

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 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 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 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-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

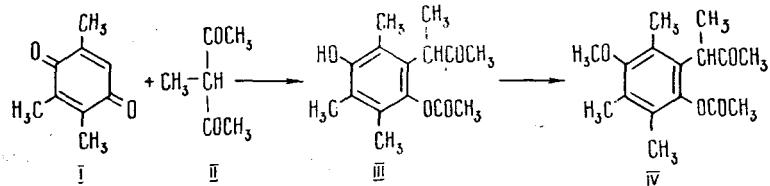
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПСЕВДОКУМОХИНОНА С 3-МЕТИЛАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

В. П. Маковецкий, Ю. М. Воловенко

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

направление реакции с 1,4-хинонами и изучить свойства образующихся соединений.

Нами установлено, что псевдокумохинон (I) реагирует с 3-метиляцетилоном (II) в присутствии основания с образованием продукта присоединения III. В ИК-спектре полученного соединения имеются полосы поглощения валентных колебаний двух неэквивалентных карбонильных групп (таблица) и полоса фенольного гидроксила, исчезающая при метилировании и образовании метоксипроизводного IV. Соединение III не окисляется хлорным железом, что подтверждает наличие этерифицированного фенола.



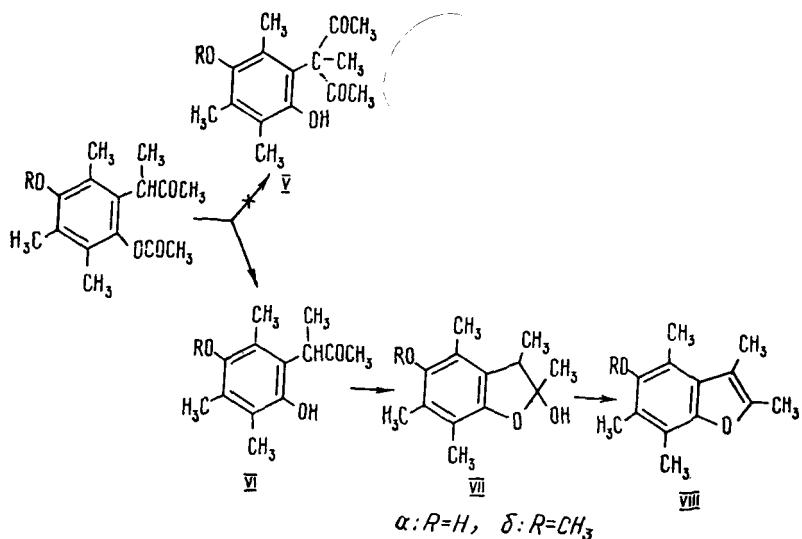
Физические константы соединений III—VIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		ИК-спектр, см ⁻¹	
			С	Н		С	Н	ν _{CO}	ν _{ОН}
III	48,2	132 (метанол)	68,03	7,52	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	68,18	7,57	1700; 1760	3410
IV	82,1	94 (метанол)	69,20	7,85	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	69,06	7,91	1720; 1765	—
VIIa	57,4	163 (пропанол)	70,46	7,98	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	70,27	8,11	—	3390; 3465
VIIb	59,2	101 (метанол)	71,02	8,48	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	71,18	8,47	—	3390
VIIIa	82,4	161 (этанол)	76,42	7,80	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	76,47	7,84	—	3455
VIIIb	83,0	87 (этанол)	76,96	8,34	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	77,06	8,25	—	—

Согласно [3], можно было ожидать, что соединения III и IV при щелочном катализе будут претерпевать внутримолекулярную конденсацию Кляйзена, превращаясь в β-дикетоны V. Однако оказалось, что в мягких условиях (как указано в [3]) продукты III, IV не изменяются, а в более жестких (25°, 3–8 ч) происходит гидролиз сложноэфирной группы с образованием дезацилированных фенолов VI. В ИК-спектрах продуктов VI имеются характерные полосы поглощения оксигруппы (см. таблицу), а карбонильная группа не наблюдается, что объясняется, по-видимому, существованием соединений VI в полукутальной форме VII (ср. [4]). В спектре ПМР соединения VIIb протоны метильных групп бензольного ядра поглощают при 2,05 м. д. (9Н), ацетильной группы — при 1,57 м. д. (3Н), метоксигруппы — 3,50 м. д. (3Н), а в наиболее сильном поле — 1,08 м. д. — наблюдается дублет (3Н, J=7 Гц) метильной группы, связанной с метиновой; соответствующий квартет метинового протона (1Н, J=7 Гц) находится при 3,05 м. д. При кислотном катализе [2] соединения VI легко превращаются в бензо[*b*] фураны VIII.

Таким образом, введение метильной группы к атому углерода реакционного центра исходного β-дикетона II не оказывает заметного влияния на общий ход реакции Михаэля, однако внутримолекулярная перегруппировка Кляйзена в β-дикетоны V в условиях щелочного катализа не происходит, по-видимому, из-за пространственных помех, соз-

являемых метильной группой при мезо-углеродном атоме.



Выходы, физические константы и данные элементного анализа соединений III—VIII приведены в таблице. Спектр ПМР 0,2 М раствора в $(CD_3)_2CO$ соединения VI β измерен на спектрометре «Tesla BS-467» (60 мГц) с внутренним эталоном ГМДС, ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr.

4-Ацетокси-2,5,6- trimetil-3-(1'-ацетилэтил)фенол (III). К раствору 3 г (0,02 М) I в 3 мл (0,03 М) II при охлаждении и перемешивании прибавляли 2 мл (0,02 М) пиридина. Реакционную смесь выдерживали 3 сут при 20°, затем разбавляли 5 мл метанола, подкисляли 2 мл концентрированной HCl. Реакционную массу выливали в 200 мл воды и оставляли на ночь. Образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали водой, пропанолом.

4-Ацетокси-2,5,6- trimetil-3-(1'-ацетилэтил)анизол (IV). Смесь 1,0 г III, 1,0 г прокаленного поташа и 1 мл диметилсульфата в 4 мл сухого ацетона кипятили 8 ч. Реакционную массу обрабатывали 50 мл воды. Через 2 ч образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали водой.

2,5,6-Trimetil-3-(1'-ацетилэтил)гидрохинон (VIIa). 0,5 г III в атмосфере аргона выдерживали 3 ч при 20° в растворе NaOH в спирте (получали из 0,15 г металлического натрия и 4 мл 96 %-ного этанола). Затем реакционную смесь при перемешивании вливали в 50 мл 10 %-ного водного раствора уксусной кислоты, экстрагировали бензolem (3×60 мл). Бензольные вытяжки сушили безводным Na_2SO_4 , растворитель упаривали, остаток обрабатывали гексаном, отфильтровывали.

2,3,5-Trimetil-4-метокси-6-(1'-ацетилэтил)фенол (VI б). Раствор 0,5 г IV и 0,5 г NaOH в 6 мл этанола выдерживали 8 ч при 20°. Продукт выделяли аналогично VIIa.

Получение соединений VIIa, б. Раствор 0,5 г VI а или VI б кипятили 1 ч в 5 мл уксусной кислоты. После охлаждения реакционную смесь разбавляли 50 мл воды, образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали водой.

1. Маковецкий В. П., Дзвинчук И. Б., Свищук А. А. Строение продукта присоединения ацетилацетона к псевдокумохинону.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 12, с. 1311—1312.
2. Внутримолекулярная перегруппировка при реакции Михазия / В. П. Маковецкий, И. Б. Дзвинчук, Ю. М. Воловенко, А. А. Свищук.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 6, с. 439—443.
3. Новая перегруппировка орто-ацетоксифенилацетонов / И. Б. Дзвинчук, В. П. Маковецкий, Ю. М. Воловенко, А. А. Свищук.— Там же, № 7, с. 537—540.
4. Magnusson R. Reactions between quinones and carbonyl compounds catalysed by aluminium oxide. Conversion of 2-acetonyl-*o*-quinols into 2-acetonylphenols and 2-methylbenzofurans.— Acta chem. scand., 1964, 18, N 2, p. 421—432.

Институт органической химии АН УССР
Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила
17 июля 1981 г