

УДК 547.778.07

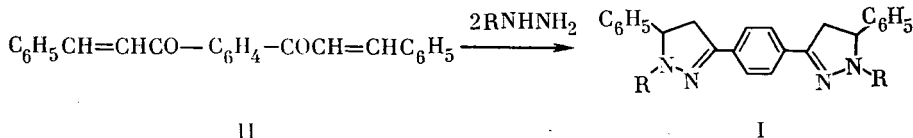
СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ В РЯДУ 1,4-БИС(5-ФЕНИЛ- Δ^2 -ПИРАЗОЛИНИЛ-3) БЕНЗОЛА

Г. П. ТОКМАКОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Ранее нами были описаны синтез и свойства некоторых производных 1,4-бис(Δ^2 -пиразолинил-3)бензола I, являющихся эффективными люминофорами [1]. Их синтез основан на взаимодействии п-дихалконов II с гидразинами.

В нашей работе и работе других авторов, использовавших данную реакцию для получения биспиразолинилбензолов, приводится описание образования единственного индивидуального соединения в качестве продукта реакции. Однако дальнейшее изучение



II

I

Схема 1.

ряда этих соединений показало, что, например, при синтезе 1,1'-дипропионильного производного I ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$) образуется смесь двух изомеров в соотношении 1:1, которые нам удалось разделить.

Изомеры различаются лишь температурами плавления, формой кристаллов, хроматографической подвижностью на силуфоле и растворимостью в бензоле (что и позволило разделить их). Менее растворим в бензоле высокоплавкий изомер с температурой плавления 252—253° (из бензола) и R_f 0,34 (Silufol UV-254, бензол и эфир в соотношении 1:4), легко растворимый изомер имеет температуру плавления 154—157° (из бензола) и R_f 0,40 в тех же условиях. Спектры поглощения (в спирте), люминесценции (в спирте), ИК (в KBr), ПМР (в CDCl_3) и масс-спектры для обоих изо-

меров практически идентичны. УФ спектр, λ_{max} (lgε): 227 (4,21) плечо, 234 (4,24), 241 (4,16) плечо, 328 (4,60) плечо, 341 (4,67), 355 нм (4,56) плечо. Испускание, λ_{max} : 380 плечо, 400, 423 нм, плечо. Квантовый выход флуоресценции (относительно хининбисульфата) 0,68. Спектр ПМР: 1,20 (6H, т, $J=7,5$ Гц, CH_3), 2,83 (4H, кв, $J=7,5$ Гц, $-\text{CO}-\text{CH}_2$), 3,11 (2H, дд, $J=17,5$ и 5,0 Гц, 4— и 4'—H), 3,71 (2H, дд, $J=17,5$ и 11,8 Гц, 4— и 4'—H), 5,55 (2H, дд, $J=11,8$ и 5,0 Гц, 5— и 5'—H), 7,10—7,30 (10H, м, 5— и 5'— C_6H_5), 7,73 (4H, с-п-фенилен).

Выделенные нами изомеры следует отнести к диастереомерам, причём один из них является рацематом III, а другой — мезоформой IV.

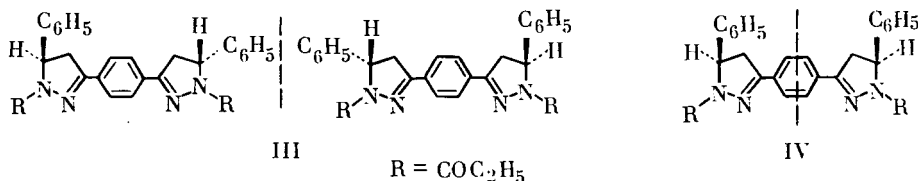


Схема 2.

В литературе по этому вопросу имеются противоречивые сведения. Так, в работе [2] были выделены два изомера для 1,1'-дифенильного производного I ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), но

автор отнес их к поворотным изомерам. В другой работе [3] факт образования двух изомеров для этой же структуры был опровергнут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Токмаков Г. П., Удачин Ю. М., Паталаха Н. С. и др. — Синтез и абсорбционно-флуоресцентные свойства 1,4-бис(Δ^2 -пиразолинил-3)- и 1,4-бис(пиразолил-3)бензолов. — ХГС, 1980, № 1, с. 79. — 2. Тищенко В. Г. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА

1964, вып. 10, с. 34. — 3. Цукерман С. В., Никитченко В. М., Масленников В. П. и др. Синтез ненасыщенных дикетонов и производных Δ^2 -пиразолина на основе 1,4-диацетилбензола. — ХГС, 1968 № 6, с. 1093.

Статья поступила 27 сентября 1984 г

SUMMARY

The formation of two stereoisomers (racemic and meso forms) of 1,4-bis (1-propionyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-3)benzene in the reaction of p-dichalkone with hydrazine in propionic acid has been found. Both of these isomers have been isolated and characterized.