ROCZNIKI CHEMII
ANN. SOC. CHIM. POLONORUM
39, 545 (1965)

SYNTEZA NITROPOCHODNYCH 1,2,3-TRÓJFENYLOBENZENU

Daniela BUZA i Wanda POLACZKOWA

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

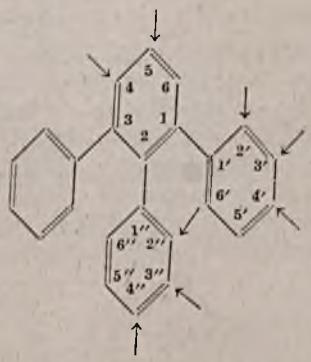
Wykonano syntezy pięciu izomerycznych mononitropochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu jako wzorców do identyfikacji produktów nitrowania 1,2,3-trójfenylobenzenu.

Синтезировались пять изомерных мононитропроизводных 1,2,3-трифенилбензола. Они служили стандартным образцом для идентификации продуктов нитрирования 1,2,3-трифенилбензола.

Five mononitroderivatives of 1,2,3-triphenylbenzene have been synthesized as standards for the identification of products of nitration of 1,2,3-triphenylbenzene.

W ramach badań orientacji w układzie 1,2,3-trójfenylobenzenu otrzymano jego trzy izomeryczne mononitropochodne [1].

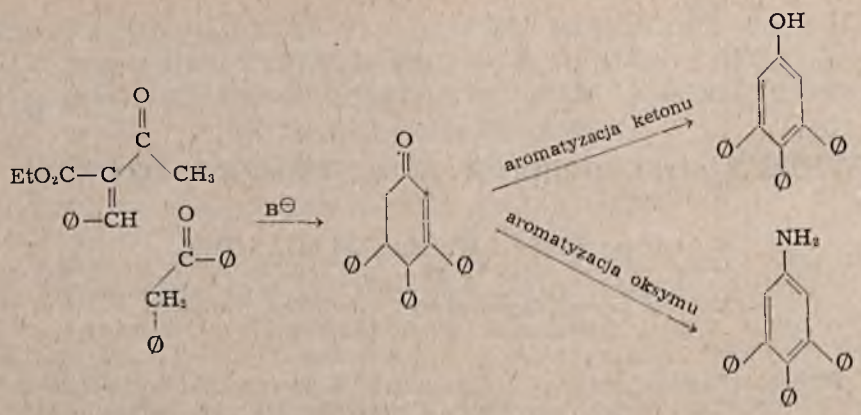
W cząsteczce 1,2,3-trójfenylobenzenu jest 8 różnych możliwych pozycji podstawienia.



Z uwagi na analogię z orientacją w układach dwu- i terfenylu najmniej prawdopodobne wydaje się podstawienie w pozycjach *meta* (3' i 3''), a najbardziej w pozycjach *para* (4' i 4'') oraz *orto-para* w pierścieniu centralnym (4 = 6). Nie można też wykluczyć podstawienia *orto* (2' i 2'') oraz w pozycji 5 pierścienia centralnego.

W celu ustalenia pozycji podstawienia grupy nitrowej w otrzymanych nitropochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu obrałyśmy drogę ich syntezy.

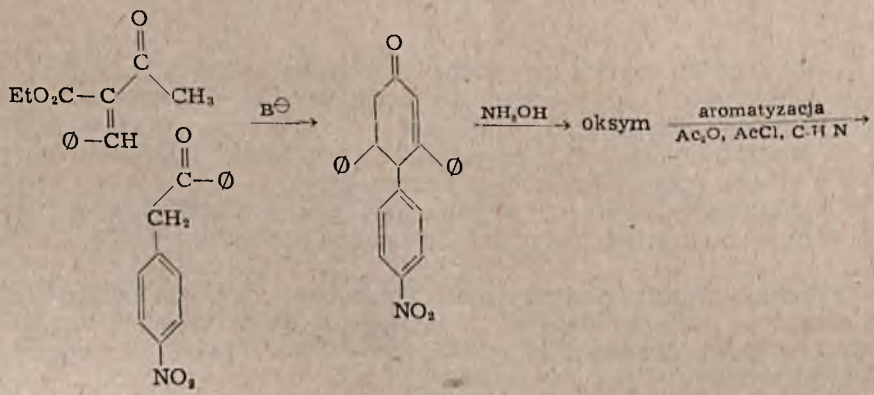
Poprzednio opisano otrzymywanie 5-podstawionych pochodnych trójfenylobenzenu przez kondensację dezoksybenzoiny z benzylidenoacetylooctanem etylu w środowisku zasadowym i aromatyzację otrzymanego 3,4,5-trójfenylocykloheksen-2-onu-1 [2,3].

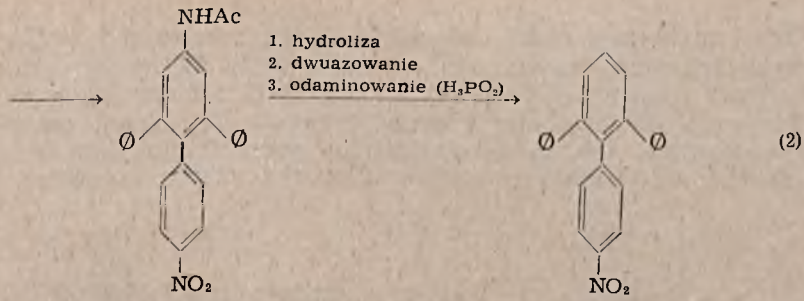


Nasuwała się zatem możliwość analogicznej syntezy nitropochodnych trójfenylobenzenu z grupą NO_2 w jednym z pierścieni peryferyjnych. W tym celu należało użyć do kondensacji benzylidenoacetylooctanu etylu i odpowiednich nitrodezoksybenzoin (*o*- i *p*-$O_2N—C_6H_4CH_2COC_6H_5$ oraz *o*- i *p*-$O_2N—C_6H_4COCH_2C_6H_5$).

W literaturze są opisane trzy z tych nitrodezoksybenzoin [4-6], nieznana jest natomiast o′-nitrodezoksybenzoina (*o*-$O_2N—C_6H_4COCH_2C_6H_5$). Nasze próby otrzymania jej polegające na reakcji aldehydu *o*-nitrobenzoesowego z chlorkiem benzylomagnezowym oraz na działaniu bromku *o*-nitrofenacylu na benzen w obecności chlorku glinu nie dały pozytywnego wyniku zgodnie z obserwacją R u g g l i'ego [7].

Tak więc przez kondensację benzylidenoacetylooctanu etylu z odpowiednią nitrodezoksybenzoiną otrzymałyśmy nitrotrójfenylocykloheksenony, przeprowadziłyśmy je w oksymy, które aromatyzowałyśmy tak, jak oksym niepodstawionego trójfenylocykloheksenonu. Uzyskałyśmy odpowiednie nitropochodne 3,4,5-trójfenyloaniliny. Następnie usuwałyśmy grupę aminową przez dwuazowanie i redukcję kwasem podfosforawym i otrzymałyśmy pożądane nitrozwiązki, np.:

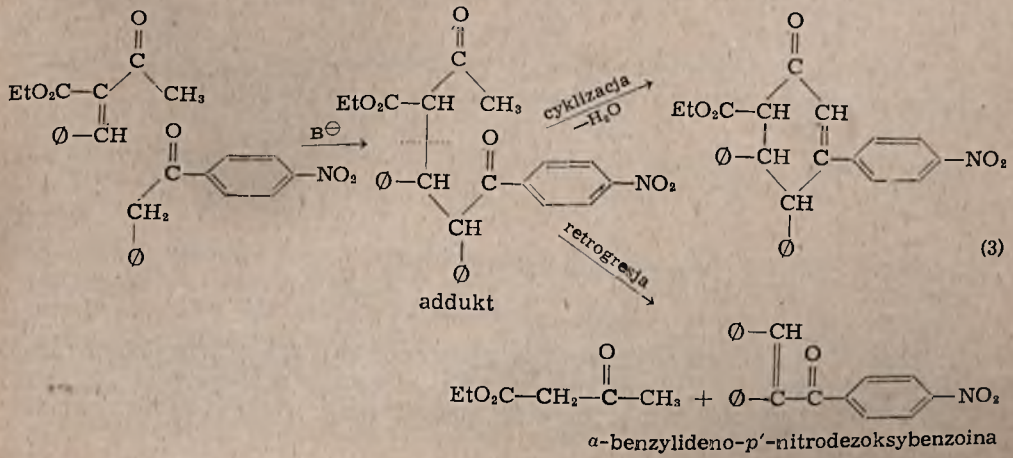




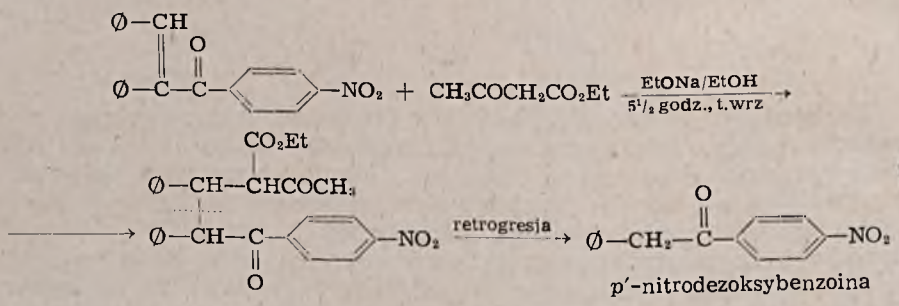
Kondensacja nitrodezoksybenzoin z benzylidenoacetylooctanem etylu zachodzi znacznie łatwiej niż związku niepodstawionego i wymaga ściśle dobranych warunków reakcji. Nieprzestrzeganie ich prowadzi do produktów smolistych. I tak w przypadku *p*-nitrodezoksybenzoiny zmniejszenie do połowy ilości katalizatora (1 mol zamiast 2 moli KOH w etanolu, używanych do kondensacji dezoksybenzoiny) pozwoliło na wyodrębnienie krystalicznego cyklicznego nitroketonu, co potwierdza analogiczne obserwacje Porowskiej[8]. W przeciwnym razie powstawał produkt bezpostaciowy, z którego jednak po przeprowadzeniu go w oksym i następiej aromatyzacji otrzymywałyśmy zmienne ilości aminy aromatycznej (wg schematu 2).

Kondensacja *o*-nitrodezoksybenzoiny z benzylidenoacetylooctanem etylu wykazuje jeszcze większą wrażliwość na zmiany warunków reakcji. Największą wydajność (44%) cyklicznego nitroketonu uzyskałyśmy prowadząc kondensację w obecności 1 mola KOH w metanolu. Użycie innych katalizatorów, jak EtONa, MeONa, KOH w EtOH, dawało produkty mniej lub więcej zesmolone, z których wyodrębnienie krystalicznego nitroketonu było bardzo żmudne.

Zasadnicze trudności napotkałyśmy przy kondensacji *p'*-nitrodezoksybenzoiny (p-O_2N—$C_6H_4COCH_2C_6H_5$ z benzylidenoacetylooctanem etylu. Przeprowadzając reakcję z 1 molem KOH lub EtONa w temp. wrzenia etanolu wyodrębniłyśmy produkt krystaliczny o t.t. 153—154°, nie reagujący tak, jak spodziewany nitroketon cykliczny. Skład elementarny tej substancji, $C_{21}H_{15}O_3N$, sugerował, że jest to produkt retrogresji powstającego w pierwszym etapie reakcji adduktu *p'*-nitrodezoksybenzoiny i benzylidenoacetylooctanu etylu, co ilustruje schemat 3.



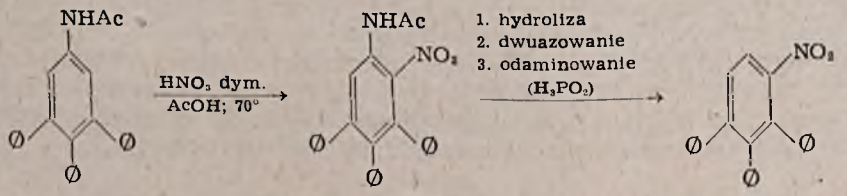
W normalnym i oczekiwanym przebiegu kondensacji addukt ulegałby cyklizacji przez wydzielenie cząsteczki wody. W omawianym przypadku łańcuch węglowy adduktu uległ rozpadowi, co zdarza się często w reakcji Michaela. Budowę otrzymanego produktu retrogresji potwierdza fakt powstawania *p'*-nitrodezoksybenzoiny przez długie ogrzewanie tego produktu z acetylooctanem etylu w obecności EtONa w etanolu:



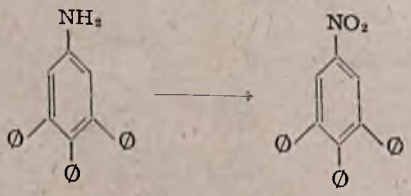
(4)

Z uwagi na to, że obniżenie temperatury w reakcji Michaela nie sprzyja retrogresjii i przez analogię z opisaną reakcją *o*-nitrodezoksybenzoiny, przeprowadziłyśmy kondensację *p'*-nitrodezoksybenzoiny z benzylidenoacetylooctanem etylu w metanolu zamiast w etanolu. Przez krótkie ogrzewanie substratów w metanolu z 1 molem KOH i frakcyjne wytrącanie wodą produktów reakcji otrzymałyśmy surowy produkt kondensacji, którego oksym aromatyzowany w zwykły sposób dał pożądaną aminę aromatyczną. Nie zdołałyśmy jednak otrzymać cyklicznego nitroketonu w stanie krystalicznym.

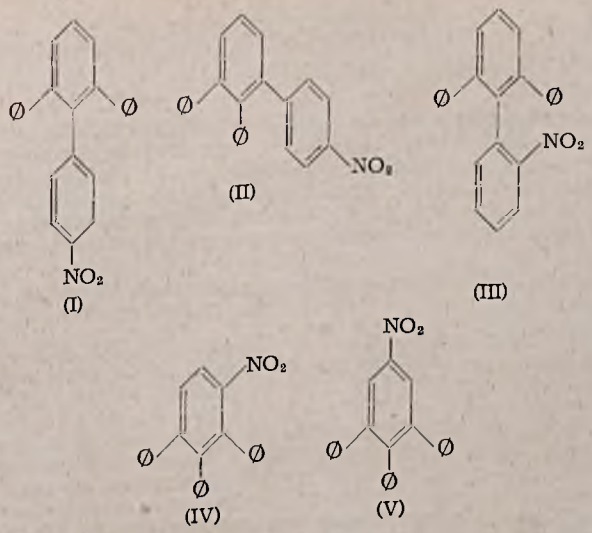
Czwarty z możliwych izomerów nitrotrójfenylobenzenu, tj. 4-nitro-1,2,3-trójfenylobenzen, otrzymałyśmy przez nitrowanie N-acetylo-3,4,5-trójfenyloaniliny i eliminację grupy aminowej:



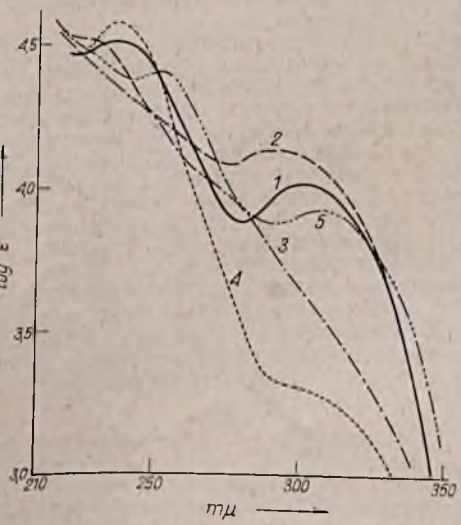
5-Nitro-1,2,3-trójfenylobenzen otrzymałyśmy z 3,4,5-trójfenyloaniliny przez wymianę grupy dwuazoniowej na NO_2 w zwykły sposób.



Tak więc z ośmiu możliwych izomerów nitro-1,2,3-trójfenylobenzenu otrzymałyśmy pięć, a mianowicie z grupą nitrową w pozycjach: 4″, 2″, 4′, 4 i 5. Posłużyły one jako wzorce do identyfikacji produktów nitrowania 1,2,3-trójfenylobenzenu.



Zmierzyłyśmy widma absorpcji w ultrafiolecie otrzymanych pięciu nitropochodnych trójfenylobenzenu (w etanolu); wykresy krzywych absorpcji podano na rysunku.



Widma absorpcji w ultrafiolecie wzorcowych nitropochodnych 1,2,3-trójfenylobenzenu (w *n*-heptanie): *1* — 4″-nitro-, *2* — 4′-nitro-, *3* — 4-nitro-, *4* — 2″-nitro-, *5* — nitro-

Nitropochodne 4″, 4′ i 5 wykazują niezbyt wykształcone maksima absorpcji w zakresie charakterystycznym dla grupy NO_2 w układzie dwufenylu (ok. 300 mμ), w widmie pochodnej 2″ (*orto*) w tym zakresie jest tylko wyraźnie widoczne przegięcie, zaś krzywa absorpcji pochodnej 4 nie wykazuje w ogóle maksimum ani przegięcia. Poszczególne krzywe absorpcji na tyle różnią się między sobą, że mogą stanowić podstawę do identyfikacji izomerycznych nitrotrójfenylobenzenów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały wyjściowe

p-Nitrodezoksybenzoinę (p-$O_2N—C_6H_4CH_2COC_6H_5$) otrzymano analogicznie do dezoksybenzoiny[9]; t.t. 140—142° (z benzenu lub etanolu).

p'-Nitrodezoksybenzoinę (p-$O_2N—C_6H_4COCH_2C_6H_5$) otrzymano metodą podaną przez Kröhnkego[6]; po krystalizacjach najpierw z acetonu, potem z mieszaniny benzen—etanol (1 : 1) otrzymano bezbarwne płatki o t.t. 162—164° (lit.: t.t. 156—157,5° i barwa ochry — z acetonu przez wytrącanie wodą[6]).

Analiza:
Dla wzoru $C_{14}H_{11}O_3N$ (241,3) — Obliczono: 69,71% C, 4,60% H, 5,81% N;
otrzymano: 69,91% C, 4,61% H, 6,11% N.

o-Nitrodezoksybenzoina (o-$O_2N—C_6H_4CH_2COC_6H_5$). Do zawiesiny 36,2 g (0,2 mola) kwasu *o*-nitrofenylooctowego w 60 ml suchego benzenu wkroplono w ciągu 45 min. 26,4 g (0,22 mola) chlorku tionylu w temp. 15—20°, mieszając i ogrzewano do temp. 40—45° aż do zaprzestania wydzielania się gazów (ok. 4 godz.)*. Ochłodzony do temp. ok. 20° roztwór chlorku *o*-nitrofenacetylu wkroplono następnie w ciągu 45 min. do 32 g (0,24 mola) $AlCl_3$ w 300 ml suchego benzenu, mieszając i utrzymując temp. 10—20°. Następnie powoli podnoszono temperaturę do wrzenia (2 godz.) i utrzymywano ją 1 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę wylano na lód z kwasem solnym, ekstrahowano benzenem, przemyto roztw. $NaHCO_3$ i oddestylowano większość benzenu. Otrzymano 34,8 g surowej *o*-nitrodezoksybenzoiny o t.t. 76—79°. Po krystalizacji z ok. 200 ml etanolu otrzymano 28,2 g produktu o t.t. 79—81° (60%).

3,5-Dwufenylo-4-(*p*-nitrofenylo)-cykloheksen-2-on-1

Do roztworu 6 g (ok. 0,025 mola) *p*-nitrodezoksybenzoiny i 12 g (ok. 0,055 mola) benzylidenoacetylooctanu etylu w 100 ml etanolu dodano w temp. wrzenia 28 ml 1 n alkoholowego roztworu KOH (0,028 mola). Po dodaniu pierwszej niewielkiej porcji ługu roztwór przybrał intensywną, czerwonofiołkową barwę i rozpoczęła się widoczna reakcja. Fioletowa barwa mieszaniny utrzymywała się przez kilka minut, po czym przechodziła w ciemnooliwkową. Po 20—25 min. ogrzewania do wrzenia mieszaninę ochłodzono w lodówce, wydzielone kryształy przemyto małą ilością zimnego alkoholu, potem kilkakrotnie ciepłą wodą (do zaniku alkalicznego odczynu przesączu). Otrzymano 6,2 g (67,5%) żółtych kryształów o t.t. 149—151°; keton można krystalizować z alkoholu etylowego (t.t. 151—154°), jednak surowy produkt jest wystarczająco czysty do dalszej reakcji.

Oksym otrzymano przez 2-godz. ogrzewanie do wrzenia 7,38 g (0,02 mola) ketonu, 4,2 g (0,06 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy i 4,92 g (0,06 mola) octanu sodu w 100 ml etanolu. Wytrącony po ochłodzeniu i wylaniu do wody produkt miał konsystencję gęstego ciasta; po roztarciu go pod wodą zamieniał się w żółty, bezpostaciowy osad (6,7 g), który bez oczyszczania poddano aromatyzacji.

3,5-Dwufenylo-4-(*p*-nitrofenylo)-anilina

7,5 g (0,019 mola) powyższego oksymu, 16,3 ml bezwodnika octowego, 2,74 ml pirydyny i 2,1 ml (0,029 mola) chlorku acetylu ogrzewano 1 godz. do wrzenia i pozostawiono przez noc w lodówce. Wydzielone kryształy przemyto małymi ilościami zimnego kwasu octowego i alkoholu (3,2 g, t.t. 215—230°). Z przesączu po wylaniu go do wody uzyskano drugą porcję bezpostaciowego osadu. Po krystalizacjach obydwu frakcji z etanolu otrzymano łącznie 4,2 g (52,8%) acetyloaminy o t.t. 228—230°.

Acetyloaminę (3,17 g) hydrolizowano przez 2-godz. ogrzewanie do wrzenia ze stęż. kwasem solnym (15 ml) w etanolu (60 ml). Wydzielony po ochłodzeniu chlorowodorek aminy (2,8 g, t.t. 234—240°) ogrzewano z wodą i otrzymano wolną aminę (2,44 g; pomarańczowe kryształy o t.t. 223—225°).

---

* Chlorku *o*-nitrofenacetylu nie należy ogrzewać zbyt mocno z obawy przed wybuchowym rozkładem. Z tego też względu surowego chlorku kwasowego nie destylowano. Utrzymywanie niskiej temperatury oraz mieszanie zapobiega zesmoleniu produktu.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{18}O_2N_2$ (366,4) — Obliczono: 78,67% C, 4,95% H, 7,64% N;
otrzymano: 78,89% C, 5,06% H, 7,89% N.

1,3-Dwufenylo-2-(*p*-nitrofenylo)-benzen

Do zawiesiny 1,02 g (0,0025 mola) chlorowodorku 3,5-dwufenylo-4-(*p*-nitrofenylo)-aniliny w 30 ml kwasu octowego i 2 ml stęż. kwasu solnego wkroplono (20 min.) 0,175 g (0,0025 mola) $NaNO_2$ w 3,3 ml wody mieszając i utrzymując temp. ok. 15°. Do żółtego roztworu soli dwuazoniowej dodano 20 ml wody, mieszano 45 min. w temp. ok. 15°, następnie ochłodzono do ok. −8° i nadal mieszając dodano w ciągu 1½ godz. 15 ml 50%-owego kwasu podfosforawego, co spowodowało wzrost temperatury do ok. 5°. Mieszaninę mieszano 4 godz. w temp. pokojowej śledząc postęp reakcji (wydzielanie się azotu i wytrącanie osadu) za pomocą próby sprzęgania z β-naftolem. Nitrozwiązek oczyszczono chromatograficznie na tlenku glinu stosując do nanoszenia i do wymywania benzynę (t.wrz. 80—90°). Otrzymano 0,8 g (90%) czystego produktu o t.t. 142—144°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{17}O_2N$ — Obliczono: 82,03% C, 4,87% H, 3,98% N;
otrzymano: 82,30% C, 5,07% H, 4,20% N.

Kondensacja *p*-nitrodezoksybenzoiny z benzylidenoacetylooctanem etylu

(A) Kondensacja wobec 1 mola KOH lub EtONa w etanolu (benzenie)

Do roztworu (zawiesiny) *p'*-nitrodezoksybenzoiny i benzylidenoacetylooctanu etylu w etanolu (benzenie) wkraplano w odpowiedniej temperaturze roztwór zasady w etanolu, a następnie utrzymywano odpowiednią temperaturę przez określony czas. Pod wpływem zasady mieszanina przybierała intensywną, czerwonofiołkową barwę, która w miarę przebiegu reakcji przechodziła w pomarańczowobrunatną. Po ochłodzeniu przez noc w lodówce lub odparowaniu rozpuszczalnika pod zmn. ciśn. otrzymywano jasnożółte kryształy, które po krystalizacji z etanolu miały t.t. 153—154° (wyd. 40—45%). Produkt nie zabarwiał się pod wpływem alkoholowego roztw. KOH. Próba aromatyzacji jego oksymu nie doprowadziła do powstania aminy aromatycznej.

Analiza:
Dla wzoru $C_{21}H_{15}O_3N$ — Obliczono: 76,59% C, 4,56% H, 4,25% N;
otrzymano: 76,52% C, 4,62% H, 4,47% N.

Tablica 1

Substraty		Rozpuszczalnik (ml)	Zasada mole	Warunki reakcji (temperatura, czas)
p'-Nitrodezoksybenzoina mole	Benzylidenoacetylooctan etylu mole			
0,0042	0,0092	EtOH(25)	0,005 KOH	t. wrz. 15 min.
0,001	0,0022	EtOH(5)	0,001 EtONa	t. wrz. 15 min.
0,01	0,022	EtOH(25) C_6H_6(25)	0,01 EtONa	t. wrz. 50 min.
0,001	0,0022	EtOH(10) C_6H_6(10)	0,001 EtONa	temp. pokoj. 2,5 godz.

Zestawienie warunków reakcji poszczególnych prób podano w tablicy 1. Produktem reakcji był we wszystkich przypadkach produkt retrogresji o t.t. 153—154°.

Reakcja acetylooctanu etylu z produktem retrogresji. Do roztworu 0,001 mola tego produktu i 0,005 mola acetylooctanu etylu w etanolu

(10 ml) i benzenie (5 ml) dodano 0,000217 mola EtONa w 1 ml etanolu i ogrzewano do wrzenia 3—5 godz. Po zobojętnieniu i oddestylowaniu rozpuszczalników pod zmn. ciśn. otrzymano produkt krystaliczny, który zabarwiał się pod wpływem alkoh. KOH, miał t.t. 160—162° (z etanolu) i nie dawał obniżenia t.t. w mieszaninie z *p'*-nitrodezoksybenzoiną.

Analiza:
Dla wzoru $C_{14}H_{11}O_3N$ — Obliczono: 5,81% N;
otrzymano: 6,18% N.

(B) Kondensacja wobec 1 mola KOH w metanolu

Do wrzącej zawiesiny 1,2 g (0,005 mola) *p'*-nitrodezoksybenzoiny i 2,4 g (0,011 mola) benzylidenoacetylooctanu etylu w 15 ml metanolu wkroplono w ciągu ok. 1 min. 0,28 g (0,005 mola) KOH w 5 ml metanolu i ogrzewano do wrzenia 10—15 min. Pod wpływem zasady mieszanina przybierała intensywną, fiołkowo-czerwoną barwę, która w miarę przebiegu reakcji przechodziła w brunatnooliwkową, a następnie w ciemno-pomarańczową. Uzyskany roztwór ochłodzono (ok. 0°), zobojętniono stęż. kwasem solnym, dodano 2,5 ml wody, wydzielony produkt o konsystencji gęstego ciasta oddzielono, a do pozostałego roztworu ponownie dodano 2,5 ml wody i otrzymano drugą porcję ciastowatego produktu *. Produkt przemywano przez dokładne rozcieranie go wodą aż do uzyskania bezpostaciowego osadu (2 g). Produktu tego nie zdołano przekrystalizować. Próba aromatyzacji jego oksymu doprowadziła do powstania aminy aromatycznej.

Oksym otrzymano przez 2-godz. ogrzewanie do wrzenia 2 g surowego ketonu, 1,2 g chlorowodorku hydroksyloaminy i 1,4 g octanu sodu w 20 ml metanolu. Po ochłodzeniu wylano do wody, osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano 2,2 g żółtego bezpostaciowego osadu, który bez oczyszczania użyto do następnej reakcji.

4,5-Dwufenylo-3-(*p*-nitrofenylo)-dwuacetanilid

6 g oksymu, 14 ml bezwodnika octowego, 2,5 ml pirydyny i 2,24 ml chlorku acetylu ogrzewano do wrzenia 1 godz. i pozostawiono przez noc w lodówce. Wydzielone kryształy przemyto małą ilością zimnego kwasu octowego i alkoholu. Otrzymano 2,36 g (33,6%) produktu o t.t. 215—227°; po zagęszczeniu przesączów uzyskano jeszcze 0,55 g produktu nieco brudniejszego. Po krystalizacji z etanolu t.t. 231—233°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{28}H_{22}O_4N_2$ — Obliczono: 74,65% C, 4,92% H, 6,16% N;
otrzymano: 74,51% C, 5,19% H, 6,44% N.

4,5-Dwufenylo-3-(*p*-nitrofenylo)-anilina

Dwuacetyloaminę (1,72 g, t.t. 231—233°) hydrolizowano przez 2-godz. ogrzewanie do wrzenia ze stęż. kwasem solnym (5 ml) w etanolu (20 ml). Wydzielony po ochłodzeniu chlorowodorek aminy (t.t. 253—256°) ogrzewano z wodą i otrzymano wolną aminę (1,41 g; pomarańczowe kryształy o t.t. 182—184°, wyd. 91%). Ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność aminy w typowych rozpuszczalnikach organicznych oczyszczono ją przez wygotowywanie z etanolem i uzyskano w wyniku tego prawie niezmienioną ilość aminy o t.t. 182—184°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{18}O_2N_2$ — Obliczono: 78,67% C, 4,95% H, 7,64% N;
otrzymano: 78,79% C, 5,13% H, 7,86% N.

1,2-Dwufenylo-3-(*p*-nitrofenylo)-benzen

Do zawiesiny 0,55 g (0,0015 mola) 4,5-dwufenylo-3-(*p*-nitrofenylo)-aniliny w 15 ml kwasu octowego i 2 ml stęż. kwasu solnego wkroplono (45 min.) 0,105 g (0,0015 mola) $NaNO_2$ w 2 ml wody, mieszając i utrzymując temperaturę ok. 12°.

---

* Jednorazowe wytrącenie zbyt dużą ilością wody jest niewskazane, ponieważ wydzielona masa jest wówczas bardziej oleista i nie można jej przeprowadzić w substancję stałą.

Do żółtego roztworu soli dwuazoniowej dodano 10 ml wody, mieszano 30 min. w temp. ok. 10°, następnie ochłodzono do −6° i nadal mieszając i utrzymując temp. ok. −4° dodano w ciągu 30 min. 15 ml 50%-owego kwasu podfosforawego. Mieszaninę mieszano jeszcze 30 min. w temp. ok. 0°, a następnie 3 godz. w temp. pokojowej, śledząc postęp reakcji za pomocą próby sprzęgania z β-naftolem (wydzielanie się azotu i wytrącanie się osadu). Następnego dnia wydzielony osad odsączono i uzyskano 0,52 g jasno żółtego produktu o t.t. 171—175°. Wydajność prawie ilościowa. Nitrozwiązek po krystalizacji z lekkiej benzyny miał t.t. 173—175°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{17}O_2$ — Obliczono: 82,03% C, 4,87% H, 3,98% N;
otrzymano: 81,92% C, 4,70% H, 4,11% N.

3,5-Dwufenylo-4-(*o*-nitrofenylo)-cykloheksen-2-on-1

Do roztworu 7,2 g (0,03 mola) *o*-nitrodezoksybenzoiny i 14,4 g (0,066 mola) benzylidenoacetylooctanu etylu w 50 ml metanolu ogrzanego do wrzenia wkroplono w ciągu 4—5 min. 1,68 g KOH (0,03 mola) w 10 ml metanolu. Zaraz po dodaniu pierwszych kropli ługu roztwór w kolbie przybrał intensywną, fioletową barwę i rozpoczęła się widoczna reakcja. Fioletowa barwa mieszaniny utrzymywała się przez kilka minut, po czym przeszła w ciemno oliwkową. Po 30-min. ogrzewaniu do wrzenia mieszaninę oziębiono w lodówce, wydzielone kryształy przemyto małą ilością zimnego alkoholu, a następnie kilkakrotnie ciepłą wodą (do zaniku odczynu alkalicznego przesączu) i znów odrobiną zimnego alkoholu. Otrzymano 4,87 g (44%) żółtych kryształów o t.t. 182—184°. Po krystalizacji z etanolu t.t. 187—189°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{19}O_3N$ — Obliczono: 78,03% C, 5,18% H, 3,99% N;
otrzymano: 78,26% C, 5,22% H, 4,0% N.

Oksym otrzymano przez 2-godz. ogrzewanie do wrzenia 4,47 g (0,0121 mola) ketonu, 2,52 g (0,0363 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy i 2,98 g (0,0363 mola) octanu sodu w 70 ml metanolu. Wydzielone po ochłodzeniu w lodówce kryształy przemyto starannie ciepłą wodą. Otrzymano 5,3 g surowego produktu o t.t. 101—107°. Po krystalizacji z bezw. etanolu otrzymano 4,35 g produktu o t.t. 108—110°.

3,5-Dwufenylo-4-(*o*-nitrofenylo)-dwuacetanilid

2,7 g (0,0073 mola) powyższego oksymu, 10 ml bezwodnika octowego, 1,2 g (0,015 mola) pirydyny i 1,2 g (0,015 mola) chlorku acetylu ogrzewano 1 godz. do wrzenia, następnie ochłodzono i wylano do wody. Wytrącony osad (2,52 g) odsączono, przemyto, wysuszono i oczyszczono chromatograficznie na tlenku glinu stosując benzen do nanoszenia i do wymywania.

W wyniku otrzymano: I frakcję — 0,1 g; substancja żywicowata (zanieczyszczenia); II frakcję — 2,22 g; substancja krystaliczna o t.t. 111—115°; III frakcję — 0,1 g; substancja krystaliczna o t.t. 110—114°; razem 2,42 g. Po krystalizacji frakcji II z metanolu otrzymano 2 g produktu o t.t. 122—125°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{28}H_{22}O_4N_2$ Obliczono: 74,65% C, 4,92% H, 6,16% N;
otrzymano: 74,51% C, 5,13% H, 6,44% N.

Analiza elementarna frakcji III (79,62% C, 5,34% H, 6,19% N) wskazuje, że jest to inna substancja. Budowy jej ze względu na niewielką ilość nie badano.

3,5-Dwufenylo-4-(*o*-nitrofenylo)-anilina

1,38 g dwuacetyloaminy hydrolizowano przez 2-godz. ogrzewanie do wrzenia ze stęż. kwasem solnym (5 ml) w metanolu (10 ml). Mieszaninę ochłodzono *, wylano do wody, zobojętniono $NaHCO_3$ i nieco ogrzano. Otrzymany żółtopomarańczowy osad przemyto dokładnie ciepłą wodą i wysuszono. Otrzymano 1,23 g pro-

---

* Po ochłodzeniu nie krystalizował chlorowodorek aminy, co z pewnością było związane z jego lepszą rozpuszczalnością w porównaniu z chlorowodorkami odpowiednich *p*-nitropochodnych.

duktu o t.t. 197—199,5°; po krystalizacji z metanolu uzyskano 1,03 g pomarańczowych kryształów o t.t. 197—199,5°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{18}O_2N_2$ — Obliczono: 78,67% C, 4,95% H, 7,64% N;
otrzymano: 78,66% C, 5,0% H, 7,93% N.

1,3-Dwufenylo-2-(o-nitrofenylo)-benzen

Do roztworu 0,55 g (0,0015 mola) aminy w 15 ml kwasu octowego i 2 ml stęż. kwasu solnego wkroplono (20 min.) 0,105 g (0,0015 mola) $NaNO_2$ w 2 ml wody, mieszając i utrzymując temp. ok. 5°. Uzyskany roztwór (żółty) soli dwuazoniowej mieszano 20 min., dodano 10 ml wody i znów mieszano 20 min. w temp. ok. 10°. Następnie ochłodzono go do −8° i nadal mieszając i utrzymując temp. ok. −4° dodano w ciągu 15 min. 15 ml 50%-owego kwasu podfosforawego. Mieszaninę mieszano jeszcze 15 min. w temp. ok. 0°, a następnie 3 godz. w temp. pokojowej, śledząc postęp reakcji (wydzielanie się azotu i wytrącanie się osadu) za pomocą próby sprzęgania z β-naftolem. Następnego dnia wydzielony osad odsączono i uzyskano 0,52 g surowego produktu o t.t. 140—160°; wydajność prawie ilościowa. Nitrozwiązek oczyszczano chromatograficznie na tlenku glinu stosując do nanoszenia i do wymywania lekką benzynę. W wyniku chromatografii z 0,5 g surowego produktu otrzymano 0,48 g kryształów, przy czym kryształy niektórych frakcji miały t.t. 147—150° (A), innych zaś 168—170° (B) lub pośrednią 147—168° (A + B). Stwierdzono, że kryształy A i B są odmianami polimorficznymi (patrz tablica 2).

Tablica 2

Odmiana	T.t. początkowa °C	T.t. stopu po ochłodzeniu (zestaleniu) °C	T.t. stopu po zaszczepieniu odmianą B °C
A	147—150	167—169	167—169
B	168—170	—	—
A+B	147—168	167—169	167—169

Po krystalizacji z benzyny obie frakcje oraz ich mieszanina topiły się jednakowo: 170—172°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{17}O_2N$ — Obliczono: 82,03% C, 4,87% H, 3,98% H;
otrzymano: 82,23% C, 4,89% H, 4,19% N.

2-Nitro-3,4,5-trójfenyloacetanilid

1,8 g 3,4,5-trójfenyloacetanilidu, 20 ml lod. kwasu octowego i 0,76 ml dymiącego HNO_3 (1,51) ogrzewano 1 godz. w temp. 70°. Po ochłodzeniu wylano do wody i uzyskano 1,9 g surowego produktu topiącego się w bardzo szerokim zakresie temperatur (85—140°). Próby krystalizacji z różnych rozpuszczalników nie doprowadziły do wyodrębnienia jednorodnego produktu. Surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na tlenku glinu, stosując do nanoszenia mieszaninę benzyny i benzenu (1 : 1), a do wymywania początkowo tę samą mieszaninę, potem zwiększano stopniowo ilość benzenu. W wyniku chromatografii uzyskano: 0,53 g substancji o t.t. 191—193°, 0,24 g substancji o t.t. 192—212° i 0,66 g substancji oleistej. Frakcja I (t.t. 191—193°) okazała się pożądanym nitroacetanilidem; pozostałych frakcji nie identyfikowano. Wyd. 26,5%.

Analiza:
Dla wzoru $C_{26}H_{20}O_3N_2$ — Obliczono: 76,45% C, 4,93% H, 6,86% N;
otrzymano: 76,31% C, 4,97% H, 6,92% N.

2-Nitro-3,4,5-trójfenyloanilina

0,53 g acetyloaminy, 10 ml etanolu i 5 ml stęż. kwasu solnego ogrzewano 2 godz. do wrzenia. Po ochłodzeniu, wylaniu do wody i zobojętnieniu $NaHCO_3$ otrzymano pomarańczowy osad (0,45 g) o t.t. 188—191° (wyd. hydrolizy prawie ilościowa). Po krystalizacji z mieszaniny benzyna—benzen (5 : 1) t.t. 192—195°.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{18}O_2N_2$ — Obliczono: 7,64% N;
otrzymano: 7,91% N.

4-Nitro-1,2,3-trójfenylobenzen

Do roztworu 0,45 g (0,0013 mola) aminy w 15 ml lod. kwasu octowego i 3 ml stęż. kwasu solnego wkroplono (15 min.) 0,091 g (0,0013 mola) $NaNO_2$ w 2 ml wody mieszając i utrzymując temp. ok. 10°. Uzyskany roztwór soli dwuazoniowej mieszano 1 godz. w temp. ok. 8°, następnie ochłodzono do ok. −8°, dodano 10 ml wody i nadal mieszając (temp. ok. −8°) dodano w ciągu ½ godz. 20 ml 50%-owego kwasu podfosforawego. Mieszaninę mieszano jeszcze ½ godz. w temp. ok. 0°, a następnie 3 godz. w temp. pokojowej, śledząc postęp reakcji (wydzielanie się azotu i wytrącanie się osadu) za pomocą próby sprzęgania z β-naftolem. Następnego dnia wydzielony osad odsączono, przemyto wodą, wysuszono i uzyskano 0,41 g (95%) produktu o t.t. 110—125°. Po oczyszczeniu na tlenku glinu otrzymano 0,3 g (70%) produktu o t.t. 144—146° i 0,05 g oleju.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{17}O_2N$ — Obliczono: 82,03% C, 4,87% H, 3,98% N;
otrzymano: 81,98% C, 4,81% H, 4,15% N.

5-Nitro-1,2,3-trójfenylobenzen

Do 1,6 g (0,005 mola) 3,4,5-trójfenyloaniliny w 20 ml lod. kwasu octowego i 0,57 ml (0,01 mola) stęż. H_2SO_4 dodano w temp. pokojowej 0,35 g (0,005 mola) $NaNO_2$ w 5 ml wody, mieszając. Po 2 godz. kwas mineralny zobojętniono węglanem wapnia i roztwór rozcieńczono wodą. Wydzielony osad soli dwuazoniowej odsączono, przemyto wodą i dodano go mieszając do roztworu 1 g $NaNO_2$ i 1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w 10 ml wody zawierającego 0,8 g świeżo strąconego czerwonego Cu_2O. Zawiesinę mieszano kilka godzin w temp pokojowej śledząc przebieg reakcji za pomocą próby sprzęgania z β-naftolem, a następnie pozostawiono na noc. Po ekstrakcji benzenem uzyskano 0,85 g ciemno zabarwionego produktu, który oczyszczano chromatograficznie na tlenku glinu. W wyniku chromatografii otrzymano 0,15 g (8,6%) nitrozwiązku o t.t. 130—132°; obok tego w reakcji powstał 1,2,3-trójfenylobenzen oraz 3,4,5-trójfenylofenol.

Analiza:
Dla wzoru $C_{24}H_{17}O_2N$ — Obliczono: 3,98% N;
otrzymano: 4,16% N.

Prof. drowi T. Urbańskiemu oraz doc. J. Świętosławskiej serdecznie dziękujemy za udostępnienie aparatury pomiarowej, a mgr S. Kwiatkowskiej oraz mgr K. Gorczyńskiej za wykonanie pomiarów widm UV.

Otrzymano 8.IV.1964.

LITERATURA CYTOWANA

1. Buza D., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **39**, 557 (1965).
2. Polaczkowa W., Porowska N., *Roczniki Chem.*, **34**, 1659 (1960).
3. Czerwińska-Fejgin E., Polaczkowa W., Sokołowska A., *Roczniki Chem.*, **32**, 265 (1958).
4. Petrenko-Kritschenko P., *Ber.*, **25**, 2242 (1892); Lespangol A., Cheymol J., Soleil J., *Bull. soc. chim. France*, **1947**, 480.
5. Womack E. B., Campbell N., Dodds G. B., *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1402.
6. Kröhnke F., Vogt I., *Ann.*, **589**, 26 (1954).
7. Ruggli P., Dahn H., Wegmann J., *Helv. Chim. Acta*, **29**, 115 (1946).
8. Porowska N., praca nieopublikowana.
9. *Organic Syntheses, Coll. vol.* II, 156.

SYNTHESIS OF NITRODERIVATIVES OF 1,2,3-TRIPHENYLBENZENE

by D. BUZA and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa
Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Sciences, Warszawa

Five isomeric mononitroderivatives of 1,2,3-triphenylbenzene viz.: 4″-nitro- (I), 4′-nitro- (II), 2″-nitro- (III), 4-nitro- (IV) and 5-nitro-1,2,3-triphenylbenzene (V) as standards for the identification of products of direct nitration of 1,2,3-triphenylbenzene were synthesized.

In the synthesis of the nitro compound (I) the following procedure was applied: (1) condensation of *p*-nitrodeoxybenzoin ($C_6H_5COCH_2C_6H_4$—NO_2-*p*) with ethyl benzylidene acetoacetate in EtOH with 1 mole KOH affording 3,5-diphenyl-4-(*p*-nitrophenyl)-cyclohexene-2-one-1 (m.p. 151—154°C), (2) aromatization of the oxime of the preceding ketone by heating in acetic anhydride with acetyl chloride and pyridine yielding 3,5-diphenyl-4-(*p*-nitrophenyl)-acetanilide (m.p. 228—230°), (3) its deacetylation to the free amine (m.p. 223—225°C), (4) diazotization of the amine and elimination of the NH_2-group by the reduction of diazonium salt with hypophosphonous acid leading to 4″-nitro-1,2,3-triphenylbenzene (I: m.p. 142—144°C).

The synthesis of nitro compound (III) was effected in an analogous reaction sequence: (1) 3,5-diphenyl-4-(*o*-nitrophenyl)-cyclohexene-2-one-1 (m.p. 187—189°C) from *o*-nitrodeoxybenzoin ($C_6H_5COCH_2C_6H_4$—NO_2-*o*) and ethyl benzylidene acetoacetate in MeOH with 1 mole KOH, (2) 3,5-diphenyl-4-(*o*-nitrophenyl)-diacetanilide (m.p. 122—125°C), (3) free amine (m.p. 197—199.5°C), (4) 2″-nitro-1,2,3-triphenylbenzene (III; polymorphic, m.ps. 147—150° or 168—170°C).

In the Michael reaction of *p*′-nitrodeoxybenzoin (*p*-O_2N—C_6H_4—$COCH_2C_6H_5$) with ethyl benzylidene acetoacetate carried out in EtOH/C_6H_6 solution with 1 mole KOH or EtONa, the product of retrogression was formed ($C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)$-$COC_6H_4NO_2$-*p*; m. p. 153—154°C), as proved by its reaction with ethyl acetoacetate in a basic medium leading to *p*′-nitrodeoxybenzoin. On the other hand, the condensation carried out in MeOH with 1 mole KOH gave the desired compound (however not in a pure state), which after aromatization (in the form of its oxime) gave 4,5-diphenyl-3-(*p*-nitrophenyl)-diacetanilide (m.p. 231—233°C). The corresponding free amine (m.p. 182—184°C) was transformed by elimination of the NH_2-group into 4′-nitro-1,2,3-triphenylbenzene (II; m.p. 173—175°C).

The nitro compound (IV) (m.p. 144—146°C) was prepared by nitration of the 3,4,5-triphenylacetanilide (HNO_3 1.51), chromatographic separation of 2-nitro-3,4,5-triphenylacetanilide (m.p. 191—193°C) from the reaction mixture and elimination of the NH_2-group.

The nitro compound (V) (m.p. 130—132°C) was prepared from 3,4,5-triphenylaniline by transformation of NH_2 into the NO_2 group in the usual way.

The UV absorption spectra in EtOH of the five standard nitro compounds, owing to their distinct differences, could serve for identification of the products of direct nitration of 1,2,3-triphenylbenzene.