

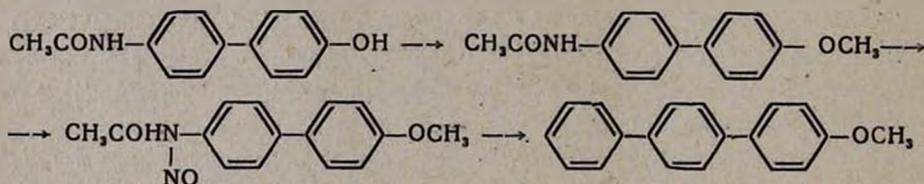
С. А. Варданян и А. Г. Варданян

Синтез 4-метокси-*p*-терфенила

p-Терфенил является, как известно, органическим сцинтиллятором для заряженных частиц и часто используется в качестве эталона при сравнительной оценке новых сцинтилляторов.

Физические свойства различных производных *p*-терфенила в сильной степени зависят от природы и положения имеющихся в молекуле заместителей, изменяющих энергетический уровень богатой *p*-электронами распространенной и плоской сопряженной системы этого соединения. Метоксильная группа, находящаяся в положении 4 *p*-терфенила, благодаря выраженному индуктивному и мезомерному влиянию также должна вызывать сильное изменение физических, в частности сцинтилляционных, свойств *p*-терфенила. Однако указанные свойства 4-метокси-*p*-терфенила до настоящего времени не изучались.

С целью последующего изучения сцинтилляционных свойств 4-метокси-*p*-терфенила мы синтезировали это соединение. В качестве исходного вещества был использован 4-ацетиамидо-4'-оксидифенил, а дальнейшие стадии синтеза были проведены по общей схеме Франса и сотрудников с существенными изменениями в отдельных стадиях [1]:



Франс и сотрудники получили 4-ацетиамидо-4'-метоксидифенил метилированием соответствующего оксисоединения йодистым метилом в спиртовом растворе едкого кали; выход продукта метилирования авторы не указывают. Метилирование 4-ацетиамидо-4'-оксидифенила мы осуществили с помощью диметилсульфата в водном растворе едкого натра и при этом получили метоксисоединение с выходом в 94,2%.

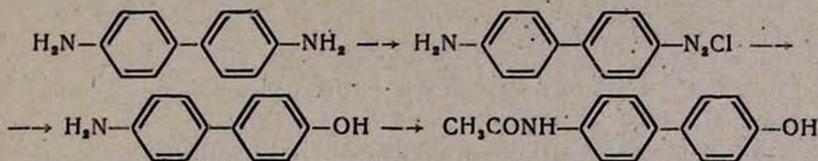
Проводя нитрозирование при 8°, Франс и сотрудники получили 4-нитрозонацетиамидо-4'-метоксидифенил с выходом в 82,1%. Несмотря на повторные опыты в условиях, применявшихся указанными авторами, нам не удалось получить это вещество с указанным выходом; наиболее удачные результаты были получены в опытах, которые проводились при комнатной температуре, но и в этих условиях выход продукта нитроирования не превышал 56,6%. Конденсация 4-нитрозонацетиамидо-4'-метоксидифенила с бензолом проводилась в условиях, указываемых в [1], но очистка продукта реакции, которую эти авторы

производили перегонкой вещества в глубоком вакууме, нами осуществлена перегонкой в вакууме с парами глицерина.

Предварительное определение сцинтилляционной способности 4-метокси-*п*-терфенила показало, что в этом отношении исследуемое соединение превосходит *п*-терфенил на 50—60%.

Экспериментальная часть

4-Ацетамидо-4'-оксидифенил, являвшийся исходным веществом, синтезирован из бензидина по методу Тубера [2] согласно схеме:



4-Ацетамидо-4'-метоксидифенил. К 9 г 4-ацетамидо-4'-оксидифенила в 20 мл 10%-ного раствора едкого натра при помешивании небольшими порциями прибавлено 7 г диметилсульфата. Из разогрешего раствора выделился кристаллический продукт метилирования. После прибавления диметилсульфата и прекращения саморазогревания смесь нагревалась на кипящей водяной бане 20 минут, а затем оставлена на ночь. Вещество отфильтровано, промыто водой и высушено над серной кислотой. Получено 9 г (94,2%) бесцветного кристаллического вещества, плавящегося при 191°. Для 4-ацетамидо-4'-метоксидифенила в литературе [1] указана т. пл. 191—193°.

4-Нитрозоацетамидо-4'-метоксидифенил. Через перемешиваемый раствор 2 г 4-ацетамидо-4'-метоксидифенила при комнатной температуре в течение 2 часов пропускался ток сухих окислов азота. Выделение кристаллического продукта нитрозиования началось через полчаса после начала пропуска газа. После окончания реакции осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Получено 1,5 г (56,6%) желтых кристаллов, которые без дальнейшей очистки были использованы в синтезе 4-метокси-*п*-терфенила.

4-Метокси-*п*-терфенил. Медленно перемешиваемый раствор 4-нитрозоацетамидо-4'-метоксидифенила в 100 мл сухого бензола оставлен при комнатной температуре на 48 часов; за это время бензольный раствор приобрел темную окраску. После отгонки бензола с водяным паром осталось темно-коричневое твердое вещество, которое было промыто спиртом и очищено перегонкой в вакууме с глицерином.

Вещество помещено в колбу Клайзена, покрыто небольшим слоем глицерина, смесь перегнана при 160° и 9 мм остаточного давления. Собранная в приемнике смесь вещества с глицерином разбавлена водой и отфильтрована. Вещество на фильтрате промыто водой. Для окончательной очистки светло-желтые кристаллы перекристаллизованы из ледяной уксусной кислоты.

Получено 0,5 г (34,7%) бесцветных кристаллов с т. пл. 223°. Для 4-метокси-*n*-терфенила в литературе [1] указана т. пл. 223—224°.

В ы в о д

Осуществлен синтез 4-метокси-*n*-терфенила с целью последующего изучения скнтилляционных свойств этого вещества. В ходе синтеза внесены существенные изменения в применявшуюся ранее общую схему Франса и сотрудников.

Поступило 3 XII 1963

Ս. Ա. Վարդանյան և Ա. Գ. Վարդանյան

4-ՄԵԹՕՔՍԻ-Վ-ՏԵՐՖԵՆԻԼԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վ-Տերֆենիլը, ինչպես հայտնի է, հաճախ օգտագործվում է որպես սցինտիլյատոր լիցքավորված մասնիկների ուսումնասիրության ուղղութիամբ կատարվող աշխատանքներում: Այդ ածխաջրածնի վ-դիրքում գտնվող մեթօքսի խումբը ուժեղ արտահայտված ինդուկցիոն և մեզոմեր ազդեցության հետևանքով պետք է նկատելի ազդեցություն ունենա վ-տերֆենիլի ֆիզիկական, մասնավորապես սցինտիլյացիոն, հատկությունների վրա:

4-Մեթօքսի-վ-տերֆենիլի սցինտիլյացիոն հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով իրագործվել է այդ նյութի սինթեզը, ընդ որում Ֆրանսի և աշխատակիցների նախկինում առաջարկած սինթեզի սխեման որոշ ստադիաներում ենթարկվել է որոշ փոփոխությունների:

Նախնական որոշումները ցույց տվեցին, որ սցինտիլյացիոն ունակության տեսակետից 4-մեթօքսի-վ-տերֆենիլը 50—60%⁰-ով գերազանցում է վ-տերֆենիլին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. France, J. M. Hellbron, D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1939, 1283.
2. E. Täuber, Ber. 27, 2629 (1894).