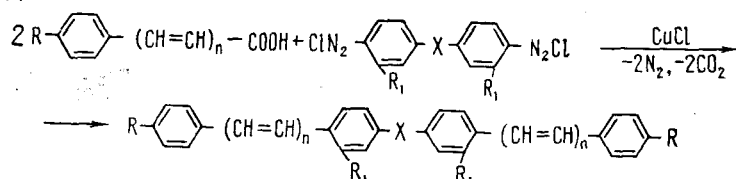


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРИЧНЫХ И ЦИННАМИЛИДЕНУКСУСНОЙ КИСЛОТ С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ТЕТРАЗОНИЙХЛОРИДАМИ

Н. И. Ганущак, И. Ю. Прокопишин, Г. П. Фоменко, В. Г. Немеш

В каталитических условиях при взаимодействии с хлоридами арилдиазония коричные кислоты образуют стильбены, а циннамилиденуксусная кислота в этих же условиях — диарилбутадены. Реакция протекает как заместительное арирование по α -углеродному атому с одновременным декарбосилированием [1].

В настоящей статье приведены данные о взаимодействии коричных и циннамилиденуксусной кислот с ароматическими тетразонийхлоридами — бисдiazонийдифенилом, бисдiazоний-3,3^I-динитродифенилом, бисдiazонийдифенилметаном, бисдiazонийдифенилоксидом и бисдiazонийдифенилсульфонем. Наши опыты показали, что названные соли бисдiazония с коричными и циннамилиденуксусной кислотами энергично реагируют (по выделению азота и углекислого газа) в водно-ацетоновой среде при pH 2—4 в присутствии хлорида меди (I) и при температуре 283—291 К с образованием соответствующих бистильбенов и бисдифенилбутаденов по схеме

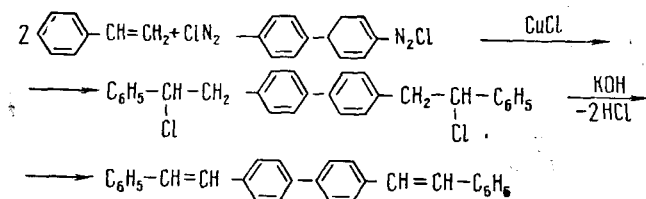


где X=CH₂, SO₂, O; R=H, CH₃O, (CH₃)₂N, NO₂; R₁=NO₂; n=1,2.

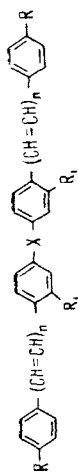
Выход, температура плавления, данные элементного анализа и полосы УФ-спектров приведены в таблице.

Индивидуальность полученной группы соединений устанавливали тонкослойной хроматографией на пластинках «Silufol», элюент — гексан : этилацетат (1 : 2). Полосы УФ-спектров поглощения синтезированных соединений однотипны, максимумы поглощения находятся в пределах 350—440 нм (растворитель этилацетат, c=10⁻⁵ моль/л, спектрофотометр «Спектротом-185»), их положение определено в основном природой мостиковой группы X и заместителей R в параположении коричных кислот.

Строение синтезированной группы соединений доказано деструктивным окислением, бромированием и встречным синтезом. Так, при окислении I, V, IX, XIV, XVIII была выделена дифенилкарбоновая кислота и соответствующие бензойные кислоты. Бромированием *n,n'*-бис(1-фенилэтен-2)дифенила и *n,n'*-бис(1-фенилбутадие-1,3)дифенила получены соответствующие тетра- и октабромиды. Кроме того, при взаимодействии двух молей стирола с бисдiazотированным бензидином был получен продукт хлорарилрования. Последний кипячением со спиртовым раствором KOH был превращен в *n,n'*-бис(1-фенилэтен-2)дифенил:



Проба смешения полученных обоими способами образцов депрессии температуры плавления не давала. Это указывает, что в реакцию



Характеристика синтезированных соединений

Соединение	X	R	R ₁	n	Выход, %	Т. пл., К	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Макс. нм
							C	H	N		C	H	N	
I	—	H	H	1	54	471—472	93,34; 93,36	6,42; 6,47	—	C ₂₈ H ₂₂	93,42	6,58	—	390
II	CH ₂	H	H	1	49	449—450	93,28; 93,36	6,29; 6,35	—	C ₂₉ H ₂₄	93,55	6,45	—	375
III	SO ₂	H	H	1	56	457—458	79,44; 79,49	5,66; 5,71	—	C ₂₈ H ₂₂ SO ₂	79,62	5,21	—	402
IV	O	H	H	1	51	464—465	89,56; 89,62	5,72; 5,79	—	C ₂₈ H ₂₂ O	89,84	5,88	—	399
V	—	CH ₃ O	H	1	52	435	86,10; 86,18	6,17; 6,19	—	C ₃₀ H ₂₆ O ₂	86,12	6,22	—	350
VI	CH ₂	CH ₃ O	H	1	48	430	86,05; 86,07	6,42; 6,43	—	C ₃₁ H ₂₆ O ₂	86,11	6,48	—	410
VII	SO ₂	CH ₃ O	H	1	56	417	74,72; 74,77	5,29; 5,31	—	C ₃₀ H ₂₆ SO ₄	74,69	5,39	—	405
VIII	O	CH ₃ O	H	1	50	448	85,02; 85,05	6,02; 6,05	—	C ₃₀ H ₂₆ O ₃	84,91	5,99	—	365
IX	—	(CH ₃) ₂ N	H	1	54	421	—	—	6,25; 6,28	C ₃₂ H ₃₂ N ₂	—	—	6,31	385
X	CH ₂	(CH ₃) ₂ N	H	1	51	371	—	—	6,04; 6,07	C ₃₃ H ₃₄ N ₂	—	—	6,11	360
XI	SO ₂	(CH ₃) ₂ N	H	1	58	457	—	—	5,45; 5,50	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ SO ₂	—	—	5,51	430
XII	O	(CH ₃) ₂ N	H	1	48	495	—	—	6,03; 6,05	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₂	—	—	6,09	400
XIII	—	(CH ₃) ₂ N NO ₂	NO ₂	1	48	443	—	—	10,43; 10,49	C ₃₂ H ₃₀ N ₄ O ₄	—	—	10,45	395
XIV	—	NO ₂	H	1	48	406	—	—	6,20; 6,30	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	—	—	6,25	415
XV	CH ₂	NO ₂	H	1	42	397	—	—	5,99; 6,02	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₄	—	—	6,06	390
XVI	SO ₂	NO ₂	H	1	50	440	—	—	5,40; 5,42	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ SO ₆	—	—	5,47	440
XVII	O	NO ₂	H	1	41	381	—	—	5,98; 6,00	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₅	—	—	6,03	435
XVIII	—	H	H	2	64	465—466	93,60; 93,62	6,24; 6,30	—	C ₃₂ H ₂₆	93,66	6,34	—	324
XIX	CH ₂	H	H	2	46	491—492	93,34; 93,38	6,50; 6,52	—	C ₃₃ H ₂₈	93,40	6,60	—	302
XX	SO ₂	H	H	2	56	508—509	80,85; 80,98	5,24; 5,33	—	C ₃₂ H ₂₆ SO ₂	81,01	5,43	—	345
XXI	O	H	H	2	52	501—502	89,68; 89,72	5,98; 5,72	—	C ₃₂ H ₂₆ O	90,14	6,10	—	337

вступает один моль хлористого бисдиазония и два моля коричной или циннамилиденуксусной кислоты.

Для соединений V—XIII и XVIII—XXI изучена светочувствительность как основное фотоэлектрическое свойство органических полупроводников. Светочувствительность измерена по методике [2] и находится в пределах 10^{-1} — 10^{-3} Дж/см².

n,n'-Бис(1-фенилэтен-2)дифенил. Раствор хлористого бисдиазонийдифенила, полученного из 0,1 М бензидина, 50 мл концентрированной HCl ($d=1,17$) и 0,24 М нитрита натрия в 50 мл воды, прибавляли к смеси 0,2 М коричной кислоты, 5 г CuCl в 100 мл ацетона при температуре 283—291 К на протяжении 3 ч. Реакционную смесь разбавляли водой (100 мл), экстрагировали этилацетатом (50 мл), сушили CaCl₂. Растворитель упаривали, получали *nn'*-бис(1-фенилэтен-2)дифенил в виде темно-желтой кристаллической массы. Т. пл. 471—472 К после перекристаллизации из горячего спирта.

Найдено, %: С 93,34, 93,36; Н 6,42; 6,47. C₂₈H₂₂. Вычислено, %: С 93,42; Н 6,58.

Аналогично были получены соединения II—XVII.

n,n'-Бис(1-фенилбутадие-1,3)дифенил. Раствор хлористого бисдиазонийдифенила, полученного из 0,05 М бензидина, 25 мл концентрированной HCl ($d=1,17$) и 0,12 М нитрита натрия в 30 мл воды, прибавляли к смеси 0,1 М циннамилиденуксусной кислоты, 2,5 г CuCl в 100 мл ацетона при 288—293 К на протяжении 2 ч. Реакционную смесь разбавляли водой (75 мл), экстрагировали этилацетатом (50 мл), сушили CaCl₂. Растворитель упаривали. Т. пл. 465—466 К.

Найдено, %: С 93,60; 93,62; Н 6,24; 6,30. C₃₂H₂₆. Вычислено, %: С 93,66; Н 6,34.

Аналогично были получены соединения XIV—XXI.

Окисление *n,n'*-бис(1-фенилэтен-2)дифенила. К смеси 1,0 г соединения I, 0,24 г КОН в 50 мл воды при нагревании на водяной бане небольшими порциями прибавляли 4 г растертого в порошок KMnO₄. Реакционную смесь нагревали 8 ч, отфильтровывали осадок двуокиси марганца. Фильтрат упаривали наполовину, нейтрализовали разбавленной (1:10) серной кислотой, выпавший белый осадок отфильтровывали. Т. пл. 500—501 К. По [3] для дифенилдикарбоновой кислоты т. пл. 501—502 К.

Аналогично окисляли соединения X, IX, XIV, XVIII.

Бромирование *n,n'*-бис(1-фенилэтен-2)дифенила. К раствору 0,01 М соединения I в 25 мл хлороформа при перемешивании по каплям прибавляли раствор 3,2 г брома в 20 мл хлороформа. Смесь перемешивали до исчезновения окраски. Образовавшийся тетрабромид осаждали гексаном. Получали *n,n'*-бис(1,2-дибром-1-фенилэтен-2)дифенил. Т. пл. 497 К. Найдено, %: Br 46,80; 46,87. C₂₈H₂₂Br₄. Вычислено, %: Br 47,20.

Аналогично был получен октабромид соединения XVIII.

n,n'-Бис(1-фенилэтен-2)дифенил (встречный синтез). Раствор хлористого бисдиазонийдифенила, полученного из 0,1 М бензидина, 50 мл концентрированной HCl ($d=1,17$), 0,24 М нитрита натрия в 50 мл воды, прибавляли к смеси 0,2 М стирола, 5 г CuCl в 100 мл ацетона при температуре 278—283 К на протяжении 3 ч. Реакционную массу разбавляли водой (100 мл), экстрагировали этилацетатом (75 мл), получали *n,n'*-бис(1-фенил-1-хлорэтан-2)дифенил, 0,02 М которого кипятили с 0,045 М КОН в 50 мл этанола на протяжении 2 ч. Выпавший осадок фильтровали, сушили до постоянного веса. Получали *n,n'*-бис(1-фенилэтен-2)дифенил. Т. пл. 471—472 К, после перекристаллизации из горячего спирта.

Аналогично из стирола были получены соединения III, IV.

1. Рондестведт Х. С. Арирование неопределенных соединений солями диазония (реакция арирования Меервейна).— Орган. реакции, 1965, 11, № 2, с. 199—266.
2. Фотоэлектрическая чувствительность азотиазолов в полимерной матрице / Л. Н. Федорова, В. Т. Найденов, Т. Д. Бутмерчук, Т. Ф. Григоренко, В. Я. Починюк.— Способы записи информации на бессеребряных носителях, 1975, вып. 6, с. 120—128.
3. Методы получения химических реактивов и препаратов: Тр. ИРЕА, 1962, вып. 4/5, с. 137.

Поступила
1 июля 1981 г.

УДК 547.565.2:542.952

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПСЕВДОКУМОХИНОНА С 3-МЕТИЛАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

В. П. Маковецкий, Ю. М. Воловенко

Взаимодействие алкилзамещенных *n*-хинонов с ациклическими β-дикетонами в условиях реакции Михаэля приводит к 4-ацилокси-3-ацилметанофенолам [1, 2]. Цель настоящей работы — выяснить влияние алкильного радикала в метиленовой группе исходных β-дикетонов на