

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ бис-СТИЛЬБЕНОВ

С. А. ВАРДАНЯН, А. Г. ВАРДАНЯН, С. П. БАРСАМЯН, Е. А. АРАРАТЯН,
 М. М. ТАРВЕРДЯН и Д. А. ТОВМАСЯН

Ереванский физический институт

Поступило 18 VII 1972

бис-Стильбены общего строения $ArCH=CHArCH=CHAr$ были исследованы как активаторы в сцинтилляционной технике [1]. Способы получения бис-стильбенов те же, что для синтеза 1,2-диарилэтиленов [2—6], однако исходные соединения менее доступны, чем соответствующие соединения, применяемые для синтеза стильбенов.

Разработанные нами способы получения бис-стильбенов являются логическим продолжением реакции алкилирования ароматических углеводов производными 1,2-дигалоидэтанов [7,8]. Из числа синтезированных нами бис-стильбенов 4,4'-дистирилбифенил нашел широкое применение в пластических сцинтилляторах (ПС) на основе полистирола в Ереванском физическом институте и Дубненском объединенном институте ядерных исследований. Результаты физических исследований ПС будут опубликованы отдельно.

Строение синтезированных бис-стильбенов доказано на примере окисления 4,4'-дистирилбифенила марганцевокислым калием в 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту [9].

Ниже приводится методика получения 4,4'-дистирилбифенила из 1,2-дибром-1-фенилэтана и бифенила. Основные данные остальных бис-стильбенов приведены в табл. 1,2.

Таблица 1

Исходный дигалогенид	Ароматический углеводород	Растворитель	Продолжительность реакции, часы
$C_6H_5CHClCH_2Cl$	C_6H_6	C_6H_5Cl	48
$C_6H_5CHClCH_2Cl$	$C_6H_5C_6H_5$	$C_6H_5NO_2$	24
$C_6H_5CHBrCH_2Br$	$C_6H_5C_6H_5$	C_6H_5Cl	20
$n-C_4H_9C_6H_4CHBrCH_2Br$	$C_6H_5C_6H_5$	$C_6H_5NO_2$	24
$C_6H_5CHBrCHBrCOOH$	$C_6H_5C_6H_5$	CCl_4	168

Во всех случаях молярные соотношения исходного 1,2-дигалоид-1-арилэтана, ароматического углеводорода и $TiCl_4$ составляют 2:1:1, а в случае α,β -дибром- β -фенилпропионовой кислоты—2:1:4.

Таблица 2

бис-Стильбены	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			С		Н	
			най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено
$C_6H_5CH=CHC_6H_4C_6H_4CH=CHC_6H_5$	33,5	320	92,97	93,85	6,36	6,14
$C_6H_5CH=CHC_6H_4CH=CHC_6H_5$	6,4	251	94,05	93,61	6,30	6,38
$CH_3C_6H_4CH=CHC_6H_4C_6H_4CH=CHC_6H_4CH_3$	27	310	92,47	93,26	7,50	6,74

4,4'-Дистирилбифенил. К раствору, приготовленному из 200 мл нитробензола или хлорбензола, 15,4 г (0,1 моля) бифенила и 52,8 г (0,2 моля) 1,2-дибром-1-фенилэтана приливают 11 мл (0,1 моля) $TiCl_4$. Реакционную смесь оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Продукт реакции приливают на лед, нитробензольный или хлорбензольный раствор отделяют и отгоняют водяным паром. Оставшийся в колбе твердый продукт после 2-кратной промывки водой кипятят в диэтиленгликоле в течение 14 час. Продукт перегруппировки, сопровождающейся дегидробромированием, приливают в воду и фильтруют. Полученный желтоватый продукт трижды перекристаллизовывают из диметилформамида или ксилола. Выход составляет 20 г (56%); т. пл. 317—320°. Строение 4,4'-дистирилбифенила доказано окислением его марганцевокислым калием в ацетоне в 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоту [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Ю. М. Винецкая, Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Изд. харьковского госунта, вып. 1, 78 (1967).
2. T. Curtius, R. Jay, J. pr. Chem., [2], 39, 45 (1889).
3. D. A. Ballard, W. M. Dahn, J. Am. Chem. Soc., 54, 3969 (1932).
4. P. Sabatier, M. Murat, C., 1912, 11, 600.
5. R. Steber, Lieb. Ann., 730, 31 (1969).
6. G. Drefahl, K. Ponsold, Ber., 1960, 472.
7. С. А. Варданян, С. П. Барсамян, М. М. Тарвердян, Арм. хим. ж., 24, 414 (1971).
8. С. А. Варданян, А. Г. Варданян, Е. А. Араратян, Арм. хим. ж., 25, 948 (1972).
9. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, М., вып. 4—5, 1962, стр. 139.