

ДМФ при 8—12° приливают по каплям 4,16 г (0,035 моля) SOCl_2 . Реакционную массу в течение 8—10 ч нагревают до 110°. Затем охлажденный неочищенный продукт (кристаллы) промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 2,5 г (58%). Т. пл. 121—122°. Найдено %: С 78,5; Н 8,41; N 13,08. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено %: С 78,71; Н 8,38; N 13,35. В ИК спектре характерная частота NH группы не наблюдается.

2-Метил-4-бутилпирролидино[1,2-а]бензимидазол (IX). Получен аналогичным способом из 2-(3-гидрокси-1-бутилбутил)бензимидазола. Выход 2,6 г (57%). Т. пл. 128—130°. Найдено %: С 78,94; Н 8,77; N 12,28. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено %: С 79,03; Н 8,68; N 12,33. Масс-спектр, M^+ 228(12)*, 171(18), 172(28), 144(100), 130(42). Из-за нерастворимости VIII и IX их ПМР спектры не сняты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3294795 (1966), США;—С. А. 1967, 66, 55515.
2. Gous E., Higuchi T. — J. Am. Pharm. Assoc., 1967, v. 46, № 3, p. 458.
3. Randal D., Smolin E. — J. R. Copes Natur, 1973, v. 244, № 2, p. 369.
4. Пат. 85825 (1952), Герм. С. А. 1958, 52, 5477 с.
5. Акопян С. М. — Синтез и превращения γ -лактонов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1978, 19 с.
6. Ried W., Valentln J. — J. Chem. Ber., 1969, Bd. 101, № 6, s. 2106.
7. Mosby W. L. — J. Org. Chem., 1959, v. 24, № 3, p. 419.
8. Ehrenstein W., Warmhoff H., Korte F. — Tetrah., 1970, v. 26, № 16, p. 3993.
9. Freedman A. R., Payne D. S., Day A. R. — J. Heter. Chem., 1966, № 3, p. 257.
10. Аракелян С. В., Акопян С. М., Титанян С. Г., Дангян М. Т. — Уч. зап. ЕГУ, 1972, № 1, с. 1122.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 174—176 (1988 г.)

УДК 542:547

СИНТЕЗ СЦИНТИЛЛИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 4-АЛКИЛБИФЕНИЛОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Е. А. АРАРАТЯН, Д. А. ТОВМАСЯН и Э. В. ПИРУЗЯН

Ереванский физический институт

Поступило 20 I 1984

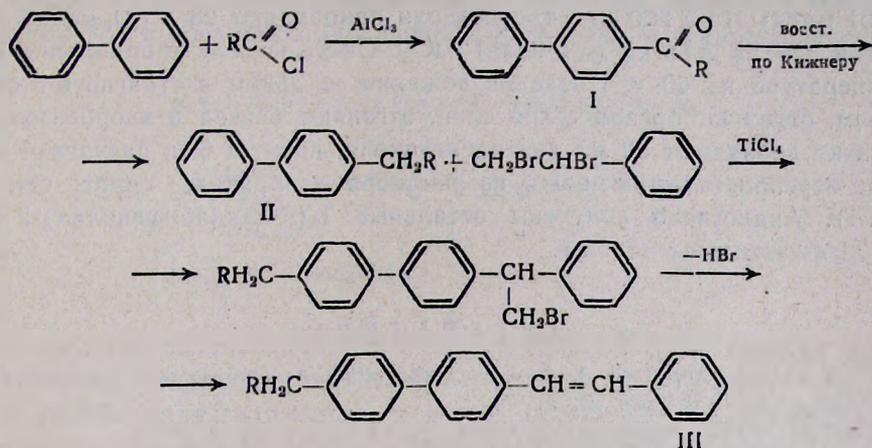
Известно, что в сцинтиллирующих соединениях существенное влияние оказывают заместители в ароматических ядрах. Как правило, электроакцепторные заместители резко снижают активность вплоть до полного гашения и, наоборот, электронодонорные повышают ее. В работах [1—3] подробно исследовано влияние электронодонорных заместителей на сцинтилляционную активность.

Ранее разработанные нами способы получения стильбенов и бис-стильбенов [4—6] позволяют синтезировать новые ряды этих соеди-

* Здесь и далее в скобках приведены относительные интенсивности пиков в % к максимальному пику.

нений. Для этого достаточно иметь производные ароматических углеводородов с электронодонорными группами и дибромстирол. Известно, что кватерфенил является одновременно хорошим активатором и сместителем в изготовлении пластических сцинтилляторов (ПС) на основе полистирола. Однако ввиду сложности синтеза он не нашел практического применения.

Синтезированные нами 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-*транс*-этилены имеют такую же сопряженную систему π -электронов, что и кватерфенил. В отличие от кватерфенила в их синтезе используются легкодоступные вещества, а электронодонорные группы улучшают сцинтилляционные свойства этих соединений. Синтез 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-*транс*-этиленов проведен по схеме:



где R=CH₃ (а), C₂H₅ (б), *n*-C₃H₇ (в), *изо*-C₃H₇ (г).

Полученные соединения имеют более высокий сцинтилляционный выход (~20%) по сравнению с ПС с использованием 1,4-ди[2-(5-фениллоксазолил)]бензола (ПОПОП).

Некоторые из них в пластических сцинтилляторах проявляют свойства как активаторов, так и сместителей.

В таблице приведены данные элементного анализа, выходы и физические константы.

Таблица

1-(*n*-Алкилбифенилил)-2-фенил-*транс*-этилены

Соединение	R	Выход, %	Т. пл. °С	Поглощение в спектре люминесценции, н.м	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
IIIа	CH ₃	45	215—216 (бензол: изопропил. спирт, 1:2)	440	92,9	7,2	92,95	7,04
IIIб	C ₂ H ₅	24	213—214 (изопропил спирт: диоксан ² 5:1)	430	92,68	7,5	92,61	7,38
IIIв	<i>n</i> -C ₃ H ₇	15	194 (диоксан)	430	92,04	7,77	92,3	7,69
IIIг	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	32	213—214 (петрой. эфир)	430	92,13	7,59	92,3	7,69

Экспериментальная часть

1-(*n*-Этилбифенилил)-2-фенил-транс-этилен (IIIa). К 190,77 г (1,429 моля) хлористого алюминия в 150 мл хлорбензола при комнатной температуре прикапывают смесь 150 г (1 моль) дифенила и 86,35 г (1,1 моля) ацетилхлорида (600 мл). Смесь нагревают на водяной бане при 80° 1 ч, затем повышают температуру до 105° и нагревают еще 3—4 ч. По окончании реакции смесь разлагают водой со льдом, прибавляя несколько капель HCl. После декантирования осадок кристаллизуют из раствора изопропил. спирт: вода (1:1,2). Выход Ia 150 г (78%), т. пл. 117—119°. Полученный Ia восстанавливают в 4-этилбифенил (IIa) с выходом 92%, т. пл. 33,5°. Затем к раствору 40 г (0,21 моля) IIa в 200 мл хлорбензола прибавляют 28 г (21 моля) дибромистирола и 11 мл (0,1 моля) TiCl₄. Смесь оставляют при комнатной температуре на 60 ч. После разложения со льдом экстрагируют бензолом, отделяют органический слой, отгоняют бензол и хлорбензол. К остатку добавляют 50 мл диэтиленгликоля, кипятят 6 ч, разлагают водой, перекристаллизовывают из раствора изопропил. спирт: бензол (2:1). Аналогично получены остальные 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-транс-этилены (табл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гундер О. А., Корюнова А. Ф. — Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, 1974, вып. 3, с. 74.
2. Sandrew S. R., Loshzck S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 39.
3. Sandrew S. R., Loshzck S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 446.
4. Варганян С. А., Варганян А. Г., Тарвердян М. М., Хрлякян С. П. — Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминисцентные формы. Харьков, 1969, вып. 5, ч. 1, с. 127.
5. Варганян С. А., Араратян Е. А., Варганян А. Г. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 948.
6. Варганян С. А., Варганян А. Г., Бирамян С. П., Араратян Е. А., Тарвердян М. М., Говмасян Д. А. — Арм. хим. ж., 1973, с. 26, с. 335.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 176—178 (1988 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18+547.314.2

АЛКИЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ И ФРАГМЕНТАЦИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В ВОДЕ

Из литературы известно, что взаимодействие трифенилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды приводит к дифенил-1,2-дифенилэтилфосфиноксиду, образуемому в результате фенильной миграции либо в промежуточном трифенилстирилфосфонийгидроксиде, либо в циклическом промежуточном Виттига [1, 2].