalizacji z eteru naftowego otrzymano 0,45 g (85%) chlorku o t. t. 131—132°.

Analiza:

C₂₅H₁₇OCl (c. cz. 368, 84) — Obliczono: 9,61% Cl;
otrzymano: 9,34% Cl.

Otrzymano 30. I. 1957.

LITERATURA CYTOWANA

1. Dilthey W., Thewalt J., Trösken O., *Ber.*, **67**, 1959 (1934).
2. Woliński J., *Roczniki Chem.*, **26**, 168 (1952).
3. Birtles R. H., Hampson G. C., *J. Chem. Soc.*, **1937**, 10; Ingham C. E., Hampson G. C., *J. Chem. Soc.* **1939**, 981.
4. Kohler E. P., Blanchard L. W., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 367 (1935); Graham J., Quayle J. R., *J. Chem. Soc.* **1955**, 3814; Graham J., Quayle J. R., Bunton C. H., Comyns A. E., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1317.

* W identycznych warunkach hydrolizowano p-fenylobenzoesan metylu (0,3 g) otrzymując 0,24 g (85%) kwasu p-fenylobenzoesowego.

5. Merkel E., Wiegand C. Z., *Z. Naturforsch.*, **3b**, 93 (1948); *Chem. Abs*, 1949, 942g; Lugoski Karle J., Brockway L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1974 (1944).
6. Berliner E., Blommer E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2479 (1951); Berliner E., Liang Huang Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2417 (1954); Kreiter V.P., Bonner W. A., Eastman R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5770 (1954).
7. Smith A., *Ber.*, **26**, 65 (1893); Japp F. R., Raschen J., *J. Chem. Soc.*, **1890**, 783.
8. Schlenk W., Weickel T., *Ann.*, **368**, 295 (1909).
9. Doebner D., *Ann.*, **172**, 109 (1894).
10. Rassow B., *Ann.*, **282**, 139 (1894).
11. Ferris C. V., Turner E. E., *J. Chem. Soc.*, **1920**, 1140.
12. Garner J. B., *Am. Chem. J.*, **31**, 143 (1904); *Chem. Zentr.*, **1904** I, 806.
13. Autenrieth W., Geyer A., *Ber.*, **41**, 146 (1908).
14. Polaczkowa W., Achmatowicz O. jun., Böhm J., *Roczniki Chem.*, **31**, 115 (1957).
15. Schönberg A., Mustafa A., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 746.
16. *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, 586.

ON DERIVATIVES OF 1,2,3-TRIPHENYLBENZENE

by M. DZIANKOWSKI, D. KLIMCZUK-SOWA, and W. POLACZKOWA

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

In view of the non-conplanarity of *o*-terphenyl and biphenyl molecules, strongly accentuated in the *o*-derivatives of the latter the restraint of conjugation in the 1,2,3-triphenylbenzene system should influence the reactivity of the functional group in 5-position.

In order to check qualitatively this supposition several 5-substituted 1,2,3-triphenylbenzene derivatives were obtained (table 1) and the reactivities of their functional groups were compared with those of 4-substituted biphenyl derivatives. The small differences in reactivity observed in several instances only (table 2) may follow not only from more restrained conjugation in 1,2,3-triphenylbenzene than in the biphenyl system, but also from both conjugation and inductive effects superimposed on each other.

The synthesis of 5-substituted 1,2,3-triphenylbenzene derivatives was based on the condensation of benzoin with benzylideneacetone and on the aromatisation of 4-hydroxy-3,4,5-triphenylcyclohexene-2-one-1 thus obtained (Smith 1893⁷⁾. 3,4,5-Triphenylphenol (from Smith's ketone⁷⁾,

Me ether, m.p. 122,5—123,5°, Et ether, m.p. 110—111°) with PCl_5 gave 3,4,5-triphenylchlorobenzene (m.p. 143—144°). The same chloroderivative (together with the 1,2-dichloroderivative m.p. 125—126°) was obtained from Smith's ketone directly. 3,4,5-Triphenylbenzotrile (from chloroderivative and CuCN , m.p. 162—163°) was hydrolysed to 3,4,5-triphenylbenzoic acid (chloride, m.p. 131—132°, amide, m.p. 200—201°) obtained earlier¹⁴⁾ by diene synthesis of 4-hydroxy-2,3,4-triphenylcyclopentene-2-one-1 and maleic anhydride.