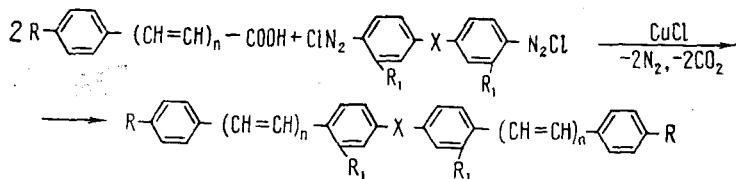


## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРИЧНЫХ И ЦИННАМИЛИДЕНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ТЕТРАЗОНИИХЛОРИДАМИ

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

В катализических условиях при взаимодействии с хлоридами арилдиазония коричные кислоты образуют стильбены, а циннамилиденуксусная кислота в этих же условиях — диарилбутадиены. Реакция протекает как заместительное арилирование по  $\alpha$ -углеродному атому с одновременным декарбоксилированием [1].

В настоящей статье приведены данные о взаимодействии коричных и циннамилиденуксусной кислот с ароматическими тетразонийхлоридами — бисдиазонийдифенилом, бисдиазоний-3,3'-динитродифенилом, бисдиазонийдифенилметаном, бисдиазонийдифенилоксидом и бисдиазонийдифенилсульфоном. Наши опыты показали, что названные соли бисдиазония 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 K с образованием соответствующих бистильбенов и бисдифенилбутадиенов по схеме

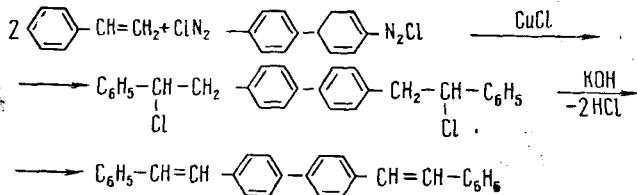


где  $X=CH_2, SO_2, O; R=H, CH_3O, (CH_3)_2N, NO_2; R_1=NO_2; n=1,2$ .

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

Индивидуальность полученной группы соединений устанавливали тонкослойной хроматографией на пластинах «Silufol», элюент — гексан : этилацетат (1 : 2). Полосы УФ-спектров поглощения синтезированных соединений однотипны, максимумы поглощения находятся в пределах 350—440 nm (растворитель этилацетат,  $c=10^{-5}$  моль/л, спектрофотометр «Spektromet-185»), их положение определено в основном природой мостиковой группы  $X$  и заместителей  $R$  в параллельном расположении 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-фенилбутадиен-1,3)дифенила получены соответствующие тетра- и октабромиды. Кроме того, при взаимодействии двух молей стирола с бисдиазотированным бензидином был получен продукт хлорарилирования. 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 <sub>1</sub>	n	Выход, %	Т. пл., К	Найдено, %			Вычислено, %		
							C		N	Брутто-формула		C
							C	H	C	H	N	
I	—	H	H	1	54	471—472	93,34; 93,36	6,42; 6,47	—	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub>	93,42; 6,58	—
II	CH <sub>2</sub>	H	H	1	49	449—450	93,28; 93,36	6,29; 6,35	—	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub>	93,55; 6,45	—
III	SO <sub>2</sub>	H	H	1	56	457—458	79,44; 79,49	5,66; 5,71	—	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> SO <sub>2</sub>	79,62; 5,21	—
IV	O	H	H	1	51	464—465	89,56; 89,62	5,72; 5,79	—	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O	89,84; 5,88	—
V	—	CH <sub>3</sub> O	H	1	52	435	86,10; 86,18	6,17; 6,19	—	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	86,12; 6,22	—
VI	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	1	48	430	86,05; 86,07	6,42; 6,43	—	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	86,11; 6,48	—
VII	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	1	56	417	74,72; 74,77	5,29; 5,31	—	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> SO <sub>4</sub>	74,69; 5,39	—
VIII	O	CH <sub>3</sub> O	H	1	50	448	85,02; 85,05	6,02; 6,05	—	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	84,91; 5,99	—
IX	—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	1	54	421	—	—	6,25; 6,28	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	—	
X	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	1	51	371	—	—	6,04; 6,07	C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub>	—	
XI	SO <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	1	58	457	—	—	5,45; 5,50	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	—	
XII	O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	1	48	495	—	—	6,03; 6,05	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	
XIII	—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	NO <sub>2</sub>	1	48	443	—	—	10,43; 10,49	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	—	
XIV	—	NO <sub>2</sub>	H	1	48	406	—	—	6,20; 6,30	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	
XV	CH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	1	42	397	—	—	5,99; 6,02	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	
XVI	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	1	50	440	—	—	5,40; 5,42	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>6</sub>	—	
XVII	O	NO <sub>2</sub>	H	1	41	381	—	—	5,98; 6,00	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	—	
XVIII	—	H	H	2	64	465—466	93,60; 93,62	6,24; 6,30	—	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub>	93,66; 6,34	—
XIX	CH <sub>2</sub>	H	H	2	46	491—492	93,34; 93,38	6,50; 6,52	—	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub>	93,40; 6,60	—
XX	SO <sub>2</sub>	H	H	2	56	508—509	80,85; 80,98	5,24; 5,33	—	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> SO <sub>2</sub>	81,01; 5,43	345
XXI	O	H	H	2	52	501—502	89,68; 89,72	5,98; 5,72	—	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> 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/см<sup>2</sup>.

*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  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель упаривали, получали *n,n'-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. Вычислено, %: С 93,42; Н 6,58.

Аналогично были получены соединения II—XVII.

*n,n'-Бис(1-фенилбутадиен-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  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель упаривали. Т. пл. 465—466 К.

Найдено, %: С 93,60; 93,62; Н 6,24; 6,30. 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 KOH в 50 мл воды при нагревании на водяной бане небольшими порциями прибавляли 4 г растертого в порошок KMnO<sub>4</sub>. 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-дигром-1-фенилэтан-2)дифенил*. Т. пл. 497 К. Найдено, %: Br 46,80; 46,87. 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 KOH 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. Рондвестедт Х. С. Арилирование непредельных соединений солями диазония (реакция арилирования Meerweina).— Орган. реакции, 1965, 11, № 2, с. 199—266.
2. Фотоэлектрическая чувствительность азотазолов в полимерной матрице / Л. Н. Федорова, В. Т. Найденов, Т. Д. Бутмерчук, Т. Ф. Григоренко, В. Я. Починок.— Способы записи информации на бессребряных носителях, 1975, вып. 6, с. 120—128.
3. Методы получения химических реагентов 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  $\beta$ -дикетонами в условиях реакции Михаэля приводит к 4-ацилокси-3-ацилметафенолам [1, 2]. Цель настоящей работы — выяснить влияние алкильного радикала в метиленовой группе исходных  $\beta$ -дикетонов на